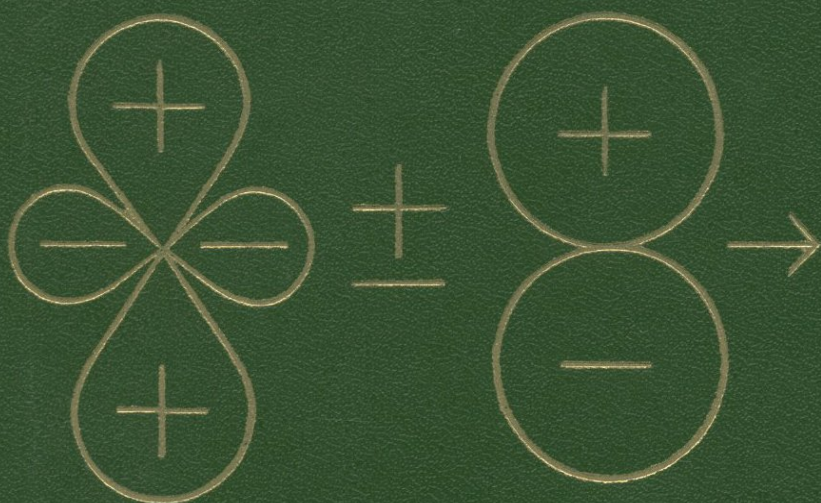


Р. Паддефет

ХИМИЯ ЗОЛОТА



THE CHEMISTRY OF GOLD

Richard J. Puddephatt

Senior Lecturer, Department of Inorganic, Physical
and Industrial Chemistry,
the University of Liverpool,
Grove St., P. O. Box 147,
Liverpool L69 3BX, England

Elsevier Scientific Publishing Company
Amsterdam—Oxford—New York
1978

Р. Паддефет

ХИМИЯ ЗОЛОТА

Перевод с английского
П. А. Чельцова-Бебутова
под редакцией доктора хим. наук
Р. Н. Щелокова

3836

Москва 1982
«Мир»



ББК 24.121
П12
УДК 546.59

П12 Паддефет Р. Химия золота: Пер. с англ.— М.: Мир, 1982 г., ил. 264 с.

Единственная в настоящее время полная монография, посвященная химии золота. Интерес к этому элементу в последние годы резко возрос, поскольку выяснилась перспективность его использования в биологии, медицине и различных отраслях промышленности. Написана известным английским специалистом в области золотоорганических соединений, содержит большое количество справочных данных, причем излагаемый материал четко классифицирован.

Предназначена для широкого круга специалистов, работающих в области координационной и элементоорганической химии, бионеорганической химии и фармакологии.

Редакция литературы по химии

П $\frac{1802000000-073}{041(01)-82}$ 73—82, ч.1 © Elsevier Scientific Publishing Company, 1978
© Перевод на русский язык, «Мир», 1982

Актуальность перевода монографии Р. Паддефета «Химия золота» определялась прежде всего тем, что до ее выхода в свет ни в советской, ни в зарубежной литературе не было столь полного обзора по химии золота — химического элемента, в связи с которым можно говорить о своеобразном парадоксе. С одной стороны, вряд ли найдется человек, который не слышал бы об этом металле, а с другой стороны, можно с уверенностью сказать, что даже большинство химиков на вопрос о свойствах этого элемента ограничатся лишь общей характеристикой его как благородного металла. Такая скудость сведений о золоте у неспециалистов объясняется прежде всего тем, что хотя золото известно с древнейших времен и многие алхимики затравили всю жизнь на бесплодные попытки искусственного его получения, только с развитием координационной и элементоорганической химии удалось получить большое число весьма разнообразных соединений этого элемента и объяснить их строение.

Если проследить в хронологическом порядке появление публикаций, то отправной точкой в исследованиях химии золота следует считать начало нашего века — 1900 г., когда Мэтью и Уотерс сообщили о синтезе ацетиленида золота (I) Au_2C_2 . В последующие три десятилетия были опубликованы только три работы по золоту (1906, 1907 и 1913 гг.), но уже во втором тридцатилетии число таких работ возросло до 52, а к моменту выхода данной монографии на английском языке (1978 г.) список литературы по химии золота включал более 600 названий. За последние два года этот список пополнился еще несколькими десятками статей. Несомненно, если сравнить число работ, посвященных золоту и, например, платине или кобальту, то приведенные цифры покажутся ничтожными. Но в последние годы совершенно очевиден заметный рост интереса к химии золота. Здесь следует отметить, что зачастую главная цель исследователей — не просто получение и изучение соединений золота, а сопоставление их с аналогичными соединениями металлов других групп или проведение сравнений в пределах группы IБ, поиски аналогий и различий в реакционной способности, стереохимии, спектроскопических характеристиках и т. д.

Общее количество синтезированных соединений золота по сравнению с другими металлами относительно невелико, и основную долю среди них составляют золотоорганические соединения, комплексы с фосфинами и кластерные соединения, причем совершенно необычные структуры многих соединений по-

следнего типа способны взволновать воображение любого химика. Несколько «запоздалое» развитие химии золота обернулось и своей положительной стороной: почти все синтетические работы сопровождаются применением многих современных физических методов (колебательная, электронная, рентгеноэлектронная и мессбауэровская спектроскопия, ЯМР, ЯКР). Рентгеноструктурные исследования позволили обнаружить основные особенности соединений золота: тенденцию к повышению координационного числа (по сравнению с изоэлектронными соединениями других металлов) и образование связей металл—металл. Впервые структуру соединения золота (комплекса $[\text{AuVg}_3(\text{PPh}_3)]$) удалось определить в 1946 г. К шестидесятым годам были проведены рентгеноструктурные исследования еще двух соединений (AuI и Au_2Cl_6), к 1978 г. были установлены структуры уже 76 соединений, а в последующие два года число исследованных соединений еще более возросло, главным образом за счет кластерных комплексов.

Все эти основные черты развития химии золота хорошо освещены в монографии Р. Паддефета, отличительной особенностью которой является очень четкая классификация материала, позволяющая читателю быстро ориентироваться в книге. Это тем более важно, что автор сумел осветить все аспекты химии золота, известные к 1978 г. Текст книги дополнен большим количеством таблиц, схем и рисунков, дающих дополнительную информацию читателю и хорошо иллюстрирующих выводы автора. Очень удачно вынесены в отдельное приложение рентгеноструктурные данные по длинам связей Au—X .

Автор монографии — известный специалист в области золотоорганических соединений — продемонстрировал очень хорошее знакомство с работами советских исследователей, что выгодно отличает представляемую монографию от многих зарубежных изданий. Особенности кинетики реакций замещения в плоскоквадратных комплексах золота (III) и закономерности изменения длин связей и частот валентных колебаний связей золото—лиганд Р. Паддефет рассматривает с позиции, близкой советским химикам, — на основе представлений о трансэффekte и трансвлиянии, проводя сопоставление с комплексами платины (II), на примере которых, как известно, И. И. Черняев в 1926 г. впервые сформулировал идею о взаимном влиянии лигандов, находящихся в *транс*-положении друг к другу.

В заключение следует отметить, что возросший интерес к химии золота не случаен. Это объясняется, с одной стороны, тем, что наряду с соединениями других редких металлов соединения золота находят все более широкое применение в самых различных областях (например, расширяются исследования комплексов золота (I) с тиолами, которые применяются для лечения

артритов), а с другой стороны, все более остро встает вопрос о наиболее полном извлечении золота из природных источников, а также о вторичной переработке золотосодержащих отходов производства. Поэтому публикация столь полного обзора по химии золота представляется очень своевременной. Несомненно, монография Р. Паддефета окажется ценной для научных работников, специализирующихся в различных областях координационной и элементоорганической химии, а также для преподавателей и студентов химических вузов.

Р. Щелоков

С древнейших времен металлическое золото считается самым ценным веществом, однако химические соединения золота с момента ухода в прошлое алхимиков не исследовались так подробно, как соединения других редких металлов. Объясняется это, по-видимому, отчасти тем обстоятельством, что многие соединения золота легко разлагаются и вновь дают благородный металл. Золото служит основой денежной системы, материалом для ювелирных изделий и декоративных покрытий, а в других целях вплоть до настоящего времени использовалось довольно редко. Среди благородных металлов золото и его соединения считались наименее ценными катализаторами, однако последние работы в этой области позволяют надеяться, что в ближайшем будущем положение может существенно измениться. Например, золото все чаще и чаще применяется в микрорелектронных схемах, большое внимание уделяется синтезу новых комплексов золота, пригодных для лечения артритов.

Значительные успехи достигнуты и в изучении химии соединений этого элемента. В течение многих лет основное внимание химиков было сосредоточено на линейных двухкоординационных комплексах золота (I) и плоско-квадратных комплексах золота (III), однако в последнее время очень много работ посвящено изучению соединений золота (I) и золота (III) с более высокими координационными числами металла, и развита новая область — химия золота (II) и золота (V). Достигнут прогресс в понимании природы соединений со связями золото—металл, получены и охарактеризованы необычные кластерные соединения золота. Нельзя не отметить успехи в изучении химии золотоорганических соединений: синтез широкого спектра соединений от нестабилизированных алкильных производных золота типа $[\text{AuMe}_2]^-$ и $[\text{AuMe}_4]^-$ до комплексов золота с карбенами, олефинами и ацетиленами. В результате исследования механизмов стали понятными многие реакции. Изучение структур соединений проводится с применением самых современных спектроскопических методов.

Некоторые из упомянутых выше вопросов были предметом прекрасных обзоров, однако в период, когда химия золота переживает подлинное возрождение, необходима монография, охватывающая все аспекты химии этого элемента. Автор надеется, что эта книга восполнит существующий пробел и, возможно, послужит стимулом в дальнейшем исследовании золота и его соединений — области, в которой предстоит еще сделать очень многое.

Р. Паддефер

Введение в химию золота

В этой главе мы сначала рассмотрим условия распространения золота в природе и методы извлечения этого элемента из руд и его очистки. Далее обсудим свойства золота как элемента и приведем предварительное описание степеней окисления золота в его комплексах и их стереохимии, а в заключение дадим несколько общих представлений, позволяющих объяснить свойства золота и его комплексов. Хотелось бы надеяться, что этот общий обзор химии золота позволит читателю после ознакомления с главами, посвященными подробному описанию свойств отдельных комплексов золота, представить себе полную картину химии этого элемента.

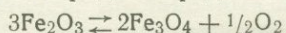
Распространение золота

Изучение солнечного спектра показало, что относительное содержание золота на Солнце составляет $0,04 \text{ млн}^{-1}$, тогда как среднее относительное содержание золота в земной коре равно примерно $0,004 \text{ млн}^{-1}$ (вероятно, содержание золота в земном ядре выше, чем в коре). Экономически добыча золота оправдана только при условии его концентрирования в 10^3 раз.

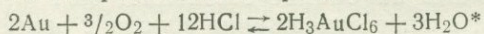
В природе золото обычно встречается в виде металла, причем известны два пути его концентрирования. Это, во-первых, образование аллювиального, или россыпного, золота в результате выветривания золотоносных горных пород и снесения продуктов их выветривания в русла рек или в результате аналогичных склоновых процессов. Поскольку плотность золота ($19,3 \text{ г/см}^3$) значительно больше, чем у остаточных продуктов выветривания коренной породы ($\sim 2,7 \text{ г/см}^3$), золото оседает в русле, тогда как более легкие фракции сносятся водой. Из уже открытых аллювиальных месторождений золото часто можно сравнительно легко добывать в виде самородков или зерен с помощью простого гравитационного обогащения; и именно открытия источников золота подобного типа привели к знаме-

нитым золотым лихорадкам в Калифорнии в 1848 г., Австралии в 1850 г. и Юконе в 1896 г. Большинство месторождений золота, обнаруженных на Урале, также относится к россыпным аллювиальным месторождениям.

Наиболее крупные коренные месторождения золота обнаружены в Южной Африке, где золото встречается в виде тонких прожилок в кварцитах. Так называемое жильное, или рудное, золото находится в породе в виде микроскопических частиц, поэтому добывать его значительно сложнее, чем аллювиальное золото. Обычно жильному золоту в кварцитах или альбитовых породах сопутствуют пириты. В вулканических районах, контролируемых главными разломными зонами, часто встречаются осадки, содержащие наряду с золотом серебро и другие редкие металлы. В этом случае концентрирование золота происходит вследствие гидротермального метаморфизма из основных пород и отложения в осадочных толщах [1, 2]. Золото считается инертным металлом, но в присутствии окислителей оно легко переходит в раствор с образованием комплексов золота(III) или золота(I). Вероятно, именно таким образом происходит растворение золота при погребении горячих изверженных пород или при подъеме горячей гранитной интрузии близко к поверхности земной коры. Изучение модельных систем показало, что если концентрация кислорода определяется равновесием



а концентрация хлорид-ионов и pH задаются буферной системой слюда—полевошпат—кварц, то при высоких давлениях и температурах 400—600 °С, а такие условия вполне возможны, растворение золота происходит по реакции типа



При охлаждении раствора до 300—400 °С концентрация кислорода и HCl, по-видимому, резко снижается и золото повторно осаждается из раствора. Тип образующегося осадка, очевидно, зависит от конкретных условий и характера конвекционных течений охлаждающихся растворов или путей движения этих растворов под гидростатическим давлением через пустоты породы. В некоторых случаях возможен гидротермальный перенос золота в виде комплексного иона $[\text{Au}(\text{SH})_2]^-$ [26].

Кроме того, образование больших кристаллов аллювиального золота может быть обусловлено растворением и повторным осаждением золота в ложах потоков. Особенно интересно, что некоторые микроорганизмы и их метаболиты, выделенные

* Прямых данных о существовании H_3AuCl_6 не получено. По-видимому, более вероятно образование $\text{H}[\text{AuCl}_4]$.

из золотоносных отложений, способны растворять золото. Выделенные бактериальные метаболиты, как установлено, способны растворить за 20 дней до 10—35 г/м³ золота. Растворению способствует присутствие аспарагиновой кислоты, гистидина, серина, аланина и глицина, а также веществ, окисляющих металлы [3].

Единственными соединениями золота, встречающимися в виде важных минералов, являются теллуриды. К ним относятся калаверит и креннерит, представляющие собой разные кристаллические формы AuTe₂, монтбрайт Au₂Te₃ и смешанные теллуриды серебра и золота, например сильванит AuAgTe₄. Самородное золото содержит также переменные количества серебра; хорошо известен природный сплав золота и серебра электрум, содержащий около 20 % серебра. Из золотых руд извлекают и другие сопутствующие золоту ценные элементы — иридий, осмий, платину, родий, рутений, палладий, а также медь и никель.

К настоящему времени из золотых месторождений Южной Африки добыто более 31 000 000 кг золота, что составляет более половины его мирового запаса. Вторым крупнейшим производителем золота является СССР. Масштабы добычи золота во всех других странах значительно ниже, хотя Канада, США, Австралия и другие страны Африки и Южной Америки добывают значительные количества золота.

Золото в морской воде

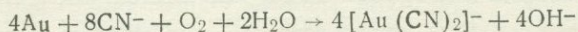
Присутствие в морской воде растворенного золота установлено еще в 1872 г.; многочисленные попытки разработать экономически выгодный метод извлечения золота из морской воды к успеху не привели. Наиболее известен метод Фрица Габера, применявшийся им в 1920—1927 гг.; предполагалось, что таким способом удастся покрыть платежный дефицит Германии. Этот метод основан на восстановлении до металлического золота под действием полисульфида натрия, однако предполагаемая концентрация золота в морской воде, как выяснилось, была завышена примерно в 1000 раз, и поэтому результаты оказались совсем неутешительными. Большинство других методов основано на адсорбции золота различными адсорбентами, в том числе недавно разработанными полимерами с тиольными группами, образующими с золотом прочные комплексы. Некоторые из этих методов пригодны для концентрации золота, так что с их помощью удастся выполнить точные анализы морской воды, содержание в которой золота, по современным данным, составляет около $2 \cdot 10^{-11}$ моль/л; концентрация золота колеблется

в зависимости от географического района и глубины [5, 6]. При таких низких концентрациях невозможно непосредственно установить, в какой форме золото присутствует в морской воде, но расчеты, основанные на окислительно-восстановительных потенциалах и составе морской воды, позволяют предположить, что доминирующей формой является комплексный ион $[\text{AuCl}_2]^-$, которому сопутствуют небольшие количества $[\text{AuClBr}]^-$ и других бромо-, иодо- и гидроксо-комплексных ионов золота (I) [7].

Извлечение и очистка золота [8, 9]

Извлечение золота из аллювиальных осадков с помощью гравитационного обогащения было известно уже по меньшей мере 6000 лет назад. Золотоносный материал перемещался водой вниз по желобу, снабженному наклонными канавками, в которых оседали более тяжелые частицы золота. Считается, что использование для этой операции шкур животных привело к возникновению легенды о золотом руне Ясона и аргонавтах. В усовершенствованном варианте этого метода в канавки помещали ртуть, которая амальгамировала оседающие частицы золота, далее ртуть отгоняли в ретортах и полученное золото в завершение переплавляли.

Эти методы не пригодны для извлечения золота из рудных месторождений, в которых содержание его может составлять только 10 млн^{-1} или меньше. Типичный современный метод переработки таких руд заключается в следующем. Руду сначала дробят, а затем размалывают до получения тонкоизмельченной массы, что необходимо для эффективного извлечения золота. Часть золота до сих пор извлекают с помощью операций гравитационного обогащения, амальгамирования, перегонки в реторте и плавки, которые в современной технологии значительно усовершенствованы. Отходы этих процессов не отправляют в отвалы, а обрабатывают раствором цианида щелочного металла, пропуская при этом через раствор сжатый воздух. В результате следующей реакции оставшееся в породе золото растворяется:



Полученный раствор фильтруют, чтобы отделить пустую породу, а золото осаждают цинком



Полнота извлечения золота таким комбинированным способом достигает примерно 98 %, а продукт, получаемый после окончательной плавки, содержит 88—90 % золота. Остальными ком-

понентами сплава являются серебро ($\sim 10\%$) и небольшие количества меди, свинца, цинка, железа и металлов платиновой группы.

Большую часть золота очищают методом хлорирования. Для этого через расплавленное золото пропускают газообразный хлор, при взаимодействии с которым серебро и благородные металлы превращаются в хлориды, всплывающие на поверхность сплава, откуда их легко удалить. Этим способом получают 99,5 %-ное золото; если необходима дальнейшая очистка, применяют электролиз. Электролитом служит раствор $H[AuCl_4]$ в соляной кислоте; анод отливают из сырого, а катод из очищенного золота. Чистое золото осаждается на катоде, а платину и палладий можно извлечь из анодного шлама.

В лабораторных условиях, чтобы извлечь золото из золото-содержащих остатков, их подвергают пиролизу, после чего золото растворяют в царской водке. Далее доводят рН полученного раствора до 2—4, прибавляя твердый гидроксид натрия, и переосаждают золото, используя в качестве восстановителя сульфит натрия. Аналогичным способом можно получить из золота в компактной форме золото в виде порошка.

Свойства элемента

Вероятно, золото — самый красивый из всех химических элементов; оно известно людям и ценится с древнейших времен. В компактной форме золото представляет собой мягкий желтый металл, отличающийся самой высокой по сравнению со всеми остальными элементами пластичностью и ковкостью; так, 28 г золота можно расплющить в лист площадью 28 м^2 . Атомная масса золота 196,967; плотность при 20°C $19,32\text{ г/см}^3$; температура плавления чистого золота 1063°C ; температура кипения 2966°C . Красота и редкость золота обусловили применение его во всем мире для изготовления ювелирных изделий и для чеканки монет, а также в качестве основы денежных систем. Поскольку золото — мягкий металл, чтобы повысить прочность, его сплавляют с другими металлами. Содержание золота в таких сплавах измеряют в каратах, которые показывают, сколько массовых частей золота присутствует в 24 массовых частях сплава; 24 карата соответствуют чистому золоту. Наиболее широкое применение находят сплавы золота с элементами группы IB. Так, в золотом сплаве для чеканки монет обычно содержится 10 % меди, а сплавы, используемые в ювелирном и зубо-врачебном деле, могут содержать различные количества серебра и меди. Цвет сплавов золота часто определяется другим металлом, входящим в сплав. Например, сплав, содержащий

50 % меди, окрашен в темно-красный цвет, а сплав, в котором 65 % серебра, окрашен в белый цвет и на глаз почти не отличим от чистого серебра. Белое золото, из которого обычно изготавливаются ювелирные изделия, содержит 75—85 % золота, 8—10 % никеля и 2—9 % цинка; в состав более дорогих сплавов белого цвета входят палладий (90 % Au, 10 % Pd) или платина (60 % Au и 40 % Pt).

Золото отличается высокой тепло- и электропроводностью в сочетании с исключительной химической инертностью и благодаря этим своим свойствам широко применяется в электронных приборах. Вследствие высокой стоимости золота в переключаемых устройствах используют очень тонкие его слои, нанесенные на подложку из неблагородного металла методом гальваностегии.

Как и другие элементы группы IB, золото кристаллизуется в кубической гранцентрированной решетке, причем наименьшее расстояние между ядрами золота составляет 288,4 пм.

При высокой температуре в газовой фазе золото существует в виде смеси атомов и двухатомных молекул. Энергия диссоциации молекул Au₂ (D_0°) составляет 221 ± 2 кДж/моль, а длина связи Au—Au равна 250 пм [10].

Коллоидное золото

Золото, присутствующее в растворе в виде комплексов типа $[\text{AuCl}_4]^-$, легко восстанавливается до металла; если восстановление ведется в определенных условиях, образуется коллоидный раствор золота. Коллоидные растворы золота окрашены в красный, голубой или фиолетовый цвета в зависимости от среднего размера частиц золота и их формы; эти растворы известны с давних времен. Для приготовления коллоидных растворов золота можно использовать целый ряд восстановителей, причем самыми первыми с этой целью применялись танин и фосфор; «питьевое золото» алхимиков, которому приписывали легендарное исцеляющее действие, получали восстановлением раствора золота в царской водке эфирными маслами. В настоящее время в качестве восстановителей обычно используют формальдегид и гидразингидрат. Практическое значение имеет «кассиев пурпур», который долгое время применяли для окраски глазури и стекла. Полагают, что кассиев пурпур представляет собой смешанный коллоид гидратированного оксида олова(IV) и золота, образующегося при восстановлении $[\text{AuCl}_4]^-$ хлоридом олова(II). При нагревании раствора, содержащего эти компоненты, образуется пурпурный или рубиново-красный осадок. Образование этого осадка — чувствительная

проба на золото; так, пурпурная окраска наблюдается при прибавлении раствора, содержащего $[\text{AuCl}_4]^-$ в концентрации 10^{-8} г-ион/л, к насыщенному раствору хлорида олова(II).

Изотопы золота

Атомный номер золота 79, а атомная масса 196,967. Таким образом, ядро единственного стабильного изотопа ^{197}Au содержит 79 протонов и 118 нейтронов. В табл. 1.1 приведены свойства других известных изотопов золота.

Изотопы с дефицитом нейтронов получают, облучая атомы более легких элементов положительно заряженными частицами на циклотронах или линейных ускорителях. Все изотопы с массовыми числами от 177 до 183 являются альфа-излучателями, период их полураспада составляет менее минуты. Изотопы с массовыми числами 185—196 распадаются, захватывая элект-

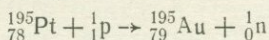
ТАБЛИЦА 1.1

Изотопы золота ^а

Массовое число ^б	Период полураспада	Тип распада ^в	Массовое число ^б	Период полураспада	Тип распада ^в
177	1,35 с	α	193	17,5 ч	ЗЭ, γ
178	2,65 с	α	194	39,5 ч	ЗЭ, β^+ , γ
179	7,25 с	α	195 м	31,0 с	β^+ , γ
181	11,55 с	α , ЗЭ	195	183 сут	ЗЭ, γ
183	45,5 с	α	196 м	9,7 ч	γ
185	4,3 мин	α , ЗЭ	196	6,2 сут	ЗЭ, β , γ
186	12 мин	ЗЭ, γ	197 м	7,5 с	γ
187	8 мин	α , ЗЭ	197	Стабильный	
188	8 мин	ЗЭ, γ	198	2,70 сут	β , γ
189	29,7 мин	ЗЭ, γ	199	3,15 сут	β , γ
189 м	4,7 мин	ЗЭ, γ	200	48,4 мин	β , γ
190	39 мин	ЗЭ, γ	201	26 мин	β , γ
191	3,2 ч	ЗЭ, γ	202	30 с	β , γ
192	5,0 ч	ЗЭ, β^+ , γ	203	55 с	β , γ
193 м	3,9 с	γ	204	4,05 с	β , γ

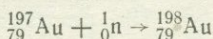
^а Myerscough L., Gold Bull., 6. 62 (1973).
^б м — метастабильный.
^в α — альфа-излучение; ЗЭ — захват электрона; β^+ — испускание позитрона; β^- — бета-излучение; γ — гамма-излучение.

трон; распад сопровождается гамма-излучением и в некоторых случаях испусканием позитрона. Единственный долгоживущий изотоп этого типа — ^{195}Au , период его полураспада 183 дня; этот изотоп получают по реакции



Мишень из платины (в природной смеси изотопов платины содержится 33,8 % ^{195}Pt) облучают на циклотроне протонами с энергией 22 МэВ. Этот дорогостоящий метод синтеза удорожается еще и вследствие необходимости последующего отделения золота от платины, поэтому изотоп ^{195}Au применяется не особенно широко.

Изотопы с избытком нейтронов получают с помощью реакций захвата нейтронов; все эти изотопы распадаются, испуская бета-частицы, распад сопровождается гамма-излучением. Наиболее важный изотоп этой группы ^{198}Au получают по реакции



Это особенно выгодная реакция, поскольку ^{197}Au , единственный встречающийся в природе изотоп золота, имеет высокое сечение захвата нейтронов — 98,8 барн. Таким образом, используя умеренный поток нейтронов $2 \cdot 10^{13} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, можно получить образец с удельной активностью 1 Ки/г через 6,5 ч. Изотоп ^{198}Au широко применяется в радиотерапии, медицинской диагностике и для исследований с помощью радиоактивных индикаторов.

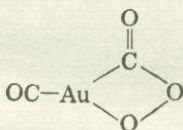
Реакционная способность золота

Золото — наиболее благородный из всех металлов; это единственный металл, на который ни кислород, ни сера не действуют при любой температуре. Однако золото при высокой температуре взаимодействует с теллуrom с образованием AuTe_2 . Оно также реагирует со всеми галогенами; наиболее реакционноспособен по отношению к золоту бром: с порошком золота он вступает в экзотермическую реакцию при комнатной температуре, давая Au_2Br_6 . Реакция золота с хлором изучена более подробно, поскольку хлорирование применяют для очистки золота. При температурах ниже 130°C хлор адсорбируется на поверхности золота и образует далее поверхностные соединения; при температурах $130\text{—}200^\circ\text{C}$ может происходить дальнейшая реакция с золотом, однако ее скорость ограничена скоростью диффузии хлора через поверхностный слой хлоридов золота. Только при температурах выше 200°C достигается высокая скорость реакции, поскольку при этих температурах хло-

риды золота сублимируют, в результате чего постоянно обнажается чистая поверхность золота [11].

Золото обычно растворяется в водных растворах, содержащих образующий с золотом прочные комплексы лиганд и окислитель, но каждый из этих реагентов, взятый в отдельности, не способен растворять золото. Так, например, золото не растворяется в заметной степени в соляной или азотной кислоте, но легко растворяется в царской водке с образованием золотохлоридоводородной кислоты $H[AuCl_4]$. Аналогичным образом золото растворяется в соляной кислоте в присутствии гипохлорит-ионов или железа(III), служащих окислителем. Другой пример обсуждаемого явления — растворение золота в цианидных растворах в присутствии воздуха или пероксида водорода в качестве окислителя. Кислород, играющий роль окислителя, вначале, очевидно, адсорбируется на поверхности золота, после чего этот поверхностный слой вступает в реакцию с цианидом с образованием сначала $AuCN$, а затем комплекса $[Au(CN)_2]^-$, переходящего в раствор.

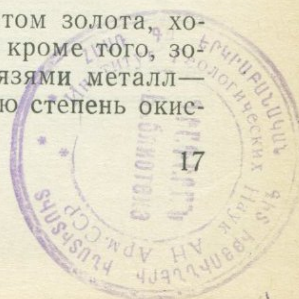
В атомарном состоянии золото значительно более реакционноспособно, чем в компактном. Реакции с атомарным золотом можно провести, испаряя металл при высокой температуре в вакууме и затем совместно конденсируя пары золота с подходящим реагентом в матрице инертного благородного газа при температуре жидкого гелия. Таким методом можно получить и идентифицировать спектроскопически комплексы моно(диоксигород)золото $Au(O_2)$ и моно(этилен)золото $Au(C_2H_4)$, а также карбонилы $Au(CO)$ и $Au(CO)_2$. При совместной конденсации атомарного золота с моно- и диоксидом углерода образуется комплекс



участвующий, как полагают, в катализируемой золотом реакции CO и O_2 , дающей CO_2 . При нагревании матрицы все эти соединения золота распадаются [11б].

Степени окисления золота и стереохимия комплексов золота

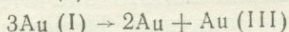
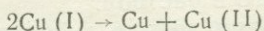
Для комплексов, содержащих только один атом золота, хорошо известны степени окисления I, II, III и V; кроме того, золото образует большое число комплексов со связями металл-металл, в которых трудно приписать формальную степень окис-



ления конкретному атому металла. Электронная конфигурация золота $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$; наряду с медью и серебром оно относится к группе IB периодической системы. В этом разделе имеет смысл кратко рассмотреть природу типичных комплексов золота в каждой степени окисления, с тем чтобы можно было сопоставить их с комплексами других элементов группы IB; подробно химия золота обсуждается в последующих главах.

а. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ I

Из элементов группы IB только серебро в степени окисления I образует простой аква-ион. Соединения золота (I) и меди (I), если только они не очень мало растворимы (например, AuI) или не представляют собой прочные комплексы (например, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$), диспропорционируют в водном растворе согласно уравнениям



Поскольку ион Au^+ имеет электронную конфигурацию с заполненными оболочками $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$, комплексы золота (I) диамагнитны и образуют правильные структуры. Наиболее характерна линейная конфигурация комплексов, координационное число центрального атома золота равно двум [12—14], причем комплексы такого типа могут быть катионными, например $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$, нейтральными, как $[\text{Au}(\text{CN})(\text{PPh}_3)]$, или анионными типа $[\text{AuCl}_2]^-$. В этом отношении золото (I) отличается от серебра (I) и меди (I), которые обычно чаще образуют комплексы с более высокими координационными числами. Так, например, комплекс $\text{MI}(\text{PEt}_3)$ при $\text{M} = \text{Au}$ мономерен, но при $\text{M} = \text{Cu}$ или Ag представляет собой тетрамер, так что координационное число атомов металла в нем равно четырем. Известны также соединения, в которых золото (I) обладает более высокими координационными числами. В частности, известны плоско-тригональные комплексы [12, 15] с координационным числом три, например $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$ и $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$, и тетраэдрические комплексы [16] с координационным числом четыре, например $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_4]^+$, но от этих комплексов легко отщепляются координированные молекулы фосфинов, в результате чего образуются более устойчивые линейные комплексы с координационным числом два. Далее мы рассмотрим возможные причины того факта, что по сравнению с медью (I) и серебром (I) для золота (I) более предпочтительно координационное число два, причем следует указать, что аналогичный эффект наблюдается

в. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ III

Эта степень окисления характерна для золота и редко наблюдается для меди и серебра. Все известные комплексы золота (III) диамагнитны и обладают низкоспиновой электронной конфигурацией $5d^8$; подавляющее большинство этих соединений имеет четырехкоординационную плоско-квадратную конфигурацию. В качестве примеров можно привести комплексные ионы $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, но простой аква-ион $[\text{Au}(\text{OH}_2)_4]^{3+}$ не образуется ни при каких условиях, в том числе даже при растворении гидроксида золота (III) в азотной или серной кислоте [20]. Пятикоординационные комплексы золота (III) образуются редко, они имеют конфигурацию правильной или искаженной тетрагональной пирамиды, как, например, комплексы с негибкими бидентатными N-донорными лигандами $[\text{AuCl}_3(2,2'\text{-дихинолил})]$ и $[\text{AuCl}_3(2,9\text{-диметил-1,10-фенантролин})]$ [21]. Опубликованы данные о том, что комплекс $[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}]^{2+}$, где diars—1,2-бис(диметиларсино)бензол, пятикоординационный, но точная его структура не известна. Тригонально-бипирамидальные комплексы золота (III) обычно постулируются как промежуточные соединения в реакциях замещения лигандов в плоско-квадратных комплексах золота (III). Для комплексов с координационным числом шесть всегда предполагают координацию с тетрагональной симметрией [22], что, в частности, доказано для иона $[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}_2]^+$. Интересен следующий факт: ионы $[\text{CuF}_6]^{3-}$ и $[\text{AgF}_6]^{3-}$ парамагнитны ($\mu_{\text{эфф}}$ при комнатной температуре 2,8 и 2,6 м. Б. соответственно); эти комплексные ионы предположительно имеют правильное октаэдрическое строение. Однако все остальные соединения Cu(III) и Ag(III) диамагнитны и имеют плоско-квадратную конфигурацию.

г. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ V

Первое сообщение о комплексе золота (V), содержащем ион $[\text{AuF}_6]^-$, опубликовано в 1972 г. Бартлеттом и соавторами. Описанный ими комплекс диамагнитен, имеет правильную октаэдрическую структуру и низкоспиновую электронную конфигурацию $5d^6$ [23]. Получено также соединение AuF_5 . Эти соединения—весьма сильные окислители, ни одного аналогичного соединения меди и серебра в настоящее время не известно.

Из предшествовавшего рассмотрения можно заключить, что, сравнивая свойства соединений золота и меди или серебра, мы наблюдаем гораздо больше различий, нежели аналогий. Во многих случаях полезнее сравнивать золото с соседними по горизонтали элементами периодической системы—платиной и ртутью, а не с элементами группы IB. Так, например, существуют

такие изоэлектронные комплексы, как $[\text{AuCl}_2]^-$ и $[\text{HgCl}_2]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$ и $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. В следующих разделах мы попытаемся объяснить некоторые аналогии и различия между золотом и другими элементами группы IB и рассмотрим факторы, определяющие сравнительную устойчивость обычных для комплексов золота степеней окисления I и III.

Потенциалы ионизации и сродство к электрону элементов группы IB

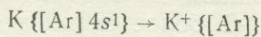
Факторы, определяющие устойчивость определенных степеней окисления того или иного элемента, конечно, достаточно сложны, поэтому желательно рассматривать полные энергетические циклы. Однако для многих соединений необходимые для этого данные отсутствуют, поэтому в качестве общего руководящего принципа приходится использовать такие критерии, как потенциал ионизации и сродство к электрону. В табл. 1.2 приведены значения потенциалов ионизации; эти данные особенно полезны при трактовке свойств элементов группы IB.

ТАБЛИЦА 1.2

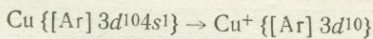
Потенциалы ионизации (кДж/моль) Cu, Ag, Au

Элемент	1-й	2-й	3-й	4-й
Cu	745	1958	3554	5330
Ag	731	2074	3361	5020
Au	890	1980	2943	4200

Следует отметить, что первый потенциал ионизации значительно выше, чем у щелочных металлов (например, для K 419 кДж/моль). Процесс ионизации для калия можно записать как



а для меди как



На внешний 4s-электрон меди действует более высокий эффективный заряд ядра, чем на 4s-электрон калия, поскольку возрастание в случае меди заряда ядра не компенсируется электронами диффузной $3d^{10}$ -подоболочки со слабыми экранирующими свойствами. Первый потенциал ионизации у серебра ниже, чем у меди, главным образом вследствие большего атом-

ного радиуса серебра, однако при переходе к золоту с электронной конфигурацией $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ наблюдается значительное увеличение первого потенциала ионизации. В этом случае как $4f$ -, так и $5d$ -электроны слабо экранируют $6s$ -электрон от заряда ядра, в результате чего на $6s$ -электрон воздействует высокий эффективный заряд ядра. Именно сочетание высокого потенциала ионизации и высокой энергии связи обеспечивает благородство золота.

Ход изменения второго и третьего потенциалов ионизации также заслуживает внимания. Так, сравнительно высокий второй потенциал ионизации серебра частично объясняет доминирующее значение степени окисления $+I$ для этого элемента, а сравнительно низкий третий потенциал ионизации золота приводит к предпочтительности степени окисления $+III$. Последующие потенциалы ионизации наиболее низки также у золота, что, несомненно, объясняет причину существования степени окисления $+V$ у золота и отсутствие ее у серебра и меди.

Для элементов группы IB трудно получить точные значения сродства к электрону, но, согласно общепринятому мнению, золото отличается наивысшим сродством. В работах [23, 24] приводятся такие значения, как 226 и 270 кДж/моль. Эти сравнительно высокие величины навели на мысль, что золото можно рассматривать как псевдогалоген (сравните: сродство иода к электрону составляет 296 кДж/моль), и действительно получены данные, говорящие о том, что соединение CsAu можно рассматривать как Cs^+Au^- . Высокие потенциалы ионизации и сродство к электрону позволяют считать, что золото обладает высокой электроотрицательностью.

Координационное число в комплексах золота(I)

Как отмечалось выше, линейная двухкоординационная геометрия для комплексов золота(I) значительно более обычна, чем для комплексов меди(I) и серебра(I). В литературе обсуждался вопрос о том, какой из элементов, медь или серебро, в степени окисления $+I$ более склонен к линейной координации; в какой-то мере это зависит от природы лигандов. Тенденцию к образованию линейных комплексов можно характеризовать отношением величин второй и третьей констант устойчивости. Так, для цианидных комплексов $\lg \beta_3/\lg \beta_2$ составляет для $\text{Cu}(I)$ 1,25, для $\text{Ag}(I)$ 1,11 и для $\text{Au}(I)$ 1,00, следовательно, тенденция к образованию линейных комплексов уменьшается в ряду $\text{Au}(I) > \text{Ag}(I) > \text{Cu}(I)$. Факторы, определяющие эту последовательность, не вполне ясны; предложено несколько теорий для ее объяснения.

Согласно одной из теорий, при образовании двух- и трехкоординационных комплексов стерические факторы вряд ли могут играть существенную роль, и поэтому гораздо более важны электронные факторы. Если рассматривать только простые электростатические эффекты, то ион металла с высокой поляризующей силой должен иметь высокое координационное число. Таким образом, для металлов группы IB тенденция к образованию комплексов с более высоким координационным числом должна зависеть от величины ионного радиуса, который равен для Cu^+ 81 пм, для Ag^+ 126 и для Au^+ 137 пм. В итоге подтверждается предпочтительность более высокого координационного числа меди (I), но при этом оказывается, что серебро должно быть более похоже на золото, чем на медь, а это неверно.

Вторая теория учитывает природу орбиталей, участвующих в образовании связей. В линейных комплексах связь осуществляют sp -гибридные орбитали, в тригональных плоских комплексах — sp^2 -гибридные орбитали, в тетраэдрических комплексах — sp^3 -гибридные орбитали. Легкость гибридизации s - и p -орбиталей зависит от расстояния между этими уровнями (рис. 1.2).

Для атомов Cu , Ag и Au расстояние между уровнями ns и np составляет 3,79, 3,66 и 4,63 эВ соответственно. Таким образом, можно считать, что sp -гибридизация (а не sp^2 - или sp^3 -гибридизация) для золота более благоприятна, чем для меди или серебра, поскольку при большем расстоянии между s - и p -уровнями гибридизация s - и p -орбиталей более затруднена [26]. К тем же выводам можно прийти, если рассматривать образование связи не в терминах теории валентных связей, а на языке теории молекулярных орбиталей, поскольку p -орбитали золота сравнительно высоки по энергии и вероятность их участия в образовании связи меньше, чем вероятность участия относительно низких по энергии p -орбиталей меди и серебра.

В третьей теории образование связи трактуется в рамках теории поля лигандов [27, 28]. В линейном комплексе с лигандами, расположенными вдоль оси z , может быть выгодна гибридизация заполненных nd_{z^2} и вакантных $(n+1)s$ -орбиталей. Такая гибридизация дает одну орбиталь с максимумом электронной плотности в плоскости xy и одну орбиталь с максимумом электронной плотности вдоль оси z (рис. 1.3).

В результате, если электронная пара находится на ψ_1 , а не на d_{z^2} -орбитали, между этой электронной парой и лигандами наблюдается меньшее отталкивание и комплекс стабилизируется. Величина этой стабилизации называется энергией стабилизации поля лигандов второго порядка. Орбиталь ψ_2 гибридизуется с $(n+1)p$ -орбиталями с образованием двух линейных гибридных орбиталей, при перекрывании которых с орбиталями ли-

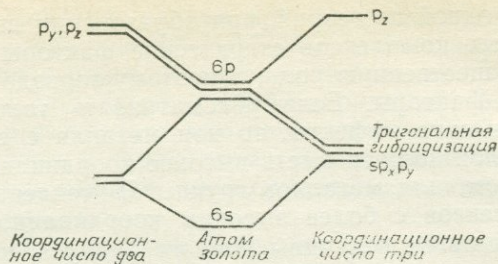


Рис. 1.2. Схема линейной (sp_x) и тригональной ($sp_x p_y$) гибридизации для золота (I).

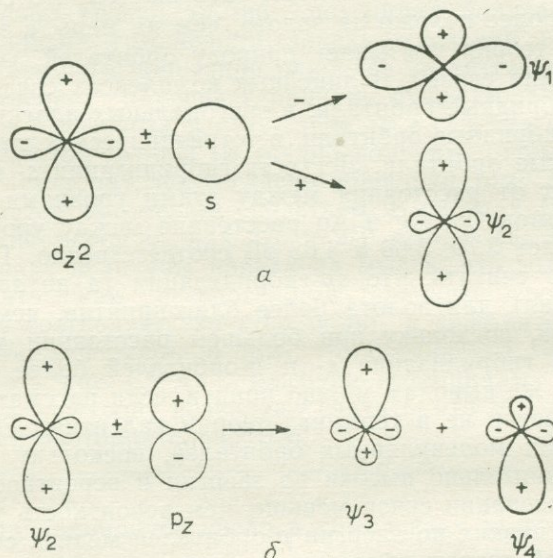


Рис. 1.3. Гибридизация $5d_{z^2}$ -, $6s$ - и $6p$ -орбиталей (Huheey J. E., Inorganic Chemistry, Harper and Row, London, 1975, p. 372).

a — образование гибридных орбиталей ψ_1 и ψ_2 , приводящее к перемещению электронной плотности с оси z для орбитали ψ_1 ; b — образование линейных связывающих гибридных орбиталей из орбитали ψ_2 и $6p_z$ -орбиталей.

гандов возникает линейный комплекс. И в этом случае смешивание d - и s -орбиталей становится менее выгодным по мере увеличения расстояния между d - и s -уровнями. Наинизшее состояние d^9s превышает по энергии основное состояние d^{10} для Cu^+ на $21\,928\text{ см}^{-1}$, для Ag^+ на $39\,164\text{ см}^{-1}$, а для Au^+ на $15\,039\text{ см}^{-1}$. Таким образом, можно ожидать, что энергия стабилизации поля лигандов второго порядка при образовании линейных комплексов уменьшается в ряду $\text{Au}^+ > \text{Cu}^+ > \text{Ag}^+$.

Итак, и эта теория подтверждает наибольшую склонность золота к линейной координации, однако она неправильно предсказывает большее сходство меди(I) с золотом(I), а не с серебром(I).

Чтобы подытожить выводы этих трех теорий, сравним последовательности $M(I)$ (расположенных по убыванию их склонности к образованию линейных комплексов), которые дает каждая из них.

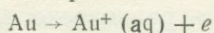
1. Исходя из поляризующей силы M^+ , получаем ряд: $Au(I) > Ag(I) \gg Cu(I)$.
2. В соответствии с разностью энергий s - и p -уровней получаем: $Au(I) \gg Cu(I) > Ag(I)$.
3. Учитывая разность энергий d - и s -уровней, получаем следующий ряд: $Au(I) > Cu(I) \gg Ag(I)$.

Следовательно, если все три эффекта существенны, то вполне допустим ряд $Au(I) \gg Ag(I) \sim Cu(I)$, что согласуется с опытом. Однако оценить относительную роль каждого из этих трех вкладов довольно трудно.

Окислительно-восстановительные потенциалы

а. ХИМИЯ ЗОЛОТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Чтобы понять причины химической инертности золота, полезно рассмотреть окислительно-восстановительные потенциалы золота в отсутствие склонных к комплексообразованию с ним лигандов. Чтобы золото вступило в реакцию, оно должно окисляться, т. е. должен пройти процесс



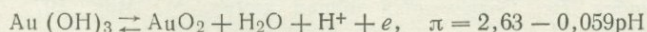
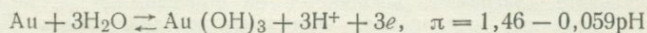
Склонность к протеканию этой реакции определяется уравнением Нернста

$$\pi = \pi^\circ + 2,303 (RT/F) \lg [Au^+]/[Au]$$

где π° — стандартный электродный потенциал (согласно оценке [25], он составляет +1,7 В, в работе [29] дается 1,83 В [29]). Это уравнение приводится к виду (π в вольтах)

$$\pi = 1,7 + 0,059 \lg [Au^+]$$

Аналогичные выражения можно получить и для других окислительных процессов [30]:



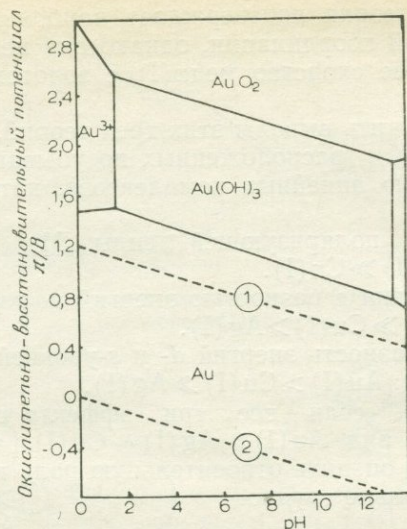


Рис. 1.4. Диаграмма Пурбэкса для системы Au—H₂O при 25°C. Концентрация всех золотосодержащих частиц 10⁻⁴ М.

Эти реакции могут протекать только в присутствии достаточно сильного окислителя; кроме того, реакции в водном растворе ограничены пределами устойчивости воды к окислению до кислорода или к восстановлению до водорода.

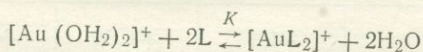
Равновесие в окислительно-восстановительной системе можно отразить графически на диаграмме Пурбэкса, на которой изображается зависимость равновесного потенциала от pH для каждой пары окислитель—восстановитель при заданной концентрации*. На рис. 1.4 приведена упрощенная диаграмма Пурбэкса для золота (при концентрации по золоту 10⁻⁴ М), из которой видно, в каких условиях могут образоваться те или иные соединения [31]. Смысл этой диаграммы становится ясным, если принять во внимание, что пунктирными линиями 1 и 2 ограничена область устойчивости воды. Окисленные формы золота существуют только при потенциалах, лежащих выше прямой 1. В этих условиях вода окисляется до кислорода, а различные соединения, содержащие золото в окисленном состоянии, вос-

* Вертикальными прямыми на диаграммах E—pH откладываются в отрицательной логарифмической шкале значения констант кислотно-основных равновесий, в результате диаграмма разбивается на области, внутри которых доминируют определенные соединения. Подробнее о диаграммах E—pH см. в кн. *Кемпбел Дж.*, Современная общая химия, М.: Мир, 1975, т. 3, с. 306.—Прим. ред.

становливаются до металлического золота. Таким образом, в отсутствие склонных к координации с золотом лигандов невозможно окислить золото растворенным кислородом ни в присутствии сильных кислот, ни в присутствии сильных оснований. Золото — единственный металл, для которого справедливо предыдущее утверждение, и это действительно самый благородный металл из всех элементов-металлов.

6. ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА

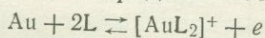
Причина высоких электродных потенциалов окисления золота в отсутствие склонных к комплексообразованию с ним лигандов — очень низкая устойчивость аква-ионов $[\text{Au}(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ и $[\text{Au}(\text{OH})_2]^{3+}$. В присутствии вступающих в комплексообразование с золотом лигандов значения этих потенциалов уменьшаются. Рассмотрим приведенное ниже равновесие в присутствии лиганда L.



Подставляя в приведенное выше уравнение Нернста равновесную концентрацию $[\text{Au}(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ в присутствии хлорид-иона, получаем

$$\begin{aligned} \pi &= \pi^\circ - (2,303RT/F) \lg [\text{Au}(\text{OH}_2)_2^{2+}] \\ &= \pi^\circ - (2,303RT/F) \lg K + (2,303RT/F) \lg [\text{AuL}_2^{2+}]/[\text{L}]^2 \\ &= (\pi^\circ)^1 + (2,303RT/F) \lg [\text{AuL}_2^{2+}]/[\text{L}]^2 \end{aligned}$$

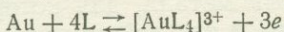
где $(\pi^\circ)^1$ — стандартный электродный потенциал для пары



Таким образом, в присутствии лиганда L, склонного к комплексообразованию с золотом (I), мы получим высокое значение K и низкое значение $(\pi^\circ)^1$. В табл. 1.3 приведено несколько характерных стандартных потенциалов [25, 29—34]. Величины, соответствующие уравнению (1), обозначены как $\pi_{1,0}^\circ$, чтобы показать, что они относятся к окислению Au(0) в Au(I). Ряд, построенный по возрастанию $\pi_{1,0}^\circ$, в таком случае соответствует ряду уменьшения устойчивости комплексов $[\text{AuL}_2]^{2+}$. Отметим, в частности, низкое значение $\pi_{1,0}^\circ$ для окисления золота в присутствии цианид-ионов. Именно вследствие легкости окисления золота в присутствии цианид-ионов возможен цианидный процесс извлечения золота. Однако следует иметь в виду, что по стандартным потенциалам можно судить только о термоди-

намической возможности реакции. Насколько легко пойдет та или иная реакция, обычно зависит от кинетических факторов.

В присутствии подходящих лигандов, конечно, можно окислить золото до золота(III)



И в этом случае стандартные потенциалы $\pi_{3,0}^\circ$ зависят от констант устойчивости образующихся комплексов $[\text{AuL}_4]^{3+}$. В табл. 1.3 приведены характерные значения потенциалов.

ТАБЛИЦА 1.3

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для систем из соединений золота в водных растворах

Лиганд	$\pi_{1,0}^\circ$	$\pi_{3,0}^\circ$	$\pi_{3,1}^\circ$
H ₂ O	+1,7 (+2,12)	+1,50	+1,4
Cl ⁻	+1,15	+1,00	+0,93
Br ⁻	+0,96	+0,86	+0,81
I ⁻	+0,56	+0,57	+0,57
SCN ⁻	+0,67	+0,64	+0,61
NH ₃	+0,563	+0,325	+0,206
Тиомочевина	+0,38		
Селеномочевина	+0,20		
CN ⁻	-0,61		

Более сложный случай — окисление золота (I) в золото(III) в присутствии вступающих в комплексообразование лигандов L.

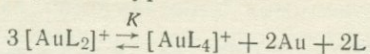


Легко показать, что стандартные потенциалы для этого процесса задаются выражением

$$3\pi_{3,0}^\circ = 2\pi_{3,1}^\circ + \pi_{1,0}^\circ$$

Следовательно, пойдет ли окисление золота до комплекса $[\text{AuL}_2]^+$ или до $[\text{AuL}_4]^{3+}$ в присутствии данного лиганда, зависит от силы используемого окислителя и от относительных значений $\pi_{1,0}^\circ$ и $\pi_{3,0}^\circ$. Точно так же важно установить, пойдет или

не пойдет диспропорционирование комплекса золота (I) согласно приведенному ниже уравнению:



Константа равновесия этой реакции задается выражением

$$\lg K = (2F/2,303RT) (\pi_{1,0}^\circ - \pi_{3,1}^\circ)$$

Таким образом, в общем диспропорционирование золота (I) до золота и золота (III) выгодно, если $\pi_{1,0}^\circ > \pi_{3,1}^\circ$. Вычисленные значения K для разных L равны: H_2O 10^{10} ; Cl^- $5 \cdot 10^7$; Br^- 10^5 ; SCN^- 2,1; для L — CN^- значение K точно вычислить нельзя, но, согласно оценке, K составляет примерно 10^{-25} . Из приведенных данных видно, что диспропорционирование комплекса $[\text{AuL}_2]^+$ становится менее выгодным по мере роста поляризуемости лиганда L. Это явление, вероятно, отчасти обусловлено тем, что золото (I) обладает большим сродством к мягким поляризуемым лигандам, чем золото (III).

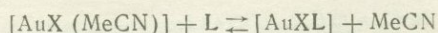
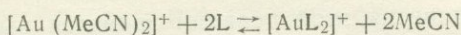
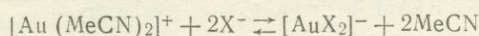
Устойчивость комплексов золота

Из приведенного выше обсуждения следует, что и золото (I), и золото (III) образуют с ионом I^- более прочные комплексы, чем с Br^- , а с ионом Br^- — более прочные, чем с Cl^- . Итак, в обеих обычных степенях окисления золото является металлом «класса б», или «мягкой кислотой», более склонной к образованию связей с большими поляризуемыми лигандами. Мы уже говорили также, что для Au (I) характерно более дифференцированное отношение к мягким и жестким лигандам, чем для Au (III), так что золото (I) можно рассматривать как более мягкий ион металла*. Медь (I) и серебро (I) также относятся к мягким кислотам, и между $\lg \beta_2$ комплексов $[\text{AuX}_2]^-$, $[\text{AgX}_2]^-$ и $[\text{CuX}_2]^-$ любых двух металлов существует линейная корреляция (β_2 — константы устойчивости комплексов с различными лигандами X). И в этом случае золото (I) более чувствительно к природе лиганда, чем медь (I) или серебро (I). Этот факт, конечно, согласуется с общим положением, согласно которому крупные ионы металлов в низких степенях окисления имеют наиболее выраженные свойства металлов «класса б», или наиболее мягкий характер.

Из-за склонности комплексов золота (I) к диспропорционированию в водном растворе для них трудно определить кон-

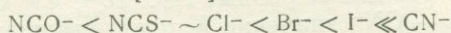
* Недавно, однако, получены данные о том, что золото (III) является более мягкой кислотой, чем золото (I) [29].

станты устойчивости; более подробные данные получены для ацетонитрильных растворов [36, 37] при изучении следующих равновесий:

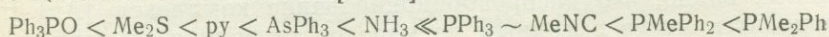


Полученные ряды изменения констант устойчивости приведены ниже.

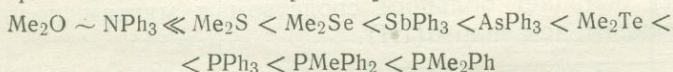
а. Анионные комплексы $[\text{AuX}_2]^-$:



б. Катионные комплексы $[\text{AuL}_2]^+$:



в. Нейтральные комплексы $[\text{AuXL}]$:



Эти данные еще раз убедительно доказывают, что золото (I) относится к ионам металлов «класса б». Это подтверждается и изучением комплексов золота с амбидентатными лигандами, при комплексообразовании с которыми как золото (I), так и золото (III) почти неизменно образуют связь с более мягкой концевой донорной группой лиганда [38]. Так, при координации с ионом NCO^- связь образуется через азот, а не через кислород, с ионом NCS^- через серу, а не через азот, а с тиосульфат- или сульфит-ионом через серу, а не через кислород. В отдельных случаях роданидные комплексы золота (I) содержат в равновесии с S-координированной формой небольшое количество изомера, в котором роданид-ион координирован через азот. Содержание этой формы в комплексах LAuNCS возрастает с увеличением трансэффекта лиганда L, уменьшаясь при варьировании L в последовательности $\text{P}(\text{OPh})_3 > \text{PMe}_3 > \text{PPh}_3 > \text{AsPh}_3 > > \text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$. Это — пример антисимбиоза, при котором мягкий лиганд, связанный с металлом «класса б», дестабилизирует связь между этим металлом и другим мягким лигандом в трансположении к нему. Во всех изученных селениотиоцианаток комплексах лиганд связан с золотом (I) через селен.

Следует иметь в виду, что константа устойчивости комплекса определяется не только прочностью связи металл—лиганд. Так, энтальпия реакции замещения в водном растворе хлорид-иона на бромид-ион в $[\text{AuCl}_4]^-$ составляет —46 кДж/моль, однако если учесть эффекты гидратации, то, согласно оценке, энергия связи AuCl выше энергии связи AuBr [40].

Теоретические исследования связи в комплексах золота

Для некоторых галогенидных комплексов золота (I) и золота (III) относительно недавно опубликованы представляющие значительный интерес результаты расчета электронного строения по методу ЛКАО МО с самосогласованием по зарядам и конфигурациям [41, 42].

Для галогенидных комплексов $[\text{AuX}_4]^-$ 5*d*-орбитали по убыванию вычисленных энергий располагаются в ряд $d_z^2 < d_{xz}$, $d_{yz} < d_{xy} \ll d_{x^2-y^2}$, который согласуется с предсказаниями простой теории кристаллического поля и с результатами аналогичных расчетов для плоско-квадратных комплексов платины (II) и палладия (II). Для соответствующих галогенидов золота (I) $[\text{AuX}_2]^-$ 5*d*-орбитали золота по уменьшению энергии располагаются в ряд d_{xy} , $d_{x^2-y^2} < d_{xz}$, $d_{yz} < d_z^2$, который и в этом случае совпадает с рядом, полученным с помощью теории кристаллического поля. В табл. 1.4 приведены вычисленные заселенности орбиталей и заряды на атомах золота и галогенов в различных комплексах; напомним, что Au^{3+} и Au^+ имеют электронные конфигурации $5d^8 6s^0 6p^0$ и $5d^{10} 6s^0 6p^0$ соответственно.

ТАБЛИЦА 1.4

Заселенность орбиталей и заряды атомов в комплексах $[\text{AuX}_4]^-$ и $[\text{AuX}_2]^-$

	$[\text{AuX}_4]^-$				$[\text{AuX}_2]^-$			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
Au 5 <i>d</i>	9,008	9,188	9,258	9,439	9,723	9,817	9,854	9,955
6 <i>s</i>	0,643	0,775	0,797	0,747	0,582	0,722	0,735	0,637
6 <i>p</i>	0,696	0,837	0,861	0,949	0,197	0,348	0,380	0,499
<i>q</i> (Au) ^a	+0,653	+0,200	+0,084	-0,135	+0,498	+0,113	+0,031	-0,092
<i>q</i> (X) ^a	-0,413	-0,300	-0,271	-0,216	-0,749	-0,556	-0,515	-0,454

^a *q* — электронный заряд на атоме золота или ионе X⁻.

Из приведенных данных убедительно следует, что связи металл—лиганд в комплексах и золота (I), и золота (III) в значительной мере ковалентные. Так, заселенности орбиталей свидетельствуют о том, что 6*s*- и 6*p*-орбитали золота участвуют в образовании связи и что заряд на золоте в этих комплексах всегда меньше +1. Степень ковалентности, обусловленной главным образом σ -связыванием, как и ожидалось, возрастает в направлении от фторидных комплексов к иодидным.

Для линейных комплексов золота (I) в рамках простых схем образования связи считают, что заполненные $5d$ -орбитали не участвуют в образовании связи и что для σ -связывания используются $6sp$ -гибридные орбитали золота. В соответствии с этими представлениями обсуждаемые расчеты показали, что участие $6s$ - и $6p$ -орбиталей в образовании связи в $[\text{AuX}_2]^-$ весьма значительно, но что $5d$ -орбитали также вносят существенный вклад в σ -связывание золото—галоген. Этот результат согласуется с рассмотренным ранее мнением Оргела о $d-s$ -смешивании в линейных комплексах золота.

Согласно теории валентных связей, в плоско-квадратных комплексах золота (III) имеет $5d^8$ -конфигурацию, а σ -связи образуются с участием четырех $5d_{x^2-y^2}6s6p_x6p_y$ -гибридных орбиталей. Расчеты подтверждают и этот вывод; так, заселенность $6p$ -орбиталей значительно выше в комплексах золота (III), чем в комплексах золота (I), в то время как для $5d$ -орбиталей справедливо обратное. Аналогичные закономерности наблюдались и для роданидных и цианидных комплексов.

Трансэффект и транслияние

Эти две концепции, широко используемые для интерпретации химических свойств плоско-квадратных комплексов платины (II), не нашли аналогичного приложения к изоэлектронным комплексам золота (III) *. Однако, как будет показано ниже, эти концепции в принципе очень полезны, и, вероятно, по мере накопления данных по структурам комплексов и механизмам реакций они чаще будут использоваться для объяснения химических свойств комплексов золота (I) и золота (III).

Трансэффект определяется как способность лиганда лабилизировать другой находящийся к нему в *транс*-положении лиганд и, следовательно, направлять входящие лиганды в это положение. Например, в комплексе $[\text{AuCl}_3(\text{PPh}_3)]$ трансэффект Ph_3P больше, чем трансэффект Cl^- , поэтому можно ожидать, что ко-

* Представление о взаимном влиянии лигандов в *транс*-положении друг к другу впервые сформулировано И. И. Черняевым в 1926 г. (См. Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР, 4, 243 (1926).) Обнаруженная им закономерность в направленном течении реакций замещения в аминных комплексах платины (II) долгое время была известна как «транслияние». Впоследствии этот термин широко применялся к явлениям некинетического характера (в рамках концепции транслияния объясняли изменение длин связей, частот колебаний, кислотных свойств и т. д.). В настоящее время обычно стараются разграничивать влияние *транс*-партнера в статическом состоянии комплекса — собственно транслияние — и в динамическом состоянии — трансэффект. Подробнее см. Кукушкин Ю. Н., Бобоходжаев Р. И., Закономерность транслияния И. И. Черняева. М., Наука, 1977; Транслияние в химии координационных соединений. М., Наука, 1979.— Прим. ред.

ординированный хлорид-ион в *транс*-положении к трифенилфосфину более лабилен, чем два других хлорид-иона. Следовательно, можно предполагать, что замещается в первую очередь именно этот хлорид-ион и что входящий лиганд займет место в *транс*-положении к трифенилфосфину. Таким образом, *транс*-эффект — это кинетическая концепция; более полно мы ее рассмотрим в гл. 9.

Трансвливание определяется как способность лиганда ослаблять связь между металлом и другим находящимся в *транс*-положении к нему лигандом в основном состоянии молекулы. Итак, в противоположность *транс*-эффекту это — термодинамическая концепция. О трансвливании лиганда можно судить по результатам измерения таких параметров, как длины связей металл—лиганд (метод рентгеноструктурного анализа) или силовые постоянные связей металл—лиганд (анализ колебательного спектра). В табл. 1.5 приведены длины связей золото—хлор и золото—бром для некоторых комплексов золота (I) и золота (III).

Основываясь на данных по длинам связей золото—хлор в плоско-квадратных комплексах золота (III), можно получить следующий ряд трансвливания: $\text{Ph} \sim \text{C}_6\text{F}_5 > \text{PPh}_3 > \text{SPr}_2 \sim \text{Cl}^-$.

ТАБЛИЦА 1.5

Длины связей золото—хлор и золото—бром в некоторых комплексах

Комплекс	<i>транс</i> -Лиганд	r (AuCl) или r (AuBr), пм	Литература
<i>Комплексы золота(III)</i>			
[Ph ₄ As] [AuCl ₄]	Cl ⁻	227,1	43
[AuCl ₃ (PPh ₃)]	Cl ⁻	227,3, 228,2	44
	PPh ₃	234,7	
<i>цис</i> -[AuCl (C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₃)]	C ₆ F ₅	238	45
<i>цис</i> -[AuCl ₂ (Ph) (SPr ₂)]	SPr ₂	227	46
	Ph	238	
<i>Комплексы золота(I)</i>			
[AuCl ₂] ⁻	Cl ⁻	228,1	14
[AuCl (PPh ₃)]	PPh ₃	227,9	47
[AuCl (пиперидин)]	Пиперидин	225,6	48
[AuCl (PCl ₃)]	PCl ₃	233	49
[ClAuS (Ph)CH ₂ CH ₂ S (Ph) AuCl]	SR ₂	232,9, 229,3	50
[AuBr ₂] ⁻	Br	234,9	51
[AuBr (AsPh ₃)]	AsPh ₃	237,7	52

Результаты определения длин связей золото—бром в линейных комплексах золота(I) показывают, что трансвлияние AsPh_3 выше, чем у Br^- .

Полагают, что трансвлияние лиганда главным образом определяется электроотрицательностью донорного атома или σ -донорной способностью лиганда. Так, например, в линейных комплексах золота(I) на атоме металла имеется *sp*-гибридизация, поэтому орбиталь координированного бромид-иона в $[\text{AuBr}_2]^-$ перекрывается с орбиталью металла, имеющей на 50 % *s*-характер. Для лиганда типа AsPh_3 с сильными σ -донорными свойствами значительно более выгодно перекрывание с *s*-орбиталью золота для образования возможно более прочной ковалентной связи. В итоге *s*-характер орбитали золота, участвующей в образовании связи с AsPh_3 в $[\text{AuBr}(\text{AsPh}_3)]$, превышает 50 %, в результате донорная орбиталь *транс*-лиганда, Br^- , перекрывается с орбиталью металла, *p*-характер которой выше 50 %. Поскольку *p*-орбитали более диффузны, чем *s*-орбиталь, и, следовательно, такое перекрывание менее эффективно, возникающая связь Au—Br в $[\text{AuBr}(\text{AsPh}_3)]$ слабее и носит более ионный характер, чем в $[\text{AuBr}_2]^-$. В рамках концепции трансвлияния часто можно объяснить спектроскопические свойства комплексов золота(I) и золота(III), поэтому мы вернемся к этой теме в гл. 10.

Литература

1. Shilo N. A., Earth Sci. Rev., 7, 215 (1971).
- 2a. Fiје W. S., Henley R. W., Miner. Sci. Eng., 5, 295 (1973).
- 2b. Летников Ф. А., Виллов Н. В., Гантимунова Т. А., Коновалов И. В., Шкандрий Б. О., Шкарупа Т. А., Геохимия, 1975, 1827.
3. Коробушкина Е. Д., Черняк А. С., Минеев Г. Г., Микробиология, 43, 49 (1974); Коробушкина Е. Д., Минеев Г. Г., Прадед Г. П., Микробиология, 45, 535 (1976).
4. Green T., The World of Gold Today, London, White Lion Publishers, 1974.
5. Riley J. P., in Riley J. P. and Skirrow G. (Eds.), Chemical Oceanography, Vol. 3, London, Academic Press, 2nd ed., 1975, Ch. 19.
6. Рябинин А. И., Романов А. С., Хатамов С., Хамидова Р., Геохимия, 1974, 158.
7. Пещевецкий Б. И., Аношин Г. Н., Еренбург А. М., Докл. АН СССР, 162, 915 (1965); Химия ресурсов морей и океанов, 1970, 141.
8. Brittan M. I., Am. Sci., 62, 402 (1974).
9. Adamson R. J. (Ed.), Gold Metallurgy in South Africa, Johannesburg, Chamber of Mines of South Africa, 1973.
10. Kordis J., Gingerich K. A., Seyse R. J., J. Chem. Phys., 61, 5114 (1974); Donohue J., The Structures of the Elements, New York Wiley, 1974.
- 11a. Зырянов М. Н., Хлебникова Г. А., Крнев В. А., Ж. неорган. химии, 18, 918 (1973).
- 11b. McIntosh D., Ozin G. A., Inorg. Chem., 15, 2869 (1976); 16, 51, (1977); Huber H., McIntosh D., Ozin G. A., Inorg. Chem., 16, 975 (1977).
12. Baenziger N. C., Dittmore K. M., Doyle J. R., Inorg. Chem., 13, 805 (1974).

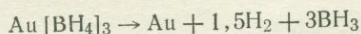
13. *Bellon P. L., Manassero M., Sansoni M., Ric. Sci., 39, 173 (1969).*
14. *Eijndhoven J. C. M. T., Verschoor G. C., Mater. Res. Bull., 9, 1667 (1974).*
15. *Klanberg F., Muetterties E. L., Guggenberger L. J., Inorg. Chem., 7, 2272 (1968).*
16. *Schmidbauer H., Franke R., Chem. Rev., 105, 2985 (1972).*
17. *Rich R. L., Taube H., J. Phys. Chem., 58, 6 (1954).*
18. *Schmidbauer H., Mandl J. R., Frank A., Huttner G., Chem. Ber., 109, 466 (1976).*
19. *van Rens J. G. M., Viegers M. P. A., de Boer E., Chem. Phys. Lett., 28, 104 (1974).*
20. *Беззубенко А. А., Пещевицкий Б. И., Изв. Сиб. отдел. АН СССР, 1961, № 8, 62.*
21. *Robinson W. T., Sinn E., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 726.*
22. *Duckworth V. F., Stephenson N. C., Inorg. Chem., 8, 1661 (1969).*
23. *Бакулина И. Н., Ионов Н. И., Докл. АН СССР, 155, 309 (1964).*
24. *Зандберг Э. Я., Каменев А. Г., Палеев В. И., Ж. техн. физики, 44, 617 (1974).*
25. *Hancock R. D., Finkelstein N. P., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7, 477 (1971).*
26. *Nyholm R. S., Proc. Chem. Soc., 1961, 273.*
27. *Orgel L. E., J. Chem. Soc., 1958, 4186.*
28. *Tørgensen C. K., Pouradier J., J. Chim. Phys., 67, 124 (1970).*
29. *Hawkins C. J., Moensted O., Bjerrum J., Acta Chem. Scand., 24, 1059 (1970); Skibsted L. H., Bjerrum J., Acta Chem. Scand., Ser. A, 31, 155 (1977).*
30. *Gedansky L. M., Hepler L. G., Engelhard Ind. Tech. Bull., 10, 5, (1969).*
31. *Finkelstein N. P., Hancock R. D., Gold. Bull., 7, 72 (1974).*
32. *Hakansson A., Johansson L., Chem. Scr., 7, 201 (1975).*
33. *Казаков В. П., Лапшин А. И., Пещевицкий Б. И., Ж. неорганической химии, 9, 1299 (1964).*
34. *Skibsted L. H., Bjerrum J., Acta Chem. Scand., Ser. A, 28, 764 (1974).*
35. *Goolsby A. D., Sawyer D. T., Anal. Chem., 40, 1978 (1968).*
36. *Roulet R., Lan N. Q., Mason W. R., Fenske G. P., Helv. Chim. Acta, 56, 2405 (1973).*
37. *Roulet R., Favez R., Chimia, 29, 346 (1975).*
38. *Burmeister J. L., DeStefano N. J., Inorg. Chem., 10, 998 (1971).*
39. *Burmeister J. L., Melpolder J. B., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 613.*
40. *Пещевицкий Б. И., Белеванцев В. И., Ж. неорганической химии, 14, 2393 (1969).*
41. *Reinhold J., Zwanziger H., Hoyer E., Zwanziger C., Z. Chem., 14, 314 (1974).*
42. *Zwanziger H., Reinhold J., Hoyer E., Z. Chem., 14, 489 (1974); 15, 69 (1974).*
43. *Jones P. G., Guy J. J., Sheldrick G. M., Acta Crystallogr., Sec. B, 31, 2687 (1975).*
44. *Bandoli G., Clemente D. A., Marangoni G., Cattalini L., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 886.*
45. *Baker R. W., Pauling P. J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1969, 745.*
46. *McPartlin M., Markwell A. J., J. Organomet. Chem., 57, C25 (1973).*
47. *Baenziger N. C., Bennett W. E., Soboroff D. M., Acta Crystallogr., Sect. B, B32, 962 (1976).*
48. *Guy J. J., Jones P. G., Mays M. J., Sheldrick G. M., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 8.*
49. *Arai G. J., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 81, 307 (1962).*
50. *Drew M. G. B., Riedl M. J., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 52.*
51. *Beurskens P. T., Blaauw H. J. A., Cras J. A., Steggerda J. J., Inorg. Chem., 7, 805 (1968).*
52. *Einstein F. W. B., Restivo R., Acta Crystallogr., Sect. B, B31, 624 (1975).*

Бинарные соединения золота

Для химии золота характерны комплексные соединения золота (I) и золота (III). Простые бинарные соединения золота, за исключением интерметаллических, часто неустойчивы на воздухе, тем не менее такие соединения, в частности галогениды, нередко используют в качестве исходных веществ для получения комплексов золота. Они обладают интересными свойствами, в ряде случаев резко отличающимися от свойств комплексных соединений золота.

Гидриды золота

Хотя в ряде работ говорится о том, что гидриды золота можно выделить в твердом состоянии при комнатной температуре, однако все эти данные были опровергнуты. Авторы более поздних работ полагают, что при низких температурах в эфирном растворе можно получить AuH и AuH₃, которые при повышении температуры легко разлагаются с образованием золота и водорода [1]. Например, Au₂Cl₆ и LiH, Li[AlH₄] или Li[BH₄] в эфирном растворе при -120°C образуют, по-видимому, AuH₃, Au[AlH₄]₃ или Au[BH₄]₃ соответственно, однако при нагревании все эти соединения разлагаются. Так, Au[BH₄]₃ разлагаются по уравнению



При нагревании золота примерно до 1400°C в атмосфере водорода или дейтерия в газовой фазе, несомненно, имеются мономерные соединения AuH и AuD соответственно. В результате детальных спектроскопических исследований этих соединений было рассчитано, что энергия разрыва связи равна 310 кДж/моль, а длина связи Au—H составляет 152,5 пм [2].

Галогениды золота

В табл. 2.1 перечислены известные галогениды золота и приведены некоторые их термодинамические характеристики [3]. Эти данные показывают, что соединение золота (V) образуется только со фтором, тогда как с иодом известно только соединение золота (I). Такая стабилизация высшей степени окисления в соединениях со фтором, конечно, обычна не только для золота, но и для других металлов.

ТАБЛИЦА 2.1

Галогениды золота и их термодинамические свойства при 298 К
(для кристаллических соединений)

Соединение	Цвет	$\rho_{\text{пикн}}^{20}$, г/см ³	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль
<i>Степень окисления (I)</i>				
(AuF)			-75 выч.	
AuCl	Желтовато-белый	7,8	-35	-16
AuBr	Светло-желтый	7,9	-19 [20]	-15 [20]
AuI	Лимонно-желтый	8,25	1,7 [22]	-3,3 [22]
<i>Степень окисления (III)</i>				
AuF ₃	Золотисто-желтый	6,7	-360 [15]	
AuCl ₃	Красный	4,3	-121	-54
AuBr ₃	Темно-коричневый	—	-67,3 [20]	-36 [20]
<i>Степень окисления (V)</i>				
AuF ₅	Темно-красный	—		

а. ФТОРИДЫ ЗОЛОТА

Какие-либо данные о существовании AuF в литературе отсутствуют, а расчетные термодинамические характеристики (табл. 2.1) свидетельствуют о том, что это соединение должно быть неустойчиво из-за диспропорционирования на золото и AuF₃.

Впервые AuF₃ удалось получить [4] при нагревании до 300°C AuF₃·BгF₃, образующегося при растворении золота в BгF₃. Продукт, полученный таким методом, загрязнен бромом, и в чистом виде AuF₃ лучше получать при взаимодействии хлорида золота (III) или порошкообразного золота со фтором при высокой температуре [5, 6].

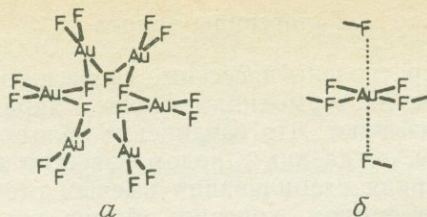


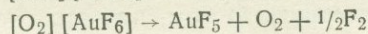
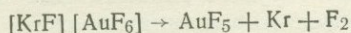
Рис. 2.1. Структура AuF_3 .

α — фрагмент спиральной цепи; β — координация вокруг атома золота(III).

Фторид золота(III) можно сублимировать при 300°C в вакууме; сублимат кристаллизуется в виде золотисто-желтых игол. AuF_3 разлагается при 500°C на золото и фтор и является сильным фторирующим агентом, при контакте с которым воспламеняется бензол. Известны такие аддукты фторида золота(III), как $\text{AuF}_3 \cdot \text{BrF}_3$, $\text{AuF}_3 \cdot \text{SeF}_4$ и $\text{NO}[\text{AuF}_4]$.

AuF_3 диамагнитен, следовательно, золото(III) в нем имеет обычную низкоспиновую d^8 -конфигурацию. Структура этого соединения своеобразна (рис. 2.1): основу ее составляет спиральная полимерная цепь со фторными мостиками, связь между отдельными цепями осуществляется за счет более слабых фторных мостиков. Каждый атом золота образует прочные связи с двумя концевыми и двумя *цис*-мостиковыми атомами фтора, которые в совокупности создают плоско-квадратную конфигурацию вокруг каждого центрального атома золота. Эти плоско-квадратные фрагменты связаны друг с другом мостиковыми атомами фтора, в результате чего образуется спиральная цепочечная структура. Кроме того, существует дополнительная слабая связь между цепями, которая осуществляется концевыми атомами фтора, расположенными над и под плоско-квадратным окружением центрального атома золота другой цепи, в результате чего каждый атом золота располагается в центре приближенно тетрагонально искаженного октаэдра.

Фторид золота(V) [7, 8] можно получить при термическом разложении $[\text{KrF}]^+[\text{AuF}_6]^-$ или $[\text{O}_2]^+[\text{AuF}_6]^-$.



Фторид золота(V) диамагнитен, так что золото(V) в нем имеет низкоспиновую $5d^6$ -электронную конфигурацию. Это, несомненно, не мономер, отдельные фрагменты связаны фторными мостиками. Структура фторида золота(V) достоверно неизвестна, но по данным порошковых рентгенограмм предполагается, что она подобна структуре RuF_5 . Последний является тетрамером с изогнутыми мостиками RuFRu , при этом каждый атом

рутения имеет приближенно октаэдрическую координацию. AuF_5 — темно-красное твердое вещество, плавящееся в интервале $75\text{—}78^\circ\text{C}$ и способное к сублимации в вакууме. Этот фторид взаимодействует с кислородом и фтором, превращаясь в $[\text{O}_2][\text{AuF}_6]$, реагирует с XeF_2 с образованием $[\text{Xe}_2\text{F}_3][\text{AuF}_6]$, а с NOF дает $[\text{NO}][\text{AuF}_6]$.

Предпринимались попытки получить фторид золота (VI), который предположительно должен быть наиболее сильным окислителем среди гексафторидов металлов третьего переходного ряда, однако все эти попытки оказались безуспешными.

6. ХЛОРИДЫ ЗОЛОТА

Взаимодействие хлора с золотом может привести к образованию в зависимости от условий хлорида либо золота (I), либо золота (III). Сведения о том, что можно получить AuCl_2 , опровергнуты.

Термодинамика системы золото—хлор изучена весьма подробно [3, 9, 10], и мы рассмотрим некоторые наиболее важные выводы из этих работ. При комнатной температуре хлорид золота (I) метастабилен и очень медленно диспропорционирует на металлическое золото и хлорид золота (III) Au_2Cl_6 . При давлении хлора в одну атмосферу при температуре ниже 254°C как в твердой (тв.), так и газовой (г.) фазе существует только Au_2Cl_6 . В интервале $254\text{—}282^\circ\text{C}$ AuCl (тв.) существует совместно с Au_2Cl_6 (г.), в то время как при температуре выше 282°C существуют Au (тв.), Au_2Cl_6 (г.) и Au_2Cl_2 (г.). Таким образом, Au_2Cl_6 можно получить действием хлора на золото при температурах ниже 254°C . Обычно над золотом при 240°C пропускают быстрый ток хлора, образующийся при этом Au_2Cl_6 сублимирует и осаждается в виде красных кристаллов на наиболее холодных участках трубки. В ином варианте реакцию можно провести при 250°C на соляной бане [11]. Крупные кристаллы желтовато-белого AuCl можно вырастить с помощью транспорта Au_2Cl_6 (г.) в атмосфере хлора. Для этого Au_2Cl_6 (тв.), помещенный на одном конце трубки, нагревают до 247°C , при этом на другом конце трубки, нагреваемом до 272°C , осаждается AuCl (тв.). Кроме того, AuCl можно приготовить нагреванием Au_2Cl_6 в токе азота при температуре 95°C или разложением карбонила $[\text{AuCl}(\text{CO})]$. Au_2Cl_6 также легко образуется при взаимодействии $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с тионилхлоридом [12].

AuCl обладает полимерной структурой с зигзагообразными цепочками из атомов золота и хлора, причем каждый атом хлора служит мостиком между атомами золота [10, 13] (рис. 2.2).

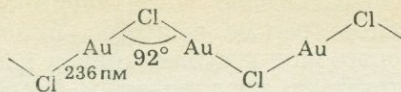


Рис. 2.2. Структура AuCl.

Таким образом, каждый атом золота имеет линейную координацию, характерную для золота (I). Связь в этом соединении явно носит преимущественно ковалентный характер, и структура AuCl совершенно отлична от структуры AgCl, кристаллизующегося в ионной решетке NaCl.

При комнатной температуре AuCl медленно диспропорционирует на металлическое золото и хлорид золота (III), а при нагревании выше 200°C разлагается на золото и хлор. В воде происходит очень быстрое диспропорционирование на золото и соединения золота (III), в частности — $[\text{AuCl}_3(\text{OH}_2)]$, поэтому AuCl следует хранить в эксикаторе. В газовой фазе хлорид золота (I) существует в виде димера, который, очевидно, имеет циклическую структуру; энтальпия диссоциации этого димера в мономер AuCl равна 68 кДж/моль [14].

Наиболее характерная для AuCl реакция — это образование комплексов типа LAuCl , где лигандом L может быть аммиак, пиридин, триалкилфосфин, диалкилсульфид, монооксид углерода, алкен и др. Эти соединения, а также комплексы, получающиеся при прибавлении более чем одного эквивалента лиганда L, рассматриваются в гл. 3. AuCl растворяется в концентрированном растворе хлорида натрия с образованием $\text{Na}[\text{AuCl}_2]$, однако ион $[\text{AuCl}_2]^-$ в свою очередь разлагается водой с образованием металлического золота и $[\text{AuCl}_4]^-$.

У хлорида золота (III) димерная структура с хлороместиками (рис. 2.3), при этом каждый атом золота имеет плоскоквадратную координацию.

Хлорид золота (III) растворяется в хлоридных растворах, превращаясь в ион $[\text{AuCl}_4]^-$, а при растворении в воде дает различные продукты гидролиза, например $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$. Хлороместики в $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ легко разрываются многими нейтральными лигандами L, при этом образуются комплексы $[\text{LAuCl}_3]$,

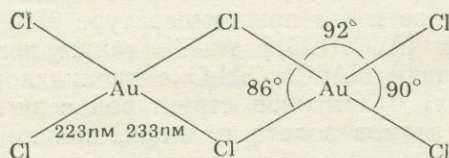
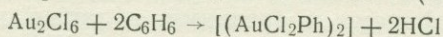


Рис. 2.3. Структура Au_2Cl_6 .

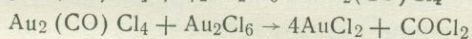
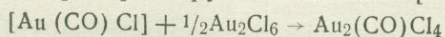
где L может быть, например, пиридином. Для легко окисляющихся лигандов хлорид золота(III) $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ может служить хлорирующим агентом, при этом золото(III) восстанавливается до золота(I). Например, при взаимодействии $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ с третичными фосфинами обычно образуются $[\text{R}_3\text{PAuCl}]$ и R_3PCl_2 . Алкены и алкины и органические соединения олова и свинца также хлорируются под действием $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ [15, 16]. Особенно интересная реакция — аурирование ароматических соединений с образованием арильных соединений золота(III) [17, 18].



Однако эти реакции не осуществляются, если ароматическое соединение содержит заместитель, который сам может координироваться с золотом. Так, бензонитрил и азобензол образуют обычные комплексы с координацией лиганда через азот типа $[\text{LAuCl}_3]$ [19].

Особенно прочное соединение включения графита состава $\text{C}_{12,6}\text{AuCl}_3$ образуется при прямом взаимодействии графита с $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$. Прочность его обусловлена малым межплоскостным расстоянием, равным 680 пм, что, несомненно, возможно вследствие плоской структуры $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$. Димерная структура $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ сохраняется и в газовой фазе [9, 14], и энтальпия диссоциации димера в мономерный AuCl_3 , согласно оценке, равна 77 кДж/моль.

Многочисленные утверждения об образовании соединения « AuCl_2 » оказались ошибочными, но черное соединение такого эмпирического состава действительно образуется при взаимодействии хлорида золота(III) в тионилхлориде с монооксидом углерода, взятым без избытка. На первой стадии образуется $[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$, который реагирует с избытком $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$:



Соединение AuCl_2 диамагнитно, и потому скорее всего это соединение золота(I) и золота(III); структурные исследования [196] показали, в частности, наличие циклических молекул $[\text{Au}_4\text{Cl}_8]$ с линейной координацией атомов золота(I) и плоскоквадратным окружением атомов золота(III) (рис. 2.4).

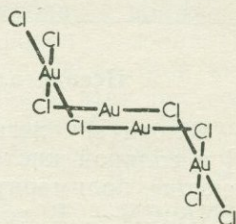


Рис. 2.4. Структура Au_4Cl_8 .

в. БРОМИДЫ И ИОДИДЫ ЗОЛОТА

Бромид золота(III) образуется при экзотермическом взаимодействии порошкообразного золота с жидким бромом в виде темных красно-коричневых кристаллов. Его структура димерна, как и структура $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$, однако полное ее исследование еще не завершено [13]. Химические свойства бромида также похожи на свойства $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$. Так, он реагирует с азотдонорными лигандами L, образуя комплексы $[\text{LAuBr}_3]$, и восстанавливается третичными фосфинами и арсинами, а также диалкилсульфидами до $[\text{LAuBr}]$. При нагревании выше 200°C $[\text{Au}_2\text{Br}_6]$ разлагается на бром и AuBr. Подобно соответствующему хлориду, бромид под действием влаги также разлагается на золото и соединения золота(III); со многими лигандами L он образует комплексы $[\text{LAuBr}]$, а с бромид-ионами дает комплексный ион $[\text{AuBr}_2]^-$. AuBr разлагается на элементы при нагревании выше 250°C .

Авторы ряда работ утверждают, что иодид золота(III) можно получить из растворов комплексов золота(III), содержащих иодид-ионы. Однако многие комплексы золота(III) легко окисляют иодид-ион до иода, и теперь кажется более вероятным, что выделенные соединения эмпирической формулы AuI_3 представляют собой в действительности соединения золота(I) и I_3^- , а не иодид золота(III) [20]. От AuI_3 легко отщепляется иод, при этом образуется иодид золота(I), который можно также получить непосредственно, действуя иодидом на водные растворы $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ или при прямом взаимодействии золота с иодом при повышенной температуре; последняя реакция идет более медленно. AuI образует желтые кристаллы, намного более устойчивые к действию воды, чем AuCl, что, вероятно, обусловлено значительно меньшей растворимостью AuI [21]. В присутствии иодид-ионов AuI растворяется в воде и переходит в $[\text{AuI}_2]^-$, а в растворах, содержащих иод и иодид-ион, он растворяется с образованием $[\text{AuI}_2]^-$ и $[\text{AuI}_4]^-$.

Структура AuI аналогична структуре AuCl. Каждый атом золота обладает линейной координацией, он связан с двумя атомами иода, удаленными от него на 262 пм, а четыре других атомов иода находятся на расстоянии 308 пм [22].

Псевдогалогениды золота

Цианид золота(I) легко получается при нагревании $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ с соляной кислотой. Он образует желтые кристаллы, имеющие полимерную структуру с линейными цепочками $-\text{AuCNAuCN}-$. В воде цианид золота(I) нерастворим,

но в присутствии цианид-ионов легко растворяется, превращаясь в комплексный ион $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Эту реакцию считают последней стадией растворения золота в цианидных растворах в присутствии кислорода [23].

Безводный „ $\text{Au}(\text{CN})_3$ “ не известен; вероятно потому, что в отличие от галогенидов золота (III), он не способен к димеризации, но комплекс $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ можно получить дегидратацией растворов $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4]$. Структура его неизвестна, однако при нагревании он легко разлагается до цианида золота (I).

Цианид золота (I) можно также получить, нагревая цианиды диалкилзолота (III); этим же методом синтезирован роданид золота (I) [24]. Так, при нагревании $[(\text{Et}_2\text{AuSCN})_2]$ в ксилоле при 125°C образуется AuSCN в виде нерастворимого бесцветного порошка, разлагающегося при 140°C с выделением металлического золота. AuSCN растворяется в воде или спирте в присутствии роданид-ионов с образованием $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$, который в воде довольно быстро разлагается. Однако калийную соль $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ можно выделить из этанола.

Оксиды и гидроксиды золота

Гидроксид золота (III) $\text{Au}(\text{OH})_3$ образуется при прибавлении гидроксида натрия к растворам, содержащим $[\text{AuCl}_4]^-$. Этот гидроксид дегидратируется с образованием сначала $\text{AuO}(\text{OH})$, а затем Au_2O_3 . При температуре выше 160°C Au_2O_3 разлагается на золото и кислород. Согласно самому последнему определению, $\Delta H_{\text{об}}^\circ(\text{Au}_2\text{O}_3)$ составляет $-13,0 \pm 2,4$ кДж/моль; система $\text{Au}/\text{Au}_2\text{O}_3$ ведет себя как истинная электродная система металл/оксид металла с $\pi^\circ = 1,36\text{В}$ [25, 26].

Гидроксид золота (III) реагирует с хлорной кислотой; при нагревании в запаянной ампуле при 150°C в течение двух недель образуются красные прозрачные кристаллы AuOCl , разлагающегося на элементы при 290°C [27]. Гидроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$ обычно называют «золотая кислота», поскольку он ведет себя как слабая кислота. Так, этот гидроксид легко растворяется в растворе KOH ; после упаривания этого раствора выделяется $\text{KAuO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который, вероятно, содержит ион $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Нейтрализация этих растворов приводит к повторному осаждению гидроксида золота (III). Гидроксид золота (III) растворяется в некоторой степени в серной и азотной кислотах, тем не менее доказательств образования в этих растворах аквакомплексов золота (III) не существует. Имеются данные, что при действии на $\text{Au}(\text{OH})_3$ растворов щелочи с возрастающей концентрацией образуются анионы $[\text{H}_2\text{AuO}_3]^-$, $[\text{HAuO}_3]^{2-}$ и $[\text{AuO}_3]^{3-}$, однако структуры этих ионов неизвестны [28].

К сообщениям о существовании оксида и гидроксида золота (I) в настоящее время относятся с недоверием, однако было показано, что при окислении CsAu кислородом при 400°C образуется производное золота (I) CsAuO [29].

Сульфиды, селениды и теллуриды золота

С серой золото непосредственно не реагирует, однако можно синтезировать соединения Au₂S и Au₂S₃. Сульфид золота (I) образуется в результате взаимодействия H₂S и [Au(CN)₂]⁻. Он представляет собой черно-коричневый порошок, весьма плохо растворимый в воде [30] ($K_{\text{пр}} = [\text{Au}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 4 \cdot 10^{-69}$ при 25°C), однако растворяется в растворах цианидов и полисульфидов. Его стандартная свободная энергия образования ΔG_{06}° равна +29 кДж/моль. В газовой фазе при высокой температуре, очевидно, присутствуют молекулы Au₂S [31].

Сульфид золота (III) можно получить, действуя H₂S на [Au₂Cl₆] в безводном эфире при низкой температуре. Попытки получить его в водном растворе приводят к восстановлению до металлического золота. При нагревании до 200°C черный порошок Au₂S₃ разлагается на элементы. В цианидном растворе он растворяется, превращаясь в [Au(CN)₂]⁻.

Известны два селенида золота — AuSe и Au₂Se₃. Для AuSe обнаружены две кристаллические формы, причем кристаллы обеих форм относятся к моноклинной сингонии. β-Форма AuSe содержит атомы золота двух типов: один с линейной конфигурацией двух атомов селена, а другой с плоско-квадратной координацией четырех атомов селена, поэтому это соединение лучше представлять в виде Au(I)Au(III)Se₂.

Золото непосредственно реагирует с теллуром, образуя AuTe₂, который также встречается в виде минералов — калаверита и сильванита*. В кристаллах AuTe₂ присутствуют линейные фрагменты TeAuTe. Его стандартная энтальпия образования ΔH_{06}° равна $-(18,6 \pm 3)$ кДж/моль [33]. Кроме того, в виде минерала монтбрайта встречается Au₂Te₃, а соединение состава AuTe_{1,75} образуется при восстановлении гидразином растворов, содержащих золото (III) и теллур (IV) [34].

Помимо бинарных селенидов и теллуридов известны смешанные соединения AuBrSe, AuTe, AuClTe₂, AuBrTe₂ и AuTe₂.

* Помимо калаверита состав AuTe₂ имеет и ^{16H}кремнерит; состав сильванита — AuAgTe₄. Кроме приведенных известны и другие смешанные теллуриды золота и серебра: петцит (Ag, Au)₂Te и мутманит (Ag, Au)Te.— Прим. ред.

Обычно AuTe_2 получают при взаимодействии элементарных золота и теллура с иодистоводородной кислотой; смесь сначала нагревают в запаянной ампуле при 450°C , затем медленно, в течение десяти дней, охлаждают до 150°C [35, 36]. Все соединения типа AuXTe_2 обладают металлической проводимостью, и в их структурах содержится атом золота, координированный с четырьмя атомами теллура [37]. Структура AuBrSe содержит золото с плоско-квадратной координацией, причем некоторые атомы золота координированы с четырьмя атомами теллура, а некоторые — с двумя атомами брома и двумя атомами теллура [38].

Фторсульфат и нитрат золота(III)

При взаимодействии золота с фторсульфатом брома(I) при 65°C образуется комплекс $\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_3 \cdot 2\text{BrSO}_3\text{F}$, который при нагревании в вакууме теряет BrSO_3F и превращается в $\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_3$ — яркое оранжево-желтое твердое вещество с температурой плавления 94°C . Структура его неизвестна, но, по-видимому, это полимер с фторсульфатными мостиками [39].

При растворении Au_2O_3 в концентрированной азотной кислоте образуется не безводный нитрат золота(III), а комплексная кислота $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Утверждалось, что взаимодействие этого соединения с N_2O_5 с последующим нагреванием продукта реакции в вакууме приводит к возгонке при 80°C и давлении $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. золотисто-желтого вещества состава $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$. Выход последнего очень мал, и идентификация его основана только на результатах анализа на золото [40]. Поэтому этот вывод следует считать сомнительным, хотя нитратные комплексы золота(III) $\text{M}^+[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ охарактеризованы достаточно хорошо [41].

Нитриды и другие производные V группы

Простые нитриды золота получить никому не удалось, но еще в средние века большой интерес вызывало взрывчатое вещество, получившее название «гремучее золото». Оно образуется при взаимодействии Au_2O_3 с жидким аммиаком или аммонийными солями, при взаимодействии соли золота(III) и аммонийной соли со щелочью и в результате ряда других реакций. Состав его представляют по-разному: $\text{AuN} \cdot \text{NH}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Au}(\text{NH})\text{NH}_2$ или $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. По-видимому, в зависимости от способа получения могут выделяться несколько различных сме-

сей соединений. Все они взрываются с выделением золота, азота, аммиака и воды.

При непосредственном взаимодействии элементов при высокой температуре получают соединения Au_2P_3 ($\Delta H_{об}^\circ = -48,5$ кДж/моль) и $AuSb_2$ ($\Delta H_{об}^\circ = -13,1$ кДж/моль) [42].

$AuSb_2$ обладает металлическими электрическими свойствами [42] и имеет кубическую структуру флюорита, в которой кратчайшие расстояния Au—Sb и Sb—Sb равны 276 и 286 пм соответственно [43].

Литература

1. *Wiberg E., Neumaier H.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **1**, 35 (1965).
2. *Ringsstrom U.*, Nature, **198**, 981 (1963); Ark. Fys., **27**, 227 (1964); *Desclaux J. P., Pyykko P.*, Chem. Phys. Lett., **39**, 300 (1976).
3. *Gedansky L. M., Hepler L. G.*, Engelhard Ind. Tech. Bull., **10**, 5 (1969).
4. *Sharpe A.*, J. Chem. Soc., **1949**, 2901.
5. *Asprey L. B., Kruse F. H., Jack K. H., Maitland R.*, Inorg. Chem., **3**, 602 (1964).
6. *Einstein F. W. B., Rao P. R., Trotter J., Bartlett N.*, J. Chem. Soc. A, **1967**, 478.
7. *Holloway J. H., Schrobilgen G. J.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1975**, 623; *Соколов В. Б., Прусаков В. Н., Рыжков А. В., Дробышевский Ю. В., Хорошев С. С.*, Докл. АН СССР, **229**, 884 (1976).
8. *Vasile M. J., Fichardson T. J., Stevie F. A., Falconer W. E.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1976**, 351.
9. *Janssen E. M. W., Pohlmann F., Wiegers G. A.*, J. Less-Common Met., **45**, 261 (1976).
10. *Janssen E. M. W., Folmer J. C. W., Wiegers G. A.*, J. Less-Common Met., **38**, 71 (1974).
11. *Mundorf T., Dehnicke K.*, Z. Naturforsch., Teil B., **28**, 506 (1973).
12. *Dell'Amico D. B., Calderazzo F.*, Gazz. Chim. Ital., **103**, 1099 (1973).
13. *Straehle J., Loercher K. P.*, Z. Naturforsch., Teil B., **29**, 266 (1974).
14. *Зырянов М. Н., Хлебникова Г. А.*, Изв. вузов. Цветная металлургия, **1973**, № 2, 112.
15. *Tagliavini G., Belluco U., Pilloni G.*, Ric. Sci. Parte 2, Ser. A, **3**, 889 (1963).
16. *Hüttel R., Reinheimer H., Nowak K.*, Chem. Ber., **101**, 3761 (1968).
17. *Liddle K. S., Parkin C.*, J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1972**, 26.
18. *de Graaf P. W. J., Boersma J., van der Kerk G. J. M.*, J. Organomet. Chem., **105**, 399 (1976).
- 19a. *Calderazzo F., Dell'Amico D. B.*, J. Organomet. Chem., **1974**, 76, C59.
- 19b. *Dell'Amico D. B., Calderazzo F., Marchetti F.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1976**, 1829; *Dell'Amico D. B., Calderazzo F., Marchetti F., Merlino S., Perrego G.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1977**, 31.
20. *Ryan J. L.*, Inorg. Chem., **8**, 2058 (1969).
21. *Hakansson A., Johansson L.*, Chem. Scr., **7**, 201 (1975).
22. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal Structures, Vol. 1, Interscience, New York, 2nd ed., 1963, p. 159.
23. *Каковский И. А., Черкасов Г. Ф.*, Изв. вузов. Цветная металлургия, **1974**, № 4, 87.
24. *Gent W. L., Gibson C. S.*, J. Chem. Soc., **1949**, 1835.

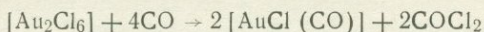
25. *Ashcroft S. J., Schwarzmann E., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 68 1360 (1972).*
26. *Hoare J. P., Electrochim. Acta, 11, 203 (1966).*
27. *Schwarzmann E., Schulze E., Mohn J., Z. Naturforsch., Teil B., 29, 561 (1974).*
28. *Johnston H. L., Leland H. L., J. Am. Chem. Soc., 60, 1439 (1938).*
29. *Hestermann K., Hoppe R., Z. Anorg. Allg. Chem., 360, 113 (1968).*
30. *de Cugnac-Pailliotet A., Pouradier J., C. R. Acad. Sci., Ser C., 275, 551 (1972).*
31. *Smoes S., Mandy F., Auwera-Mahieu A. V., Drowart J., Bull. Soc. Chim. Belg., 81, 45 (1972).*
32. *Cretier J. E., Wieggers G. A., Mater. Res. Bull., 8, 1427 (1973).*
33. *Andon R. F. L., Martin J. F., Mills K. C., J. Chem. Soc. A, 1971, 1788.*
34. *Howie F. H., Veale C. R., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1149 (1966).*
35. *Rabenau A., Rau H., Inorg. Synth., 14, 160 (1973).*
36. *Rabenau A., Rau H., Rosenstein G., Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 8, 145 (1969).*
37. *Haendler H. M., Mootz D., Rabenau A., Rosenstein G., J. Solid State Chem., 10, 175 (1974).*
38. *Mootz D., Rabenau A., Wunderlich H., Rosenstein G., J. Solid State Chem., 6, 583 (1973).*
39. *Johnson W. M., Dev R., Cady G. H., Inorg. Chem., 11, 2260 (1972).*
40. *Field B. O., Hardy C. J., J. Chem. Soc., 1964, 4428.*
41. *Addison C. C., Brownlee G. S., Logan N., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, 1440.*
42. *Johnston W. D., Miller R. C., Damon D. H., J. Less-Common Met., 8, 272 (1965); Myers C. E., Conti T. J., Marley N. F., J. Less-Common Met., 48, 213 (1976).*
43. *Furuseth S., Sette K., Kjekshus A., Acta Chem. Scand., 19, 735 (1965).*

Комплексы золота(I)

В этой главе комплексы золота(I) разделены на группы в соответствии с природой донорного атома (или атомов) лиганда (или лигандов), координированного золотом. Мы последовательно рассмотрим комплексы с лигандами, координированными через донорные атомы IV, V, VI и VII групп. О многих комплексах с донорными атомами IV группы речь пойдет в последующих главах, посвященных ограниченным соединениям золота и соединениям со связями золото—металл, и поэтому в этой главе рассматриваются только карбонильные, цианидные и алкил- и арилизонитрильные комплексы.

Карбонильные комплексы [1]

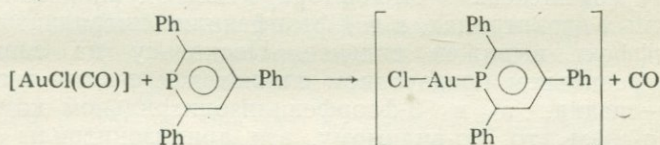
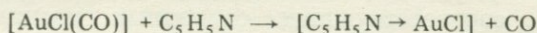
Единственный хорошо охарактеризованный комплекс этого класса — $[\text{AuCl}(\text{CO})]$. Впервые это соединение было получено при взаимодействии CO и твердого AuCl при 90°C. Карбонильный комплекс представляет собой белое твердое вещество, которое возгоняется в токе CO, а при нагревании в вакууме диссоциирует вновь на CO и AuCl. Более легко этот комплекс можно получить, пропуская CO либо через суспензию AuCl в бензоле, в котором $[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$ растворяется, либо через раствор $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ в тетрахлорэтилене при 120°C. В последнем случае образуется фосген [2].



Особенно удобный способ получения — дегидратация легко доступной золотохлористоводородной кислоты $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ тионилхлоридом, которая приводит к образованию Au_2Cl_6 , при обработке последнего *in situ* монооксидом углерода образуются $[\text{AuCl}(\text{CO})]$ и фосген [3]. Реакцию эту необходимо вести в условиях, полностью исключающих присутствие воды, иначе очень

легко происходит разложение комплекса до золота и CO. При этом способе получения $[\text{AuCl}(\text{CO})]$ разлагается даже под действием влажного воздуха или спирта.

Хлорокарбонилзолото (I) в растворе мономерно, и, следовательно, в нем центральный атом золота (I) имеет обычную линейную координацию и координационное число 2. Частота валентного колебания CO составляет 2080 см^{-1} , т. е. ненамного ниже, чем для свободного монооксида углерода, что указывает на слабость дативной связи в этом комплексе. Действительно, связь золото—карбонил довольно непрочная, и наиболее типичная для $[\text{AuCl}(\text{CO})]$ реакция — замещение карбонильной группы на другие лиганды [2, 4].



Обработка $[\text{AuCl}(\text{CO})]$ реактивами Гриньяра RMgX приводит к выделению монооксида углерода и продуктов разложения соответствующих органических соединений золота $[(\text{RAu})_n]$ [2].

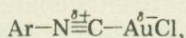
Изонитрильные комплексы

Алкил- и арилизонитрилы являются лучшими σ -донорами, чем монооксид углерода, и поэтому они способны к образованию большого числа комплексов с золотом. Эти комплексы можно получить при взаимодействии золотохлористоводородной кислоты с изонитрилами [5—7]. На первой стадии реакции образуется $[\text{Au}(\text{RNC})\text{Cl}_3]$, и избыток изонитрила вызывает восстановление до $[\text{Au}(\text{RNC})\text{Cl}]$ [5]. Однако более удобный способ получения изонитрильных комплексов — это замещение диметилсульфида в $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$ [8, 9].

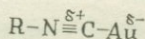
Прибавление избытка изонитрила приводит к образованию линейных комплексных ионов $[\text{Au}(\text{RNC})_2]^+$, которые можно выделить в виде гексафторфосфатов; кроме того, существуют данные об образовании ионов $[\text{Au}(\text{RNC})_4]^+$, имеющих, вероятно, тетраэдрическое строение.

Природа связи в изонитрильных комплексах золота изучалась методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В комплексе золота частота валентных колебаний $\text{N}\equiv\text{C}$ всегда выше, чем у соот-

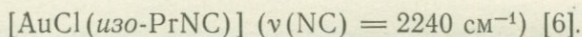
ветствующего изонитрила. Так, для 4-фторфенилизонитрила $\nu(\text{NC})$ составляет 2123 см^{-1} , а для $[\text{Au}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC})\text{Cl}]$ и $[\text{Au}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC})(4\text{-FC}_6\text{H}_4)]$ соответственно 2227 и 2200 см^{-1} . Этот эффект объясняется поляризацией



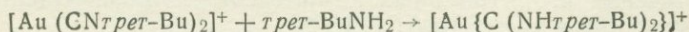
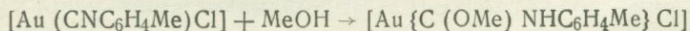
и указывает, что дативное взаимодействие с переносом электронной плотности с атома золота на π^* -орбитали изонитрила, которое должно было бы уменьшать $\nu(\text{NC})$, очень мало. Это подтверждается сравнением химических сдвигов ^{19}F в комплексах $[\text{Au}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC})\text{X}]$ и $[\text{Au}(3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC})\text{X}]$, где X — галогенид, со сдвигами в соответствующих свободных изонитрилах. В обоих комплексах атомы фтора менее экранированы, чем в свободных изонитрилах, и в 4-фторфенилизонитрильном комплексе эффект выражен сильнее. Поскольку на сдвиг ^{19}F в 4-фторфенильном производном влияют как σ -, так и π -связи металл—лиганд, а в 3-фторфенилизонитрильном комплексе только σ -связь, то, по-видимому, эти арилизонитрилы ведут себя по отношению к золоту (I) и как σ -, и как π -доноры. В комплексе катионного типа $[\text{Au}(\textit{изо-PrNC}_2)]^+$ ($\nu(\text{NC}) = 2265 \text{ см}^{-1}$) поляризация



вероятно, больше, чем в нейтральной молекуле

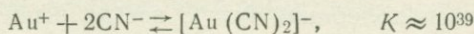


Именно эта поляризация изонитрила дает возможность координированному лиганду вступать в реакцию с нуклеофильными реагентами, например аминами и спиртами, с образованием карбеновых комплексов золота. Эти и родственные реакции рассматриваются далее в гл. 7.



Цианидные комплексы золота(I) [10]

Линейный комплексный ион $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, вероятно, следует считать самым устойчивым соединением Au(I) этого типа; согласно оценке, константа устойчивости его в водном растворе



Какие-либо данные об образовании соединений с более высоким координационным числом, аналогичных комплексу меди(I) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, отсутствует. Калиевую соль $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ можно получить, растворяя порошкообразное золото в растворе KCN в присутствии воздуха. Кроме того, можно использовать электролитический метод, основанный на растворении чистого золотого анода в водном растворе цианида калия, или можно растворить AuCN в растворе KCN .

При кипячении бесцветного водного раствора $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ с 2M раствором HCl происходит разложение комплекса и из раствора кристаллизуется лимонно-желтый AuCN . Кислоту $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ можно получить из $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ методом ионного обмена, но при 100°C она разлагается на HCN и AuCN [11].

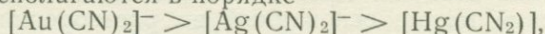
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ легко окисляется галогенами до соответствующих ионов *транс*- $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]^-$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I . Изучение кинетики окислительного присоединения иода к $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ говорит о том, что этот процесс протекает как синхронное одностадийное *транс*-присоединение. Окисление ионами I_3^- протекает более чем в 100 раз быстрее по сравнению с окислением свободным иодом, поскольку, как показано на приведенной ниже схеме, необходимое для образования *транс*-комплекса изменение угла между связями в случае свободного иода больше [12].



Из других цианидных комплексов следует упомянуть $\text{Tl}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, в котором, согласно данным ИК-спектроскопии, существует значительное взаимодействие $\text{Tl}-\text{Au}$ [13]; $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3][\text{Au}(\text{CN})_2]$, в котором золото(I) находится и в катионе, и в анионе [14]; и линейную нейтральную молекулу $[\text{Au}(\text{CN})(\text{PPh}_3)]$ [14—16].

Достаточно убедительно доказано, что в связи золото—цианид заметны вклады и σ -донорного, и π -дативного взаимодействия, являющегося результатом переноса электронной плотности с заселенных $5d$ -орбиталей золота на вакантные π^* -орбитали координированного цианид-иона. Об этом свидетельствуют результаты рентгеноструктурных исследований [15] и в еще большей степени результаты анализа колебательных спектров [17, 18] солей $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. В табл. 3.1 приведены некоторые силовые постоянные $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и для сравнения $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$.

Значения абсолютной интенсивности k_6 активной в ИК-спектре полосы валентных колебаний связи С—N и значения силовых постоянных взаимодействия $F(MC, MC)$ считаются хорошим критерием для определения степени π -взаимодействия. Эти величины располагаются в порядке



и, следовательно, сильнее всего π -взаимодействие M—CN проявляется в $[Au(CN)_2]^-$. Из данных таблицы видно, что силовые постоянные связи металл—углерод для $[Au(CN)_2]^-$ и

ТАБЛИЦА 3.1

Силовые постоянные (F) и интенсивность колебаний (k_6) в комплексах $[M(CN)_2]^-$

Комплекс	$F(MC)$, Н/м	$F(CN)$, Н/м	$F(MC, MC)$, Н/м	$k_6 \cdot 10$, м/моль
$[Au(CN)_2]^-$	183	1704	22	3100
$[Au(CN)_2]^-$	281	1675	51	4980
$[Hg(CN)_2]$	261	1762	14	71

$[Hg(CN)_2]$ примерно одинаковы. Поэтому в $[Hg(CN)_2]$ σ -связь металл—углерод прочнее, чем в $[Au(CN)_2]^-$. Это подтверждается и величинами $F(CN)$. Таким образом, усиление σ -взаимодействия $M \leftarrow C$ приводит к увеличению энергии связи $C \equiv N$, однако увеличение π -взаимодействия $M \rightarrow C$ приводит к ее уменьшению. В результате, как и предполагалось, $[Au(CN)_2]^-$ характеризуется самой низкой силовой постоянной $F(CN)$. Более высокая прочность связи металл—углерод в $[Au(CN)_2]^-$ сравнительно с $[Ag(CN)_2]^-$, несомненно, частично обуславливает более высокую константу устойчивости $[Au(CN)_2]^-$ ($K \approx 10^{39}$) по сравнению с $[Ag(CN)_2]^-$ ($K \approx 10^{20}$).

Комплексы с лигандами, координированными через азот

а. ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ

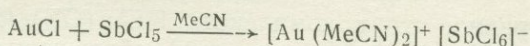
Комплексы золота(I) с нейтральными N-донорными лигандами обычно получают следующими способами.

1. Непосредственное взаимодействие с галогенидами золота(I)

Этот метод первоначально использовали для получения амминных комплексов золота(I). Так, растворение галогенида

золота (I) в жидком аммиаке с последующим выпариванием растворителя приводит к образованию многочисленных амминных комплексов золота. Однако при комнатной температуре устойчивы лишь $\text{AuCl} \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{AuBr} \cdot 2\text{NH}_3$ и $\text{AuI} \cdot \text{NH}_3$. Комплекс $\text{AuCl} \cdot \text{NH}_3$ можно получить, растворяя AuCl в водном растворе аммиака и подкисляя затем раствор соляной кислотой. Соединения $\text{AuX} \cdot \text{NH}_3$, как почти достоверно установлено, имеют линейное строение, но свойства остальных комплексов достаточно полно никогда не изучались.

Катионные комплексы золота можно синтезировать в присутствии SbCl_5 следующим образом:



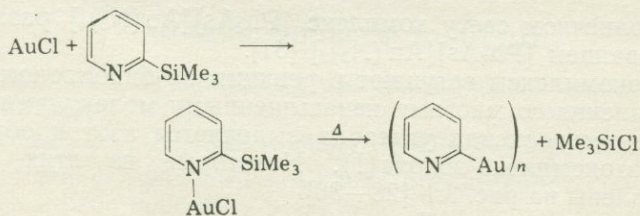
2. Окисление золота в N-донорном растворителе

Другой способ получения иона $[\text{Au}(\text{MeCN})_2]^+$ в виде перхлората состоит в окислении золота нитрозилперхлоратом $[\text{NO}]^+ [\text{ClO}_4]^-$ в ацетонитриле, но этот метод не нашел широкого применения.

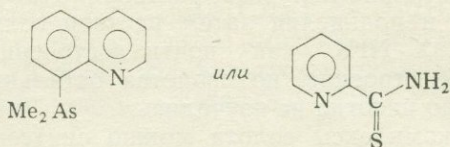
3. Замещение лигандов

Координированный ацетонитрил в $[\text{Au}(\text{MeCN})_2]^+$ легко замещается, например, производными пиридина с образованием $[\text{Au}(\text{py})_2]^+$. Этим способом получены и выделены в виде перхлоратных солей комплексы с 2-, 3- и 4-цианопиридином. 3- и 4-цианопиридин координирован с золотом через атом азота пиридинового цикла, а 2-цианопиридин координирован через нитрильный атом азота [23]. Точно так же в комплексе $[\text{LAuCl}]$, где L — 2-дифенилфосфинопиридин, лиганд координирован через атом фосфора, а не атом азота [24].

Особенно интересная перегруппировка происходит при нагревании комплекса хлорида золота (I) с 2-триметилсиллилпиридином, что приводит к образованию 2-пиридилзолота [25].



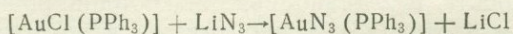
Известны также комплексы, содержащие бидентатные лиганды с донорными атомами азота и мышьяка или серы [26, 27]. Примерами могут служить тетраэдрические комплексы $[\text{AuL}_2]^+$, где L



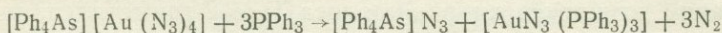
Довольно странно, что в комплексах $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2(2,2'\text{-дипиридил})]$ и $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2(1,10\text{-фенантролин})]$, образующихся при непосредственном взаимодействии соответствующего лиганда с $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, золото(I), по-видимому, имеет плоско-квадратную координацию. Эти комплексы необходимо дополнительно исследовать. Интересна структура комплекса $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(2,2'\text{-дипиридил})]^+[\text{PF}_6]^-$, в котором 2,2'-дипиридил связан с золотом асимметрично: одна связь $\text{Au}-\text{N}$ (216,6 пм) значительно короче другой (240,6 пм). Искажение настолько значительно, что делает координацию вокруг атома золота(I) промежуточной между линейной и плоско-тригональной [27б].

6. АЗИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I)

Обычно эти соединения получают при взаимодействии соответствующего хлорокомплекса золота(I) с азидом лития или натрия [16, 28—30].



Кроме того, азидокомплексы золота(I) можно синтезировать разложением азидокомплексов золота(III) [28].



На солнечном свете комплекс $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ разлагается с образованием $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_2]$ [31].

Азидокомплексы вступают в реакции 1,3-биполярного циклоприсоединения со многими ненасыщенными молекулами, но под действием монооксида углерода выделяется азот и образуется изоцианатокомплекс золота(I). Некоторые из этих реакций представлены на рис. 3.1 [28—30].

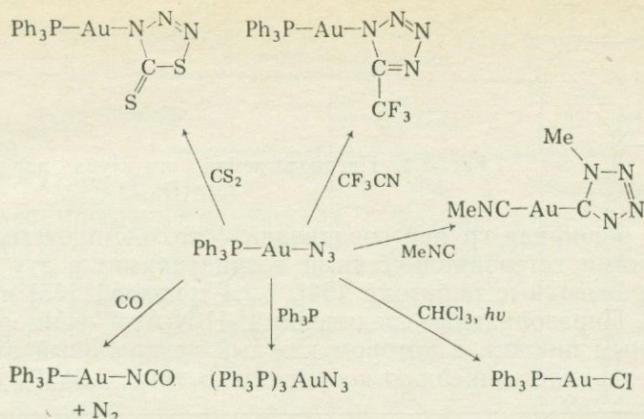
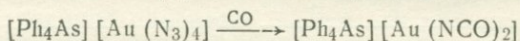


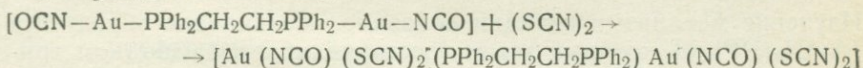
Рис. 3.1. Некоторые реакции азидо(трифенилфосфин)золота(I).

в. ИЗОЦИАНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I)

Изоцианатные комплексы золота(I) получают с помощью реакций обмена из соответствующих хлоро- или ацетатокомплексов золота(I) [16, 32] или при действии монооксида углерода на азидокомплексы золота(I) или золота(III) [28].



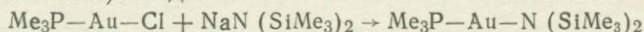
Вообще лиганд NCO^- может координироваться через атом либо азота, либо кислорода, однако в комплексах золота найдена только N-координированная форма. Такой способ координации объясняется тем, что золото(I) принадлежит к числу «мягких» кислот (класс «б»); приведенная ниже реакция также подтверждает этот вывод.



В образующемся при этом продукте окислительного присоединения дироидана группа NCO^- координирована через азот, а группа SCN^- — через серу [32].

г. АМИДОКОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I)

Простейшими из известных амидокомплексов являются бис-(триметилсилил) амиды.



Этот триметилфосфиновый комплекс представляет собой мономер, и его можно перегнать в вакууме [33].

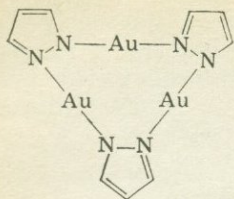


Рис. 3.2. Предполагаемая структура пиразолилзолота (I).

Более обширная группа соединений — это комплексы с азотсодержащими гетероциклическими соединениями; в эту группу входят производные пиразола [34], 1,2,4-триазола [35] и тетразола [36]. Пиразолилзные соединения $C_3H_3N_2Au$ — тримеры с девятичленным циклом, в котором каждый центральный атом золота (I) сохраняет линейную координацию (рис. 3.2) [34].

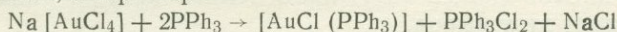
Комплексы с лигандами, координированными через фосфор, мышьяк и сурьму

Комплексов золота (I) с третичными фосфинами известно настолько много, что все их трудно здесь перечислить. Поэтому в этом разделе комплексы выбраны таким образом, чтобы помимо методов синтеза этих соединений проиллюстрировать некоторые общие положения.

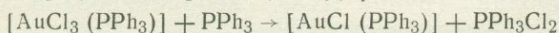
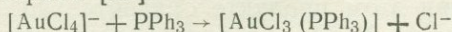
а. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Восстановление комплексов золота(III)

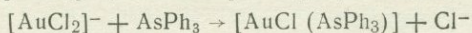
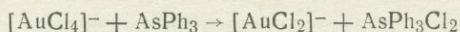
Это наиболее общий способ получения комплексов золота (I) с фосфинами, например:



Изучение механизма реакции показало, что вначале образуется $[AuCl_3 (PPH_3)]$, который затем восстанавливается избытком трифенилфосфина [38].



Однако аналогичная реакция с трифениларсином или трифенилстибином протекает по другому механизму; в этом случае первой стадией является восстановление $[AuCl_4]^-$ до $[AuCl_2]^-$.



Вероятно, это различие обусловлено тем, что трифенилфосфин более склонен к комплексообразованию с золотом (I), но менее активен как восстановитель, чем трифениларсин и трифенил-

ТАБЛИЦА 3.2

Некоторые комплексы золота(I) с третичными фосфинами, арсинами и стибинами

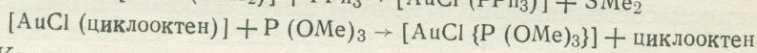
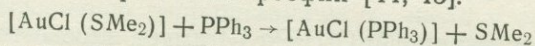
Комплекс ^a	Температура плавления, °С	Литература
[AuCl (PPh ₃)]	242	39
[AuBr (PPh ₃)]	250—251	40
[AuI (PPh ₃)]	230—231	40
[AuCl (AsPh ₃)]	219—220	40
[AuCl (SbPh ₃)]	90 с разл.	40
[AuCl {P (CH ₂ SiMe ₃) ₃ }]	166—168	41
[AuCl (AsMe ₃)]	169—172	42
[AuCl {P (циклогексил) ₃ }]	222—225	43

^a Все комплексы белого цвета.

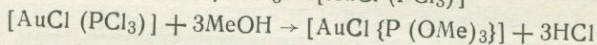
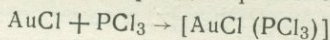
стибин [38]. В табл. 3.2 представлены некоторые комплексы, которые можно получить подобными методами.

2. Получение из других комплексов золота(I)

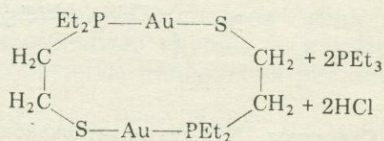
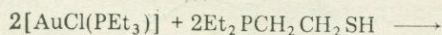
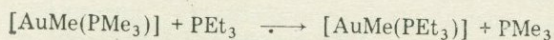
Наиболее распространенный способ — замещение слабо связанного лиганда на третичный фосфин [44, 45].



Кроме того, комплексы с различными фосфинами можно получать непосредственно из галогенидов золота(I) или с помощью реакций замещения при донорном атоме фосфора [46].



В некоторых случаях можно заменить один третичный фосфин на другой [47, 48].

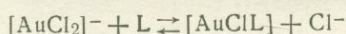


6. СТРУКТУРА И РЕАКЦИИ

В комплексах LAuX координационное число золота(I) почти всегда равно двум, а координация линейна, об этом, в частности, говорят результаты структурных исследований $[\text{AuX}(\text{PPh}_3)]$, где X — Cl, Me или CN [15, 49], и $[\text{AuBr}(\text{As}(\text{Ph}_3))] [50]$. Эта же структура обычно осуществляется и при наличии потенциально бидентатного ацидолиганда.

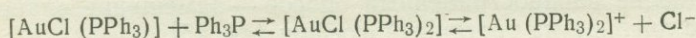
Например, а $[\text{Au}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{PPh}_3)]$ ацетатная группа, по-видимому, монодентатна [16], но в то же время в комплексе $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{PPh}_3)]$ наблюдается некоторое искажение линейной координации вследствие слабого взаимодействия золота со вторым атомом серы дитиокарбаматной группы (рис. 3.3) [51].

Прочность связи золота(I) с третичными фосфинами больше, чем с аналогичными арсинами или стибинами. Например, для реакции



константы равновесия равны соответственно 0,15 и 13 при L — SbPh_3 и AsPh_3 , а при L — PPh_3 эта константа настолько велика, что ее нельзя измерить [38].

Комплексы $[\text{AuClL}]$ не реагируют с избытком лиганда при L — Ph_3As или Ph_3Sb , но при L — Ph_3P может происходить дальнейшая ассоциация. На первой стадии устанавливается равновесие



В твердом состоянии $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ имеет плоско-тригональную структуру [52], однако в растворе происходит быстрая обратимая диссоциация трифенилфосфина или хлорид-иона. В более полярных растворителях в большей степени происходит ионизация хлорид-иона. При прибавлении избытка трифенилфосфина сначала образуется $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$, а затем и координационно насыщенный $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_4]^+$. Как правило, с увеличением степени ассоциации константы равновесия уменьшаются, так что реак-

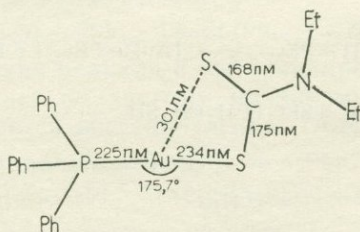
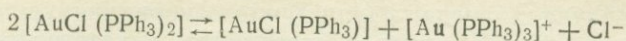
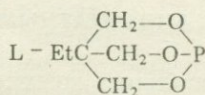


Рис. 3.3. Структура N,N-диэтилдитиокарбамато(трифенилфосфин)золота(I).

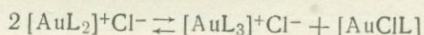
ции диспропорционирования, подобные нижеприведенной, осуществляютя в незначительной степени.



Изучены аналогичные реакции других фосфинов и фосфитов [45, 46, 53—56]. Например, при взаимодействии $[\text{Au}(\text{MeCN})_2]^+$ с лигандом



последовательно образуются комплексы $[\text{AuL}(\text{MeCN})]^+$, $[\text{AuL}_2]^+$, $[\text{AuL}_3]^+$ и $[\text{AuL}_4]^+$. При $\text{L} - \text{P}(\text{n-толил})_3$ методом ЯМР на ^{31}P в хлористом метиле обнаружены комплексы $[\text{AuClL}]$, $[\text{AuL}_2]^+$, $[\text{AuL}_3]^+$ и $[\text{AuL}_4]^+$ [53]; для реакции диспропорционирования

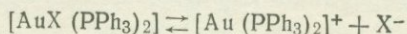


определена константа равновесия $K = 0,1$.

Обычно полагают, что в комплексах $[\text{AuL}_4]^+$ золото(I) имеет тетраэдрическую координацию, и так как у такого центрального атома золота 18-электронная конфигурация, то координация отрицательного противоиона невозможна. В комплексах $[\text{AuClL}]$ у золота(I) 14-электронная конфигурация, но тем не менее тенденция к увеличению координационного числа у золота(I) выражена значительно меньше, чем у аналогичных комплексов серебра и меди. Структуры комплексов $[\text{AuXL}_2]$ и $[\text{AuXL}_3]$, по-видимому, зависят от природы X и L, а в растворах и от полярности растворителя. Например, в твердом состоянии $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ существует в виде плоско-тригональной молекулы, однако в $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+(\text{TCNQ})^-$ радикал-анион тетрацианохинодиметана TCNQ не координирован с золотом, и поэтому в данном комплексе, имеющем линейную геометрию, координационное число золота(I) равно двум [52].

Аналогичным образом в комплексах $\text{AuX}(\text{PPh}_3)_3$ атом золота(I) является четырехкоординационным при $\text{X} - \text{SnCl}_3$ в $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ [57], но при $\text{X} - \text{B}_9\text{H}_{12}\text{S}$ в $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+[\text{B}_9\text{H}_{12}\text{S}]^-$ он трехкоординационный, и конфигурация комплекса плоская тригональная [58].

Таким образом, структура комплексов типа $[\text{AuXL}_2]$ и $[\text{AuXL}_3]$ определяется склонностью группы X к координации с золотом(I). В растворе константы равновесия реакции



как и следовало ожидать, можно расположить в ряд в зависимости от группы X: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ [40].

В тех случаях, когда группа X плохо координируется с золотом (I), т. е. если X — нитрат-, перхлорат- или тетрафторборат-анион, вероятно, образуются в основном ионные комплексы $[\text{AuL}_2]^+$ или $[\text{AuL}_3]^+$.

в. КОМПЛЕКСЫ С БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

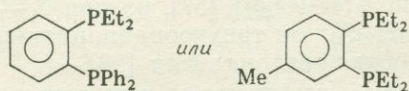
Хорошо известны нейтральные комплексы типа $[\text{XAu}(\overset{\curvearrowright}{\text{LL}})\text{AuX}]$, где $\overset{\curvearrowright}{\text{LL}}$ — бидентатный лиганд, например, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$ или 2,2-дифениленбис(диэтилфосфин) [40, 59, 60, 60б], однако эти же бидентатные лиганды, кроме того, образуют много комплексов, в которых координационное число золота (I) равно трем или четырем.

Лиганд 2,11-бис(дифенилфосфинометил)бензо-[с]-фенантрен, $\overset{\curvearrowright}{\text{PP}}$, который потенциально может координироваться, занимая два *транс*-положения, образует трехкоординационные комплексы

$[\text{MCl}(\overset{\curvearrowright}{\text{PP}})]$ со всеми металлами группы IB. Интересно, что угол PMP увеличивается от 132° ($\text{M}=\text{Cu}$) и 141° ($\text{M}=\text{Ag}$) до 176° ($\text{M}=\text{Au}$) и это изменение сопровождается усилением ионного характера связи металл—хлор [61]. Так, в полярных растворителях этот комплекс золота (I) частично ионизован до

$[\text{Au}(\overset{\curvearrowright}{\text{PP}})]^+$, что вновь подтверждает большую склонность золота (I) по сравнению с медью (I) или серебром (I) к образованию линейных двухкоординационных комплексов.

Для хелатообразующих лигандов также известны комплексы типа $[\text{Au}(\overset{\curvearrowright}{\text{LL}})_2]^+$, более стабильные, чем комплексы с монодентатными лигандами [62]. Однако комплексы с несимметричными бидентатными лигандами $[\text{Au}(\overset{\curvearrowright}{\text{LL}})'_2]^+$, где $\overset{\curvearrowright}{\text{LL}}'$ расщепить на



оптические изомеры не удалось [63]. Это, несомненно, связано с рацемизацией, вызванной обратной диссоциацией лигандов в комплексе.

Структуры некоторых трифенилфосфиновых комплексов золота (I) определены методом рентгеноструктурного анализа; в табл. 3.3 указаны длины связей и валентные углы в этих соединениях. Из приведенных в таблице данных следует, что при уменьшении угла RMP от 180° в линейных комплексах с *sp*-гибридизацией золота (I) до 120° в плоских тригональных комплексах с *sp*²-гибридизацией золота (I) длины связей Au—P увеличиваются. Таким образом, усиление *s*-характера связи Au—P приводит к образованию более прочной σ -связи [52]. Аналогичным образом изменения длины связи Au—P в комплексах [Ph₃P—Au—X] в зависимости от природы лиганда X могут быть обусловлены разной степенью взаимодействия X с *s*-орбиталями золота [49].

ТАБЛИЦА 3.3

Длины связей Au—P
в некоторых фосфиновых комплексах золота (I)

Комплекс	<i>r</i> (AuP), пм	Угол P—Au—P, град	Литература
[AuCl (PPh ₃)]	224,3	179,6 ^a	52
[Au (PPh ₃) ₂] ⁺	228,6	180	52
[AuCl (PPh ₃) ₂]	232,3	132,1	52
[Au (PPh ₃) ₃] ⁺	238,2	120	58

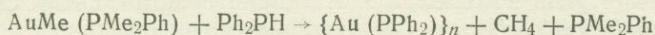
^a Угол P—Au—Cl.

Однако все приведенные в табл. 3.3 длины связей Au—P меньше 242 пм — расстояния, предполагаемого для одинарной связи Au—P, и это укорочение относят за счет π -взаимодействия. Так, заполненные *5d*-орбитали золота (I) π -симметрии (*d*_{xz} и *d*_{yz}) могут перекрываться с вакантными *3d*-орбиталями атома фосфора. Для линейных комплексов золота (I) получены убедительные подтверждения этого эффекта [40, 59], однако в плоско-тригональных и тетраэдрических комплексах золота (I) π -взаимодействие, по-видимому, значительно слабее [58, 59].

В целом прочность связи золото—фосфор зависит от степени участия σ - и π -орбиталей, и трудно определить относительный вклад каждой из них. Предполагается, что степень π -взаимодействия увеличивается с ростом электроотрицательности заместителей в фосфиновом лиганде, и этим можно объяснить уменьшение длины связи Au—P (219 пм) в [(Cl₃P)AuCl] [64] по сравнению со связью Au—P (224,3 пм) в [(Ph₃P)AuCl].

д. ДИФЕНИЛФОСФИДЫ
И ДИФЕНИЛАРСЕНИДЫ ЗОЛОТА(I)

Эти комплексы белого цвета осаждаются при действии дифенилфосфина или дифениларсина на метильные комплексы золота (I) [65].



Вероятно, они имеют полимерную структуру с мостиковыми группами Ph_2P или Ph_2As , подобными мостикам в галогенидах золота (I).

Комплексы со связями золото—кислород

С лигандами, координированными через кислород, золото (I) образует считанное число комплексов, и почти всегда они содержат также третичный фосфин. Часто эти комплексы отличаются низкой термической устойчивостью и легко разлагаются до металлического золота; наиболее характерными для них реакциями являются реакции замещения лиганда, координированного через кислород, на лиганды с большим сродством к золоту. На рис. 3.4 представлены некоторые типичные для этих комплексов реакции.

Особенно интересны трис(трифенилфосфинзолото)оксониевые соли $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]^+[\text{BF}_4]^-$ и $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]^+[\text{MnO}_4]^-$, полученные при взаимодействии $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ с оксидом серебра (I) в присутствии соответственно NaBF_4 или KMnO_4 [67], а также комплекс $[\text{Au}(\text{OSiMe}_3)(\text{PMe}_3)]$, который вследствие его высокой термической устойчивости можно сублимировать в вакууме без разложения [68].

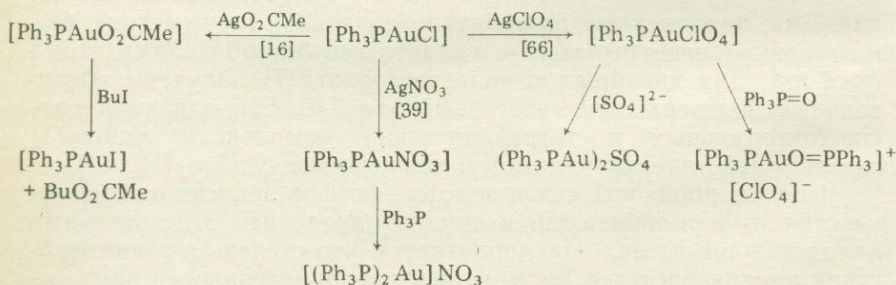


Рис. 3.4. Некоторые комплексы золота (I) с лигандами, координированными через кислород.

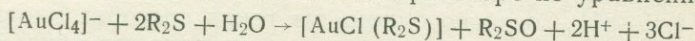
Комплексы с лигандами, координированными через серу и селен

а. ТИОСУЛЬФАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

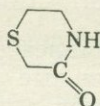
Растворы $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ или $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ восстанавливаются тиосульфатом с образованием комплексного иона $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Показано [69], что при действии тиосульфата на $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ сначала происходит замещение аммиака на тиосульфат-ион и образуется $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_3(\text{OH}_2)]^{3-}$, который затем восстанавливается избытком тиосульфата до $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, причем тиосульфат-ион окисляется до $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. В $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ атом золота линейно связан с одним атомом серы каждой тиосульфатной группы [70].

б. ДИАЛКИЛСУЛЬФИДНЫЕ И ДИАЛКИЛСЕЛЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

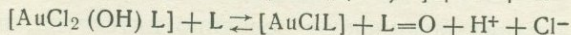
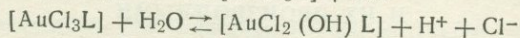
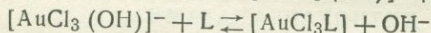
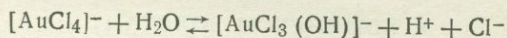
Диалкилсульфиды восстанавливают многие комплексы золота (III) в водном или этанольном растворе по уравнению:



Эти реакции включают стадию координации диалкилсульфида золотом (III) с последующим восстановлением образующегося комплекса избытком диалкилсульфида. Для L — тиоморфолина-3

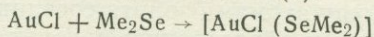


установлена точная последовательность протекающих реакций [71]:



Интересно, что окисление S-метионина ионом $[\text{AuCl}_4]^-$ происходит стереоспецифически с образованием S-метионин-S-сульфооксида [72].

Другой способ получения комплексов — непосредственное взаимодействие с галогенидами золота (I).

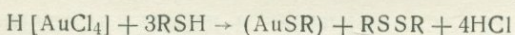


Дальнейшее прибавление диалкилсульфида или диалкилселенида не приводит к образованию комплексов с более высоким

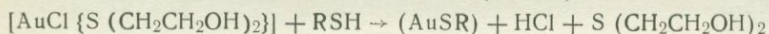
координационным числом, даже если реакцию проводят с хелатообразующим лигандом [73]. Вместо этого образуются только комплексы типа $\text{ClAuS(Ph)CH}_2\text{CH}_2\text{S(Ph)AuCl}$, причем бидентатный лиганд служит мостиком между двумя атомами золота (I) с линейной координацией [73—75].

Комплексы $[\text{AuClL}]$ представляют собой бесцветные термически устойчивые твердые вещества; однако координированный диалкилсульфид L легко замещается, например, третичными фосфинами. Подобные комплексы золота (I) образуются с трифенилфосфинсульфидом $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}-\text{AuCl}]$ [76—78] и с тиомочевинной и ее производными. С тиомочевинной золото (I) образует также катионные комплексы, например $[\text{Au}\{\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+$ [79, 80]; для одного из них определена структура [806].

При взаимодействии $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ с различными тиолами RSH осаждаются соединения желтого цвета состава $(\text{AuSR})_n$ [81].



Это полимерные соединения с мостиковыми тиогруппами; иногда их используют в процессах золочения. Вследствие этого представляют интерес и другие способы получения подобных соединений [82—85]. Согласно одному из таких способов хлорид золота (III) в водном растворе восстанавливают бис(2-оксиэтил)сульфидом. Образующийся комплекс золота (I) $[\text{AuCl}\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\}]$ растворим в воде, и при дальнейшей обработке его тиолом RSH осаждается $(\text{AuSR})_n$.



Известны разнообразные комплексы такого типа (R — метил, фенил и многие другие алкильные и арильные группы). Производные тиоглюкозы используют для лечения артритов.

в. КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА (I) С ДИТИОКАРБАМАТАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

Структура таких комплексов особенно интересна, поскольку это димеры со связями золото—золото [81]. На рис. 3.5 показана структура (N,N-дипропилдитиокарбамато)золота (I). Длина связи Au—Au (276 пм) меньше, чем в металлическом золоте (288 пм) [86], но по данным КР-спектров связь золото—золото имеет порядок только около 0,25 [87]. Кроме того, существует слабое взаимодействие между атомами золота соседних димерных фрагментов, что приводит к образованию цепочек. Это особенно заметно в структуре O,O'-диизопропилдитиофосфатного комплекса золота (I) (рис. 3.6).

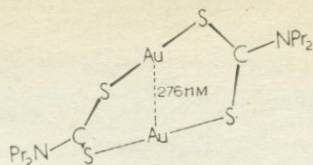


Рис. 3.5. Структура *N,N*-дипропилдитиокарбаматозолота (I).

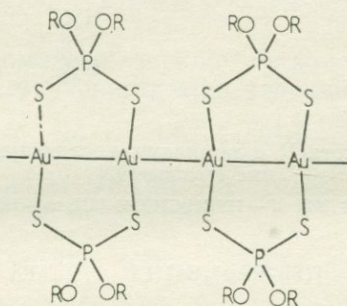
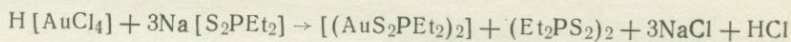


Рис. 3.6. Структура *O,O'*-дизопропилдитиофосфатозолота (I) ($R = \text{Me}_2\text{CH}$).

В этом соединении не наблюдается заметных различий в длинах связей $\text{Au}-\text{Au}$ внутри димерных групп и между ними, среднее значение этих расстояний равно 304 пм. Координация вокруг каждого атома золота приблизительно плоско-квадратная [88]. Соответствующие дитиофосфинатные комплексы также димерны и, вероятно, имеют сходные структуры [89]. Их можно получить по реакции



г. КОМПЛЕКСЫ С ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ

Известно большое число комплексов золота (I), содержащих одновременно и третичный фосфин, и лиганд, координированный через серу или селен; способы получения некоторых из этих комплексов показаны на рис. 3.7 и 3.8.

Особенно интересное соединение — производное сульфида вольфрама $\text{WS}_4(\text{AuPMePh}_2)_2$, в структуре которого золото имеет плоско-тригональную координацию, при этом каждый атом золота связан с третичным фосфином и двумя атомами серы из тетраэдрического иона WS_4^{2-} [98a] (рис. 3.9).

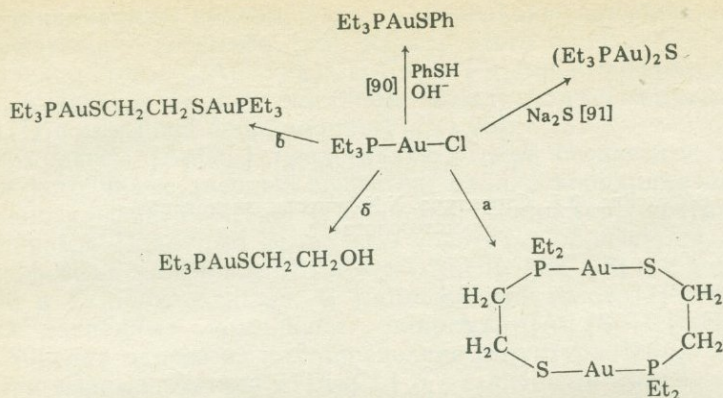


Рис. 3.7. Комплексы золота(I) с лигандами, координированными через тиольные группы [92].

a — Et₂PCH₂CH₂SH [92]; б — HSCH₂CH₂OH [93]; в — HSCH₂CH₂SH [92].

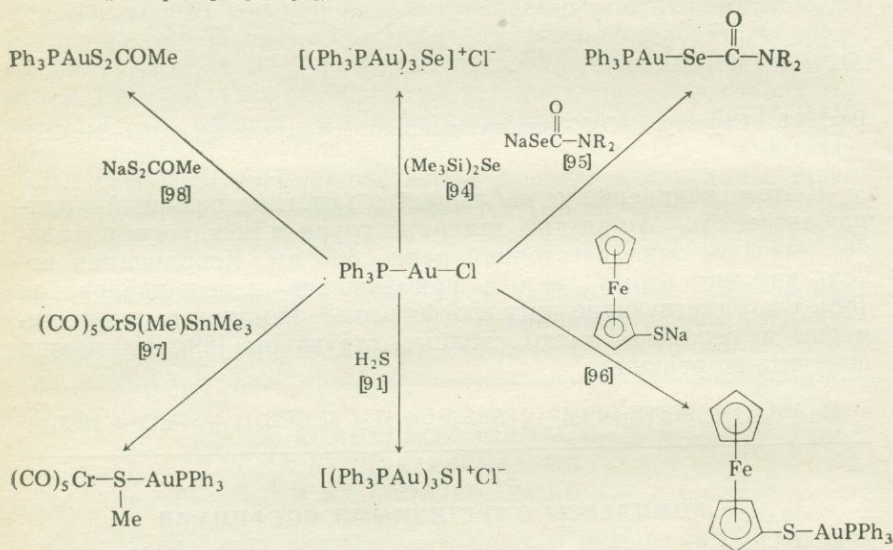


Рис. 3.8. Комплексы золота(I) с лигандами, координированными через серу и селен.

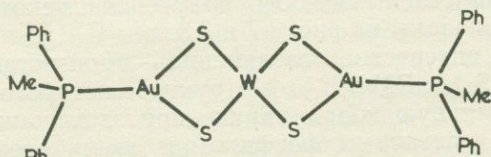
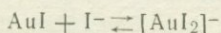


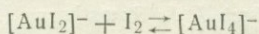
Рис. 3.9. Структура [WS₄(AuPMePh₂)₂].

Галогенидные комплексы золота(I)

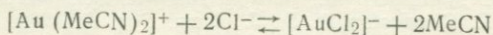
Нейтральные комплексы общего типа $[\text{AuXL}]$ мы уже рассматривали в этой главе, и поэтому теперь остановимся только на комплексных ионах $[\text{AuX}_2]^-$. Устойчивость ионов $[\text{AuX}_2]^-$ возрастает с увеличением атомного номера галогенид-иона. Так, фторидный комплекс неизвестен, а иодидный комплекс легко получается при растворении иодида золота (I) в водном растворе иодида натрия [99].



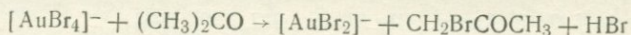
Образующийся комплекс можно легко окислить иодом до $[\text{AuI}_4]^-$, константа равновесия этой реакции равна 200 л/моль.



Комплексные ионы $[\text{AuCl}_2]^-$ и $[\text{AuBr}_2]^-$ можно получить в ацетонитрильном растворе [100]:

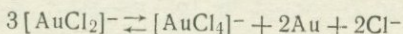


Кроме того, эти комплексы можно синтезировать при осторожном восстановлении $[\text{AuCl}_4]^-$ или $[\text{AuBr}_4]^-$ в этанольном или ацетоновом растворах [101]:



Комплексные ионы $[\text{AuX}_2]^-$ выделяют в виде солей с тяжелыми катионами типа $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ или $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]^+$. Рентгеноструктурное исследование показало, что, как и следовало ожидать, $[\text{AuCl}_2]^-$ и $[\text{AuBr}_2]^-$ имеют линейную структуру, причем $r(\text{AuCl})$ и $r(\text{AuBr})$ составляют 228,1 и 234,9 пм соответственно [102, 103].

Существование $[\text{AuCl}_2]^-$ и $[\text{AuBr}_2]^-$ в водных растворах было предметом ряда дискуссий. В более ранних работах предполагалось, что при восстановлении $[\text{AuCl}_4]^-$ в водном растворе сернистым ангидридом образуется $[\text{AuCl}_2]^-$, но теперь представляется более вероятным, что на самом деле при этом образуются сульфитокомплексы; кроме того, было показано, что чистые $\text{Et}_4\text{N}[\text{AuCl}_2]$ и $\text{Et}_4\text{N}[\text{AuBr}_2]$ при растворении в воде диспропорционируют на золото и $[\text{AuCl}_4]^-$ или соответственно $[\text{AuBr}_4]^-$ [101]. В то же время, согласно расчетам, $[\text{AuCl}_2]^-$ должен присутствовать в морской воде, и, следовательно, в соответствии с нижеприведенным уравнением в водном растворе при наличии избытка хлорид-ионов его можно стабилизировать:



Литература

1. Bruce M. I., J. Organomet. Chem., 44, 209 (1972).
2. Kharasch M. S., Isbell H. S., J. Am. Chem. Soc., 52, 2919 (1930).
3. Dell'Amico D. B., Calderazzo F., Gazz. Chim. Ital., 103, 1099 (1973).
4. Dash K. C., Eberlein J., Schmidbaur H., Synth. Inorg. Met-Org. Chem., 3, 375 (1973).
5. Sacco A., Freni M., Gazz. Chim. Ital., 86, 195 (1956).
6. McCleverty J. A., da Mota M. M. M., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 2571.
7. Parks J. E., Balch A. L., J. Organomet. Chem., 71, 453 (1974).
8. Vaughan L. G., Sheppard W. A., J. Am. Chem. Soc., 91, 6151 (1969).
9. Bonati F., Minghetti G., Gazz. Chim. Ital., 103, 373 (1973).
10. Chadwick B. M., Sharpe A. G., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 8 (1968); Sharpe A. G., The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals, London, Academic, 1976.
11. Evans D. F., Jones D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 3164.
12. Ford-Smith M. H., Habeeb J. J., Rawsthorne J. H., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 2116.
13. Stammreich H., Chadwick B. M., Frankiss S. G., J. Mol. Spectrosc., 1, 191 (1968).
14. Cariatì F., Galizzioli D., Naldini L., Chim. Ind. (Milan), 52, 995 (1970).
15. Bellon P. L., Manassero M., Sansoni M., Ric. Sci., 39, 173 (1969).
16. Nichols D. I., Charleston A. S., J. Chem. Soc. A, 1969, 2581.
17. Jones L. H., Inorg. Chem., 2, 777 (1963).
18. Chadwick B. M., Frankiss S. G., J. Mol. Struct., 31, 1 (1976).
19. Meyer F., Compt. Rend., 143, 280 (1906).
20. Diemer M. E., J. Am. Chem. Soc., 35, 553 (1913).
21. Zuur A. P., Groeneveld W. L., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 86, 1089 (1967).
22. Bergerhoff G., Z. Anorg. Allg. Chem., 327, 139 (1964).
23. Farha F., Iwamoto R. T., Inorg. Chem., 4, 844 (1965).
24. Ang H. G., Kow W. E., Mok K. F., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 8, 829 (1972).
25. Jutzi P., Heusler H., J. Organomet. Chem., 8, 829 (1976).
26. Barclay G. A., Collard M. A., Harris C. M., Kingston J. V., J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3509 (1969).
27. Sutton G. J., Aust. J. Chem., 19, 2059 (1966); Dothie H. J., Llewellyn F. J., Wardlaw W., Welch A. J. E., J. Chem. Soc., 1939, 426.
276. Clegg W., Acta Crystallogr., Sect. B, B32, 2712 (1976).
28. Beck W., Fehlhammer W. P., Poellmann P., Schaechl H., Chem. Ber., 102, 1976 (1969).
29. Beck W., Burger K., Fehlhammer W. P., Chem. Ber., 104, 1816 (1971).
30. Ziolo R. F., Thich J. A., Dori Z., Inorg. Chem., 11, 626 (1972).
31. Beck W., Fehlhammer W. P., Poellman P., Schwierer E., Feldl K., Chem. Ber., 100, 2335 (1967).
32. Burmeister J. L., Weleski E. T., Synth. Inorg. Met.-Org. Chem., 2, 295 (1972); Burmeister J. L., de Stefano N. J., Inorg. Chem., 10, 998 (1971).
33. Shiotani A., Schmidbaur H., J. Am. Chem. Soc., 92, 7003 (1970).
34. Bonati F., Minghetti G., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 88.
35. Chambers W. J., пат. ФРГ 2 245 447: Chem. Abstr., 79, 5460 (1973).
36. Kieft R. L., Peterson W. M., Blundell G. L., Horton S., Henry R. A., Jonassen H. B., Inorg. Chem., 15, 1721 (1976).
37. McAuliffe C. A. (Ed.), in Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands, London, MacMillan, 1973.
38. Roulet R., Lan N. Q., Mason W. R., Fenske G. P., Helv. Chim. Acta, 56, 2405 (1973).

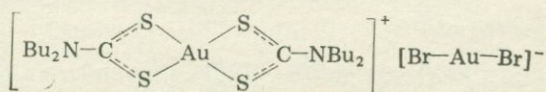
39. *Malatesta L., Naldini L., Simonetta G., Cariati F.*, Coord. Chem. Rev., **1**, 255 (1966).
40. *Westland A. D.*, Can. J. Chem., **47**, 4135 (1969).
41. *Hsieh A. T. T., Ruddick J. D., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1966.
42. *Duddell D. A., Goggin P. L., Goodfellow R. J., Norton M. G., Smith J. G.*, J. Chem. Soc. A, **1970**, 545.
43. *Bailey J.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 1921 (1973).
44. *Vaughan L. G.*, пат. США 3 661 959, 1972.
45. *Couch D. A., Robinson S. D.*, Inorg. Chim. Acta, **9**, 39 (1974).
46. *Schmidbaur H., Franke R.*, Chem. Ber., **105**, 2985 (1972).
47. *Schmidbaur H., Shiotani A.*, Chem. Ber., **104**, 2821 (1971).
48. *Sutton B. M., Weinstock J.*, пат. США 3 911 119, 1973; Chem. Abstr., **84**, 31242 (1976); пат. США 3 842 108, 1974; Chem. Abstr., **82**, 86410 (1975).
49. *Baenziger N. C., Bennett W. E., Soboroff D. M.*, Acta Crystallogr., Sect. B, **B32**, 962 (1976); *Gavens P. D., Guy J. J., Mays M. J., Sheldrick G. M.*, Acta Crystallogr., Sect. B, **33**, 137 (1977).
50. *Einstein F. W. B., Restivo R.*, Acta Crystallogr., Sect. B, **B31**, 624 (1975).
51. *Wijnhoven J. G., Bosman W. P. J. H., Beurskens P. T.*, J. Cryst. Mol. Struct., **2**, 7 (1972).
52. *Baenziger N. C., Dittmore K. M., Doyle J. R.*, Inorg. Chem., **13**, 805 (1974).
53. *Muetterties E. L., Allegranti C. W.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4114 (1970).
54. *Couch D. A., Robinson S. D.*, Inorg. Chem., **13**, 456 (1974).
55. *Collier J. W., Fox A. R., Hinton I. G., Mann F. G.*, J. Chem. Soc., **1964**, 1819.
56. *Fenske G. P., Mason W. R.*, Inorg. Chem., **13**, 1783 (1974).
57. *Dilts J. A., Johnson M. P.*, Inorg. Chem., **5**, 2079 (1966).
58. *Guggenberger L. J.*, J. Organomet. Chem., **81**, 271 (1974).
59. *Carly A. J., Efraty A.*, Inorg. Chem., **8**, 543 (1969).
- 60a. *Allen D. W., Millar I. T., Mann F. G., Canadine R. M., Walker J.*, J. Chem. Soc., A, **1969**, 1097.
- 60b. *Schmidbaur H., Wohlleben A., Wagner F., Orama O., Huttner G.*, Chem. Ber., **110**, 1748 (1977).
61. *Barrow M., Buerger H. B., Johnson D. K., Venanzi L. M.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 2356 (1976).
62. *Nyholm R. S.*, Nature (London), **168**, 705 (1951).
63. *Davis M., Mann F. G.*, J. Chem. Soc., **1964**, 3791.
64. *Arai G. J.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., **81**, 307 (1962).
65. *Puddephatt R. J., Thompson P. J.*, J. Organomet. Chem., **117**, 395 (1976).
66. *Uson R., Royo P., Laguna A., Garcia J.*, Rev. Acad. Cienc. Exactas, Fis.-Quim. Natur. Zaragoza, **28**, 67 (1973).
67. *Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Дядченко В. П., Леменовский Д. А., Первалова Э. Г.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1974**, 740.
68. *Schmidbaur H., Adlkofer J., Shiotani A.*, Chem. Ber., **105**, 3389 (1972).
69. *Nord G., Skibsted L. H., Khalonin A. S.*, Acta Chem. Scand., Ser. A, **A29**, 505 (1975).
70. *Ruben H., Zalkin A., Faltens M. O., Templeton D. H.*, Inorg. Chem., **13**, 1836 (1974).
71. *de Filippo D., Devillanova F., Preti C.*, Inorg. Chim. Acta, **5**, 103 (1971).
72. *Bordignon E., Cattalini L., Natile G., Scatturin A.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1973**, 878.
73. *Dash K. C., Schmidbaur H.*, Chem. Ber., **106**, 1221 (1973).
74. *Fowles G. W. A., Rice D. A., Riedl M. J.*, J. Less-Common. Met., **32**, 379 (1973).
75. *Drew M. G. B., Riedl M. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1973**, 52.
76. *Keen I. M.*, J. Chem. Soc., **1965**, 5751.

77. Potts R. A., Allred A. L., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1479 (1966).
78. King M. G., McQuillan G. P., J. Chem. Soc. A, 1967, 898.
79. Marcotrigiano G., Battistuzzi R., Morini P., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 10, 641 (1974).
80. Овсепян Е. Н., Тараян В. М., Шапошникова Г. Н., Арм. хим. ж., 19, 412 (1966).
806. Jones P. G., Guy J. J., Sheldrick G. M., Acta Crystallogr., Sect. B., B32, 3321 (1976).
81. Akerstrom S., Ark. Kemi, 14, 387 (1959).
82. Abel E. W., Jenkins C. R., J. Organomet. Chem., 14, 285 (1968).
83. Пат. ФРГ 1216296 (1966); Chem. Abstr., 65, 5071 (1966).
84. Vegh L., Hardegger E., Helv. Chim. Acta, 56, 2079 (1973).
85. Fitch H. M., бельг. пат. 621 886 (1963); Chem. Abstr., 62, 9065 (1965).
86. Hesse R., Jennische P., Acta Chem. Scand., 26, 3855 (1972).
87. Spiro T. G., Farrell F. J., Inorg. Chem., 10, 1606 (1971).
88. Lawton S. L., Rohrbaugh W. J., Kokotailo G. T., Inorg. Chem., 11, 2227 (1972).
89. Kuchen W., Mayatapek H., Chem. Ber., 101, 3454 (1968).
90. Coates G. E., Kowala C., Swan J. M., Aust. J. Chem., 19, 539 (1966).
91. Kowala C., Swan J. M., Aust. J. Chem., 19, 547 (1966).
92. Sutton B. M., Weinstock J., Chem. Abstr., 84, 31242 (1976).
93. McGusty E. R., Sutton B. M., Chem. Abstr., 80, 100212 (1974).
94. Schmidbaur H., Franke R., Eberlein J., Chem. Ztg., 99, 91 (1975).
95. Pijpers F. W., Dix A. H., van der Linden J. G. M., Inorg. Chim. Acta, 11, 41 (1974).
96. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н., Докл. АН СССР, 203, 1320 (1972).
97. Ehrl W., Vahrenkamp H., Chem. Ber., 103, 3563 (1970).
98. Kowala C., Swan J. M., Aust. J. Chem., 19, 999 (1966).
- 98a. Huffman J. C., Roth S. R., Siedle A. R., J. Am. Chem. Soc., 98, 4340 (1976).
99. Hakansson A., Johansson L., Chem. Scr., 7, 201 (1975).
100. Roulet R., Favez R., Chimia, 29, 346 (1975).
101. Braunstein P., Clark J. H., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1845.
102. Eijndhoven J. C. M. T., Verschoor G. C., Mater. Res. Bull., 9, 1667 (1974).
103. Beurskens P. T., Blaauw H. J. A., Cras J. A., Steggarda J. J., Inorg. Chem., 7, 805 (1968).

Комплексы золота(II)

В группе IB периодической таблицы при переходе сверху вниз степень окисления, равная двум, становится заметно менее устойчивой. Так, эта степень окисления — основная для меди, нехарактерная для серебра и очень редкая для золота. В плоско-квадратных комплексах неспаренный d -электрон ионов металлов с d^9 -электронной конфигурацией находится на σ^* -орбитали $d_{x^2-y^2}$. Поскольку у более тяжелых переходных металлов увеличивается расщепление d -орбиталей в поле лигандов, то предполагается, что по сравнению с комплексами меди(II) в комплексах золота(II) эта орбиталь имеет относительно более высокую энергию, и поэтому комплексы золота(II) должны легче окисляться или диспропорционировать.

В настоящее время установлено, что многие комплексы золота, эмпирическая формула которых дает основание рассматривать их как комплексы золота(II), на самом деле являются смешанными комплексами золота(I)—золота(III). Например, соединение состава CsAuCl_3 в действительности представляет собой комплекс $\text{Cs}_2[\text{AuCl}_2][\text{AuCl}_4]$ [1]; $(\text{PhCH}_2)_2\text{SAuCl}_2$ — это $[\text{AuCl}\{\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}][\text{AuCl}_3\{\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}]$ [2]; $\text{AuCl}(\text{dmg})$ — это $[\text{Au}(\text{dmg})_2]^+[\text{AuCl}_2]^-$, где dmg — диметилглиоксимат [3]. Во всех этих комплексах присутствует равное число центральных атомов золота(I) с линейной координацией и золота(III) с плоско-квадратной координацией. Недавно найдены и другие комплексы такого типа. Например, при окислении дитиокарбаматного комплекса золота(I) $[(\text{AuS}_2\text{CNBu}_2)_2]$ бромом образуется комплекс $\text{AuBr}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)$, который, как было показано в работе [4], имеет следующую структуру:



В этом случае плоско-квадратный катион содержит золото(III), а линейный анион — золото(I); этот комплекс можно сравнить

комплекс $[\text{Au}(\text{Se}_2\text{CNET}_2)_2]$ [10]. В табл. 4.1 приведены данные ЭПР-спектров этого и некоторых других соединений золота(II).

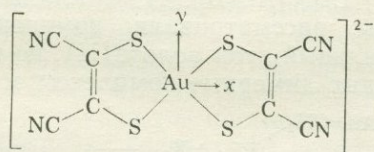
Соединение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$, где *mnt* — малеонитрилди-тиолат,— первый комплекс золота(II), полученный в чистом виде [11]. Этот неустойчивый на воздухе комплекс выделен при

ТАБЛИЦА 4.1

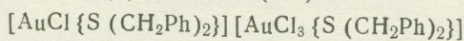
Данные спектров ЭПР некоторых комплексов золота(II)

Комплекс	<i>g</i>	<i>A</i> (^{197}Au), см^{-1}	Литера-тура
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$	2,040	$28,0 \cdot 10^{-4}$	10
	2,037	$31,9 \cdot 10^{-4}$	9
$[\text{Au}(\text{Se}_2\text{CNET}_2)_2]$	2,013	$28,9 \cdot 10^{-4}$	10
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN } \textit{изо-Pr}_2)_2]$	2,040	$28 \cdot 10^{-4}$	7
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]$	2,039	$26,2 \cdot 10^{-4}$	8
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$	2,0002	$40,4 \cdot 10^{-4}$	9
	2,009	$27,6 \cdot 10^{-4}$	11
$[\text{Au}(\text{фталочианин})]$	2,065	$61 \cdot 10^{-4}$	15
Au(II) в FeAsS	2,001	—	14

восстановлении боргидридом натрия соответствующего комплекса золота(III), $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Au}(\text{mnt})_2]$. Соединение окрашено в зеленый цвет, и, вероятно, золото(II) в нем имеет плоско-квадратную координацию:



Магнитный момент этого комплекса равен 1,85 м. Б. [11], и, как следует из его ЭПР-спектра, неспаренный электрон находится на σ^* -орбитали $5d_{xy}$ золота [9]. Следует отметить, что этот комплекс можно также получить при взаимодействии смешанного комплекса золота(I)—золота(III)



с малеонитрилдитиолатом [12]. Конечно, как правило, комплексы золота(II) обычно претерпевают обратное превращение, т. е. диспропорционируют на комплексы золота(I) и золота(III).

Помимо рассмотренных выше комплексов $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$

и $[\text{Au}(\text{mnt})_2]^{2-}$ при электрохимическом восстановлении $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNET}_2(\text{mnt}))^-]$ в растворе образуется смешанный комплекс $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{mnt})]$ [13].

Авторы работы [136] изучали магнитные свойства комплекса с переносом заряда $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_2]$ с тетрагидрофульваленом и показали, что для него наблюдаются спиновые пайерлсовы переходы.

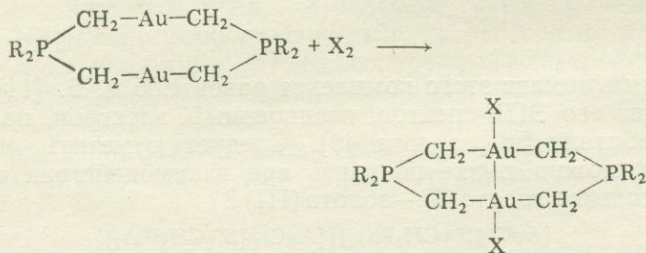
Степень окисления золота +2, несомненно, стабилизируется этими S-донорными лигандами; предполагалось даже, что золото(II) встречается в природе в золотосодержащем арсенипирите FeAsS . Однако эти предположения основываются только на том факте, что руды, содержащие золото, дают сигнал ЭПР, а при исследовании образцов, не содержащих золото, этот сигнал отсутствует [14]. Однако в ЭПР-спектрах золотосодержащих руд не обнаружено ожидаемое взаимодействие со спином ядер ^{197}Au .

Другие стабильные комплексы золота(II)

При взаимодействии металлического золота или бромида золота(I) с 1,3-диминоизоиндолином при 250°C образуется устойчивый плоско-квадратный фталоцианиновый комплекс золота(II), в ЭПР-спектре которого наблюдается взаимодействие обоих атомов золота ($I = 3/2$) и четырех донорных атомов азота координированного фталоцианина [15].

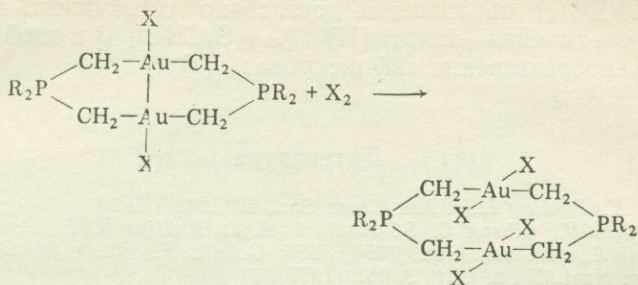
Необычным примером комплекса золота(II) является производное карборана $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Au}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]$ ($\mu_{\text{эфф}} = 1,79$ м. Б.), которое образуется при восстановлении соответствующего производного золота(III) $\text{Et}_4\text{N}[\text{Au}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]$ амальгамой натрия [16].

До сих пор мы рассматривали комплексы, содержащие только один центральный атом золота(II), но недавно получены некоторые интересные димерные комплексы золота(II) [17, 18]:

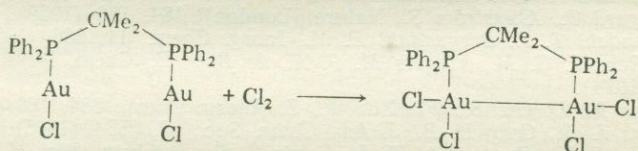


Группа R — метил или этил, а X — хлор, бром или иод. Поскольку в этих соединениях имеется связь золото—золото, то они диамагнитны. При R — Et и X — Cl расстояние Au—Au равно 259,7 пм. При дальнейшем окислении избытком галогена

происходит разрыв связи Au—Au с образованием комплексов Au(III).

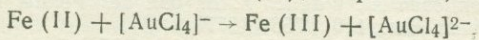


Аналогичным образом при окислении комплексов золота (I) с бис(дифенилфосфино)метаном галогенами получают комплексы золота (II) со связью золото—золото [18].



Комплексы золота(II) как промежуточные соединения

Помимо комплексов золота (II), достаточно устойчивых, чтобы их можно было выделить или обнаружить спектроскопическими методами, имеются, по-видимому, и такие комплексы золота (II), которые образуются на промежуточных стадиях реакций и существуют так недолго, что непосредственно их образование обнаружить не удастся. Так, предполагается, что при катализируемом солями железа (II) обмене радиоактивного хлорид-иона с $[\text{AuCl}_4]^-$ в качестве промежуточного продукта реакции образуется комплекс золота (II), вероятно, $[\text{AuCl}_4]^{2-}$ [19].



Считается, что некоторые реакции окисления комплексов золота (I) до комплексов золота (III) протекают по свободнорадикальным механизмам с образованием промежуточных соединений золота (II). Так, например, считают, что окисление $[\text{AuMe}(\text{PMe}_3)]$ трифториодметаном CF_3I с образованием $[\text{AuIme}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)]$ протекает через промежуточное соединение $[\text{AuMe}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)]$ [20]. Аналогичным образом при взаимодействии $[\text{AuMe}(\text{PMe}_3)]$ с тиофенолом в качестве промежуточного соединения, вероятно, образуется комплекс золота (II) $[\text{AuMe}(\text{SPh})(\text{PMe}_3)]$ [21]. Наиболее убедительный пример по-

добного типа превращений — окисление $[\{\text{Au}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\}_2]$ с помощью $(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2$, в результате которого получается $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$; образование достаточно устойчивого промежуточного соединения золота (II) $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ в этой реакции можно непосредственно зафиксировать [7].

Литература

1. *Eliot N., Pauling L.*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1846 (1938).
2. *Brain F. H., Gibson C. S., Jarvis J. A. J., Phillips R. F., Powell H. M., Tyabji A.*, J. Chem. Soc., **1952**, 3686; *Coletta F., Ettore R., Gambaro A.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **8**, 667 (1972).
3. *Rundle R. E.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3101 (1954).
4. *Beurskens P. T., Blaauw H. J. A., Cras J. A., Steggarda J. J.*, Inorg. Chem., **7**, 805 (1968).
5. *Bergendahl T. J., Waters J. H.*, Inorg. Chem., **14**, 2556 (1975).
6. *Bergendahl T. J.*, J. Chem. Educ., **52**, 731 (1975).
7. *Vänngard T., Akerström S.*, Nature (London), **184**, 183 (1959).
8. *Bergendahl T. J., Bergendahl E. M.*, Inorg. Chem., **11**, 638 (1972).
9. *van Rens J. G. M., Vieggers M. P. A., de Boer E.*, Chem. Phys. Lett., **28**, 104 (1974).
10. *Kirmse R., Lorenz B., Windsch W.*, Z. Anorg. Chem., **384**, 160 (1971).
11. *Waters J. H., Gray H. B.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3534 (1965).
12. *Waters J. H., Bergendahl T. J., Lewis S. R.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1971**, 834.
13. *van der Linden J. G. M., van de Roer H. G. J.*, Inorg. Chim. Acta, **5**, 254 (1971).
136. *Jacobs I. S., Bray J. W., Hart H. R., Interrante L. V., Kasper J. S., Watkins G. D., Prober D. E., Bonner J. C.*, Phys. Rev. B, **14**, 3036 (1976); *Jacobs I. S., Hart H. R., Interrante L. V., Bray J. W., Kasper J. S., Watkins G. D., Prober D. E., Wolf E. P., Bonner J. C.*, Physics B+C, **86—88** B+C, 1977, 655.
14. *Войцеховский В. Н., Берковский Б. П., Ящуржинская Л. В., Чугаев Л. В., Никитин М. В.*, Изв. вузов Цветная металлургия, **1975**, № 3, 60.
15. *MacCragh A., Koski W. S.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2496 (1965).
16. *Warren I. F., Hawthorne M. F.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4823 (1968).
17. *Schmidbaur H.*, Acc. Chem. Res., **8**, 62 (1975); *Schmidbaur H., Mandl J. R., Frank A., Huttner G.*, Chem. Ber., **109**, 466 (1976).
18. *Schmidbaur H.*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **15**, 728 (1976); *Schmidbaur H., Wohlleben A., Wagner F. E., van der Vondel D. F., van der Kelen G. P.*, Chem. Ber., **110**, 2758 (1977).
19. *Rich R. L., Taube H.*, J. Phys. Chem., **58**, 6 (1954).
20. *Johnson A., Puddephatt R. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1976**, 1360.
21. *Johnson A., Puddephatt R. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1975**, 115.

Комплексы золота(III)

По числу известных соединений химия комплексов золота(III) примерно столь же обширна, как и химия комплексов золота(I). Однако, если в химии золота(I) преобладают комплексы с мягкими основаниями типа третичных фосфинов, а комплексы со фторид-ионами или лигандами, координированными через кислород, неизвестны или очень редки, то в химии золота(III) эти тенденции выражены значительно слабее. Так, в соответствии с более высокой степенью окисления золото(III) можно рассматривать как более жесткую льюисову кислоту, чем золото(I), и поэтому золото(III) образует целый ряд комплексов не только с мягкими лигандами типа третичных фосфинов и тиолов, но и с жесткими лигандами типа фторид-иона и N-донорных молекул.

Комплексы с лигандами, координированными через углерод

Комплекс $K[Au(CN)_4]$ получается при прибавлении раствора $Na[AuCl_4]$ к концентрированному раствору цианида калия [1]. В анионе $[Au(CN)_4]^-$ золото(III) имеет плоско-квадратную координацию; данные колебательных спектров свидетельствуют о том, что дативное взаимодействие между заполненными $5d$ -орбиталями золота и вакантными π^* -орбиталями координированных цианид-ионов значительно слабее, чем в соответствующих комплексах золота(I) [2]. Это также относится к ионам *транс*- $[Au(CN)_2X_2]^-$, которые образуются при окислении $[Au(CN)_2]^-$ галогенами X_2 (X_2 — Cl_2 , Br_2 или I_2) [3, 4].

Из $K[Au(CN)_4]$ можно получить кислоту $H[Au(CN)_4] \cdot 2H_2O$ [5], а при действии на него водного раствора цианида образуются комплексные ионы $[Au(CN)_5]^{2-}$ и $[Au(CN)_6]^{3-}$ [6].

Получены некоторые арилизонитрильные комплексы золота(III), например $[AuCl_3(CNPh)]$, однако под действием избытка арилизонитрила они легко восстанавливаются до изонитрильных комплексов золота(I) [7].

Комплексы золота(III) с лигандами, координированными через азот

а. АМИННЫЕ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ КОМПЛЕКСЫ

Обычно эти комплексы синтезируют замещением хлорид-ионов в $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ на N-донорный лиганд. Например, комплекс $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ получается при пропускании газообразного аммиака через водный раствор $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ в присутствии нитрата аммония [8]. В тетраминном комплексе атом золота(III) находится в центре квадрата; расстояние Au-N равно 202 пм [9]. Еще легче получают комплексы с хелатообразующими лигандами [10]. Так, с 1,2-диаминоэтаном (en) образуется $[\text{Au}(\text{en})_2\text{Br}_3]$, а с тридентатными лигандами $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (dien) и $(\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (Et_4dien) получают комплексы, содержащие ионы $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{Au}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$.

б. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)

Высокая поляризующая способность золота(III) вызывает ослабление связей N-H в аминных комплексах золота(III), и вследствие легкого отщепления протона от координированного лиганда эти комплексы ведут себя как слабые кислоты. Ослабление связей N-H в $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ подтверждается более низкими значениями частот антисимметричных и симметричных колебаний связи N-H : $\nu_a(\text{NH}) = 3240 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_c(\text{NH}) = 3100 \text{ см}^{-1}$ [9], тогда как в изoeлектронном комплексном ионе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ эти частоты соответственно равны 3277 и 3182 см^{-1} .

В табл. 5.1 приведены значения $\text{p}K_a$ некоторых аминок комплексов золота(III) в водном перхлоратном растворе.

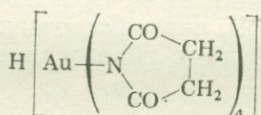
ТАБЛИЦА 5.1

Значения $\text{p}K_a$ некоторых аминных
комплексов золота(III)

Комплекс	$\text{p}K_a$	Литература
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	7,48	8
$[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$	6,3	10, 11
$[\text{Au}(\text{dien})\text{OH}]^{2+}$	5,8	11
$[\text{Au}(\text{dien})\text{Br}]^{2+}$	4,5	11
$[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$	4,0	11
$[\text{Au}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$	2,2	12

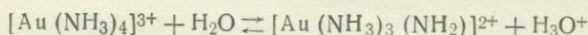
Из приведенных данных видно, что хелатообразование заметно увеличивает кислотность комплексов так же, как это было обнаружено в комплексах платины (IV). Этот эффект настолько велик, что оказывает значительное влияние на химические свойства комплексов. Так, комплексы типа $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ следует выделять кристаллизацией из солянокислого раствора при pH 2. Кристаллизация при pH 6 приводит к образованию соли сопряженного основания $[\text{Au}(\text{dien-H})\text{Cl}]\text{Cl}$. Особенно высокая кислотность комплексного иона $[\text{Au}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$ объясняется в основном заметно меньшей сольватацией этого иона по сравнению с $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$ вследствие того, что объемные этильные группы блокируют доступ молекул растворителя к атому золота (III). Таким образом, потеря в энергии сольватации при переходе к $[\text{Au}(\text{Et}_4\text{dien-H})\text{Cl}]^+$ меньше, чем у соответствующего диэтилентриаминового комплекса. Стерические эффекты этильных групп в комплексе $[\text{Au}(\text{Et}_4\text{dien-H})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ также влияют и на реакции замещения (см. гл. 9). Кислотность $[\text{Au}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$ настолько велика, что этот ион образуется только в сильнокислом растворе, и из раствора можно выделить только соли сопряженного основания $[\text{Au}(\text{Et}_4\text{dien-H})\text{Cl}]^+$.

Другой пример легкого превращения связанного с золотом (III) амина в амид можно наблюдать при взаимодействии гидроксида золота (III) с сукцинимидом, в результате которого получается

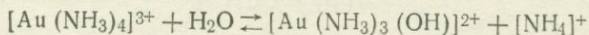


Этот комплекс устойчив в уксусной кислоте и не склонен к быстрому восстановлению до металлического золота [13].

Наряду с кислотно-основным равновесием типа



в аминных комплексах может также происходить и замещение координированного аммиака, хотя такие реакции протекают медленнее [8].



Подобным же образом можно заместить и хелатообразующие лиганды. Так, взаимодействие $[\text{Au}(\text{Et}_4\text{dien-H})\text{Cl}]^+$ с азид-ионами [12] приводит к образованию $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$.

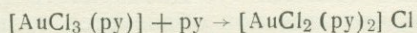
Известны также и реакции координированных лигандов, например, при взаимодействии $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ с хлором происходит

замещение одного этилендиамина и хлорирование второго, в результате чего получается $[\text{AuCl}_2(\text{NHClCH}_2\text{CH}_2\text{NHCl})]\text{Cl}$ [14].

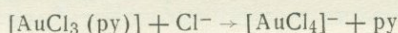
в. КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III) С МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ, КООРДИНИРОВАННЫМИ ЧЕРЕЗ АЗОТ

При взаимодействии лигандов L с $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ или $[\text{Au}_2\text{Br}_6]$ получен ряд комплексов типа $[\text{AuCl}_3\text{L}]$ и $[\text{AuBr}_3\text{L}]$ соответственно. В качестве лиганда L может выступать пиридин или его производные [15, 16], нитрил, например MeCN [17] или PhCN [18], или азопроизводные типа MeN=NMe [19], PhN=NPh [16, 18, 19] или 11*H*-добензо- $[c,f]$ -[1,2]дiazепин [20].

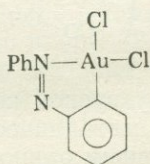
В комплексе $[\text{AuCl}_3(\text{NCC}_6\text{H}_4\text{Me})]$ пиридин замещает нитрил с образованием $[\text{AuCl}_3\text{py}]$, причем возможно и дальнейшее замещение:



Такие реакции обратимы, и хлорид-ион в комплексах золота(III) тоже способен замещать пиридин.



Термическое разложение $[\text{AuCl}_3(\text{PhN}=\text{NPh})]$, в котором, как предполагают, только один атом азота координированного азобензола связан с золотом, приводит, очевидно, к «металлированию» фенильного кольца с образованием HCl и комплекса

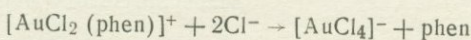


который легко разлагается далее на хлорид золота(I) и 2-хлоразобензол [19].

г. ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ ЛИГАНДЫ, КООРДИНИРОВАННЫЕ ЧЕРЕЗ АЗОТ

Комплексы золота(III) с 1,10-фенантролином (phen) и 2,2'-дипиридилем (bipy) образуются в водном растворе при взаимодействии $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ с соответствующим лигандом [21, 22]. Вначале получают комплексные ионы $[\text{AuCl}_2(\text{phen})]^+$ и $[\text{AuCl}_2(\text{bipy})]^+$, их можно выделить в виде перхлоратов или тетрахлорауратов(III). В этих комплексах золото(III) имеет пло-

ско-квадратную координацию, однако в комплексах $\text{AuCl}_3(\text{phen})$ и $\text{AuBr}_3(\text{phen})$ координационное число золота(III) может быть выше четырех. Так, их окраска отличается от окраски ионов $[\text{AuCl}_2(\text{phen})]^+$ или $[\text{AuBr}_2(\text{phen})]^+$, и это позволяет предположить, что в комплексах $\text{AuX}_3(\text{phen})$ ($\text{X} - \text{Cl}, \text{Br}$) третий галогенид-ион может быть тоже координирован золотом. Особенно удивительно, что в нитробензольном растворе рассматриваемые бидентатные лиганды легко замещаются хлорид- или бромид-ионами, например:



В водном растворе координированные хлорид-ионы в $[\text{AuCl}_2(\text{bipy})]^+$ легко замещаются на бромид-ионы с образованием $[\text{AuBr}_2(\text{bipy})]^+$, а в результате гидролиза $[\text{AuCl}_2(\text{bipy})]^+$ превращается в $[\text{AuCl}(\text{OH})(\text{bipy})]^+$. Сравнение ИК- и КР-спектров $[\text{AuCl}_2(2,2'\text{-bipy})][\text{AuCl}_4]$ и $\text{AuCl}_3(4,4'\text{-bipy})$ приводит к выводу, что во втором комплексе присутствует полимерный ион $\{[\text{AuCl}_2(4,4'\text{-bipy})]_n\}^{n+}$, причем 4,4'-дипиридил образует *цис*-мостики между атомами золота(III) [23].

Интересное изменение стереохимии наблюдается в комплексах золота(III) с 2,2'-дихинолилом и 2,9-диметил-1,10-фенантролином. Вследствие стерических эффектов эти лиганды неспособны к образованию плоско-квадратных комплексов, и вместо них образуются пятикоординационные комплексы $[\text{AuCl}_3(\text{дихинолил})]$ и $[\text{AuX}_3(2,9\text{-диметил-1,10-фенантролин})]$, где $\text{X} - \text{Cl}$ или Br [24, 25]. Как показано на рис. 5.1, эти соединения лучше рассматривать как комплексы со структурой искаженной тетрагональной пирамиды. В этом случае в обоих комплексах стерические эффекты сводятся до минимума, так как в плоскости бидентатного лиганда, где стерические взаимодействия, по-видимому, особенно значительны, присутствует только один галогенид-ион. Предполагается, что рассматриваемые пятикоордина-

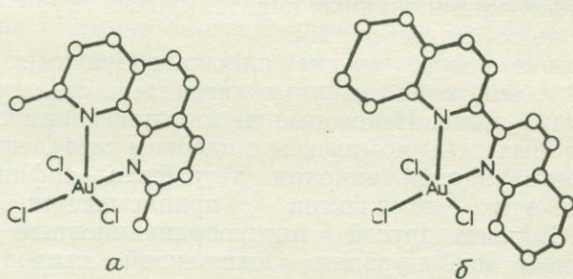


Рис. 5.1. Структура трихлоро(2,9-диметил-1,10-фенантролин)золота(III) (а) и трихлоро(2,2'-дихинолил)золота(III) (б). Кругжками обозначены атомы углерода; атомы водорода не показаны.

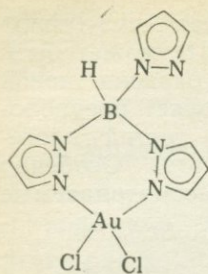


Рис. 5.2. Предполагаемая структура дихлоро(трипиразолилборато)золота (III).

ционные комплексы принимают именно такие структуры, в результате отталкивание между аксиальным атомом азота и $5d_{z^2}$ -орбиталью золота (III), становится минимальным, а разность энергий между высшей заполненной d -орбиталью (d_{z^2}) и вакантной $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью максимально возрастает [25].

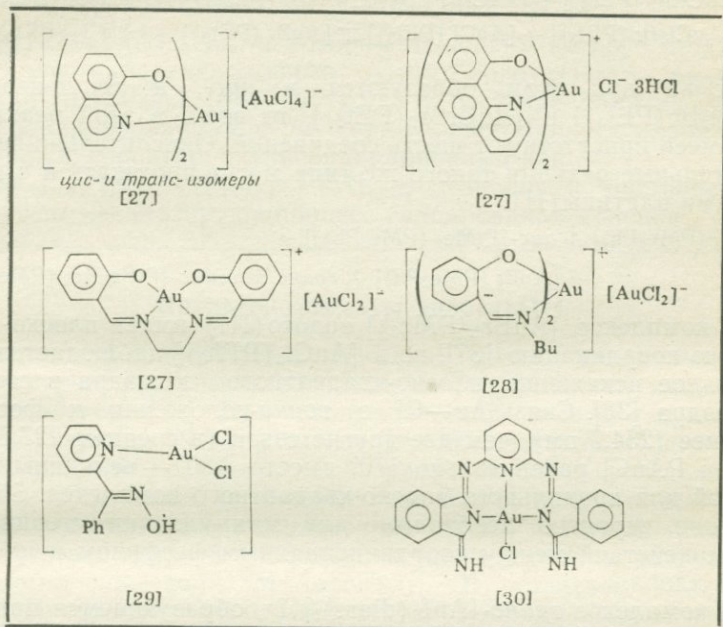
Для вышеупомянутых комплексов пятикоординационная структура является вынужденной, так как в результате координации одного атома азота донорного бидентатного лиганда второй атом азота неизбежно оказывается на расстоянии, близком к длине связи от атома золота. Однако при более гибких хелатообразующих лигандах решающую роль играет выраженная склонность золота (III) к плоско-квадратной координации. Так, в потенциально пятикоординационном комплексе $[\text{AuCl}_2(\text{pz}_3\text{BH})]$, где $[\text{NBpz}_3]^-$ — потенциально тридентатный лиганд трипиразолилборат, одна из пиразолильных групп не связана с золотом. Поэтому в этом случае реализуется плоско-квадратная структура (рис. 5.2).

Однако пятикоординационное переходное состояние легко осуществимо, поскольку при комнатной температуре наблюдается быстрый, в масштабе времени ЯМР, обмен координированных и некоординированных пиразолильных групп; при -60°C этот обмен не наблюдается [26].

Известны и многие другие плоско-квадратные комплексы золота (III) с хелатообразующими лигандами, содержащими донорные атомы азота. Некоторые из них приведены в табл. 5.2. Кроме того, выделены комплексы с плоским тетрадентатным лигандом — двузарядным анионом тетрафенилпорфина L; одному из этих комплексов приписывается формула $[\text{AuL}]^+[\text{AuCl}_4]^-$, а другой пятикоординационный комплекс $[\text{AuClL}]$ имеет конфигурацию искаженной квадратной пирамиды [31]. Изучены также комплексы со смешанными хелатообразующими лигандами, координированными через азот и серу или азот и мышьяк [32, 33].

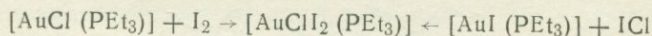
ТАБЛИЦА 5.2

Некоторые комплексы золота(III)
с хелатообразующими лигандами, координированными через азот



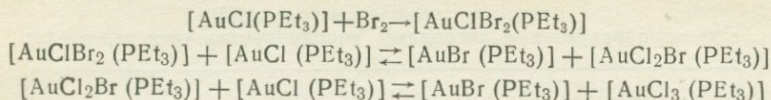
Комплексы с лигандами, координированными через фосфор, мышьяк и сурьму

При окислении комплексов $[AuXPR_3]$ соответствующими галогенами X_2 образуются $[AuX_3(PR_3)]$ [34]. С повышением атомного номера галогена окраска комплексов усиливается, так что $[AuCl_3(PEt_3)]$ окрашен в желтый цвет, $[AuBr_3(PEt_3)]$ в красный, а $[AuI_3(PEt_3)]$ в черный. Помимо этих комплексов можно получить смешанные галогенидные комплексы:

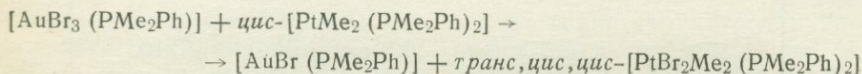


В течение многих лет считалось, что эти смешанные галогенокомплексы образуются в виде индивидуальных соединений, однако недавно было установлено, что они представляют собой смеси всех возможных соединений $[AuX_nY_{3-n}(PR_3)]$ [35, 36]. Как показано в нижеприведенных уравнениях, они образуются

в результате быстрых окислительно-восстановительных реакций между комплексами Au (I) и Au (III):



Поскольку при этом образуются и *цис*-, и *транс*-изомеры $[\text{AuCl}_2\text{Br}(\text{PEt}_3)]$ и $[\text{AuClBr}_2(\text{PEt}_3)]$, то всего в этой реакционной смеси присутствуют шесть соединений. Окислительно-восстановительные реакции такого же типа могут протекать и с комплексами платины (II).



В комплексе $[\text{AuBr}_3(\text{PMe}_3)]$ золото (III) имеет плоско-квадратную координацию [37], но в $[\text{AuCl}_3(\text{PPh}_3)]$ наблюдается значительное искажение плоско-квадратного полиэдра в сторону тетраэдра [38]. Связь Au—Cl в *транс*-положении к фосфору длиннее (234,7 пм), чем две другие связи (в среднем 227,8 пм), а угол PAuCl равен только 170° вместо 180° — величины, ожидаемой для правильного плоско-квадратного комплекса. Это искажение, вероятно, необходимо для минимизации стерических взаимодействий между координированным фосфином и *цис*-атомами хлора.

В комплексе *транс*- $[\text{AuI}_2(\text{diars})_2]^+\text{I}^-$, образующемся при действии иода на $[\text{Au}(\text{diars})_2]^+\text{I}^-$, золото имеет тетрагонально искаженную октаэдрическую координацию (рис. 5.3). Длины связей Au—I (335 пм) больше, чем сумма ковалентных радиусов этих атомов (273 пм), что свидетельствует о слабости указанных связей [39]. Вследствие значительного искажения правильной октаэдрической структуры, золото (III) сохраняет низкоспиновую конфигурацию с двумя электронами на $5d_{z^2}$ -орбитали и комплекс остается диамагнитным [40].

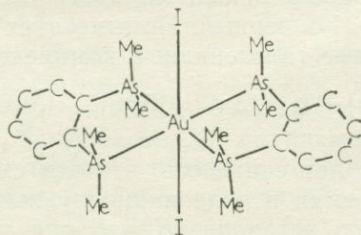


Рис. 5.3. Структура катиона дииодобис[1,2-бис(диметиларсино)бензол]золота (III).

Аналогичным образом можно выделить в виде перхлоратов четырех-, пяти- и шестикоординационные комплексные ионы золота (III) с 1,2-бис(диметилфосфино)бензолом (diphos): $[\text{Au}(\text{diphos})_2]^{3+}$, $[\text{AuCl}(\text{diphos})_2]^{2+}$ и $[\text{AuCl}_2(\text{diphos})_2]^+$ [40].

Другим комплексом, в котором предположительно присутствует шестикоординационный атом золота (III), является $[\text{Ph}_4\text{As}]_3[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4\{\text{Sb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4\}_2]$. В растворе один из лигандов, координированных через сурьму, диссоциирует и при этом образуется, вероятно, пятикоординационный ион $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4\{\text{Sb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4\}]^{2-}$ [41]. В этанольном растворе эти комплексы катализируют процесс гидрирования алкенов.

Нитратокомплексы золота(III)

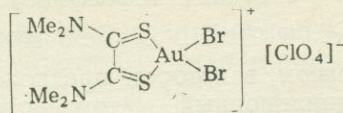
Комплексы золота (III) с лигандами, координированными через кислород, изучены мало, исключение составляют лишь нитратокомплексы [42]. При взаимодействии золота с избытком N_2O_5 образуется $[\text{NO}_2]^+[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$, чрезвычайно чувствительный к действию воздуха и легко разлагающийся с выделением оксидов азота. Более устойчивые соли можно получить при перекристаллизации этого комплекса из чистой азотной кислоты в присутствии нитрата щелочного металла, при этом получают соответствующие соли $\text{M}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$. В калиевой соли золота (III) имеет плоско-квадратную координацию, а нитрат-ионы связаны монодентатно [43]. При взаимодействии $[\text{NO}_2][\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ с N_2O_4 образуется $[\text{NO}]^+[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$, который медленно разлагается в вакууме, превращаясь в $\text{Au}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4$. Все эти соединения мгновенно разлагаются в воде.

Комплексы с лигандами, координированными через серу и селен

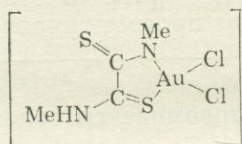
Как и следовало ожидать, с металлами класса «б», подобными золоту, S-донорные лиганды образуют более устойчивые комплексы, чем лиганды, координированные через кислород, и если лиганд содержит потенциально способные к координации атомы серы и кислорода, то золото (III) всегда образует связь с серой. Так, сульфит-ионы в $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2(\text{en})]^{2-}$ [44], дитиооксалогруппа в $\text{K}[\text{Au}(\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)_2]$ [45] и диметилсульфоксид в $[\text{AuCl}_3(\text{Me}_2\text{SO})]$ [46] координированы с золотом через атомы серы.

В лигандах, содержащих одновременно донорные атомы азота и серы, ситуация менее определенная [47—49]. Например,

N,N,N',N'-тетраметилдитиооксамид образует комплекс, в котором этот лиганд координирован через серу,

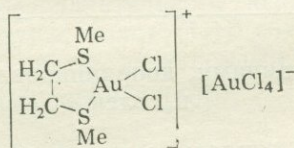
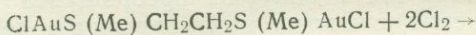


но с N,N'-диметилдитиооксамидом получается комплекс, в котором лиганд координирован и через серу, и через азот, причем от донорного атома азота отщепляется протон.

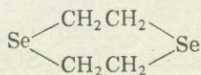


а. ДИАЛКИЛСУЛЬФИДНЫЕ И ДИАЛКИЛСЕЛЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Комплексы общего типа $[\text{AuCl}_3(\text{SR}_2)]$ можно получить окислением соответствующих комплексов золота(I) $[\text{AuCl}(\text{SR}_2)]$ хлором. Они образуются также при взаимодействии диалкилсульфидов с $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, но при этом трудно предотвратить восстановление до $[\text{AuCl}(\text{SR}_2)]$ избытком сульфида. Бидентатные сульфиды в комплексах золота(I) играют роль мостиковых групп, но окисление до золота(III) сопровождается перегруппировкой этих комплексов в хелатную форму [50].



С хелатообразующими Se-донорными лигандами, где L — $\text{MeSe}(\text{CH}_2)_n\text{SeMe}$ (где $n = 2$ или 3) или



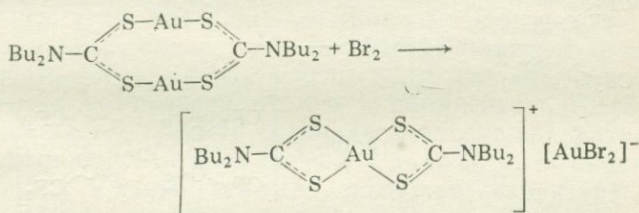
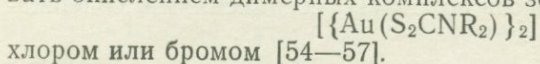
образуются комплексы эмпирической формулы AuCl_3L , но структура их неизвестна [51, 52].

Показано, что в комплексах $[\text{AuCl}\{\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}]$ и $[\text{AuCl}_3\{\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}]$ при атоме серы происходит инверсия, од-

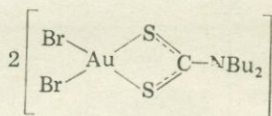
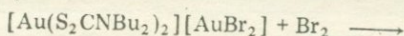
нако в комплексах золота (I) этот процесс идет намного быстрее, чем в комплексах золота (III). Инверсия, вероятно, протекает через стадию разрыва связи золото—сера и одновременного образования новой связи Au—S с использованием свободной пары электронов атома серы [53].

6. ДИТИОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III)

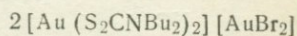
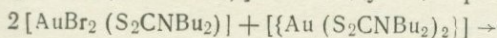
Дитиокарбаматные комплексы золота (III) можно синтезировать окислением димерных комплексов золота (I)



Образующиеся комплексы золота (I)—золота (III) можно окислить далее.



Обмен дитиокарбаматными группами между атомами золота, наблюдающийся в этой реакции, происходит также и при изомеризации $\left[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2) \right]_2 \left[\text{AuBr}_4 \right]$ в нейтральный $\left[\text{AuBr}_2(\text{S}_2\text{CNBu}_2) \right]$ и в следующей реакции [55, 56]:



Кроме того, при взаимодействии тиурамдисульфидов $(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2$ с соответствующими комплексами $\left[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2) \right]_2$ или $\text{Na} \left[\text{AuCl}_4 \right]$ можно получить трисдитиокарбаматные комплексы золота (III). Эти комплексы растворимы в органических растворителях, в которых они, однако, легко превращаются в исходные комплексы золота (I) [58, 59].

Таким образом, существуют три типа дитиокарбаматных комплексов золота (III), а именно: $\left[\text{AuX}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2) \right]$,

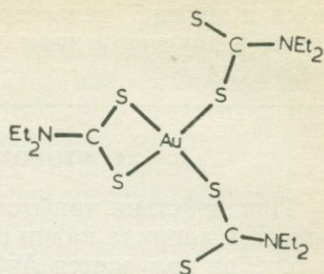


Рис. 5.4. Структура трис(N,N-диэтилдитиокарбамато)золота(III).

ординированные дитиолаты выступают обычно в качестве бидентатных лигандов. В табл. 5.3 даны некоторые длины связей и валентные углы для наиболее типичных комплексов. Из приведенных данных видно, что в 1,2-дитиолатных комплексах связи золото—сера короче, а углы SAuS больше, чем в дитиокарбаматных комплексах. Чтобы в комплексах $[Au(S_2CNR_2)_3]$ конфигурация золота(III) оставалась плоско-квадратной, один из трех дитиокарбаматных лигандов должен быть бидентатным, а два других монодентатными; подобная структура действительно установлена для комплекса с $R = Et$ [74] (рис. 5.4).

ТАБЛИЦА 5.3

Длины связей и валентные углы в дитиолатных комплексах золота(III)

Комплексе	$r(AuS)$, пм	$\angle_{\text{гол}} S-Au-S$, град	Литература
$[Au(S_2CNBu_2)_2]^+$	233,3	75,1	55, 56, 71, 73
$[Au\{S_2C_2(CN)_2\}_2]^-$	230,9	90,7	71
$[Au\{S_2C_2(CF_3)_2\}_2]^-$	229,1	—	66
$[Au(S_2CNBu_2)\{S_2C_2(CN)_2\}]$	232,7 ^a	75,0 ^a	72
	229,4 ^b	90,9 ^b	72
$[Au(\eta^2-S_2CNEt_2)(\eta^1-S_2CNEt_2)_2]$	234,3 ^a	75,0 ^a	74
	234,1 ^b	—	74

^a Для $\eta^2-S_2CNR_2$.
^b Для $S_2C_2(CN)_2$.
^в Для $\eta^1-S_2CNEt_2$.

Галогенокомплексы золота(III)

Галогенидные комплексы золота(III) общей формулы $M[AuX_4]$, вероятно, наиболее часто используемые в лаборатории комплексы золота. К соединениям этого класса, конечно, отно-

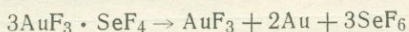
сятся и многие галогенокомплексы золота(III), содержащие также и другие лиганды, но о большинстве из них уже шла речь в этой главе.

а. ФТОРОКОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III)

При действии трифторида брома на смесь металлического золота и хлорида калия образуется $K[AuF_4]$, а со смесью золота и серебра получается $Ag[AuF_4]$ [75, 76]. Тетрафтороаураты(III) можно также синтезировать, действуя фтором или трифторидом брома на тетрахлороаураты(III) [75, 77].

$K[AuF_4]$ имеет структуру с плоско-квадратным расположением четырех атомов фтора вокруг атома золота; длина связи $Au-F$ равна 195 пм [78]. Кроме того, имеются контакты между соседними ионами $[AuF_4]^-$, причем наименьшее межионное расстояние $r(Au-F) = 312$ пм. Тетрафтороаураты очень реакционноспособны и, подобно всем другим фторидам золота, моментально гидролизуются водой.

Среди других фторидов золота(III) интерес представляют только комплексы $AuF_3 \cdot BrF_3$ и $AuF_3 \cdot SeF_4$, в которых, как полагают, атом золота связан не с бромом или селеном, а с атомом фтора BrF_3 или SeF_4 [79]. При термическом разложении $AuF_3 \cdot BrF_3$ при $300^\circ C$ образуется фторид золота(III), содержащий небольшое количество брома, а $AuF_3 \cdot SeF_4$ при $350^\circ C$ разлагается по уравнению:



б. ХЛОРО- И БРОМОКОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III)

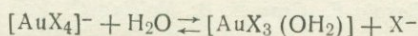
Золото легко растворяется в царской водке или в смеси бромистоводородной и азотной кислот с образованием соответственно золотохлористоводородной или золотобромистоводородной кислоты, $H[AuCl_4]$ или $H[AuBr_4]$. Выпаривая эти растворы при периодическом добавлении соляной или бромистоводородной кислоты до полного удаления азотной кислоты и оксидов азота, можно выделить гидратированные формы этих кислот, например $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$ и $H[AuBr_4] \cdot 4H_2O$. Кислоты легко растворяются в органических растворителях, например в диэтиловом эфире или этилацетате, которые поэтому можно использовать для экстракции $H[AuCl_4]$ из кислых водных растворов с весьма высокой степенью извлечения. Обычно этот процесс экстракции используют при анализе на золото.

$H[AuCl_4]$ и $H[AuBr_4]$ — сильные кислоты, которые можно нейтрализовать основаниями, при этом образуются такие соли,

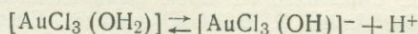
как, например, $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ и $\text{K}[\text{AuBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, известны многие смешанные комплексы, например $\text{Cs}_2[\text{AuCl}_2][\text{AuCl}_4]$, $\text{Cs}_2[\text{AgCl}_2][\text{AuCl}_4]$, $(\text{NH}_4)_6[\text{Ag}_2\text{Cl}_5][\text{AuCl}_4]_3$ и $\text{Cs}_4[\text{PdBr}_4][\text{AuBr}_4]$ [80, 81]. Некоторые из них обладают необычной по характеру электропроводностью [81]. Во всех этих комплексах у ионов $[\text{AuX}_4]^-$ плоско-квадратная конфигурация, но в то же время в их структурах могут существовать также слабые взаимодействия с атомами галогенов соседних комплексных ионов, в результате чего координация золота (III) в целом оказывается тетрагональной. Эта особенность проявляется, например, в структуре $(\text{NH}_4)_6[\text{Ag}_2\text{Cl}_5][\text{AuCl}_4]_3$ [80]. Длина связи $\text{Au}-\text{Cl}$ в $[\text{AuCl}_4]^-$ до некоторой степени зависит от природы катиона, но находится в пределах 227,1—229,5 пм [82—84]. В водном растворе ионы $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{AuBr}_4]^-$ также имеют плоско-квадратную конфигурацию, длины связей золото—галоген при этом равны соответственно 229 и 243 пм [84б].

Авторы работы [85] считают, что в растворе в нитрометане $[\text{AuBr}_4]^-$ ассоциирует с бромид-ионами с образованием $[\text{AuBr}_6]^{3-}$, однако в настоящее время этот вывод представляется неправильным. В указанных условиях происходит не ассоциация, а восстановление до $\text{Au}(I)$. Тем не менее имеются данные об образовании пятикоординационного комплекса $[\text{AuCl}_4(\text{SCN})]^{2-}$ в качестве промежуточного продукта при замещении хлорид-ионов в $[\text{AuCl}_4]^-$ на SCN^- , конечным продуктом этой реакции является $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ [86].

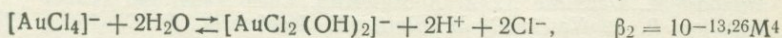
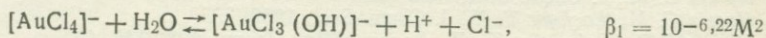
В водном растворе ионы $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{AuBr}_4]^-$ в некоторой степени гидролизуются. Так, константы равновесия для нижеприведенной реакции в 0,4 М растворе хлорной кислоты равны $4,6 \cdot 10^{-5}$ при $\text{X} = \text{Cl}$ и $3,4 \cdot 10^{-6}$ при $\text{X} = \text{Br}$ [87].



Образующиеся аквакомплексы ведут себя как слабые кислоты [87—89] в соответствии с приведенным ниже уравнением; согласно последним данным [89], $\lg K_{\text{дис}} = -1,0 \pm 0,3$ (при 20°C и бесконечном разбавлении).



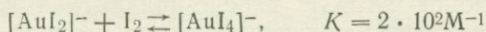
Поэтому в щелочном растворе образуются гидроксокомплексы, например



Анионы $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ и $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, вероятно, образуются так же, но для них соответствующие константы устойчивости не определены [88].

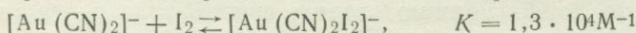
в. ИОДОКОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III)

Из водного раствора соли комплексного аниона $[\text{AuI}_4]^-$ в чистом виде выделить не удастся вследствие частичного восстановления их до $[\text{AuI}_2]^-$ [85]. Ниже приведена константа равновесия [90].



В чистом виде $\text{Et}_4\text{N}[\text{AuI}_4]$ можно получить, действуя безводным жидким HI на $\text{Et}_4\text{N}[\text{AuCl}_4]$. Тетраиодоаурат(III) медленно разлагается на воздухе даже в твердом состоянии, а при растворении в органических растворителях разложение происходит быстро [85].

Комплексный ион $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$ значительно более устойчив, чем $[\text{AuI}_4]^-$, что подтверждается константой равновесия [4].



Литература

1. Britton H. T. S., Dodd E. N., J. Chem. Soc., 1935, 100.
2. Jones L. H., Smith J. M., J. Chem. Phys., 41, 2507 (1964).
3. Jones L. H., Inorg. Chem., 3, 1581 (1964).
4. Ford-Smith M. H., Habeed J. J., Rawsthorne J. H., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 2116.
5. Smith J. M., Jones L. H., Kressin I. K., Peneman R. A., Inorg. Chem., 4, 369 (1965).
6. Remick A. E., J. Am. Chem. Soc., 69, 94 (1947).
7. Sacco A., Freni M., Gazz. Chim. Ital., 86, 195 (1956).
8. Skibsted L. H., Bjerrum J., Acta Chem. Scand., Ser. A, 28, 740 (1974).
9. Weishaupt M., Straehle J., Z. Naturforsch. B, 31B, 554 (1976).
10. Block B. P., Bailar J. C., J. Am. Chem. Soc., 73, 4722 (1951).
11. Baddley W. H., Basolo F., Gray H. B., Nolting C., Poë A. J., Inorg. Chem., 2, 921 (1963).
12. Weick C. F., Basolo F., Inorg. Chem., 5, 576 (1966).
13. Kharasch M. S., Isbell H., J. Am. Chem. Soc., 53, 3059 (1931).
14. Кукушкин Ю. H., Зорина Л. И., Ж. неорган. химии, 12, 568 (1967).
15. Gibson C. S., Colles W. M., J. Chem. Soc., 1931, 2407.
16. Monaghan P. K., Puddephatt R. J., Inorg. Chim. Acta, 15, 231 (1975).
17. Dell'Amico D. B., Calderazzo F., Gazz. Chim. Ital., 103, 1099 (1973).
18. Calderazzo F., Dell'Amico D. B., J. Organomet. Chem., 76, C59 (1974).
19. Hüttel R., Konietzny A., Chem. Ber., 106, 2098 (1973).
20. Dubois R. J., Hagimassy J., Noble A. C., Popp F. D., J. Heterocycl. Chem., 3, 377 (1966).
21. Harris C. M., J. Chem. Soc., 1959, 682.
22. Harris C. M., Lockyer T. N., J. Chem. Soc., 1959, 3083.
23. Mundorf T., Dehnicke K., Z. Anorg. Allg. Chem., 408, 146 (1974).
24. Charlton R. J., Harris C. M., Pafil H., Stephenson N. C., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 2, 409 (1966).
25. Robinson W. T., Sinn E., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 726.
26. Borkett N. F., Bruce M. I., Inorg. Chim. Acta, 12, L33 (1975).
27. Inazu T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 39, 1065 (1966).
28. Yamada S., Yamanouchi K., Bull. Chem. Soc., Jpn., 43, 1744 (1970).

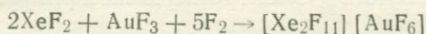
29. *Malone D., Sen B.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 2114 (1973).
30. *Bamfield P., Mack P. A.*, J. Chem. Soc. C, **1968**, 1961.
31. *Fleischer E. B., Laszlo A.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **5**, 373 (1969); *Timkovich R., Tulinsky A.*, Inorg. Chem., **1977**, 962.
32. *Chia P. S. K., Livingstone S. E.*, Aust. J. Chem., **21**, 339 (1968).
33. *Barclay G. A., Harris C. M., Kingston J. V.*, Chem. Ind., **1965**, 227.
34. *Mann F. G., Purdie D.*, J. Chem. Soc., **1940**, 1235.
35. *Heaton B. T., Kelsey R. J.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **11**, 363 (1975).
36. *Puddephatt R. J., Thompson P. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1975**, 1810.
37. *Perutz M. F., Weisz O.*, J. Chem. Soc., **1946**, 438.
38. *Bandoli G., Clemente D. A., Marangoni G., Cattalini L.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1973**, 886.
39. *Duckworth V. F., Stephenson N. C.*, Inorg. Chem., **8**, 1661 (1969).
40. *Harris C. M., Nyholm R. S.*, J. Chem. Soc., **1957**, 63; *Warren L. F., Bennett M. A.*, Inorg. Chem., **15**, 3126 (1976).
41. *Muller M. C.*, Gold Bull., **7**, 39 (1974); *Clark R. J. H., Muller M. C., Nyholm R. S.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., to be published.
42. *Addison C. C., Brownlee G. S., Logan N.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 1440.
43. *Garner C. D., Wallwork S. C.*, J. Chem. Soc. A, **1970**, 3092.
44. *Dunand A., Gerdil R.*, Acta Crystallogr., Sect. B., **B31**, 370 (1975).
45. *Latham A. R., Mascall V. C., Gray H. B.*, Inorg. Chem., **4**, 788 (1965).
46. *Potts R. A.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 1749 (1972).
47. *Fabretti A. C., Pellacani G. C., Peyronel G., Scapinelli B.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **36**, 1067 (1974).
48. *Fabretti A. C., Franchini G. C., Pellacani G. C., Peyronel G.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **12**, 163 (1976).
49. *Pellacani G. C.*, Inorg. Chim. Acta, **12**, L3 (1975).
50. *Dash K. C., Schmidbaur H.*, Chem. Ber., **106**, 1221 (1973).
51. *Aynsley E. E., Greenwood N. N., Leach J. B.*, Chem. Ind. (London), **1966**, 379.
52. *Hendra P. J., Sadasivan N.*, J. Chem. Soc., **1965**, 2063.
53. *Coletta F., Ettore R., Cambaro A.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **8**, 667 (1972).
54. *Blaauw H. J. A., Nivard R. J. F., van der Kerk G. J. M.*, J. Organomet. Chem., **2**, 236 (1964).
55. *Beurskens P. T., Blaauw H. J. A., Cras J. A., Steggerda J. J.*, Inorg. Chem., **7**, 805 (1968).
56. *Beurskens P. T., Cras J. A., van der Linden J. G. M.*, Inorg. Chem., **9**, 475 (1970).
57. *van der Linden J. G. M.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **90**, 1027 (1971).
58. *Akestrom S.*, Ark. Kemi, **14**, 403 (1959).
59. *Takiguchi T., Abe M., Kukosaki K., Asada E., Nakagoma M.*, Kogyo Kagaku Zasshi, **70**, 1182 (1967).
60. *van der Linden J. G. M., Nijssen W. P. M.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **392**, 93 (1972).
61. *Lorenz B., Kirmse R., Hoyer E.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **378**, 144 (1970).
62. *Sonada N., Tanaka T.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 1145 (1973).
63. *Rao V. V. K., Mueller A.*, Z. Chem., **10**, 197 (1970).
64. *Mueller A., Rao V. V. K., Klinksiek G.*, Chem. Ber., **104**, 1892 (1971).
65. *Davison A., Howe D. V., Shawl E. T.*, Inorg. Chem., **6**, 458 (1967).
66. *Enemark J. H., Ibers J. A.*, Inorg. Chem., **7**, 2636 (1968).
67. *Davison A., Edelstein N., Maki A. H., Holm R. H.*, Inorg. Chem., **2**, 1227 (1963).
68. *Bergendahl T. J., Waters J. H.*, Inorg. Chem., **14**, 2556 (1975).
69. *van der Linden J. G. M., de Roer H. G. J.*, Inorg. Chim. Acta, **5**, 254 (1971).

70. *van der Linden J. G. M.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1645 (1972).
71. *Noordik J. H.*, *Beurskens P. T.*, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **1**, 339 (1971).
72. *Noordik J. H.*, *Hummelink T. W.*, *van der Linden J. G. M.*, *J. Coord. Chem.*, **2**, 185 (1973).
73. *Cras J. A.*, *Noordik J. H.*, *Beurskens P. T.*, *Verhoeven A. M.*, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **1**, 155 (1971).
74. *Noordik J. H.*, *Cryst. Struct. Commun.*, **2**, 81 (1973).
75. *Sharpe A. G.*, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2901.
76. *Sharpe A. G.*, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2907.
77. *Hoppe R.*, *Klemm W.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **268**, 364 (1952).
78. *Edwards A. J.*, *Jones G. R.*, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1936.
79. *Bartlett N.*, *Robinson P. L.*, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3417.
80. *Bowles J. C.*, *Hall D.*, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, **1971**, 1523.
81. *Gomm P. S.*, *Underhill A. E.*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10**, 309 (1974).
82. *Jones P. G.*, *Guy J. J.*, *Sheldrick G. M.*, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31**, 2687 (1975).
83. *Caira M. R.*, *Nassimbeni L. R.*, *Rodgers A. L.*, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31**, 1112 (1975).
- 84a. *Eijndhoven J. C. M. T.*, *Verschoor G. C.*, *Mater. Res. Bull.*, **9**, 1667 (1974).
- 84b. *Ohtaki H.*, *Maeda M.*, *Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku*, **28**, 221 (1976); *Chem. Abstr.*, **86**, 181120 (1977).
85. *Ryan J. L.*, *Inorg. Chem.*, **8**, 2058 (1969).
86. *Hall A. J.*, *Satchell D. P. N.*, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, **1976**, 163.
87. *Дубинский В. И.*, *Шульман В. М.*, *Пещевицкий Б. И.*, *Ж. неорганической химии*, **13**, 54 (1968).
88. *Carlsson L.*, *Lundgren G.*, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 819 (1967).
89. *Пещевицкий Б. И.*, *Белеванцев В. И.*, *Курбатова Н. В.*, *Ж. неорганической химии*, **16**, 1898 (1971).
90. *Håkansson A.*, *Johansson L.*, *Chem. Scr.*, **7**, 201 (1975).

Комплексы золота(V)

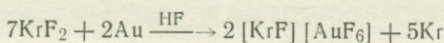
Из соединений золота(V) известны только фторид AuF_5 и комплексный ион $[\text{AuF}_6]^-$. Свойства AuF_5 уже обсуждались в гл. 2, так что здесь мы рассмотрим только гексафтороаураты(V).

Первым из комплексов золота(V) был получен $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}][\text{AuF}_6]$, который образуется при действии фтора на смесь фторида золота(III) и дифторида ксенона при 400°C и давлении $6,9 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ (или 6,8 атм) [1].

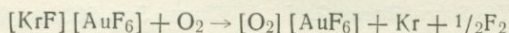
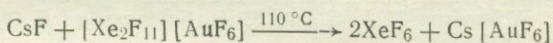


Окисление фтором используют также для синтеза $\text{Cs}[\text{AuF}_6]$ из $\text{Cs}[\text{AuF}_4]$ [1] и $[\text{O}_2][\text{AuF}_6]$ из порошкообразного золота и кислорода [1, 2].

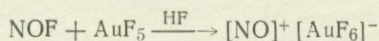
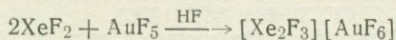
Для приготовления солей $[\text{AuF}_6]^-$ при комнатной температуре можно, кроме того, воспользоваться весьма активным фторирующим реагентом KrF_2 [3].



Другие соли иона $[\text{AuF}_6]^-$ можно получить при замещении одного катиона другим [1, 3].



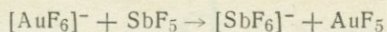
Другой метод синтеза гексафтороауратов(V) заключается в реакции соответствующего фторида с AuF_5 [2, 3].



При нагревании комплекса $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}][\text{AuF}_6]$ до 110°C выделяется XeF_6 и образуется комплекс $[\text{XeF}_5][\text{AuF}_6]$ [4]. Известны также соли $\text{K}[\text{AuF}_6]$, $[\text{IF}_6][\text{AuF}_6]$ [5] и $[\text{BrF}_6][\text{AuF}_6]$ [5, 6].

Наиболее интересным свойством гексафтороауратов(V) является разложение солей катионов $[\text{O}_2]^+$ или $[\text{KrF}]^+$ с образо-

ванием AuF_5 [2, 3]. Вытеснение AuF_5 происходит также при реакции с SbF_5 [5].



Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}][\text{AuF}_6]$ определена рентгеноструктурным методом; исследования показали, что $[\text{AuF}_6]^-$ имеет октаэдрическую конфигурацию, длина связи $\text{Au}-\text{F}$ составляет 185—190 пм. Очень небольшое искажение симметрии, возможно, вызвано слабой координацией двух атомов фтора в $[\text{AuF}_6]^-$ с атомами ксенона из катиона. Согласно результатам анализа КР-спектров [1, 3] и мессбауэровских спектров ^{197}Au [4] различных солей аниона $[\text{AuF}_6]^-$, этот ион имеет правильную октаэдрическую структуру, однако в спектре ЯМР ^{19}F для $[\text{XeF}_6][\text{AuF}_6]$ во фториде водорода не наблюдается спин-спиновое взаимодействие фтора и ^{197}Au (для ^{197}Au $I = 3/2$), что свидетельствует о возможности некоторого искажения иона $[\text{AuF}_6]^-$ в этой среде [3]. Конечно, можно было заранее предположить для $[\text{AuF}_6]^-$ октаэдрическую структуру, так как Au(V) имеет низкоспиновую t_{2g}^6 -электронную конфигурацию и в AuF_5 , и в $[\text{AuF}_6]^-$.

Возможно также, что комплексы Au(V) образуются как промежуточные соединения. В частности, предполагалось, что взаимодействие $[\text{AuMe}_3(\text{PMe}_3)]$ с метилиодидом с образованием этана и *цис*- $[\text{AuIME}_2(\text{PMe}_3)]$ протекает через стадию образования промежуточного комплекса золота(V) $[\text{AuIME}_4(\text{PMe}_3)]$, но теперь это кажется маловероятным [7].

Литература

1. Leary K., Bartlett N., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 903.
2. Vasile M. J., Richardson T. J., Stevie F. A., Falconer W. E., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 351.
3. Holloway J. H., Schrobilgen G. J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1975, 623.
4. Kaindl G., Leary K., Bartlett N., J. Chem. Phys., 59, 5050, (1973).
5. Bartlett N., Leary K., Rev. Chim. Miner., 13, 82 (1976).
6. Соколов В. Б., Прусаков В. Н., Рыжков А. В., Дробышевский Ю. В., Хоросhev С. С., Докл. АН СССР, 229, 884 (1976).
7. Shiotani A., Schmidbaur H., J. Organomet. Chem., 37, C24 (1972).

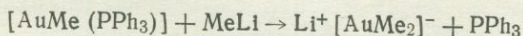
Химия органических соединений золота

В последние годы достигнуты значительные успехи в развитии наших представлений о химии органических соединений золота, в частности, осуществлен синтез таких комплексных ионов, как $[\text{AuMe}_2]^-$ и $[\text{AuMe}_4]^-$ и многих олефиновых комплексов золота. Эту главу мы начнем с комплексов с σ -связями золото—углерод, а затем перейдем к комплексам с π -связями. Соединения с σ -связями получаются легче и, возможно, даже существуют в качестве промежуточных соединений и в биологических системах. Например, показано [1], что метил-витамин B_{12} реагирует со смесью $[\text{AuCl}_2]^-$ и $[\text{AuCl}_4]^-$ с образованием в качестве начального продукта метильного соединения золота.

Органические комплексы золота(I) с σ -связями

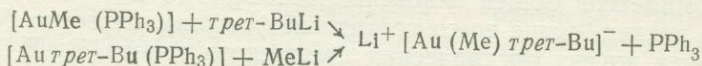
а. ДИАЛКИЛАУРАТЫ(I) И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Эти комплексы, простейшие из известных уже алкилкомплексов золота (I), можно получить по реакциям типа

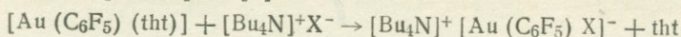


Данный комплекс можно выделить при прибавлении N,N,N',N'',N'' -пентаметилдиэтилентриамина $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (PMDT), который образует комплекс с ионом Li^+ [3]. Температура плавления $[\text{Li}(\text{PMDT})][\text{AuMe}_2]^-$ равна $120-123^\circ\text{C}$; методом колебательной спектроскопии показано, что анион содержит золото (I) с линейной координацией.

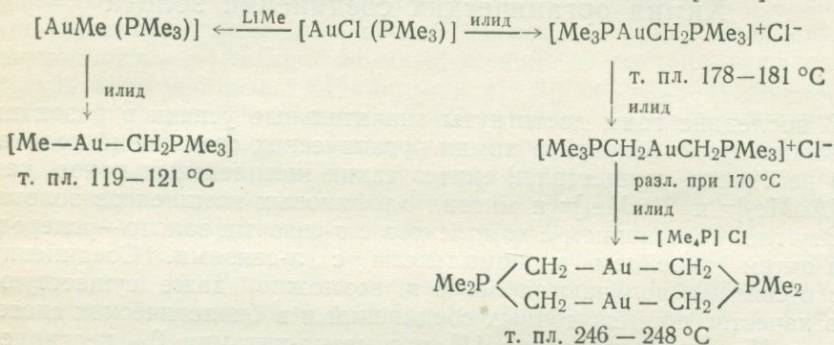
Комплексы с разными алкильными группами можно получить *in situ*, используя те же реакции, но выделить их пока еще не удалось [2].



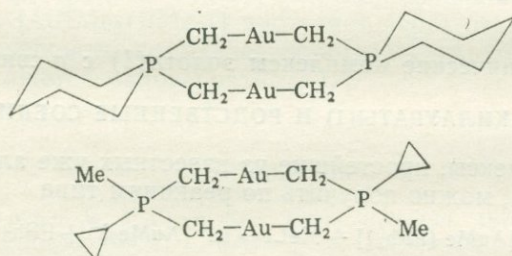
Подобным же способом можно получить комплексы $Vu_4N^+[Au(C_6F_5)_2]^-$ и $Vu_4N^+[Au(C_6F_5)X]^-$, где X — галоген; tht — тетрагидротиофен [4].



Некоторые особенно устойчивые соединения этого типа образуются при взаимодействии комплексов золота (I) с триметилфосфиновыми илидами $Me_3P=CH_2$ и их аналогами [5—7].



Подобным же образом, используя соответствующие исходные фосфиновые илиды, можно получить нижеприведенные комплексы [76].



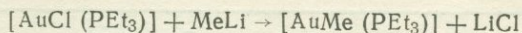
К этому же общему типу относится и комплекс $[Au\{CH(SOPh)PPh_3\}_2]^+[AuCl_4]^-$, полученный из бензоилтрифенилфосфинового илида [7a].

Далее будет показано, что все эти комплексы, содержащие атом золота (I), связанный с двумя атомами углерода, очень легко окисляются до органических соединений золота (III).

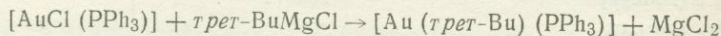
6. КОМПЛЕКСЫ ТИПА $[RAuL]$

Комплексов общей формулы $[RAuL]$, где L — «стабилизирующий» лиганд (чаще всего третичный фосфин), известно больше, чем всех других органических комплексов золота (I). В 1959 г.

было опубликовано первое сообщение о том, что они образуются при действии литийорганического реагента на галогенидный комплекс золота (I) [9].

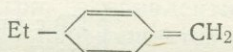


До сих пор это наиболее широко распространенный способ получения этих комплексов, хотя в некоторых случаях предпочтительнее пользоваться реактивами Гриньяра [14, 19].

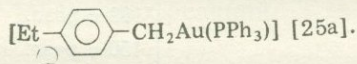


В табл. 7.1 приведены некоторые из соединений этого класса, полученные описанным и другими методами. Это мономерные диамагнитные соединения с линейной координацией атомов золота (I). Дипольные моменты этих комплексов ниже, чем у аналогичных галогенидных комплексов (например, 5,5D для $[\text{AuMe}(\text{PEt}_3)]$, 5,6D для $[\text{AuMe}(\text{PPh}_3)]$, 8,4D для $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$), что свидетельствует о низкой полярности связи Au—C [9]. ($1\text{D} = 3,3356 \cdot 10^{-20} \text{ К} \cdot \text{м}$).

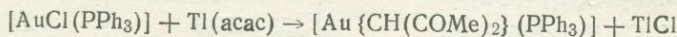
Необычным способом получения бензильных производных золота (I) является взаимодействие



с $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]^+$, приводящее к образованию



σ -Связь золото—углерод, вероятно, можно считать прочной связью, хотя для комплексов золота (I) энергии связи не определены. Прочность связи Au—C в сочетании с низким сродством золота к лигандам, координированным через кислород, приводит к некоторым необычным структурам. Так, ацетилацетонаты золота (I) вместо обычного O-координированного лиганда содержат ацетилацетон, координированный через углерод [26].



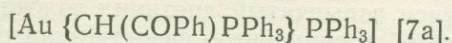
Аналогичным образом в комплексах золота (I) с монокетонами и альдегидами координация лигандов тоже осуществляется через углерод. Эти соединения можно получить разными способами. Например, при взаимодействии $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]^+ [\text{BF}_4]^-$ с ацетофеноном или винил-*n*-бутиловым эфиром образуется соответственно $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{COPh})(\text{PPh}_3)]$ или $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{CHO})(\text{PPh}_3)]$, а при окислении винил(трифенилфосфин)золота (I) перманганатом калия в ацетоновом растворе получается $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{COMe})(\text{PPh}_3)]$ [27—29]. Другим примером комплексов,

Комплексы золота(I) типа [RAuL]

Комплекс ^а	Температура плавления, °С	Литература
[AuMe (PMe ₃)]	70—71	8
[AuMe (PEt ₃)]	62	9
[AuMe (PMe ₂ Ph)]	30	10
[AuMe (PMePh ₂)]	69—70	11
[AuMe (PPh ₃)]	175	9
[AuMe {P (OMe) ₃ }]	0—2	12
[AuEt (PPh ₃)]	150—152 с разл.	13
[Au <i>узо</i> -Pr (PPh ₃)]	150—151 с разл.	14
[Au <i>трет</i> -Bu (PPh ₃)]	139—142 с разл.	14
[AuPh (PPh ₃)]	164 с разл.	9
[Au (C ₆ Cl ₄ H) (PPh ₃)]		15а
[Au (C ₆ F ₅) (PPh ₃)]	170 с разл.	15б
[Au (C ₆ Cl ₅) (PPh ₃)]	211 с разл.	15б
[Au (C ₆ Br ₅) (PPh ₃)]	130 с разл.	15б
[Au (C ₆ F ₅) (AsPh ₃)]	182 с разл.	16
[Au (CF ₃) (PPh ₃)]	150 с разл.	17
[Au (CH ₂ SiMe ₃) (PPh ₃)]	111—113	18
[Au (CH ₂ Ph) (PPh ₃)]		19
[Au (CH=CH ₂) (PPh ₃)]		19
[Au (4-FC ₆ H ₄) (PPh ₃)]	154	20
[Au (3-FC ₆ H ₄) (PPh ₃)]	149—151	21
[Au (4-FC ₆ H ₄) (4-FC ₆ H ₄ NC)]	153—155 с разл.	20
[Au (2-Me ₂ NC ₆ H ₄) (PPh ₃)]	172—174 с разл.	22
[Au (CF ₂ CF ₂ Me) (PMePh ₂)]	153—153,5	23
[Au (C ₅ H ₅) (PPh ₃)]	>100 с разл.	24
[Au (C≡CPh) (PPh ₃)]	163—164 с разл.	25
[Au (C≡CPh) (<i>узо</i> -PrNH ₂)]	>115 с разл.	25
[Au (C≡CPh) (BuNC)]	40,5—41,5	25

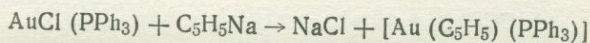
^а Все комплексы белого цвета.

в которых кислородсодержащий лиганд связан с золотом через углерод, является илидным производным



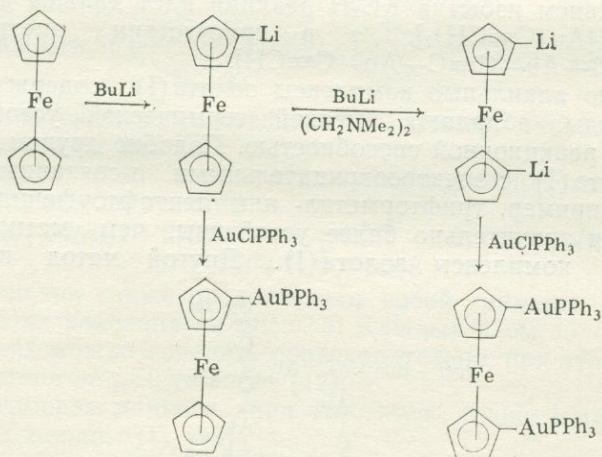
в. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I)

При взаимодействии (дициклопентадиен) хлорозолота (I) с циклопентадиенилнатрием $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ образуется взрывчатое соединение желтого цвета AuC_5H_5 . Это, несомненно, полимерное соединение; оно реагирует с трифенилфосфином с образованием $[\text{Au}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$, которое можно получить также и другим способом [30]:



По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии циклопентадиенильная группа связана с золотом σ -связью [30—32]. Однако при комнатной температуре атомы водорода группы C_5H_5 , согласно данным анализа ЯМР-спектра, эквивалентны, поскольку в молекуле атом золота быстро перемещается от одного атома углерода группы $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ к другому.

Ферроциенильные комплексы золота (I) [33, 34] можно синтезировать с помощью следующих реакций:

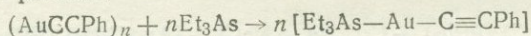


Аналогичным методом получают производные марганца $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{C}_5\text{H}_4\text{Au}(\text{PPh}_3)\}]$ и $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\{\text{C}_5\text{H}_4\text{Au}(\text{PPh}_3)\}]$ [35, 36].

г. АЛКИНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I)

Алкинильные комплексы золота(I) известны уже с 1900 г., когда был получен взрывчатый ацетирид золота(I) Au_2C_2 [37]. Более устойчивое соединение — фенилэтинилзолото(I) выделяется в виде желтого порошка при прибавлении фенилацетилена и ацетата натрия к водному раствору, содержащему $[AuBr_2]^-$. Комплекс $AuCCPh$, вероятно, представляет собой полимер, однако один изомер аналогичного комплекса $AuCC-$ *трет*-Bu существует в виде тетрамера, который, по-видимому, имеет структуру, показанную на рис. 7.1.

Изучение ИК-спектров этих комплексов показывает, что π -связь золото—алкин, образование которой приводит к олигомеризации, достаточно слаба, и при прибавлении других лигандов легко рвется.



Подобные же комплексы образуются и при действии других лигандов, например аммиака, пиридина, третичных фосфинов и изонитрилов [25]. Авторы работы [38] показали, что комплекс $[Au(\textit{изо-PrNH}_2)(C\equiv CPh)]$ содержит золото(I) с линейной координацией, хотя в нем имеет место ассоциация вследствие образования водородных связей с координированным амином.

Алкинильные комплексы золота(I) можно также получить в жидком аммиаке из иодида золота(I) и ацетилида калия KC_2H [39]. Сначала образуется аммиачный комплекс Au_2C_2 , но под действием избытка KC_2H реакция идет дальше до образования $K[Au(C\equiv CH)_2]$, а в присутствии ацетилена до $K_2[HC\equiv C-Au-C\equiv C-Au-C\equiv CH]$.

Обычно алкильные комплексы золота(I), содержащие другие лиганды, обладают высокой термической устойчивостью и низкой реакционной способностью. Подобно другим производным золота(I) с электроотрицательными σ -связанными лигандами (например, трифторметил- или пентафторфенилпроизводным), они значительно более устойчивы, чем метильные или этильные комплексы золота(I). Другой метод их синтеза

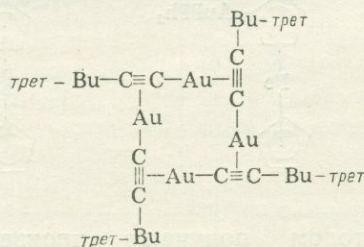


Рис. 7.1. Предполагаемая структура (3,3-диметилбутинил-1)золота(I).

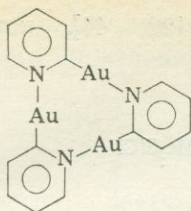


Рис. 7.2. Предполагаемая структура 2-пиридилзолота (I).

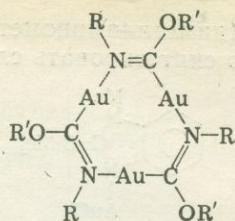
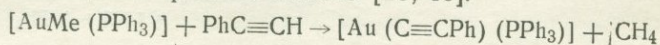


Рис. 7.3. Предполагаемая структура алкокси(алкилимино)метильных комплексов золота (I).

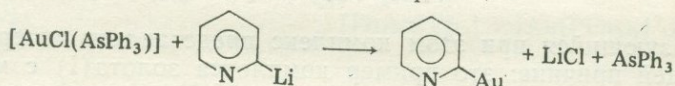
предусматривает разрыв связи метил—золото под действием алкина с концевой тройной связью [23, 40].



д. КОМПЛЕКСЫ С МОСТИКОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

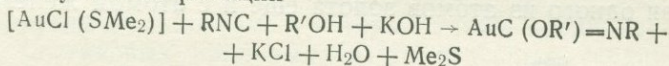
Полимерные комплексы $[(\text{AuC}\equiv\text{CR})_n]$ можно рассматривать как особый тип комплексов, в которых σ -связанный с золотом (I) лиганд содержит еще один донорный атом, способный к координации с другим атомом золота, вследствие чего и происходит олигомеризация. Другим примером подобных соединений является полимер циклопентадиенилзолота (I) $[(\text{AuC}_5\text{H}_5)_n]$.

В качестве более простого примера можно привести 2-пиридилзолото (I) [41], получающееся по реакции



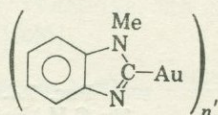
Предполагается, что это соединение — тример, структура которого показана на рис. 7.2.

Комплексы ряда алкокси(алкилимино)метилзолота (I) [42] можно получить по реакции

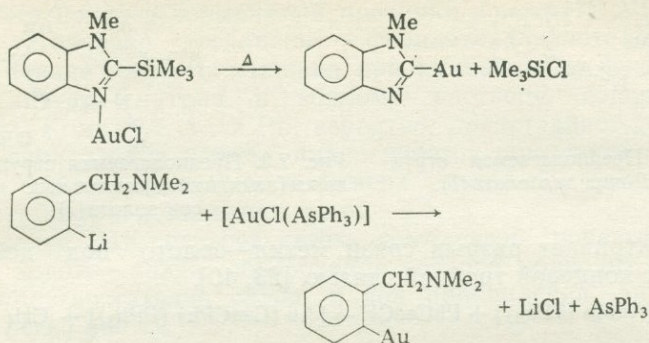


Эти соединения также представляют собой тримеры, вероятная структура их показана на рис. 7.3. Каждый атом золота в этих соединениях можно окислить последовательно, при этом тримерная структура не разрушается [42].

К олигомерам данного типа относятся также 1-метилбензимидазол-2-золото (I) [43]

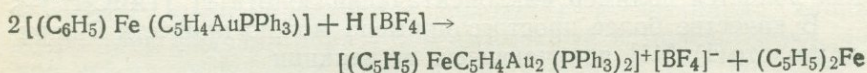


и 2-(диметиламинометил)фенилзолото (I) [22, 44], которые можно синтезировать следующим образом:



е. КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I) С МОСТИКОВЫМИ АТОМАМИ УГЛЕРОДА

Взаимодействие ферроцил(трифенилфосфин)золота (I) с $\text{H}[\text{BF}_4]$ при дефиците последней протекает в соответствии с уравнением [45, 46]



Образующийся при этом комплекс представляет интерес по следующей причине: это пример комплекса золота(I) с мостиковой органической группой; структура его показана на рис. 7.4 [47].

Каждая группа $\text{C}-\text{Au}-\text{P}$ линейна, кроме того, имеются данные о наличии связи золото—золото ($r(\text{AuAu}) = 276,8$ пм) и о связи одного из атомов золота еще и с атомом железа [47].

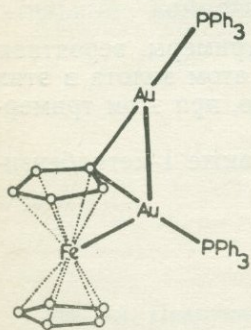
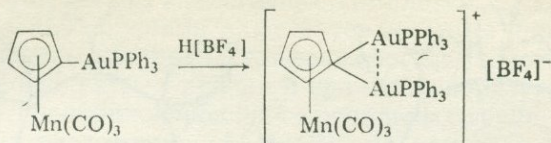
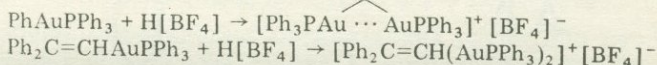


Рис. 7.4. Структура иона $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}\{\eta\text{-C}_5\text{H}_4(\text{AuPPH}_3)_2\}]^+$.

Подобный комплекс образуется также из циклопентадиенильного производного марганца [48].

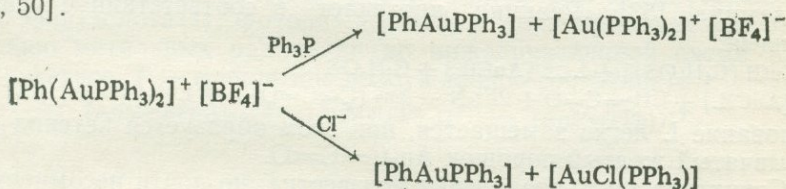


Особенно важно то обстоятельство, что комплексы этого типа можно получить из фенильных и винильных комплексов золота (I) [49, 50]:



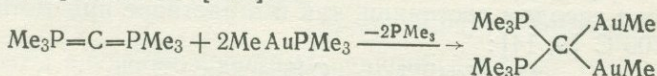
Степень взаимодействия между атомами золота в этих соединениях не известна, так как пока не выполнено никаких рентгеноструктурных исследований. Высказано предположение, что в винильном производном положительный заряд сосредоточен в основном на β -атоме углерода вследствие резонанса со структурой $[\text{Ph}_2\text{C}^+-\text{CH}(\text{AuPPh}_3)_2]$.

Эти комплексы относятся к числу электронодефицитных, и поэтому под действием третичных фосфинов или хлоридов арильных или винильные мостики в них расщепляются [45, 46, 49, 50].



К другим комплексам, в которых также предполагается наличие мостиковых арильных групп, относятся соединения состава $\text{Ph}_6\text{Au}_2\text{Zn}_2$ (получено из $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ и дифенилцинка) и $\text{Ag}_4\text{Au}_2\text{Li}_2$, $\text{Ag}_4\text{Au}_2\text{Cu}_2$, $\text{Ag}_4\text{Cu}_4\text{Au}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ и $\text{Ag}_4\text{Ag}_4\text{Au}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, где Ag — 2-(диметиламинометил)фенил. На рис. 7.5 приведены некоторые предложенные для них структуры [44, 51, 52].

Показанный ниже комплекс, полученный из фосфинового ильида, необычен тем, что в нем два атома золота связаны с одним и тем же атомом углерода, но этот мостик не является электронодефицитным [526].



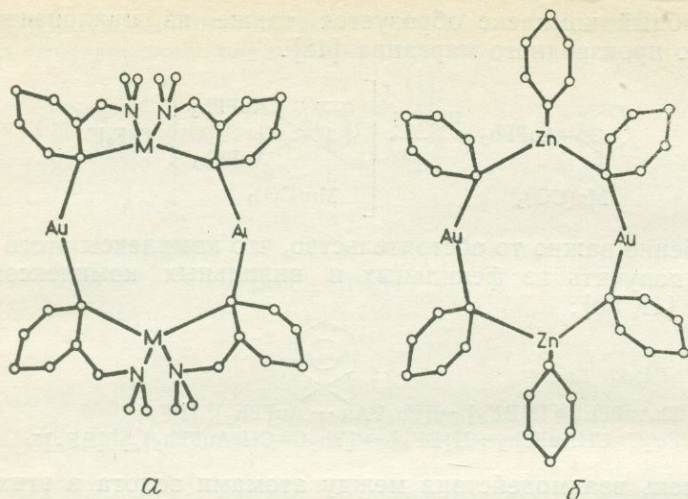
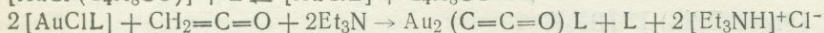
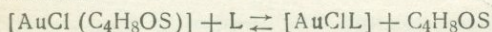


Рис. 7.5. Предполагаемые структуры $Ag_4Au_2M_2$ (где $Ag - 2-Me_2NCH_2C_6H_4$, $M - Cu$ или Li) (а) и $Ph_8Au_2Zn_2$ (б).

ж. КЕТЕНИДЫ ЗОЛОТА(I)

Кетениды золота(I) $Au_2C \equiv C = O$ образуются при взаимодействии хлоро(1,4-оксатриазо)золота(I) с кетоном в ацетонитрильном растворе в присутствии 2,6-диметилпиридина, L, и триэтиламина [53]. Реакция протекает в соответствии с уравнениями:



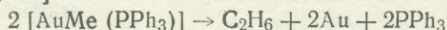
Основание L легко замещается, при этом образуется кетенид — взрывчатый желтый порошок $Au_2C \equiv C = O$.

Структура этого соединения неизвестна, но почти несомненно это — полимер с кетенидными мостиками между атомами золота(I). Известны также кетениды меди и серебра. Кетенид золота разлагается на золото и субоксид углерода C_3O_2 , а с фенилацетиленом дает кетен и фенилэтинилзолото(I) [53].

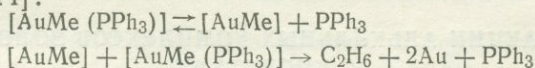
Реакции органических комплексов золота(I)

а. ТЕРМИЧЕСКОЕ И ФОТОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЛКИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I)

Метил(трифенилфосфин)золото(I) количественно разлагается как в твердом состоянии, так и в растворе при температуре около $100^\circ C$ [9, 14]:

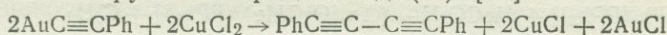


Точно так же при разложении этил(трифенилфосфин)золота(I) в результате объединения этильных групп образуется в основном *n*-бутан, но аналогичные комплексы с изопропильной и *трет*-бутильной группами дают более сложные продукты. Так, при разложении изопропил(трифенилфосфин)золота(I) основные летучие продукты — пропан и пропилен, образующиеся в результате диспропорционирования пропильных групп. Исследование кинетики разложения $[\text{AuMe}(\text{PPh}_3)]$ показало, что процесс разложения, отвечающий реакции первого порядка, не зависит от присутствия кислорода, но замедляется при прибавлении трифенилфосфина. Эти данные позволили предложить следующий механизм [14]:

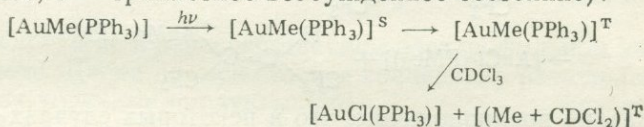


Подобное объединение органических групп при разложении органических комплексов золота(I) наблюдалось также и в случае 2-пиридилзолота(I), которое при 150°C выделяет металлическое золото и 2,2'-дипиридил. Разложение замещенных производных можно использовать при синтезе соответствующих замещенных 2,2'-дипиридилов [41].

В некоторых случаях этот процесс объединения алкильных групп катализируется хлоридом меди(II) [54].



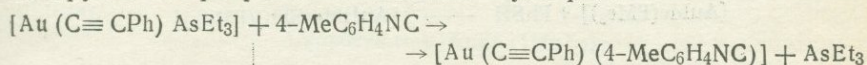
Большинство золотоорганических соединений фоточувствительно, механизм фотолиза изучен только для метил(трифенилфосфин)золота(I). Фотолиз в CDCl_3 в итоге приводит к образованию метильных радикалов по нижеприведенной схеме (*S* — синглетное, *T* — триплетное возбужденное состояние):



Далее метильные радикалы могут вступать в различные реакции, образуя CH_3D , C_2H_6 , CH_3CDCl_2 и CH_3CCl_3 [55].

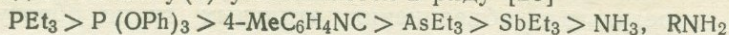
6. ЗАМЕЩЕНИЕ ЛИГАНДОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ЗОЛОТА(I)

В комплексах $[\text{AuRL}]$ часто удается заместить один лиганд L на другой без разрыва связи золото—углерод:

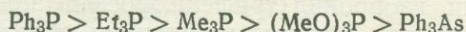


Результаты изучения подобных реакций показали, что родство

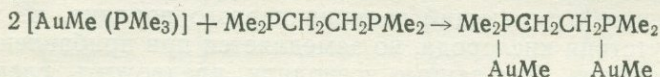
лигандов к золоту (I) уменьшается в ряду [25]



Изучение реакций замещения в комплексах $[AuMeL]$ позволило составить аналогичный ряд лигандов:

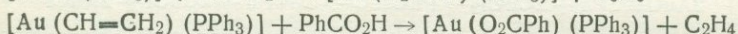
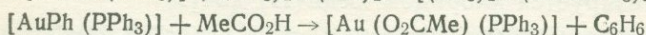
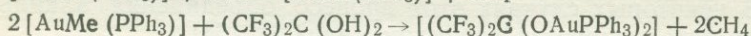
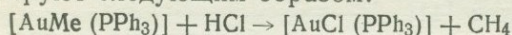


Подобные реакции замещения представляют собой удобный способ получения комплексов с бидентатными лигандами [8, 12].

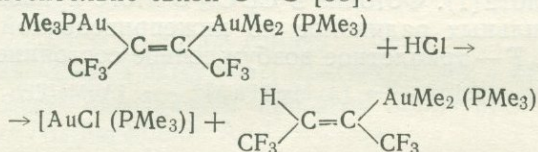


в. РЕАКЦИИ АЛКИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (I) С КИСЛОТАМИ

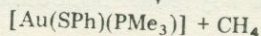
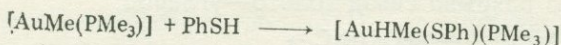
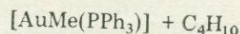
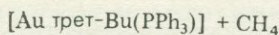
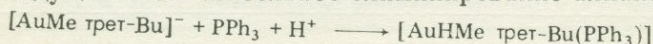
Связь золото—углерод в органических комплексах золота (I) расщепляется под действием многих реагентов, содержащих активные атомы водорода. Метильные [9, 23], фенильные [56, 57], винильные [50] и ферроценильные [33, 35] комплексы золота реагируют следующим образом:



Расщепление связи винил—золото происходит с сохранением стереохимии относительно связи $C=C$ [58].

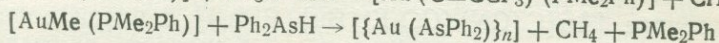
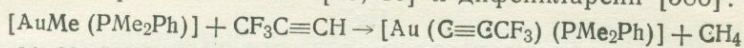


Высказано предположение, что в некоторых случаях реакции кислотного расщепления протекают через протонирование атома золота с образованием гидридокомплексов золота (III), после чего следует восстановительное элиминирование алкана:



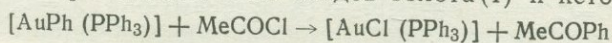
Если эти гидридные промежуточные соединения золота (III) действительно существуют, то время их жизни слишком коротко, чтобы их можно было непосредственно обнаружить [2, 11].

В метильных комплексах золота (I) связь золото—углерод могут расщепить даже очень слабые кислоты, например алкины с концевой тройной связью [23, 40] и дифениларсин [586]:

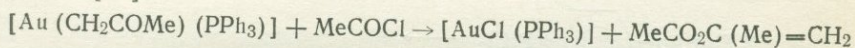


г. РЕАКЦИИ С АЦИЛГАЛОГЕНИДАМИ

Ацилгалогениды могут реагировать с органическими комплексами золота (I) различными способами. Простейшие реакции приводят к образованию галогенидов золота (I) и кетонов [56]:



В функционально замещенных алкильных комплексах золота (I) может происходить не обычное 1,2-, а 1,4-расщепление связи [29].

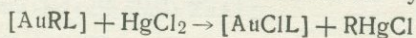


В некоторых случаях имеют место более сложные реакции. Например, при взаимодействии $[\text{AuPh}(\text{PPh}_3)]$ с бензоилхлоридом образуется $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ наряду с бензолом, бензальдегидом и дифенилом вместо ожидаемого бензофенона. Предполагается, что первоначальная реакция состоит в переносе электрона от золота, приводящем к образованию $[\text{AuPh}(\text{PPh}_3)]^{\ddagger}$.

$[\text{PhCOCl}]^-$, а не в непосредственном электрофильном замещении при золоте. Далее промежуточное соединение разрушается и образуются конечные продукты [59].

д. РЕАКЦИИ С ГАЛОГЕНИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Хлорид ртути (II) быстро реагирует с метильными [13], этильными [13], фенильными [56] и винильными [50, 60] комплексами золота (I) с расщеплением связи золото—углерод.

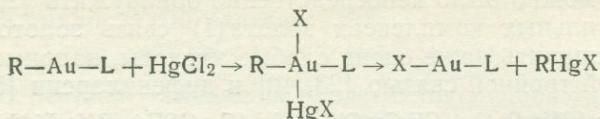


В большинстве случаев скорости реакций подчиняются уравнению

$$\text{Скорость} = k [\text{AuRL}] [\text{HgX}_2]$$

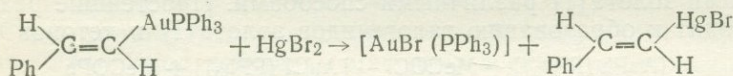
и, как предполагается, реакции протекают по механизму замещения $\text{S}_{\text{E}2}$ при атоме углерода [13]. Предложен и другой меха-

низм, заключающийся в последовательном окислительном присоединении и восстановительном элиминировании [60].

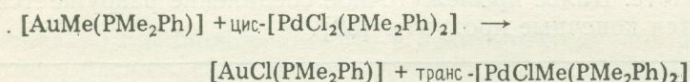
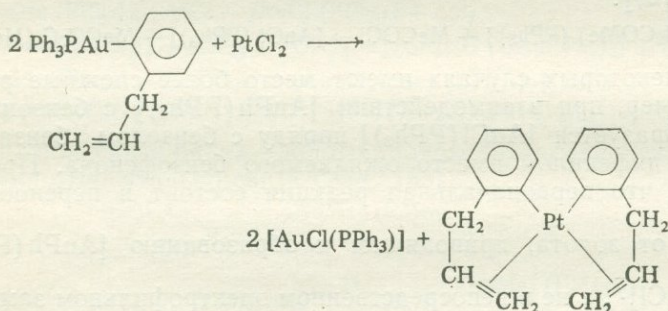


В случае $[Au\{C(CN)(CO_2Et)Bu\}(PPh_3)]$ в смеси полярных растворителей диметилсульфоксид — 1,4-диоксан расщепление связи солями ртути (II) протекает по S_E1 -механизму, причем скоростью определяющей стадией является образование карбаниона.

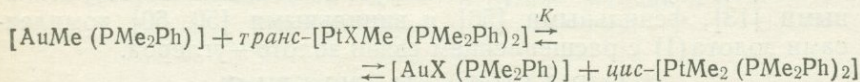
Расщепление связи винил—золото происходит с сохранением стереохимии относительно связи $C=C$ [61]:



Галогениды платины(II) и палладия(II) также реагируют с органическими комплексами золота (I) [57, 62]:

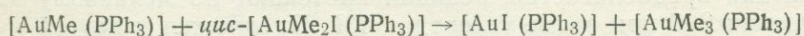


В случае метильных комплексов платины(II) может установиться равновесие

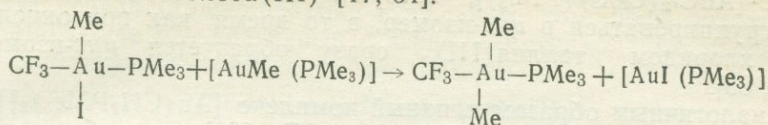


Константа равновесия K весьма сильно зависит от природы галогена X и увеличивается в ряду $I > Br > Cl$ [62].

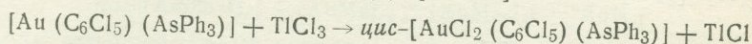
Кроме того, алкильные комплексы золота (I) легко реагируют с галогенидами золота (III) [10, 63, 64].



Эти реакции протекают с сохранением стереохимии при центральном атоме золота (III) [17, 64]:

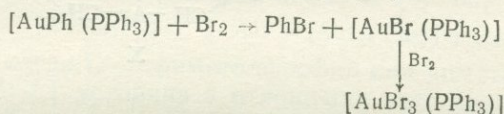


При взаимодействии с галогенидами таллия (III) или золота (III) может произойти не разрыв связи золото—углерод, а окисление комплексов золота (I) [62, 65].



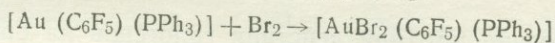
е. РЕАКЦИИ С ГАЛОГЕНАМИ

Как правило, галогены реагируют с алкильными комплексами золота (I) с образованием соответствующих алкилгалогенидов и галогенидов золота (I) или золота (III) [23, 29, 56].

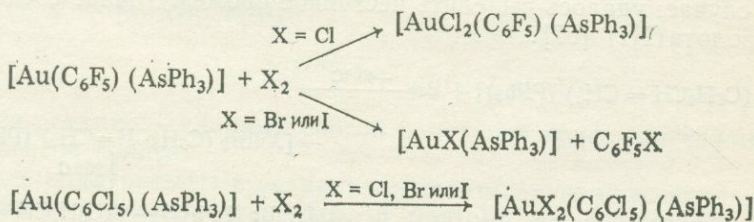


При этом иногда происходит объединение органических групп. Так, например, при взаимодействии ферроцинил(трифенилфосфин)золота (I) с бромом наряду с бромферроцином (55 %) выделяется и диферроцинил (15 %) [66].

Если связь золото—углерод в органическом комплексе золота (I) особенно прочна, то возможно окисление до комплексов золота (III). Впервые эта реакция была обнаружена для пентафторфенильных комплексов золота (I) [20].

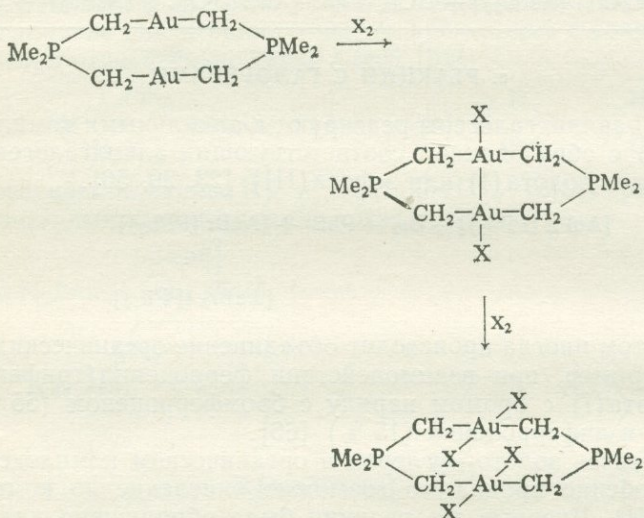


Установлено, что эта реакция является общей для всех комплексов золота (I) с арильными группами, в которых водород полностью замещен на атомы галогена, хотя, как показано ниже, направление этой реакции зависит от природы галогена и комплекса золота (I) [156, 65, 67].

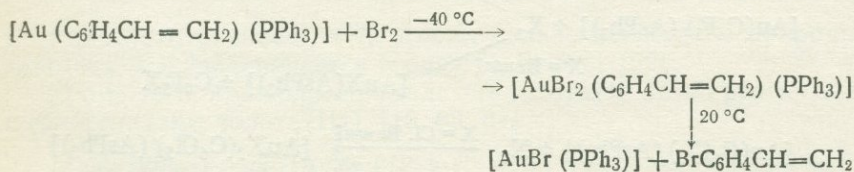


Интересно, что окисление хлором приводит к образованию *транс*-[AuCl₂(C₆H₅) (PPh₃)], который может затем медленно перегруппироваться в *цис*-изомер, в то время как при окислении хлоридом таллия(III) сразу образуется *цис*-изомер [156, 65].

Аналогичным образом илидный комплекс [Au(CH₂PMe₃)₂]Br окисляется иодом до [AuI₂(CH₂PMe₃)₂]Br [68], но особенно интересны реакции димерных илидных комплексов, которые в отсутствие избытка галогена образуют устойчивые комплексы золота(II) [5, 7]:

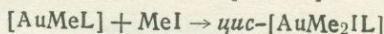


Не исключено, что при действии галогенов на органические комплексы золота(I) расщепление связи золото—углерод происходит не путем прямого электрофильного замещения, а в результате двух последовательных процессов — окислительного присоединения и восстановительного элиминирования. Доказательства справедливости этого механизма получены по крайней мере в одном случае: удалось выделить нестойкое промежуточное соединение золота(III) [57].



ж. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ

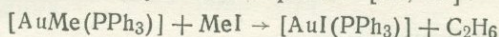
На первой стадии реакции метильного комплекса золота (I) $[\text{AuMeL}]$, где L — третичный фосфин, с метилиодидом происходит окислительное присоединение [10, 63].



Однако поскольку образующееся соединение быстро реагирует с $[\text{AuMeL}]$, то из реакционной среды можно выделить $[\text{AuMe}_3\text{L}]$ и $[\text{AuIL}]$.

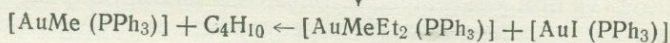
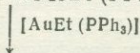
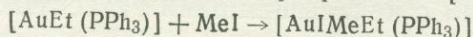


Если эти соединения оставить в растворе в метилиодиде, то медленно протекает дальнейшая реакция. Характер ее зависит от природы лиганда L. Например, если L — трифенилфосфин, то происходит восстановительное элиминирование этана от $[\text{AuMe}_3\text{L}]$ и вновь образуется $[\text{AuMeL}]$, так что после завершения его взаимодействия с метилиодидом суммарную реакцию можно представить следующим образом [60, 63]:

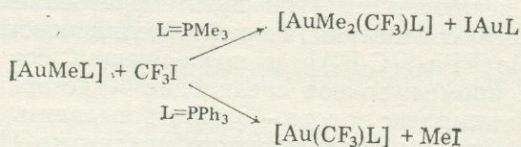


Однако, когда L — триметилфосфин или диметилфосфин, комплекс $[\text{AuMe}_3\text{L}]$ устойчив в отношении восстановительного элиминирования, и следы $[\text{AuMeL}]$, образующегося при реакции с $[\text{AuIL}]$, реагируют с метилиодидом и дают конечный *цис*- $[\text{AuMe}_2\text{IL}]$ [10, 63].

При взаимодействии этил(трифенилфосфин)золота (I) с метилиодидом на первых стадиях реакции образуется бутан, вероятно, в результате следующих превращений [63]:



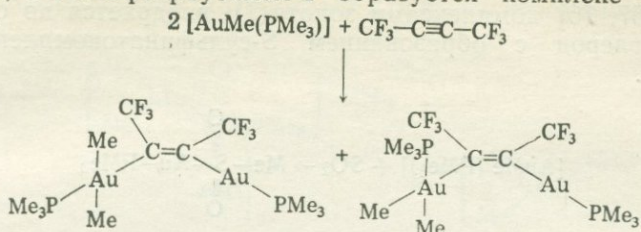
Кроме того, комплексы $[\text{AuMeL}]$ реагируют с трифторметилиодидом, и вновь характер образующихся продуктов зависит от природы лиганда L [17].



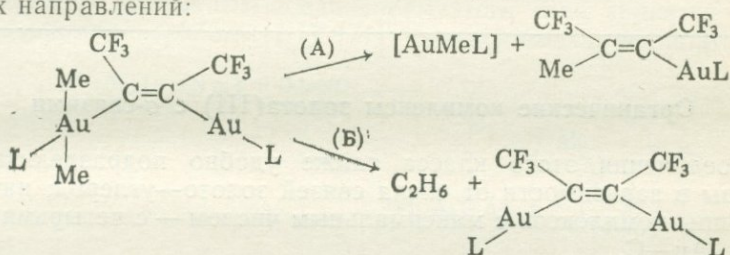
Эти реакции — удобный способ получения трифторметильных комплексов золота.

Диалкилаураты (I) в реакциях окислительного присоединения еще более реакционноспособны, и поэтому их взаимодействие

58]. Так, с гексафторбутином-2 образуется комплекс Au(I)—Au(III).

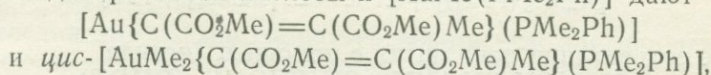


Реакция протекает с переносом метильной группы от одного атома золота к другому с образованием *цис*-мостиковой группы C_4F_6 . Из $[\text{AuMe}(\text{PMe}_3)]$ образуются комплексы золота(III) как *цис*-, так и *транс*-строения, но в случае лигандов PMe_2Ph или PMePh_2 образуется только *транс*-изомер. Эти комплексы Au(I)—Au(III) в присутствии гексафторбутина-2 медленно разлагаются вследствие восстановительного элиминирования при центральном атоме золота(III). Разложение может происходить по одному из двух направлений:



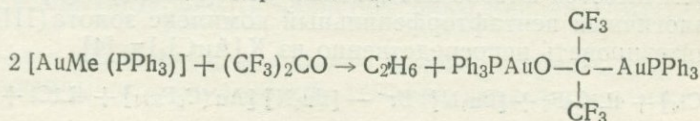
Путь А приводит к образованию продукта внедрения алкина по связи золото—метил, в ходе последующего восстановительного элиминирования сохраняется *цис*-геометрия относительно связи $\text{C}=\text{C}$ [58]. По пути В также образуется продукт с *цис*-строением относительно связи $\text{C}=\text{C}$ [23, 69].

В аналогичных реакциях из бутина-2 и $[\text{AuMe}(\text{PPh}_3)]$ получается $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{AuPPh}_3)]$, а диметилловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты и $[\text{AuMe}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ дают

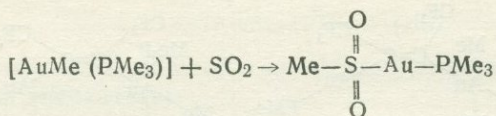


но в обоих случаях промежуточные продукты выделены не были [23, 40].

При взаимодействии гексафторацетона с $[\text{AuMe}(\text{PPh}_3)]$ образуется комплекс, содержащий два атома золота.

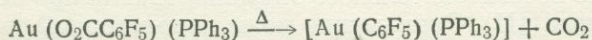


Наконец, диоксид серы, реагируя с метильными [40] и арильными [57, 70] комплексами золота(I), внедряется по связи золото—углерод с образованием S-сульфинатокомплексов золота(I).



При низких температурах с метильными комплексами золота(I) образуются ярко-красные промежуточные соединения, предположительно комплексы с SO_2 [40].

Реакцию, обратную реакции внедрения этого типа, например декарбоксилирование, можно использовать для получения органических комплексов золота(I)

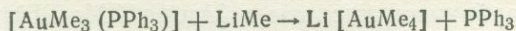


Органические комплексы золота(III) с σ -связями

Соединения этого класса также удобно подразделить на группы в зависимости от числа связей золото—углерод; начнем с группы комплексов с максимальным числом — с четырьмя связями Au—C.

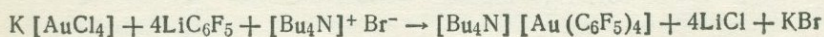
а. ТЕТРААЛКИЛАУРАТЫ(III) И РОДСТВЕННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Простейший комплекс этого типа, $\text{Li}^+[\text{AuMe}_4]^-$, получают в эфирном растворе по реакции [3]

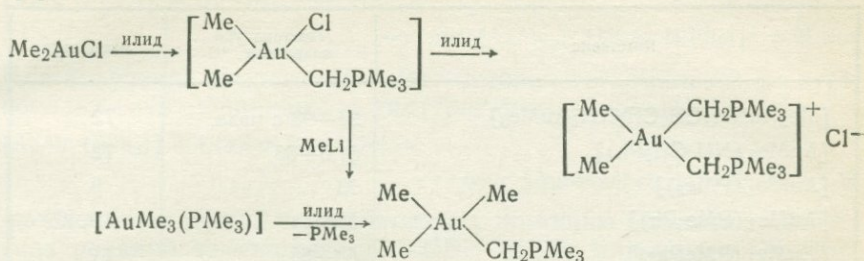


После сольватации иона лития с помощью лиганда $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (PMDT) из раствора можно выделить комплекс $[\text{Li}(\text{PMDT})][\text{AuMe}_4]$. При 86—88°C комплекс плавится с разложением; результаты анализа его колебательных спектров позволяют предположить, что в нем имеется плоско-квадратный ион $[\text{AuMe}_4]^-$ [3].

Аналогичный пентафторфенильный комплекс золота(III) можно синтезировать непосредственно из $\text{K}[\text{AuCl}_4]^-$ [4]

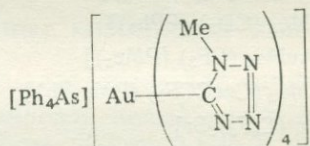
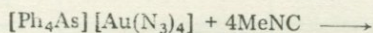


Соединения с четырьмя связями Au—C можно также получить из хлорида диметилзолота (I) и триметилфосфинового илида [5]:



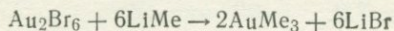
Замещением трифенилфосфина в $[\text{Me}_3\text{AuPPh}_3]$ на соответствующий S-илид получены S-илидные производные $[\text{Me}_3\text{AuCH}_2\text{SMe}_2]$ и $[\text{Me}_3\text{AuCH}_2\text{SOMe}_2]$; рентгеноструктурным методом определена молекулярная структура сульфоксонийилидного комплекса [70б].

Другим необычным соединением этого типа является тетразолокомплекс золота (III) [71], полученный по реакции



б. ТРИАЛКИЛЗОЛОТО(III) И РОДСТВЕННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Соединение, которому приписывали формулу триметилзолота, образуется при взаимодействии метиллития и бромиды или диметилбромиды золота (III) в эфирном растворе при -65°C [72]:



Это соединение трудно охарактеризовать, так как при температуре около -40°C оно разлагается, при этом выделяются металлическое золото, метан и этан. В настоящее время представляется более вероятным, что так называемое триметилзолото — это комплекс $\text{Li}[\text{AuMe}_3\text{Br}]$, а не эфират $[\text{AuMe}_3(\text{OEt}_2)]$ [3], а соединение, которое ранее рассматривалось как $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{OEt}_2)]$ [20], в действительности является солью аниона $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Br}]^-$ [4].

Более устойчивые комплексы можно получить, обрабатывая «триметилзолото» при низких температурах лигандами с донор-

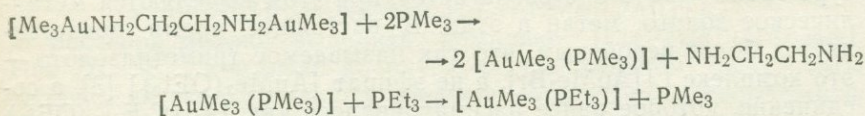
ТАБЛИЦА 7.2

Комплексы с тремя σ -связями Au—C

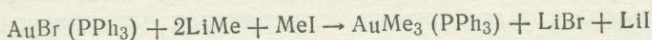
Комплекс	Температура плавления, °С	Литература
$[\text{Me}_3\text{AuNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{AuMe}_3]$	94—98 с разл.	72
$[\text{AuMe}_3(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Ph})]$	51,5—53	72
$[\text{AuMe}_3(\text{PMe}_3)]$	23	9
$[\text{AuMe}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$	Масло	10, 62
$[\text{AuMe}_3(\text{PMePh}_2)]$	63—65	11
$[\text{AuMe}_3(\text{PPh}_3)]$	120 с разл.	9
$[\text{AuMe}_3(\text{AsMe}_3)]$	~0	73
$[\text{AuMe}_3(\text{PEt}_3)]$	-5	8
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_3)]$	243—246 с разл.	20
<i>цис</i> - $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{Br}_5)(\text{PPh}_3)]$	170 с разл.	156
<i>транс</i> - $[\text{AuMe}_2\text{Et}(\text{PPh}_3)]$		2, 74
<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2\text{Et}(\text{PPh}_3)]$		74
<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$	99 с разл.	75
<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2(\text{CD}_3)(\text{PPh}_3)]$		75
<i>транс</i> - $[\text{AuMe}_2(\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)]$	97—100	17
<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$		40
$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Br}]$		4
<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2(\text{CH}_2\text{PMe}_3)\text{Cl}]$	107—110	5, 68
<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)]\text{Cl}$	111 с разл.	5, 68

ными атомами азота, фосфора или мышьяка. При этом образуются соединения общего типа $[\text{AuMe}_3\text{L}]$; некоторые из них приведены в табл. 7.2.

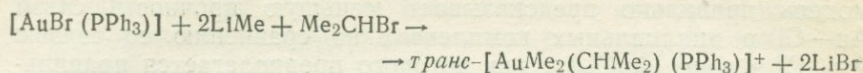
Кроме того, триметильные комплексы золота можно получить, используя реакции замещения лигандов [8, 9]:



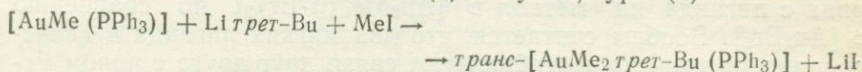
Однако более удобный метод синтеза — окисление метилгалогенидами диметилаурата (I), полученного *in situ* [2].



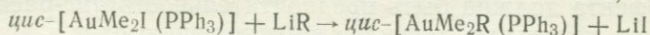
Этим же методом синтезировали соединения с разными алкильными группами при одном и том же атоме золота.



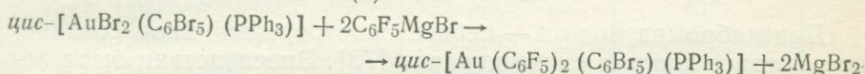
Для получения аналогичного *трет*-бутильного комплекса следует использовать смешанный метил(*трет*-бутил) аурат (I).



цис-Изомеры можно синтезировать с помощью стереоспецифических реакций замещения ($\text{R} - \text{CD}_3$; Et, Pr или C_6H_5) [74, 75].

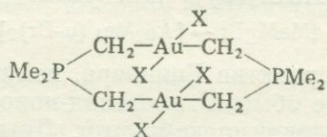


В одном случае удалось провести реакцию замещения в моноарильном комплексе золота(III) [156], но при попытках проалкилировать $[\text{AuBr}_3(\text{PPh}_3)]$ происходит частичное восстановление до комплексов золота (I).



в. ДИАЛКИЛЬНЫЕ И РОДСТВЕННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III)

Группировка *цис*- AuR_2^+ весьма характерна для химии золотоорганических соединений: синтезирован целый ряд комплексов, содержащих ее. Известны анионные, нейтральные и катионные комплексы этого класса; в качестве типичных примеров можно привести комплексы *цис*-(AuMe_2Cl_2)⁻, *цис*- $[\text{AuMe}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$ и *цис*- $[\text{AuMe}_2(\text{PMe}_3)_2]^+$. Противоположное *транс*-расположение двух анионных групп обнаружено только в необычных илидных комплексах ($\text{X} - \text{галоген}$) [6]:

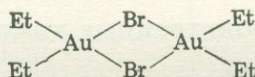


Объясняют эту весьма отчетливо выраженную предпочтительность *цис*-геометрии рядом причин. Так, в образовании связей с золотом(III) могут участвовать следующие орбитали (в порядке возрастания энергии): $5d_{x^2-y^2}$, $6s$, $6p_x$ и $6p_y$. Полагают, что в комплексах типа *цис*- $[\text{AuMe}_2\text{Cl}_2]^-$ прочные σ -связи с метильными группами образуют более низкие по энергии орбитали золота, т. е. $5d$ - и $6s$ -орбитали, а в образовании связей с хлорид-ионами участвуют $6p$ -орбитали. Последнее возможно только при

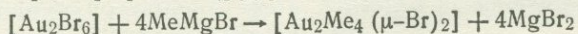
образовании *цис*-изомера, поскольку гибридные *ds*-орбитали расположены перпендикулярно друг другу [76]. Эта теоретическая модель правильно предсказывает меньшую прочность связи Au—Cl в диалкильных комплексах по сравнению со связью Au—Cl в ионе $[\text{AuCl}_4]^-$, для которого предполагается правильная *dsp*²-гибридизация; кроме того, это предположение объясняет причину более высокой энергии переходов с переносом заряда с лиганда на металл в $[\text{Au}_2\text{Me}_4(\mu\text{-Br})_2]$ по сравнению с $[\text{Au}_2\text{Br}_6]$. Вообще считается, что два мягких лиганда в *транс*-положении взаимно дестабилизируют связи друг друга с ионом металла класса «б» (мягким ионом). Этот эффект известен под названием «антисимбиоза», и при таком подходе следствием этого эффекта должна быть предпочтительность *цис*-расположения мягких метильных лигандов по отношению друг к другу при координации их с мягким центральным атомом золота (III) [77].

г. ДИАЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ ЗОЛОТА

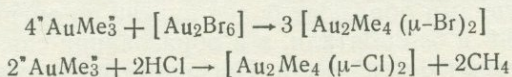
Диэтилбромид золота — первое золотоорганическое соединение, которое удалось синтезировать [78]. Впоследствии было показано, что это — димер с галогено-мостиками [79].



Обычно комплексы рассматриваемого класса получают из соответствующего галогенида золота (III) и реактива Гриньяра в эфирном растворе. Первоначально для этой реакции использовали гидратированную золотобромистоводородную кислоту, но так как связанная вода разрушает значительную часть реактива Гриньяра, то теперь для синтезов предпочитают пользоваться безводными галогенидами золота (III) или подходящими комплексами, например $[\text{AuCl}_3(\text{py})]$ или $[\text{AuBr}_2(\text{py})_2]\text{Br}$ [80].



Если используют реактив Гриньяра, полученный из алкилиодида, то в результате обмена галогенид-ионов всегда образуется соответствующий иодокомплекс золота. Литийорганические реагенты применяют редко, так как они вступают в дальнейшие реакции с образованием триалкильных или тетраалкильных соединений золота (III). Однако при дальнейшем взаимодействии этих соединений с галогенидами золота (III) [72] или с кислотами [72, 81] могут получиться диалкильные комплексы золота (III).



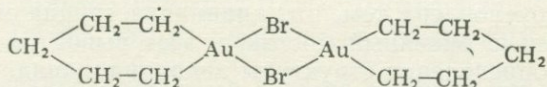
В табл. 7.3 приведены некоторые из известных диалкилгалогенидов золота (III); более обширный перечень соединений этого типа опубликован в работе [82]. Известно несколько соединений, полученных из бифункциональных реактивов Гриньяра; на-

ТАБЛИЦА 7.3

Диалкилгалогенидные и диалкилпсевдогалогенидные комплексы золота (I) типа R_2AuX

Комплекс	Температура плавления, °C	Литература
$(Me_2AuCl)_2$	71—72	72
$(Me_2AuBr)_2$	68—69	80
$(Me_2AuI)_2$	78,5	80
$(Me_2AuCN)_4$	140 с разл.	83
$(Me_2AuSCN)_2$	73—74	84
$(Me_2AuSeCN)_2$	92 с разл.	83
$(Me_2AuNCO)_2$	75 с разл.	83
$(Me_2AuN_3)_2$	Взрывается	85
$(Et_2AuCl)_2$	48	86
$(Et_2AuBr)_2$	58	78
$(Et_2AuI)_2$	67—68	87
$(Et_2AuCN)_4$	103—105	86, 88
$(Pr_2AuCl)_2$	Жидкость	86
$\{(PhCH_2)_2AuCl\}_2$	70—110 с разл.	86
$\{(Me_3CCH_2)_2AuBr\}_2$	121—123	72

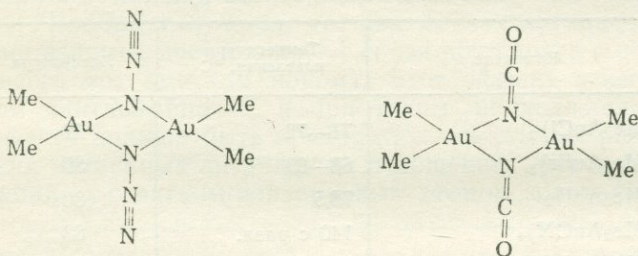
пример, с реактивом Гриньяра — производным 1,5-дибромпентана получен с низким выходом пентаметиленовый комплекс золота [89].



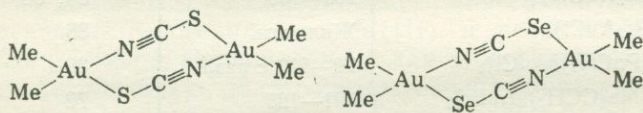
Псевдогалогенидные комплексы обычно синтезируют с помощью обменных реакций из соответствующих диалкилгалогенидов золота. Наиболее удобный метод синтеза из диметилпроизводных золота — взаимодействие диметилиодида золота (III) с раствором нитрата серебра. После отделения образовавшегося иодида серебра получается водный раствор, содержащий ион *цис*- $[AuMe_2(OH)_2]^+$. Этот раствор обрабатывают натриевой

солью псевдогалогенида, в результате чего осаждается требуемый диметилпсевдогалогенид золота [83, 84].

Существуют три структурных типа диалкилпсевдогалогенидов золота. Азидные и цианатные соединения являются димерами с мостиковыми атомами азота; в их структуре присутствуют четырехчленные циклы, как и в диалкилгалогенидах золота [84, 85].



Диалкильные комплексы золота, в состав которых входят роданид- или селеноцианат-ионы, также димерны, но в них мостиковые группы связаны с золотом соответственно через азот и серу или через азот и селен. Вследствие этого в ЯМР-спектре наблюдаются два сигнала метильных групп, связанных с золотом либо в *транс*-положении к азоту, либо в *транс*-положении к сере или селену [83, 84].



В отличие от рассмотренных выше комплексов диалкилцианиды золота — тетрамеры; это подтверждают результаты определения их молекулярных масс [83, 88] и в одном случае результаты рентгеноструктурных исследований [90]. Тетрамерная структура обусловлена тем, что цианидная группа может образовывать только линейный мостик, и этот вывод подтверждают результаты определения структуры дипропилцианида золота. На рис. 7.6, а показана наиболее симметричная из возможных структур диметилцианида золота. В спектре ЯМР комплекса такой структуры можно было бы ожидать появления двух сигналов метильных групп, связанных с золотом в *транс*-положении к углероду и в *транс*-положении к азоту, однако в действительности наблюдаются четыре метильных сигнала, что объясняют неупорядоченным расположением цианидных мостиков, образующих структуру типа изображенной на рис. 7.6, б.

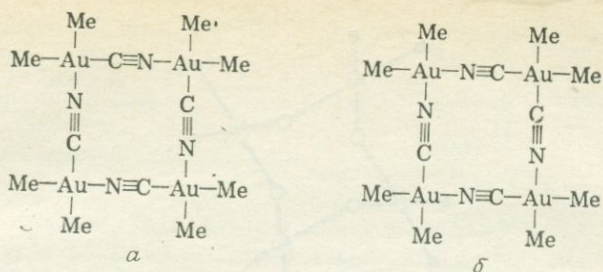
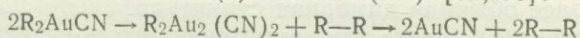


Рис. 7.6. Структура цианида диметилзолота.

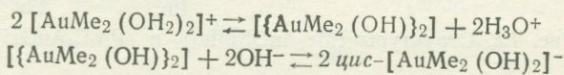
Диалкилцианиды золота при нагревании легко разлагаются, и при этом можно выделить промежуточные соединения состава $\text{Au}_2\text{R}_2(\text{CN})_2$. Вероятно, их лучше всего рассматривать как смешанные комплексы золота (I)—золота (III) [82, 88].



Помимо нейтральных комплексов с галогено-мостиками известно несколько анионных комплексов. Так, например, при взаимодействии диметилгалогенидов золота (III) с избытком галогенид-ионов образуется соответствующий *цис*- $[\text{AuMe}_2\text{X}_2]^-$, который можно выделить в виде цезиевой или тетрафениларсониевой соли [91].

д. КОМПЛЕКСЫ С ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДОНОРНЫЕ АТОМЫ VI ГРУППЫ

Аквакомплекс *цис*- $[\text{AuMe}_2(\text{OH}_2)_2]^+$ изучен наиболее детально [92]. В кислом водном растворе при 25°C продолжительность жизни молекул воды в координированном состоянии составляет только около $2 \cdot 10^{-5}$ с, что обусловлено обменом с растворителем [93]. В водном растворе гидролиз протекает в соответствии с уравнениями [94]



Диметилгидроксозолото в водном растворе представляет собой димер, но в органических растворителях и в твердом состоянии это тетрамер; его необычная структура показана на рис. 7.7 [95]. В этой структуре две метильные группы при каждом атоме золота не эквивалентны, в результате чего в ЯМР-спектре наблюдаются два сигнала метильных групп.

Тетрамерная структура диметилгидроксозолота (III) довольно неожиданна, особенно если учесть, что у триметилсиликсидиме-

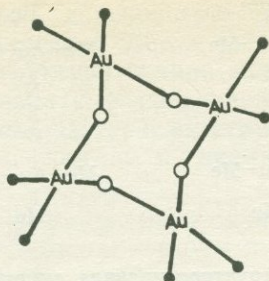
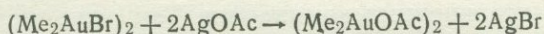


Рис. 7.7. Структура гидроксида диметилзолота (темными кружками изображены метильные группы, светлыми — гидроксильные группы).

тилзолата [96] и гидросокомплекса [97], показанного на рис. 7.8, более обычная димерная структура.

Диметилацетат золота также димерен, его получают по реакции [98, 99]



На рис. 7.9 показаны предполагаемые структуры этого комплекса и бис(диэтилзолото)оксалата [100].

Структура бис(диэтилзолото)фталата, вероятно, подобна структуре оксалата, но с другими дикарбоновыми кислотами могут образовываться более ассоциированные структуры. Так, с малоновой кислотой образуется комплекс, содержащий четыре группировки диэтилзолота $[(\text{Et}_2\text{Au})_4\{\text{CH}_2(\text{CO}_2)_2\}_2]$, а с терефталевой кислотой образуется нерастворимый полимер [100].

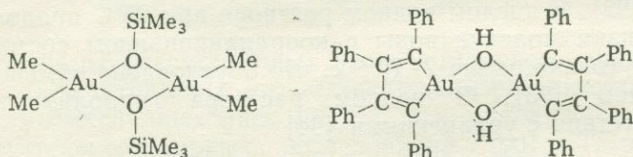


Рис. 7.8. Структуры $(\text{Me}_2\text{AuOSiMe}_3)_2$ и $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{AuOH})_2$.

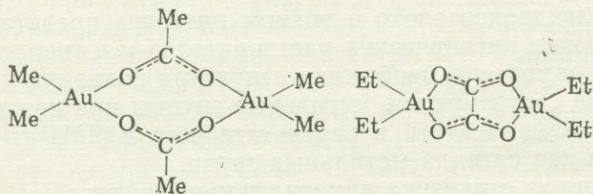
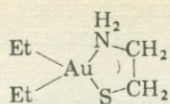
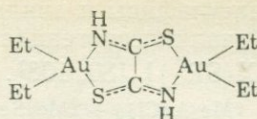


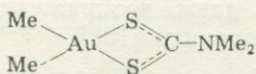
Рис. 7.9. Предполагаемые структуры ацетата и оксалата диметилзолота.



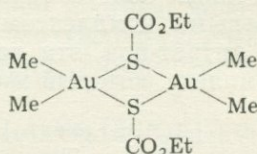
[107]



[107]



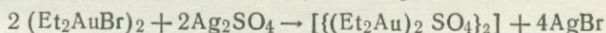
[98, 99, 106]



[98]

Рис. 7.10. Структуры некоторых диалкил(тиolato)комплексов золота.

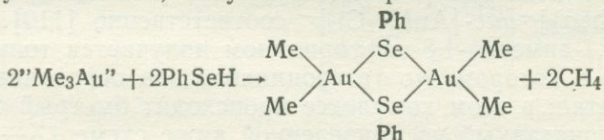
Известны также комплексы с анионами неорганических кислот, например с сульфат-ионом [86, 101].



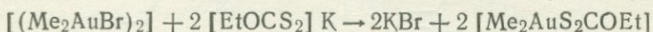
Этот комплекс, как и соответствующий монофенилфосфат, представляет собой димер [102]. Дифенилфосфат $[(\text{Et}_2\text{AuO}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]$ также димерен, а фосфат $(\text{Et}_2\text{Au})_3\text{PO}_4$ — нерастворимый полимер. Различие в структурах определяется тем обстоятельством, что вокруг атома золота (III) с помощью мостиковых анионов должна сохраняться плоско-квадратная координация, и в зависимости от характера аниона такая геометрия осуществляется различными способами.

Кроме того, известны диметильные комплексы золота (III) с ацетилацетонат- [80, 103] и 8-оксихинолилат-ионами [104], а также несколько комплексов, содержащих группировку Me_2Au (III) и основания Шиффа типа салицилальдимида [105].

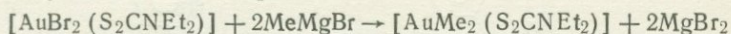
Простейшие соединения с лигандами, координированными через серу или селен, получены из «триметилзолота» [586, 72].



Однако обычный способ получения таких соединений — это реакции обмена с диалкилгалогенидами золота [98, 99].

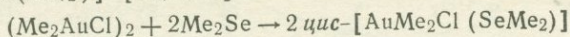


Дитиокарбаматы, имеющие мономерное строение [106], можно получить также по реакции

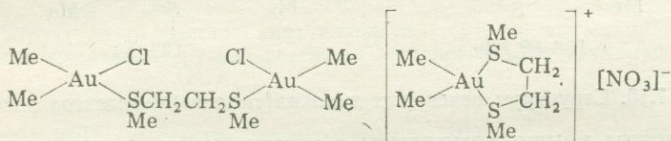


На рис. 7.10 показаны структуры некоторых комплексов.

Диметилсульфиды и диалкилселениды расщепляют галогеномостики в диалкилгалогенидах золота (III), при этом образуются *цис*-[AuR₂X(SR'₂)] [80, 108].



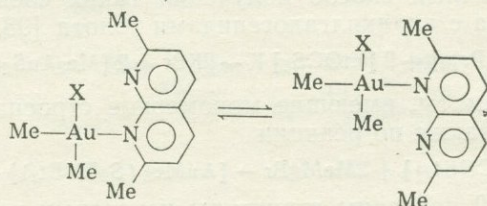
С хелатообразующими лигандами типа MeSCH₂CH₂SMe диалкилгалогениды золота образуют мостиковые соединения, но с диалкильными комплексами, содержащими слабо координирующийся нитрат-ион, эти лиганды дают изображенный ниже ионный комплекс, который можно выделить [108].



е. КОМПЛЕКСЫ С ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДОНОРНЫЕ АТОМЫ V ГРУППЫ

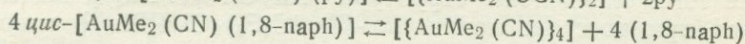
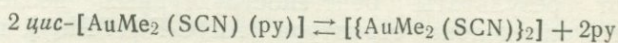
Диметилиодид золота (III) при растворении в жидком аммиаке превращается в *цис*-[AuMe₂(NH₃)₂]⁺I⁻, но в пиридине образуется только нейтральный комплекс *цис*-[AuMe₂I(py)] [109]. В ЯМР-спектре этого комплекса в растворе наблюдаются два сигнала, отвечающие метильным группам в *транс*-положении к иодиду и пиридину; при нагревании раствора или прибавлении к нему пиридина сигналы сливаются, что связано с обменом лигандов, протекающим в масштабе времени ЯМР с большой скоростью [109].

С хелатообразующими лигандами — 2,2'-дипиридилом и 1,10-фенантролином — диалкилгалогениды золота реагируют с образованием ионных *цис*-[AuMe₂(bipy)]⁺*цис*-[AuMe₂Cl₂]⁻ или *цис*-[AuMe₂(phen)]⁺*цис*-[AuMe₂Cl₂]⁻ соответственно [110]. В то же время с 2,7-диметил-1,8-нафтиридином получается только такой комплекс, в котором это гетероциклическое основание связано монодентатно; в этом комплексе происходит быстрый обменный процесс, показанный на приведенной ниже схеме (X—Cl, Br, I, NCO, SCN, SeCN или CN):



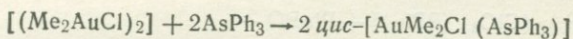
Вследствие этого процесса метильные группы лиганда в масштабе времени ЯМР становятся фактически эквивалентными, в то время как метильные группы, связанные с золотом, остаются неэквивалентными [110].

Для соединений $(Me_2AuX)_2$, содержащих прочно координированный мостиковый лиганд X, введение дополнительного лиганда, сопровождаемое расщеплением мостика, может оказаться невыгодным [110, 111]. Например, следующие системы находятся в растворе в равновесии (1,8-*naph* — 2,7-диметил-1,8-нафтириндин):

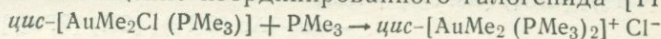


Изучены также реакции диметилгалогенидов золота(III) с тридентатными лигандами, содержащими в качестве донорных атомов азот и фосфор, но доказательств образования пятикоординационных комплексов не получено [112].

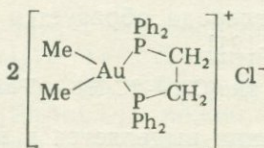
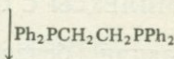
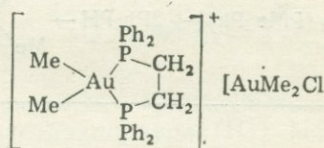
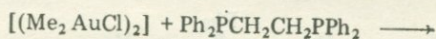
Диметилгалогениды и диметилпсевдогалогениды золота(III) образуют комплексы с третичными фосфинами и арсинами [75, 111, 113]:



Под действием третичных фосфинов в комплексе может также произойти замещение координированного галогенида [113, 114].

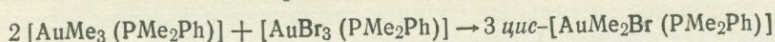


С хелатообразующими фосфиновыми лигандами наблюдается несколько иная последовательность превращений [111, 113].

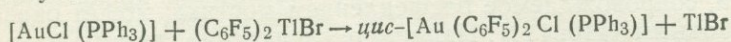


Кроме того, комплексы типа *cis*- $[AuR_2XL]$ можно синтезировать при взаимодействии $[AuR_3L]$ с кислотами [17], галогени-

дами металлов [13] или галогенами [2]. Обычный способ синтеза этих комплексов — реакция перераспределения [62].

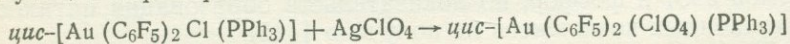


Для получения пентафторфенильных комплексов золота (III) используется окисление комплексов золота (I) [115, 116].

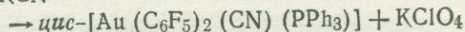
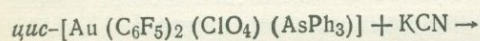
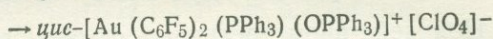
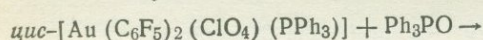


Предполагаемую стереохимию образующегося комплекса подтверждают результаты рентгеноструктурных исследований; кроме того, определена структура $[\text{Au} (\text{C}_6\text{F}_5) (\text{PPh}_3)]$, выделяющегося при восстановлении $\text{цис-}[\text{Au} (\text{C}_6\text{F}_5)_2 \text{Cl} (\text{PPh}_3)]$ гидразином [117].

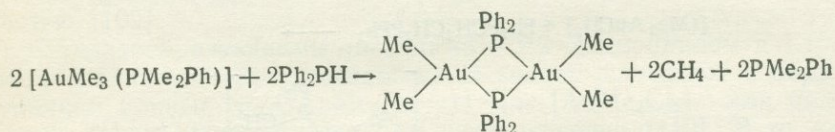
$\text{цис-}[\text{Au} (\text{C}_6\text{F}_5)_2 \text{Cl} (\text{PPh}_3)]$ и перхлорат серебра дают соответствующий перхлоратный комплекс [16, 118].



Замещая далее лабильный перхлорат-ион другими лигандами, можно получить большое число производных.

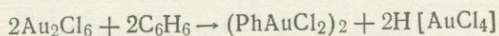


Помимо комплексов с третичными фосфинами, можно также синтезировать комплекс с дифенилфосфином [586]:



ж. КОМПЛЕКСЫ С ОДНОЙ СВЯЗЬЮ ЗОЛОТО—УГЛЕРОД

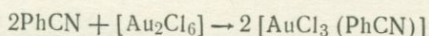
При реакции бензола с безводным $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ в сухом тетрахлориде углерода образуется димерное фенилдихлорозолото (III) [119—121].



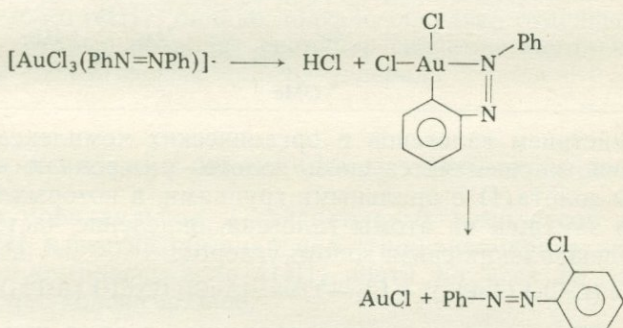
Продукт реакции выделяется в виде коричневой суспензии; через короткое время реакцию следует остановить, прибавляя эфир, иначе происходит дальнейшее взаимодействие с бензолом. Эта реакция представляет собой электрофильное замещение во-

дорода в ароматическом кольце на золото(III), и обычно ее называют реакцией аурирования по аналогии с более известной реакцией меркурирования. В соответствии с этим взглядом на природу реакции аурирование алкилбензолов должно приводить чаще всего в результате *para*-замещения к образованию соответствующих 4-алкилфенилдихлоридов золота(III).

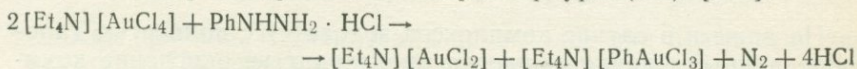
Реакции аурирования могут, по-видимому, идти только при условии, что в комплексе имеется потенциально вакантное координационное место, как, например, в $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$. Поэтому $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ или $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ в донорных растворителях с бензолом не реагируют [119]. Кроме того, если в арене присутствуют заместители, способные к координации с золотом, то в таких случаях образуются обычные координационные соединения золота(III) [119, 122]:



Однако при разложении (азобензол)трихлорозолота(III) образуется 2-хлоразобензол; высказано предположение, что начальная стадия этой реакции — *орто*-аурирование азобензола [123, 124]:

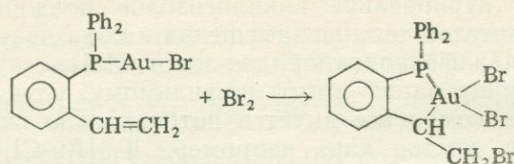


Другой способ получения арильных комплексов золота(III) — воздействие арилгидразина на тетрахлораурат(III) [125]:

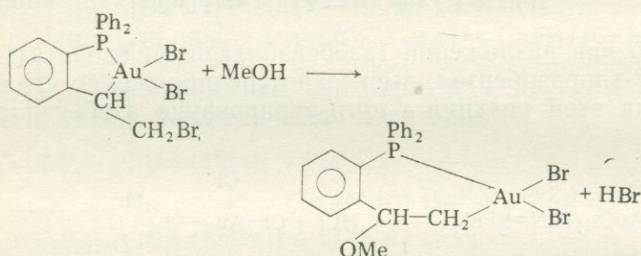


Этим же методом можно получить и функционально замещенные арильные комплексы золота(III). Так, с 4-нитрофенилгидразином образуется соответствующий 4-нитрофенилтрихлораурат(III). Ионный комплекс $[\text{PhAuCl}_3]^-$ можно также получить при взаимодействии хлорид-иона с димерным $(\text{PhAuCl}_2)_2$, а нейтральные лиганды реагируют с $(\text{PhAuCl}_2)_2$ с образованием комплексов типа *cis*- $[\text{AuCl}_2\text{PhL}]$, где L — SPR_2 , PPh_3 или пиридин [120, 126].

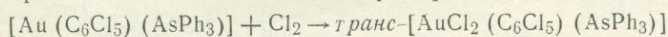
При bromировании 2-винилфенилфосфинового или 2-аллилфенилфосфинового комплексов золота (I) наблюдается аурирование этих алкенов [127].



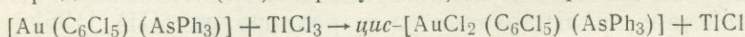
В результате взаимодействия этого комплекса с метанолом происходит расширение золотоорганического цикла, что подтверждают результаты рентгеноструктурного исследования образующегося соединения [128].



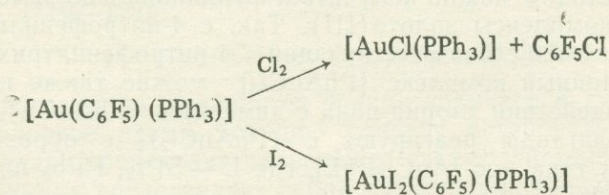
Под действием галогенов в органических комплексах золота (I) обычно расщепляется связь золото—углерод, но если это комплексы золота (I) с арильными группами, в которых водород полностью замещен на атомы галогена, окисление часто протекает без расщепления связи золото—углерод.



При этом происходит *транс*-присоединение хлора, а при окислении хлоридом таллия (III) образуется *цис*-изомер.

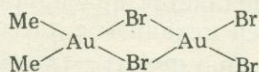


Но даже и в случае комплексов золота (I) с полностью галогенированными арилами иногда происходит не окисление комплекса, а расщепление связи золото—углерод.



Пойдет ли реакция по пути окисления комплекса или по пути расщепления связи, зависит от природы арильной группы, нейтрального лиганда и галогена [156, 65, 67].

Простые алкилгалогенокомплексы золота(III) не известны. При взаимодействии диметилбромидом золота(III) с бромом получается комплекс $[\text{Au}_2\text{Br}_4\text{Me}_2]$, но он, как известно, имеет следующую структуру:



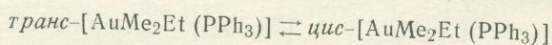
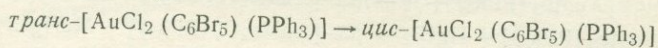
и является, таким образом, димером, образованным диметилбромидом золота(III) и трибромидом золота(III) [80, 129, 129б]. Подтверждением этого служит тот факт, что аналогичный комплекс $[\text{Au}_2\text{Br}_4\text{Et}_2]$ реагирует с бромид-ионом с образованием $[(\text{Et}_2\text{AuBr})_2]$ и $[\text{AuBr}_4]^-$.

Реакции органических комплексов золота(III)

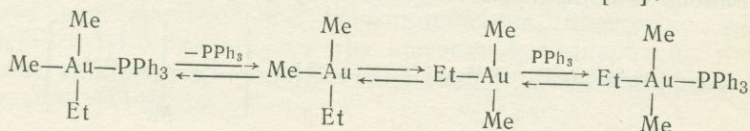
Выше мы рассмотрели многие реакции органических комплексов золота(III), однако полезно обсудить отдельно такие реакции, которые позволят сравнить свойства комплексов с различным числом связей золото—углерод.

а. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)

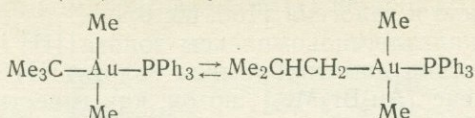
Для моноарильных и триалкильных комплексов золота(III) [156, 74] известна обычная *цис*—*транс*-изомеризация, но диалкильные комплексы золота(III) почти во всех случаях имеют только *цис*-конфигурацию.



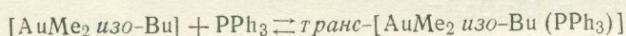
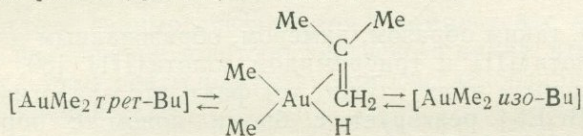
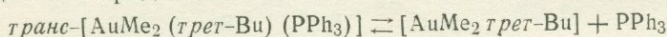
Как правило, изомеризация происходит при повышении температуры. Поскольку скорость последней реакции в присутствии трифенилфосфина уменьшается, то предполагается, что изомеризация протекает посредством перегруппировки трехкоординационного Т-образного промежуточного соединения [74].



Второй вид изомеризации — перегруппировка *трет*-бутильного комплекса золота (III) в изобутильный [74]:



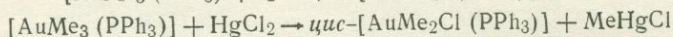
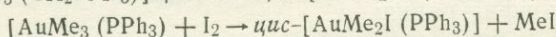
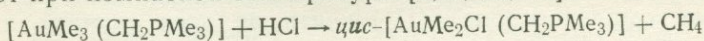
Эта реакция также замедляется при прибавлении трифенилфосфина; для нее предложен механизм с диссоциацией лиганда.



6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КИСЛОТАМИ, ГАЛОГЕНАМИ, ГАЛОГЕНИДАМИ МЕТАЛЛОВ И НЕНАСЫЩЕННЫМИ РЕАГЕНТАМИ

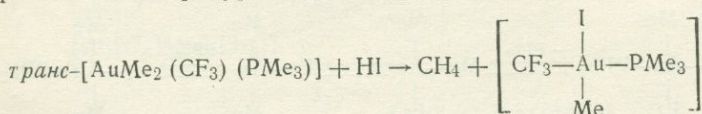
Диалкилгалогениды золота и родственные комплексы инертны по отношению к этим реагентам. Так, с галогенами при комнатной температуре реакции протекают медленно [80], а с кислотами и галогенидами металлов взаимодействие вообще не наблюдается.

В отличие от диалкилгалогенидов золота триалкильные и тетраалкильные комплексы золота (III) реакционноспособны, что подтверждают приведенные ниже реакции, которые легко протекают при комнатной температуре [2, 5, 13, 62]:

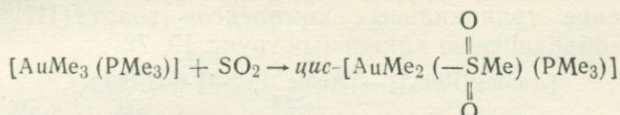


В комплексах $[\text{AuMe}_3\text{L}]$ и $[\text{AuMe}_4]^-$ содержатся метильные группы в *транс*-положении друг к другу, и связи этих метильных групп с золотом относительно слабы [76, 77]. Именно одна из этих связей всегда расщепляется под действием электрофильных агентов.

Взаимодействие *транс*- $[\text{AuMe}_2(\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)]$ с HI протекает с сохранением конфигурации комплекса [17]:



Органические комплексы золота (III) инертны по отношению к алкенам и алкинам, хотя органические комплексы золота (I) реагируют с ними. Это различие объясняется меньшей способностью золота (III) к образованию олефиновых и ацетиленовых комплексов. Однако диоксид серы реагирует с триметильными комплексами золота (III) [40].

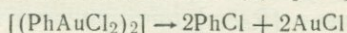


Образующийся диметильный комплекс золота (III) не реагирует (во всяком случае быстро) даже с жидким диоксидом серы.

При взаимодействии как моно-, так и диоксида азота с $[\text{AuMe}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ расщепляется связь метил—золото и в обоих случаях образуется *цис*- $[\text{AuMe}_2(\text{NO}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ [130].

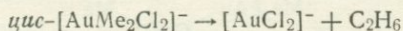
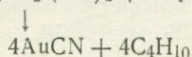
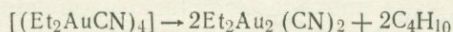
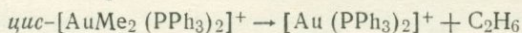
в. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (III)

При термическом разложении органических комплексов золота (III), как правило, происходит восстановительное элиминирование с образованием комплексов золота (I), которые могут разлагаться далее до металлического золота. Эта реакция — общая для всех органических комплексов золота (III), хотя продукты реакции могут варьировать в зависимости от вида комплекса. Арилдигалогениды золота (III) разлагаются с выделением арилгалогенида и галогенида золота (I) [119].



В присутствии воды реакция ускоряется [121].

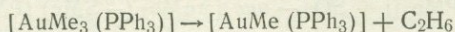
Разложение диалкильных комплексов золота (III) обычно приводит к объединению алкильных групп. В такого рода реакциях участвуют катионные [114], нейтральные [88] и анионные комплексы [102, 110].



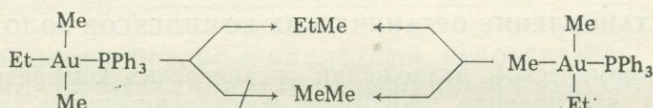
Объемистые лиганды катионных комплексов, по-видимому, ускоряют восстановительное элиминирование, поскольку *цис*- $[\text{AuMe}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ разлагается при комнатной температуре, в то время как аналогичный ион $[\text{AuMe}_2(\text{PMe}_3)_2]^+$ устойчив при этой температуре [114].

У некоторых пентафторфенильных комплексов золота(III) связь золото—углерод в ряде различных реакций остается незатронутой. Так, при разложении *цис*-[Au(C₆F₅)₂(NO₃)(PPh₃)] в результате восстановительного элиминирования образуется [Au(C₆F₅)(PPh₃)] [16]. Тот же самый комплекс выделяется при восстановлении *цис*-[Au(C₆F₅)₂Cl(PPh₃)] гидразином [115].

Разложение триалкильных комплексов золота(III) также приводит к объединению алкильных групп [9, 72].

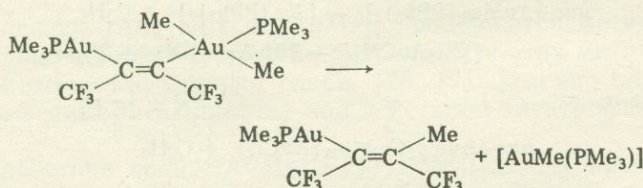


В растворителях типа диметилсульфоксида реакция протекает как внутримолекулярный процесс. Так, при разложении смеси [AuMe₃(PPh₃)] и [Au(CD₃)₃(PPh₃)] образуются C₂H₆ и C₂D₆ и очень немного смешанного CH₃CD₃, хотя последний образуется в неполярных растворителях, например бензоле. Сравнение продуктов разложения *цис*- и *транс*-диметил(этильных) комплексов золота(III) показало, что отщепляются *цис*-алкильные группы.



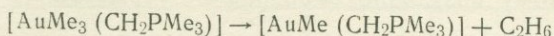
Отсутствие значительных количеств этана при разложении *транс*-изомера свидетельствует о том, что отщепляются главным образом *цис*-группы. Наконец, как оказалось, прибавление трифенилфосфина сильно замедляет эти реакции. Поэтому предполагается, что вначале диссоциирует третичный фосфин, а затем образующийся комплекс [R₃Au] претерпевает восстановительное элиминирование [74].

Поскольку восстановительное элиминирование в винильном комплексе золота(III) протекает с сохранением конфигурации относительно связи C=C, предложен синхронный механизм реакции [58].

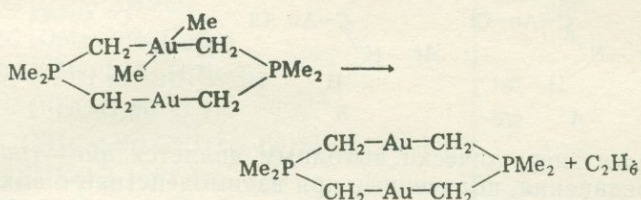


Среди комплексов с четырьмя связями Au—C при комнатной температуре устойчив по отношению к восстановительному элиминированию лишь [AuMe₄]⁻ [3], но некоторые комплексы — производные триметилфосфинового илуда — в указанных усло-

виях разлагаются, при этом происходит объединение алкильных групп [5].

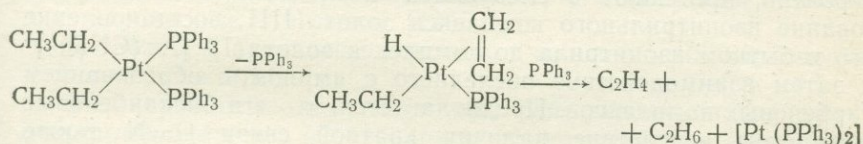


Для одной из реакций определено изменение энтальпии при разложении [6].



В данном случае $\Delta H = -38$ кДж/моль. Если предположить, что эта величина определяется только энергией разрыва двух связей Au—Me и образованием связи C—C [$E(\text{C—C}) = 351$ кДж/моль], то можно рассчитать, что энергия связи золото—метил равна примерно 157 кДж/моль. Это величина того же порядка, что и энергия связи метил—платина, но выше, чем энергия связи метил—ртуть. Таким образом, σ -связь золото—углерод, по-видимому, довольно прочна.

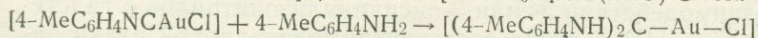
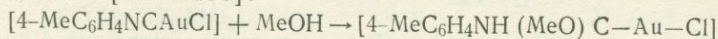
Наконец, следует отметить, что разложение этильных комплексов золота (I) и золота (III), сопровождающееся объединением алкильных групп, не типично для других этильных производных переходных металлов. Их разложение обычно протекает по механизму β -элиминирования:



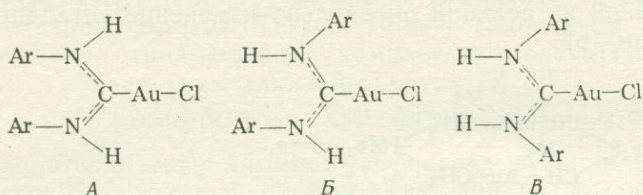
То обстоятельство, что разложение этильных комплексов золота происходит иначе, возможно, обусловлено меньшей прочностью связей золото—гидрид-ион и золото—алкен по сравнению, например, с аналогичными связями платины.

Карбеновые комплексы золота

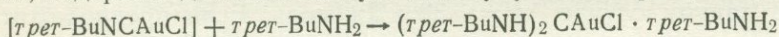
Большинство карбеновых комплексов золота получено при взаимодействии изонитрильных комплексов золота со спиртами или аминами [131—135].



В этих комплексах вращение вокруг связей С—N заторможено, и поэтому возможно образование геометрических изомеров [133]:

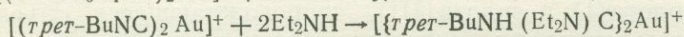
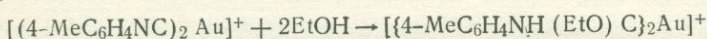


Наиболее энергетически выгодным является *цис*—*транс*-изомер *Б*. Соединения, полученные при взаимодействии с алкиламинами, содержат дополнительную молекулу амина [132, 133]:

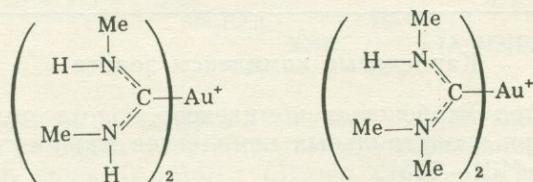


Комплексы этого типа рассматриваются как трехкоординационные мономеры [132] или как четырехкоординационные димеры с хлоромостиками [133].

Бискарбеновые комплексы золота (I) можно синтезировать из соответствующего бисизонитрильного комплекса золота (I) [132, 133].

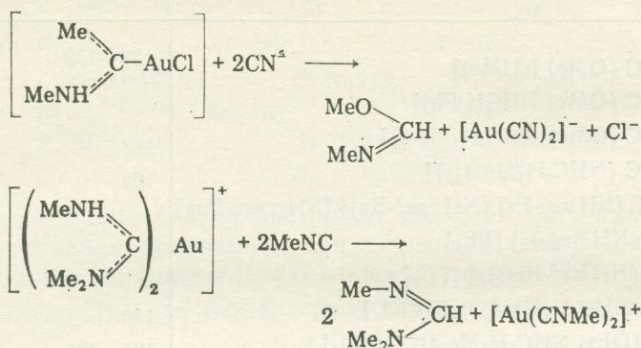


Комплексы этого типа можно также получить непосредственно из $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, алкилизонитрила и амина [131]. Реакции, вероятно, протекают в следующей последовательности: образование изонитрильного комплекса золота (III), восстановление его избытком изонитрила до комплекса золота (I) $[\text{Au}(\text{CNR})_2]^+$ и затем взаимодействие последнего с амином с образованием карбеновых комплексов. Предполагается, что эти бискарбеновые комплексы вследствие наличия кратной связи С=N также имеют плоское строение. Поэтому вследствие заторможенного вращения вокруг связей С—N и Au—C возможно существование многих изомеров. Предполагается [131], что соединения с метильными заместителями имеют следующую структуру:

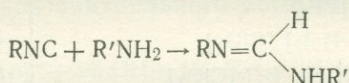


При взаимодействии 2- или 3-оксиалкилизонитрилов с галогенидами золота (III) в результате внутримолекулярной атаки ок-

Особенно интересно, что лиганды типа цианида, трифенилфосфина и метилизонитрила могут замещать карбеновые лиганды в комплексах [131, 132, 134]. Это замещение сопровождается переносом протона.

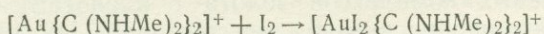


Примечательно также, что $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ действует как катализатор при присоединении аминов к изонитрилам, приводящем к образованию формамидиновых производных.



Приведенные выше данные наглядно показывают, что это взаимодействие протекает в следующей последовательности: сначала образуется изонитрильный комплекс золота (I), который реагирует с амином, образуя карбеновый комплекс золота (I), затем карбеновый лиганд замещается на изонитрил, при этом получается формамидиновое производное, а изонитрильный комплекс регенерируется, завершая таким образом каталитический цикл.

Карбеновые комплексы золота (I) можно окислить галогенами до карбеновых комплексов золота (III) [131, 137].



Строение одного такого комплекса, установленное рентгеноструктурным методом, показано на рис. 7.11.

Комплекс имеет *транс*-плоско-квадратную конфигурацию, а окружение карбенового атома углерода отвечает плоско-тригональной геометрии. Связи N—N относительно коротки, что свидетельствует о повышении кратности этой связи вследствие перекрывания $2p_z$ -орбитали карбенового атома углерода и заполненных $2p$ -орбиталей атомов азота. Длины связей Au—C равны 208 пм [140].

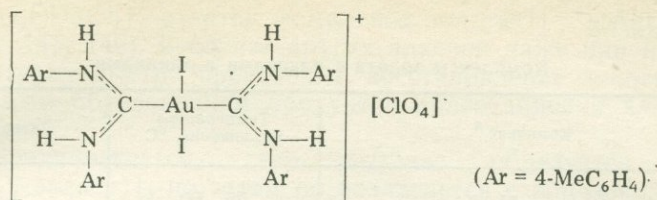
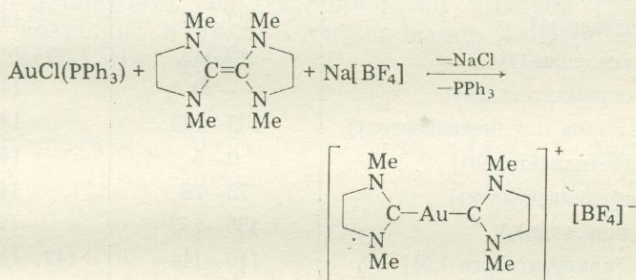


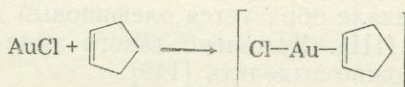
Рис. 7.11. Структура карбенового комплекса золота (III).

Совершенно иной способ получения карбеновых комплексов основан на расщеплении связи C=C алкенов, содержащих электронодонорные заместители [141].



Олефиновые и ацетиленовые комплексы золота

Как правило, олефиновые комплексы золота характеризуются довольно низкой термической устойчивостью, об этом, в частности, говорят их температуры разложения, приведенные в табл. 7.5. Простейший способ получения олефиновых комплексов золота (I) — обработка галогенидов золота (I) олефинами [142—143].



Этот же метод можно использовать и для получения ацетиленовых комплексов [146, 147].

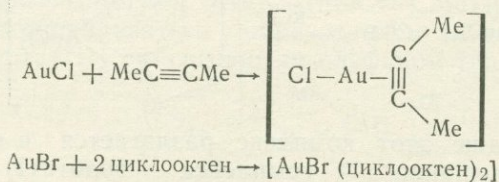


ТАБЛИЦА 7.5

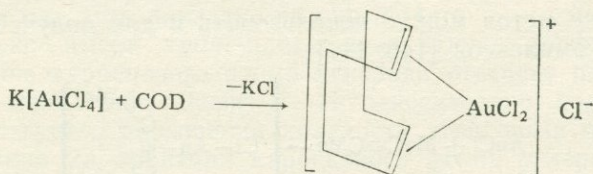
Комплексы золота с алкенами и алкинами

Комплекс ^а	Температура разложения, °С	Литература
[AuCl(циклопентен)]	55–60	142
[AuCl(циклогексен)]	60	142
[AuCl(циклогептен)]	93–98	142
[AuCl(циклооктен)]	93–96	142
[AuCl(октен-1)]	0	143
[AuCl(децен-1)]	0	143
[AuCl(додецен-1)]	23–24	143
[AuCl(гексадецен-1)]	43–45	143
[AuCl(циклооктатетраен)]	–20	144
[AuCl(дьюаров гексаметилбензол)]	139–145	145
[AuCl(диметилацетилен)]	0–5	146
[AuCl(дифенилацетилен)]	75–78	146
[AuVg(циклооктин) ₂]	135–143	147
[(AuCl) ₂ (циклооктадиен-1,5)]	110–114	142, 148, 149
[AuCl ₂ (циклооктадиен-1,5)]Cl		149
[AuMe(PMe ₂ Ph)(тетрацианоэтилен)]	45–47	40

^а Все комплексы белого или желтого цвета.

Чтобы снизить вероятность разложения образующихся комплексов, реакции проводят при низкой температуре.

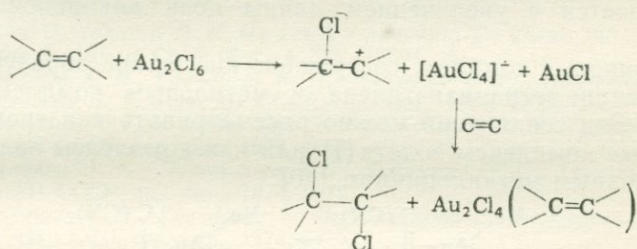
Взаимодействие олефинов и ацетиленов с галогенидами золота (III) часто представляет собой сложный процесс. Предполагается, что вначале образуется олефиновый или ацетиленовый комплекс золота (III). Комплекс такого типа с циклооктадиен-1,5 (COD) можно выделить [149].



Однако даже этот комплекс разлагается с образованием сначала смешанного комплекса золота (I)—золота (III)

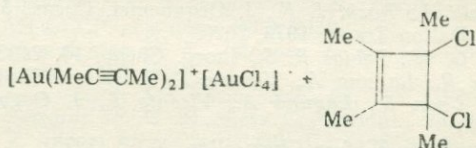
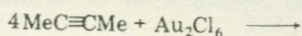
{Au(COD)Cl₂}, а затем комплекса золота (I) [(AuCl)₂(COD)] [142, 148, 149]. В случае других алкенов даже при низких температурах быстро происходит восстановление золота с параллельным образованием продуктов присоединения хлора к олефинам.

Предполагается, что вначале образуется комплекс [AuCl₃(алкен)], но затем он разлагается с образованием комплексов золота (I)—золота (III) типа [Au₂Cl₄(алкен)] и дихлорида алкена. Далее алкен может реагировать с образованием [Au₂Cl₄(алкен)_n], где n = 2 или 3, но эти комплексы вновь реагируют, образуя конечный [AuCl(алкен)] и дополнительное количество дихлорида алкена. Например, в реакции с пропиленом выход 1,2-дихлорпропана достигает 90 % [150]. Преимущественно происходит *транс*-хлорирование алкенов [144, 150]. Однако возможно и прямое хлорирование алкенов галогенидами золота (III) [144, 145].

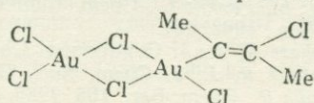


Вероятно, это происходит при взаимодействии дьюаровского гексаметилбензола с Au₂Cl₆, в результате которого образуется стабильный хлорированный карбокатион [145].

Особенно интересна реакция хлорида золота (III) с бутин-2. Суммарная реакция описывается уравнением

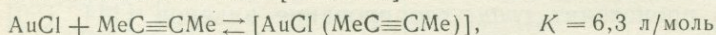


Первая стадия — образование π-комплексов [Au₂Cl₆(MeC≡CMe)] и [Au₂Cl₆(MeC≡CMe)₂], которые затем могут перегруппироваться с образованием хлорвинильных комплексов золота (III) с σ-связанным олефином типа



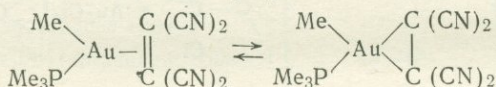
При дальнейшем взаимодействии с бутином-2, которое, вероятно, протекает через внедрение олефина по σ -связи Au—C и последующую восстановительную циклизацию, образуется дихлорциклобутеновое производное [146] и указанный выше ацетиленовый комплекс золота (I).

Большинство комплексов золота с алкенами и алкинами получено в последние годы, но тем не менее строение многих из них пока неизвестно. Различные спектроскопические и химические исследования свидетельствуют о том, что связь золото—алкен или золото—алкин значительно слабее, чем аналогичные связи платины в комплексах платины (II). В частности, в растворе комплексы золота диссоциируют с образованием свободных алкенов или алкинов [146, 147].



Термическая устойчивость комплексов $[\text{AuCl}(\text{RCH}=\text{CH}_2)]$ увеличивается с увеличением длины цепи алкильной группы [143].

Олефиновый комплекс совершенно иного типа образуется при прибавлении тетрацианэтилена к метильным комплексам золота (I). Эти соединения можно рассматривать как трехкоординационные комплексы золота (I) или как комплексы золота (III) с трехчленным металлоциклом [40].



Литература

1. Williams R. J. P., Agnes G., Bendle S., Hill H. A. O., Williams F. R., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1971, 809.
2. Tamaki A., Kochi J. K., J. Organomet. Chem., 51, C39 (1973); J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 2620.
3. Rice G. W., Tobias R. S., Inorg. Chem., 14, 2402 (1975); 15, 489 (1976).
4. Uson R., Laguna A., Vicente J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 353; Uson R., Laguna A., Vicente J., J. Organomet. Chem., 131, 471 (1977).
5. Schmidbaur H., Acc. Chem. Res., 8, 62 (1975).
6. Schmidbaur H., Franke R., Inorg. Chim. Acta, 13, 85 (1975).
- 7a. Schmidbaur H., Mandl J. R., Frank A., Huttner G., Chem. Ber., 109, 466 (1976); Schmidbaur H., Scherm H. P., Chem. Ber., 110, 1576 (1977).
- 7b. Arnup P. A., Baird M. C., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 5, 65 (1969).
8. Schmidbaur H., Shiotani A., Chem. Ber., 104, 2821 (1971).
9. Galvin G., Coates G. E., Parkin C., Chem. Ind., 1959, 1628; Coates G. E., Parkin C., J. Chem. Soc., 1963, 421.
10. Johnson A., Puddephatt R. J., J. Organomet. Chem., 85, 115 (1975).
11. Johnson A., Puddephatt R. J., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 115.
12. Schmidbaur H., Franke R., Chem. Ber., 105, 2985 (1972).

13. *Gregory B. J., Ingold C. K.*, J. Chem. Soc., B, 1969, 276.
14. *Tamaki A., Kochi J. K.*, J. Organomet. Chem., 61, 441 (1973).
- 15a. *Numata S., Kurosawa H., Okawara R.*, J. Organomet. Chem., 102, 259 (1975).
156. *Uson R., Laguna A.*, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 5, 17 (1975).
16. *Uson R., Laguna A., Buil J.*, J. Organomet. Chem., 85, 403 (1975).
17. *Johnson A., Puddephatt R. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 1360.
18. *Wozniak B., Ruddick J. D., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. A, 1971, 3116.
19. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Кривых В. В., Косина А. Н., Грандберг К. И., Смыслова Е. И.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 653.
20. *Vaughan L. G., Sheppard W. A.*, J. Am. Chem. Soc., 91, 6161 (1969); J. Organomet. Chem., 22, 739 (1970).
21. *Nichols D. I.*, J. Chem. Soc. A., 1970, 1216.
22. *van Koten G., Noltes J. G.*, J. Organomet. Chem., 80, C56 (1974).
23. *Mitchell C. M., Stone F. G. A.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 102.
24. *Hüttel R., Raffay U., Reinheimer H.*, Angew. Chem. Int. Ed., 6, 862 (1967).
25. *Coates G. E., Parkin C.*, J. Chem. Soc., 1962, 3220.
- 25a. *Розенберг В. И., Горбачева Р. И., Смыслова Е. И., Грандберг К. И., Никаноров В. А., Бундель Ю. Г., Реутов О. А.*, Докл. АН СССР, 225, 1082 (1975).
26. *Gibson D., Johnson B. F. G., Lewis J., Oldham C.*, Chem. Ind., 1966, 342; *Gibson D.*, Coord. Chem. Rev., 4, 225 (1969).
27. *Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Дядченко В. Р., Леменовский Д. А., Перевалова Э. Г.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1206; *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Дядченко В. П., Грандберг К. И.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1661.
28. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Дядченко В. П., Грандберг К. И.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2872.
29. *Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Смыслова Е. И., Перевалова Э. Г.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2375.
30. *Hüttel R., Raffay U., Reinheimer H.*, Angew. Chem. Int. Ed., 6, 862 (1967).
31. *Campbell C. H., Green M. L. H.*, J. Chem. Soc. A, 1971, 3282.
32. *Ortaggi G.*, J. Organomet. Chem., 80, 275 (1974).
33. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Косина А. Н., Грандберг К. И.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2030.
34. *Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Афанасов О. Б., Дядченко В. П., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2594.
35. *Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Баукова Т. В., Косина А. Н., Перевалова Э. Г.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2032.
36. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Баукова Т. В., Грандберг К. И.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2641.
37. *Matthews A., Waters L. L.*, J. Am. Chem. Soc., 22, 108 (1900).
38. *Corfield P. W. R., Shearer H. M. M.*, Acta Crystallogr., 23, 156 (1967).
39. *Nast R., Kirner U.*, Z. Anorg. Allg. Chem., 330, 311 (1964).
40. *Johnson A., Puddephatt R. J., Quirk J. L.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 938; *Johnson A., Puddephatt R. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 1384.
41. *Vaughan L. G.*, J. Am. Chem. Soc., 92, 730 (1970); пат. США 3 755 329, 1973; Chem. Abstr., 79, 115732 (1973).
42. *Minghetti G., Bonati F.*, Inorg. Chem., 13, 1600 (1974); *Balch A. L., Doonan D. J.*, J. Organomet. Chem., 131, 137 (1977).
43. *Jutzi P., Heusler H.*, J. Organomet. Chem., 114, 265 (1976).
44. *Noltes J. G.*, J. Organomet. Chem., 100, 177 (1975).

45. *Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н., Докл. АН СССР, 202, 93, 1972.*
46. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 484; 1975, 477.*
47. *Анрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Россинская Е. Р., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 338.*
48. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Баукова Т. В., Грандберг К. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 866.*
49. *Грандберг К. И., Баукова Т. В., Перевалова Э. Г., Несмеянов А. Н., Докл. АН СССР, 206, 1355 (1972).*
50. *Соколов В. И., Грандберг К. И., Башилов В. В., Леменовский Д. А., Петровский П. В., Реутов О. А., Докл. АН СССР, 214, 393 (1974); Грандберг К. И., Смылова Е. И., Косина А. Н., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2787.*
51. *de Graaf P. W. J., Boersma J., van der Kerk G. J. M., J. Organomet. Chem., 78, C19 (1974); 127, 391 (1977).*
- 52a. *van Koten G., Noltes J. G., J. Organomet. Chem., 82, C53 (1974); van Koten G., Zastrzebski J. T. B. H., Noltes J. G., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 203.*
- 52b. *Schmidbaur H., Gasser O., Angew. Chem. Int. Ed., 15, 502 (1976).*
53. *Blues E. T., Bryce-Smith D., Lawston I. W., Wall G. D., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 513; Blues E. T., Bryce-Smith D., Lawston I. W., Gold Bull., 9, 88 (1976); Bryce-Smith D., Blues E. T., пат. ФРГ 2 336 396, 1974; Chem. Abstr., 80, 108672 (1974).*
54. *Сладков А. М., Гольдинг И. Р., Докл. АН СССР, 200, 132 (1971).*
55. *van Leeuwen P. W. N. M., Kaptein R., Huis R., Roobeek C. F., J. Organomet. Chem., 104, C44 (1976).*
56. *Перевалова Э. Г., Баукова Т. В., Горюнов Е. И., Грандберг К. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2148.*
57. *Aresta M., Vasapollo G., J. Organomet. Chem., 50, C51 (1973).*
- 58a. *Jarvis I. A. J., Johnson A., Puddephatt R. J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 373.*
- 58b. *Puddephatt R. J., Thompson P. J., J. Organomet. Chem., 117, 395 (1976).*
59. *Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Баукова Т. В., Смылова Е. И., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н., Докл. АН СССР, 206, 883 (1972).*
60. *Shiotani A., Schmidbaur H., J. Organomet. Chem., 37, C24 (1972).*
61. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Овчинников М. В., Грандберг К. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2282.*
62. *Puddephatt R. J., Thompson P. J., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 1810.*
63. *Tamaki A., Kochi J. K., J. Organomet. Chem., 40, C81 (1972); 64, 411 (1974).*
64. *Rice G. W., Tobias R. S., J. Organomet. Chem., 86, C37 (1975).*
65. *Uson R., Laguna A., Vicente J., J. Organomet. Chem., 86, 415 (1975).*
66. *Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н., Докл. АН СССР, 199, 832 (1971).*
67. *Uson R., Laguna A., Vicente J., J. Organomet. Chem., 104, 401 (1976).*
68. *Schmidbaur H., Franke R., Inorg. Chim. Acta, 13, 79 (1975).*
69. *Giltmore C. J., Woodward P., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1971, 233.*
- 70a. *Bailey J., Mays M. J., J. Organomet. Chem., 63, C24 (1973); Mays M. J., Bailey J., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 578.*
- 70b. *Fackler J. P., Papparizos C., J. Am. Chem. Soc., 99, 2363 (1977).*
71. *Beck W., Burger K., Fehlhammer W. P., Chem. Ber., 104, 1816 (1971).*
72. *Gilman H., Woods L. A., J. Am. Chem. Soc., 70, 550 (1948).*
73. *Shaw C. F., Tobias R. S., Inorg. Chem., 12, 965 (1973).*

74. *Tamaki A., Magennis S. A., Kochi J. K.*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 6140 (1974); *Komiya S., Albright T. A., Hoffmann R., Kochi J. K.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 7255 (1976).
75. *Kraus S. W., Stocco G. C., Tobias R. S.*, Inorg. Chem., **10**, 1365 (1971).
76. *Tobias R. S.*, Inorg. Chem., **9**, 1296 (1970).
77. *Pearson R. G.*, Inorg. Chem., **12**, 712 (1973).
78. *Pope V. J., Gibson C. S.*, J. Chem. Soc., **91**, 2061 (1907).
79. *Buraway A., Gibson C. S., Hampson G. C., Powell H. M.*, J. Chem. Soc., **1937**, 1690.
80. *Brain F. H., Gibson C. S.*, J. Chem. Soc., **1939**, 762.
81. *Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Леменовский Д. А., Баукова Т. В.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 2077.
82. *Armer B., Schmidbaur H.*, Angew. Chem. Int. Ed., **9**, 101 (1970).
83. *Stocco F., Stocco G. C., Scovell W. M., Tobias R. S.*, Inorg. Chem., **10**, 2639 (1971).
84. *Scovell W. M., Stocco G. C., Tobias R. S.*, Inorg. Chem., **9**, 2682 (1970).
85. *Beck W., Fehlhammer W. P., Pöllman P., Tobias R. S.*, Inorg. Chim. Acta, **2**, 467 (1968).
86. *Kharasch M. S., Isbell H. S.*, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2701 (1931).
87. *Gibson C. S., Simonsen J. L.*, J. Chem. Soc., **1930**, 2531.
88. *Buraway A., Gibson C. S., Holt S.*, J. Chem. Soc., **1935**, 1024.
89. *Buraway A., Gibson C. S.*, J. Chem. Soc., **1936**, 324.
90. *Phillips R. F., Powell H. M.*, Proc. Roy. Soc., Ser. A., **173**, 147 (1939).
91. *Scovell W. M., Tobias R. S.*, Inorg. Chem., **9**, 945 (1970).
92. *Miles M. G., Glass G. E., Tobias R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5738 (1966).
93. *Glass G. E., Schwabacher W. B., Tobias R. S.*, Inorg. Chem., **7**, 2471 (1968).
94. *Harris S. J., Tobias R. S.*, Inorg. Chem., **8**, 2259 (1969).
95. *Glass G. E., Konnert J. H., Miles M. G., Britton D., Tobias R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1131 (1968).
96. *Schmidbaur H., Bergfeld M.*, Inorg. Chem., **5**, 2069 (1966).
97. *Peteau-Boisdenghian M., Meunier-Piret J., van Meerssche M.*, Cryst. Struct. Commun., **4**, 375 (1975).
98. *Bergfeld M., Schmidbaur H.*, Chem. Ber., **102**, 2408 (1969).
99. *Nichols D. I., Charleston A. S.*, J. Chem. Soc., A, **1969**, 2581.
100. *Gibson C. S., Weller W. P.*, J. Chem. Soc., **1941**, 102.
101. *Ewens R. V. G., Gibson C. S.*, J. Chem. Soc., **1941**, 109.
102. *Foss M. E., Gibson C. S.*, J. Chem. Soc., **1949**, 3075.
103. *Glass G. E., Tobias R. S.*, J. Organomet. Chem., **15**, 481 (1968).
104. *Rivarola E., Stocco G. C., Pepe B. L., Barbieri R.*, J. Organomet. Chem., **14**, 467 (1968).
105. *Murray K. S., Reichert B. E., West B. O.*, J. Organomet. Chem., **61**, 451 (1973).
106. *Blaauw H. J. A., Nivard R. J. F., van der Kerk G. J. M.*, J. Organomet. Chem., **2**, 236 (1964).
107. *Ewens R. V. G., Gibson C. S.*, J. Chem. Soc., **1949**, 431.
108. *Schmidbaur H., Dash K. C.*, Chem. Ber., **105**, 3662 (1972).
109. *Hagnauer H., Stocco G. C., Tobias R. S.*, J. Organomet. Chem., **46**, 179 (1972).
110. *Schmidbaur H., Dash K. G.*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 4855 (1973).
111. *Stocco G. C., Tobias R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 5057 (1971).
112. *Stocco G. C., Pellerito L., Bertazzi N.*, Inorg. Chim. Acta, **12**, 67 (1975).
113. *Shiotani A., Schmidbaur H.*, Chem. Ber., **104**, 2838 (1971).
114. *Shaw C. F., Lundeen J. W., Tobias R. S.*, J. Organomet. Chem., **51**, 365 (1973).
115. *Nyholm R. S., Royo P.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1969**, 421.

116. *Uson R., Royo P., Laguna A.*, J. Organomet. Chem., **69**, 361 (1974).
117. *Baker R. W., Pauling P.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1969**, 745; J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 2264.
118. *Uson R., Laguna A., Sanjoaquin J. L.*, J. Organomet. Chem., **80**, 147 (1974).
119. *Kharasch M. S., Isbell H. S.*, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3053 (1931); *Kharasch M. S., Beck T. M.*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2057 (1934).
120. *Liddle K. S., Parkin C.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1972**, 26.
121. *de Graaf P. W. J., Boersma J., van der Kerk G. J. M.*, J. Organomet. Chem., **105**, 399 (1976).
122. *Calderazzo F., Dell'Amico D. B.*, J. Organomet. Chem., **76**, C59 (1974).
123. *Hüttel R., Konietzny A.*, Chem. Ber., **106**, 2098 (1973).
124. *Monaghan P. K., Puddephatt R. J.*, Inorg. Chim. Acta, **15**, 231 (1975).
125. *Braunstein P.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1973**, 851; *Braunstein P., Clark R. J. H.*, Inorg. Chem., **13**, 2224 (1974).
126. *McPartlin M., Markwell A. J.*, J. Organomet. Chem., **57**, C25 (1973).
127. *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., **93**, 4591 (1971).
128. *Bennett M. A., Hoskins K., Kneen W. R., Nyholm R. S., Mason R., Hitchcock P. B., Robertson G. B., Towl A. D. C.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 4592 (1971).
- 129a. *Buraway A., Gibson C. S.*, J. Chem. Soc., **1934**, 360; 1936, 324.
- 129b. *Komiya S., Huffjan J. C., Kochi J. K.*, Inorg. Chem., **16**, 1253 (1977).
130. *Puddephatt R. J., Thompson P. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1976**, 2091.
131. *Parks J. E., Balch A. L.*, J. Organomet. Chem., **71**, 453 (1974).
132. *McCleverty J. A., da Mota M. M. M.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1973**, 2571.
133. *Bonati F., Minghetti G.*, J. Organomet. Chem., **59**, 403 (1973).
134. *Minghetti G., Baratto L., Bonati F.*, J. Organomet. Chem., **102**, 397 (1975).
135. *Bonati F., Minghetti G.*, Gazz. Chim. Ital., **103**, 373 (1973).
136. *Cefinkaya B., Dixneuf P., Lappert M. F.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1973**, 206.
137. *Minghetti G., Bonati F., Banditelli G.*, Inorg. Chem., **15**, 1718 (1976).
138. *Minghetti G., Bonati F.*, Gazz. Chim. Ital., **102**, 205 (1972); J. Organomet. Chem., **60**, C43 (1973); *Minghetti G., Bonati F., Massobrio M.*, Inorg. Chem., **14**, 1974 (1975).
139. *Bartel K., Fehlhammer W. P.*, Angew. Chem., **86**, 588 (1974).
140. *Manojlovic-Muir J.*, J. Organomet. Chem., **73**, C45 (1974).
141. *Cetinkaya B., Lappert M. F., Reinheimer H.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1974**, 182.
142. *Hüttel R., Reinheimer H., Dielt H.*, Chem. Ber., **99**, 462 (1966).
143. *Hüttel R., Reinheimer H.*, Chem. Ber., **99**, 2778 (1966).
144. *Tauchner P., Hüttel R.*, Chem. Ber., **107**, 3761 (1974).
145. *Hüttel R., Tauchner P., Forkl H.*, Chem. Ber., **105**, 1 (1972); *Tauchner P., Hüttel R.*, Tetrahedron Lett., **46**, 4733 (1972).
146. *Hüttel R., Forkl H.*, Chem. Ber., **105**, 1664, 2913 (1972).
147. *Wittig G., Fischer S.*, Chem. Ber., **105**, 3542 (1972).
148. *Chalk A. J.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4733 (1964).
149. *Leedham T. J., Powell D. B., Scott J. G. V.*, Spectrochim. Acta, Part A, **29**, 559 (1973).
150. *Hüttel R., Reinheimer H., Nowak K.*, Chem. Ber., **101**, 3761 (1968).

Соединения со связями золото—металл

Легкость, с которой многие соединения золота разлагаются до металла, свидетельствует о том, что для атомов золота весьма характерно образование связей друг с другом. Кроме того, связи металл—металл присутствуют во многих комплексах золота, а также при высокой температуре в газовой фазе в молекуле Au_2 .

Комплексы со связями золото—золото

В структуре $[Au(dmg)_2]^+ [AuCl_2]^-$, в котором $dmgH$ — диметилглиоксим, плоско-квадратные комплексные ионы, содержащие золото(III), и линейные комплексные ионы, образованные золотом(I), связаны друг с другом в цепи вследствие слабых взаимодействий $Au—Au$, где $r(AuAu)$ составляет 326 пм [1]. Аналогичным образом в комплексе золота(I) $[AuCN(CNMe)]$ золото(I) обладает линейной координацией, а слабые связи $Au—Au$ образуют двумерные полимерные слои (рис. 8.1). Наименьшее расстояние между атомами золота 352—372 пм. Рассматриваемые межмолекулярные взаимодействия довольно слабы, но тем не менее именно их наличие обуславливает нерастворимость данного комплекса в обычных растворителях [2]. Линейные молекулы, из которых построен комплекс $[AuCl(\text{пиперидин})]$, связаны между собой в тетрамерные фрагменты, причем атомы золота образуют правильный квадратный кластер (рис. 8.2) с $r(AuAu)$ 330 пм [3]. Аналогичные слабые взаимодействия $Au—Au$ наблюдаются в структурах $Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$ ($r(AuAu) = 330$ нм) и $[ClAuS(Ph)CH_2CH_2S(Ph)AuCl]$ ($r(AuAu) = 320$ пм) [4].

Более сильные связи $Au—Au$ обнаружены в комплексах золота(I) с мостиковыми лигандами. Например, в $\{AuS_2P(O \text{ изо-Pr})_2\}_n$, структура которого дана на рис. 3.6, можно рассматривать координацию атомов золота как плоско-квадратную, причем две связи $Au—S$ и две связи $Au—Au$ образуют полимерные цепи. В этом комплексе $r(AuAu)$ составляет в среднем

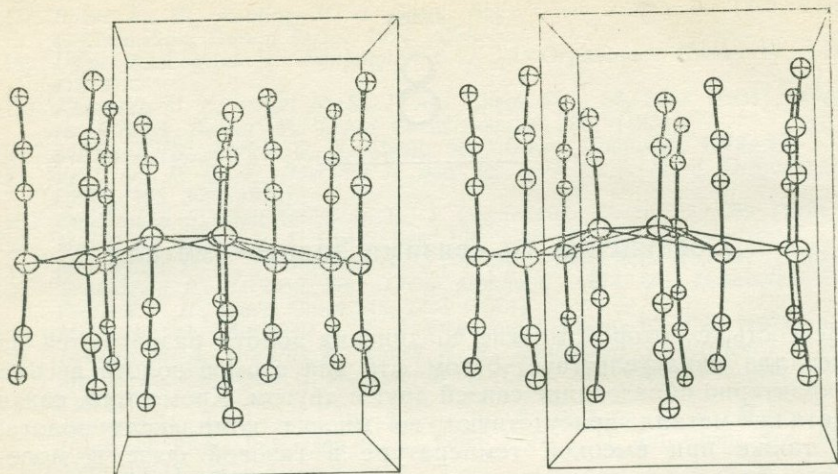


Рис. 8.1. Упаковка молекул циано(метилцианид)золота(I) в кристалле (*Esperas S.*, *Acta Chem. Scand.*, Ser. A, A30, 527 (1976)).

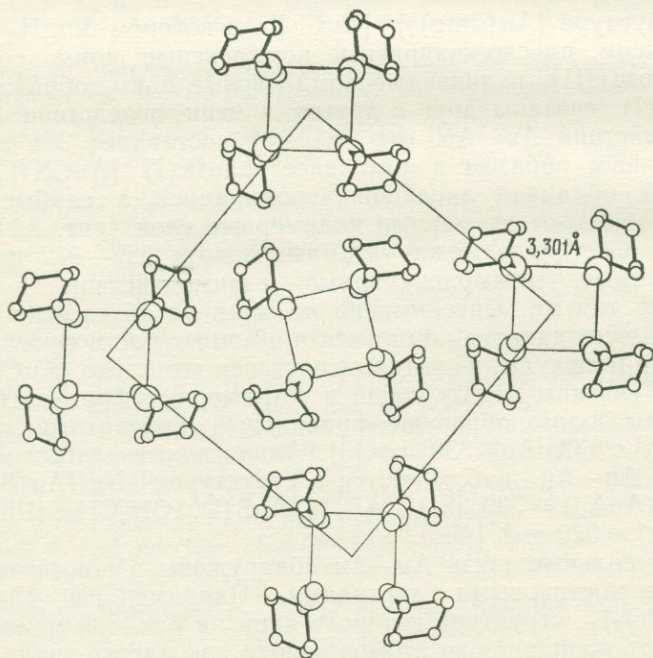
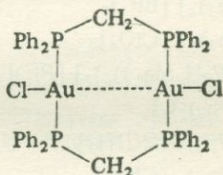
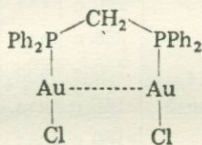


Рис. 8.2. Упаковка молекул хлоро(пиперидин)золота(I) в кристалле (*Guy J. J.*, *Jones P. G.*, *Mays M. J.*, *Sheldrick G. M.*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 8).

304 пм [5]. В дитиокарбаматах золота (I) обнаружены еще более короткие связи металл—металл. Так, молекула $[(AuS_2CNPr_2)_2]$ искажена таким образом, что расстояние Au—Au равно всего 276 пм (рис. 3.5), т. е. меньше расстояния Au—Au в металлическом золоте (288,4 пм), но даже в этом случае порядок связи, по данным КР-спектроскопии, составляет только около 0,25 [6]. Образование довольно прочных связей золото—золото ожидается также для электронодефицитных золотоорганических комплексов с ароматическими мостиковыми лигандами (см. гл. 7). Например, в $[(C_5H_5)FeC_5H_4(AuPPh_3)_2]^+$ расстояние Au—Au составляет 277 пм [7].

Весьма короткое расстояние Au—Au наблюдается в комплексе $[Au_2Cl_2(\mu-dppm)]$, и даже в комплексе $[Au_2Cl_2(\mu-dppm)_2]$, в котором центральные атомы золота имеют искаженную плоско-тригональную координацию, по-видимому, существует взаимодействие золото—золото [8] (строение этих комплексов показано ниже).



В рассматриваемых комплексах золота (I) природа взаимодействий золото—золото не вполне понятна. Так, некоторые авторы полагают, что связанные взаимодействия в этих комплексах отсутствуют и что короткие расстояния Au—Au в кристаллической решетке обусловлены просто эффектами упаковки. Однако с этой точкой зрения не согласуется тот факт, что короткие расстояния Au—Au в различных комплексах встречаются часто. Для плодотворного обсуждения природы и прочности связи золото—золото в комплексах золота (I) необходимы дальнейшие теоретические исследования.

Связь золото—золото должна существовать в комплексе золота (II) $[Au_2Cl_2\{(CH_2)_2P(Ph)_2\}_2]$, структура которого приведена на рис. 1.1. В этом случае длина связи Au—Au составляет 260 пм [8], что указывает на наличие простой σ -связи Au—Au. Другие комплексы золота (II) со связями Au—Au рассмотрены в гл. 4.

Кластерные соединения золота [9]

При восстановлении комплексов общего типа $[AuX(PR_3)]$ боргидридом натрия в этаноле получается ряд кластерных соединений золота, в которых несколько атомов золота образуют

не связанные между собой полиэдры. К настоящему времени с помощью рентгеноструктурного анализа — единственно надежного метода характеристики подобных комплексов — идентифицированы соединения, в состав которых входит шесть, девять или одиннадцать атомов золота. Несколько первоначально предложенных формул этих кластеров, основанных только на данных анализа и измерениях электропроводности, оказались ошибочными. Некоторые из обсуждаемых соединений, в настоящее

ТАБЛИЦА 8.1

Кластерные соединения золота

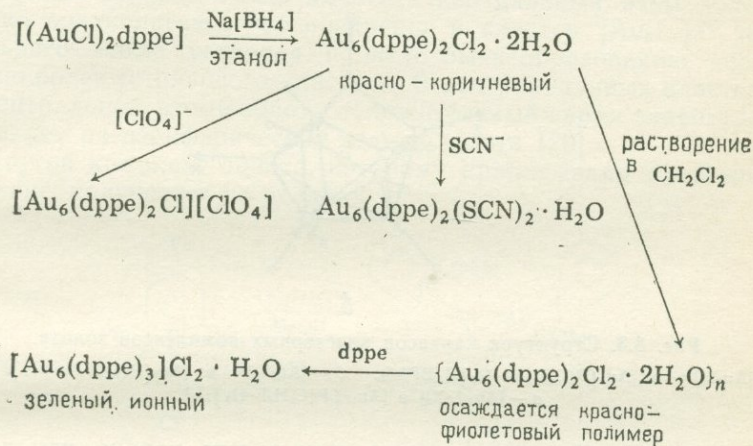
Комплексе	Цвет	Температура плавления, °С	Литература
$[\text{Au}_6 \{ \text{P} (\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_3 \}_6] [\text{BPh}_4]_2$	Желтый		10
$[\text{Au}_9 (\text{PPh}_3)_8] [\text{NO}_3]_3$	Зеленый	230 с разл.	11
$[\text{Au}_9 (\text{PPh}_3)_8] [\text{BF}_4]_3$	„	240 с разл.	11
$[\text{Au}_9 (\text{PPh}_3)_8] [\text{ClO}_4]_3$	„	238 с разл.	11
$[\text{Au}_9 \{ \text{P} (\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_3 \}_8] [\text{PF}_6]_3$	„	280 с разл.	11, 12
$[\text{Au}_{11} (\text{PPh}_3)_7 \text{I}_3]$	Красный	146 с разл.	13
$[\text{Au}_{11} (\text{PPh}_3)_7 (\text{SCN})_3]$	„	180 с разл.	13, 14
$[\text{Au}_{11} (\text{PPh}_3)_7 (\text{CN})_3]$	„	173 с разл.	13
$[\text{Au}_{11} \{ \text{P} (\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4})_3 \}_7 \text{I}_3]$	„	215 с разл.	13, 15
$[\text{Au}_{11} \{ \text{P} (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4})_3 \}_7 \text{I}_3]$	„	192 с разл.	13, 16

время охарактеризованные достаточно полно, приведены в табл. 8.1.

Характер продуктов восстановления комплексов $[\text{AuX}(\text{PR}_3)]$ боргидридом натрия в существенной мере определяется природой группы X. Если X — лиганд, образующий с золотом прочные комплексы, например галогенид- или псевдогалогенид-ион, то основной продукт реакции — соответствующий комплекс $[\text{Au}_{11}(\text{PR}_3)_7\text{X}_3]$. Обычно эти соединения, содержащие одиннадцать атомов золота, окрашены в красный цвет [13]. Если же X — лиганд, не склонный к образованию с золотом прочных комплексов, например NO_3^- , при восстановлении $[\text{AuX}(\text{PR}_3)]$ образуется $[\text{Au}_9(\text{PR}_3)_8]\text{X}_3$. Эти соединения, в состав которых входит девять атомов золота, окрашены в зеленый цвет и содержат ион $[\text{Au}_9(\text{PR}_3)_8]^{3+}$. Внешнесферные нитрат-ионы легко замещаются на другие большие анионы, например, перхлорат- и гексафторфосфат-ионы [11]. Кроме того, при восстановлении $[\text{Au}(\text{NO}_3)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_3\}]$ боргидридом натрия с очень низким

выходом образуется ион $[\text{Au}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4)_3\}_6]^{2+}$, который можно выделить в виде желтой соли с тетрафенилборат-ионом [10].

Помимо рассмотренных хорошо охарактеризованных комплексов известно еще несколько кластерных соединений золота [17, 18]. Так, восстановление $[(\text{AuCl})_2(\text{dppe})]$, где $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, приводит к комплексу, которому приписывают формулу $\text{Au}_6(\text{dppe})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; из него по приведенной ниже схеме можно получить другие кластерные соединения.



Однако для этих соединений не проведено никаких рентгеноструктурных исследований, и приписываемые им формулы могут оказаться неправильными. Например, зеленому иону $[\text{Au}_6(\text{dppe})_3]^{2+}$, возможно, лучше приписать формулу $[\text{Au}_9(\text{dppe})_4]^{3+}$ по аналогии с хорошо охарактеризованными зелеными ионами $[\text{Au}_9(\text{PR}_3)_8]^{3+}$.

На рис. 8.3 приведены структуры кластеров всех трех структурных типов $[\text{Au}_6\text{L}_6]^{2+}$, $[\text{Au}_9\text{L}_8]^{3+}$ и $[\text{Au}_{11}\text{L}_7\text{X}_3]$. Ион $[\text{Au}_6\text{L}_6]^{2+}$ представляет собой искаженный центросимметричный октаэдр из атомов золота, причем искажение возникает вследствие того, что длины связей $\text{Au}-\text{Au}$, образующих ребра двух противоположных граней октаэдра, длиннее (в среднем 307,3 пм), чем остальные длины связей (в среднем 296,5 пм). В кластерах $[\text{Au}_9\text{L}_8]^{3+}$ и $[\text{Au}_{11}\text{L}_7\text{X}_3]$ присутствует центральный атом золота, окруженный восьмью или десятью атомами золота соответственно. Структура, образуемая этими периферическими атомами золота не имеет геометрически правильной формы, но в обоих случаях можно предположить, что это икосаэдр, у которого отсутствуют четыре (Au_9) или две (Au_{11}) вершины [12]. В обоих типах кластеров длина связи между центральным атомом

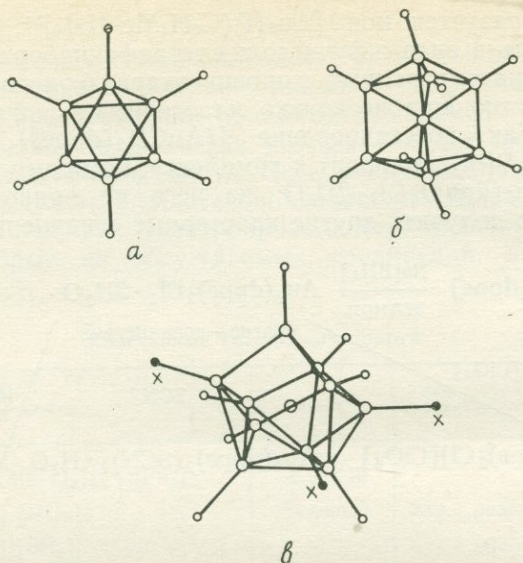


Рис. 8.3. Структура каркасов кластерных комплексов золота.

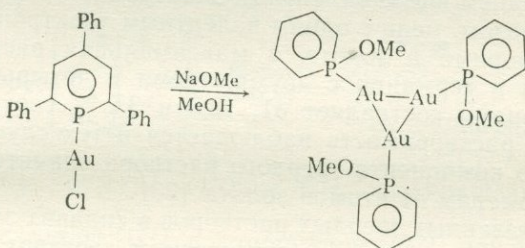
a — $[\text{Au}_6\text{L}_6]^{2+}$ в $[\text{Au}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4)_3\}_6][\text{BPh}_4]_2$; $б$ — $[\text{Au}_9\text{L}_9]^{3+}$ в $[\text{Au}_9\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4)_3\}_9][\text{PF}_6]_3$;
 $в$ — $[\text{Au}_{11}\text{L}_7\text{X}_3]$ в $[\text{Au}_{11}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3\}_7\text{I}_3]$.

золота и периферическими атомами золота короче, чем длина связи между парами периферических атомов золота. Соответствующие средние расстояния $\text{Au}-\text{Au}$ составляют 271 и 281 пм в $[\text{Au}_9\text{L}_9]^{3+}$ и 268 и 298 пм в $[\text{Au}_{11}\text{L}_7\text{I}_3]$.

Поскольку в $[\text{Au}_{11}\text{L}_7\text{I}_3]$ связи золото—золото, образуемые центральным атомом золота, более короткие, выдвинуто предположение, что периферические атомы золота вообще не образуют друг с другом связей. Таким образом, обсуждаемые соединения рассматривались как комплексы с центральным атомом Au^{III} , связанным с десятью периферическими атомами Au^0 [16], или как комплексы с центральным атомом $\text{Au}^{-\text{VII}}$, связанным с десятью периферическими атомами Au^{I} [19]. В любом случае для центрального атома золота достигалась электронная конфигурация благородного газа. Указанная структура, в которой периферические атомы золота, каждый связанный с собственным лигандом (L или X), выступают из центрального атома золота, напоминая иглы дикобраза, дала основание назвать кластеры $[\text{Au}_{11}\text{L}_7\text{X}_3]$ «дикобразными соединениями» (“porcupine compounds”) [19]. Однако проведенные недавно расчеты по методу молекулярных орбиталей показали, что в этих кластерных соединениях золота периферические атомы золота заметным образом взаимодействуют друг с другом. Было показано, что основ-

ной вклад в образование этих связей дает перекрывание $6s$ -орбиталей золота. Связи между периферическими атомами золота слабее, чем между центральным и периферическими атомами золота, отчасти вследствие искажений структур кластеров Au_9 и Au_{11} . Эти искажения обусловлены тем, что внутри структуры должна образовываться достаточно большая полость, способная вместить центральный атом золота. Пустота в кластере Au_6 недостаточно велика, чтобы вместить центральный атом золота, однако предполагают, что внедрение в кластер $[Au_6L_6]^{2+}$ центрального атома углерода привело бы к образованию значительно более устойчивого кластера. В центрированных кластерах на центральном атоме золота положительный заряд значительно выше, чем на периферических атомах золота [20].

Другой комплекс золота, которому приписывают кластерное строение, получается по реакции



Образующийся продукт представляет собой тример, предлагаемая для него структура основана на спектроскопических данных [206].

Сплавы и некоординационные соединения со связями золото—золото

Простейшие соединения со связью золото—металл — это димерные молекулы $Au-M$, присутствующие в газовой фазе над соответствующим сплавом $Au-M$ при высокой температуре; их наличие можно установить методом масс-спектрометрии [21]. В табл. 8.2 приведены энергии диссоциации связи некоторых таких соединений. В газовой фазе образуются и более сложные молекулы. Например, идентифицированы такие соединения, как Sn_3Au , $SnAu_2$, Sn_2Au_2 и Sn_3Au . Полагают, что они представляют собой кластеры, а не цепи из атомов металлов [22].

Способность металлов давать с золотом твердые растворы зависит от размера атома данного металла и числа его валентных электронов. Предел растворимости металлов групп Б дости-

ТАБЛИЦА 8.2

Энергии диссоциации связей некоторых молекул со связями золото—металл [21]

Соединение	D (MAu), кДж/моль	Соединение	D (MAu), кДж/моль
CrAu	211	PdAu	139
MnAu	182	AgAu	199
FeAu	207	AuAu	222
CoAu	218	AlAu	322
NiAu	248	SnAu	241
CuAu	232	CeAu	297

гаются при среднем числе валентных электронов на атом, равном 1,4. Таким образом, медь с одним валентным электроном неограниченно растворима в золоте, а максимальная растворимость цинка, галлия и германия с двумя, тремя и четырьмя валентными электронами составляет 31, 12,5 и 3,2 % соответственно. Более низкая растворимость наблюдается в тех случаях, когда атомы второго компонента твердого раствора значительно отличаются по размерам от атомов золота [23].

Помимо указанных твердых растворов в сплавах золота образуются фазы с определенным химическим составом. Для этих фаз число валентных электронов на атом ($э/а$) часто составляет $3/2$, $21/13$ и $7/4$. В качестве примеров соединений с $3/2$ $э/а$ можно привести AuZn, Au₃Al и Au₅Sn; примерами соединений с $7/4$ $э/а$ могут служить AuZn₃, Au₅Al₃ и Au₃Sn — у всех структура с гексагональной плотнейшей упаковкой [24].

Известно много других фаз определенного химического состава, образование которых не подчиняется приведенному выше правилу. Среди этих фаз наиболее распространены соединения, относящиеся к следующим двум структурным типам: CsCl (AuRb, AuSc, AuCe и сплавы других редкоземельных элементов с золотом) и MoSi₂ (ScAu₂, TiAu₂ и сплавы с редкоземельными элементами типа GdAu₂). Сплавы, образуемые медью и серебром, часто имеют тот же состав, что и сплавы золота; критерии, определяющие образование этих сплавов достаточно ясны [23, 24], однако их обсуждение выходит за рамки данной книги.

Соединения щелочных металлов MAu приобретают более ионный характер по мере того, как увеличивается атомная масса металла M; в результате наблюдается интересное изменение в свойствах сплавов: сплавы с Li, Na или K обладают металлическими свойствами, а сплавы с Rb или Cs — полупроводниковыми.

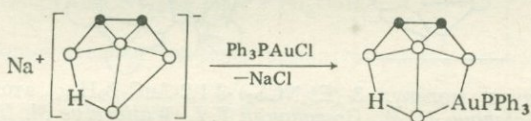
Соединения со связями золото—металл основной группы

В настоящее время не известно ни одного соединения с σ -связью между золотом и элементами I и II групп периодической системы. Тем не менее взаимодействия Au—M могут иметь место в комплексах $[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Au}_2\text{M}_2]$, где M—Li или Cu, и $[\text{Au}_2\text{Zn}_2\text{Ph}_6]$, предполагаемые структуры которых приведены на рис. 7.5. Образование связей золото—ртуть возможно в короткоживущих промежуточных соединениях, но пока не удалось выделить ни одного соединения с этими связями.

Соединение с σ -связью золото—бор [25] образуется по реакции (P—P — хелатообразующий фосфиновый лиганд)

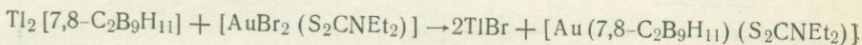
$$[\text{Co}(\text{BPh}_2)_2(\text{P}-\text{P})_2] + 2[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)] \rightarrow 2[\text{AuBPh}_2(\text{PPh}_3)] + [\text{CoCl}_2(\text{P}-\text{P})_2]$$

Известно несколько более сложных производных карборанов. Соединение с атомом золота, связывающим два атома бора [26], можно получить из $\text{Na}[\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_7]$ по реакции



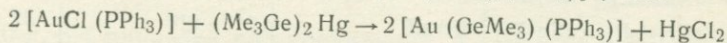
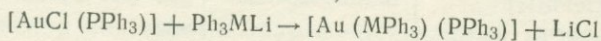
(закрашенные кружки — группы СН, незакрашенные — группы ВН).

Комплекс золота(III) с карбораном [27] можно синтезировать по реакции



Кроме того, можно получить соединения, в состав которых входит красный анион $[\text{Au}(7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$, при электролитическом восстановлении которого образуется голубой парамагнитный ион $[\text{Au}(7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^{2-}$, формально являющийся комплексом золота(II) [28]. Во всех этих соединениях атомы золота несимметрично расположены над плоскостью C_2B_3 карборана, что характерно для d^8 — d^{10} -ионов металлов. Структура комплекса $[\text{Au}(7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ показана на рис. 8.4.

В табл. 8.3 приведен ряд соединений, в структуре которых имеется связь золото—элемент группы IVB. Сильные и гермилльные производные образуются в результате обмена одного металла на другой (M—Si или Ge)



Многие из этих соединений термически и фотохимически неустойчивы. Наиболее полно охарактеризован комплекс

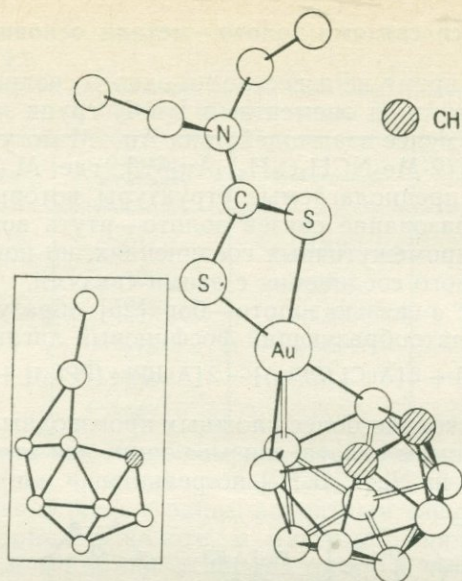


Рис. 8.4. Структура молекул 3-(Et₂NCS₂)-3,1,2-AuC₂B₉H₁₁; атомы водорода не приведены (Colqhoun H. M., Greenhough T. J., Wallbridge M. G. H., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 1019).

ТАБЛИЦА 8.3

Соединения с σ-связями золото—металл основной группы

Соединение	Цвет	Температура плавления, °C	Литература
<i>Группа IIIA</i>			
[Ph ₃ PAuBPh ₂]	Белый	100	25
<i>Группа IVA</i>			
[Ph ₃ PAuSiPh ₃]	Бледный желтовато-коричневый	155—160 с разл.	29
[Ph ₃ PAuGePh ₃]	Желтый	185 с разл.	30, 31
[Ph ₃ PAuGeMe ₃]	Светло-желтый	126 с разл.	31
[Me ₃ PAuGePh ₃]		125—130 с разл.	30
[Et ₃ PAuGePh ₃]		159	31
Et ₄ N [Au (GePh ₃) ₂]	Бледно-желтый	195—200 с разл.	30
[(Ph ₃ P) ₂ AuSnCl ₃]		189	31
[{(Me ₃ SiCH ₂) ₃ P} ₂ AuSnCl ₃]	Белый	217—218	32
[(Ph ₃ P) ₃ AuSnCl ₃]	„	193—195	33

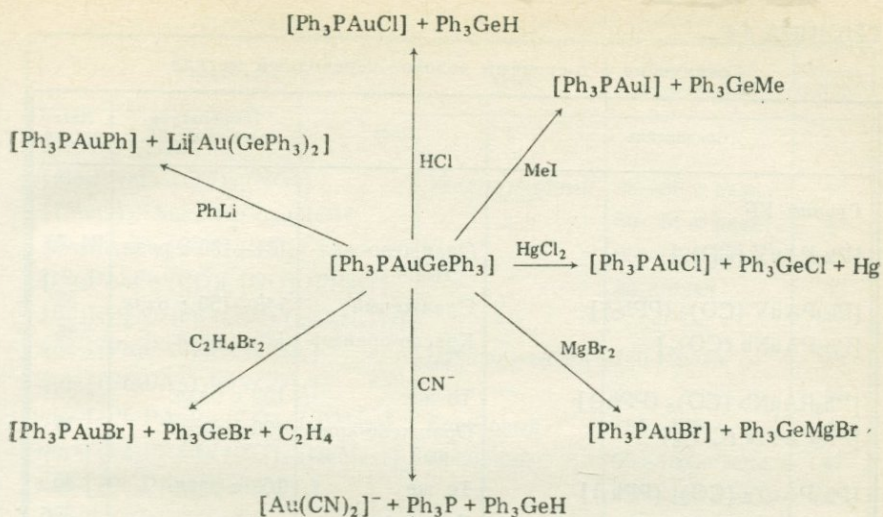
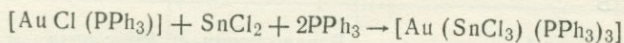


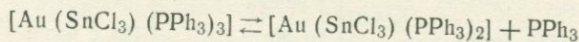
Рис. 8.5. Некоторые реакции трифенилгермил(трифенилфосфин)золота(I).

$[\text{Au}(\text{GePh}_3)(\text{PPh}_3)]$. При реакции его с дополнительным количеством Ph_3GeLi координированный фосфин замещается и образуется ион $[\text{Au}(\text{GePh}_3)_2]^-$, который можно выделить в виде соли с $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ [30, 31]. Изучено большое число реакций, происходящих с разрывом связи Au—Ge (см. рис. 8.5).

Соединения со связью Au—Sn обычно получают, проводя внедрение SnCl_2 по связи AuCl [33]:



Ион $[\text{SnCl}_3]^-$, очевидно, стабилизирует комплексы золота(I) с более высокими координационными числами [32, 33], так что линейный комплекс $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)]$ неустойчив [31]. Тем не менее диссоциация фосфина из тетраэдрического комплекса $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ протекает с большей легкостью, чем из аналогичных комплексов меди(I) и серебра(I) [33].



Соединения со связями золото—переходный металл

В табл. 8.4 приведен ряд соединений, в которых золото непосредственно связано с переходным элементом. Ниже мы рассмотрим некоторые общие вопросы химии таких комплексов.

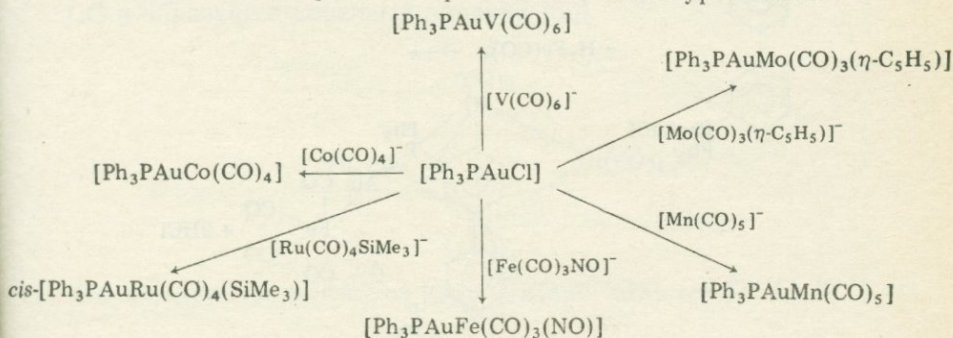
Соединения с σ -связями золото—переходный металл

Соединение	Цвет	Температура плавления, °С	Литература
<i>Группа VB</i>			
$[\text{Ph}_3\text{PAuV}(\text{CO})_6]$	Оранжево-желтый	134—136 с разл.	34, 35
$[\text{Ph}_3\text{PAuV}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$	Оранжевый	145—150 с разл.	35
$[\text{Ph}_3\text{PAuNb}(\text{CO})_6]$	Красно-оранжевый	125 с разл.	35
$[\text{Ph}_3\text{PAuNb}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$	То же	150 с разл.	35
$[\text{Ph}_3\text{PAuTa}(\text{CO})_6]$	Оранжево-красный	120 с разл.	35
$[\text{Ph}_3\text{PAuTa}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$	То же	160 с разл.	35
$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{V}(\text{CO})_5]$	Ярко-пурпурный	—	356
<i>Группа VIB</i>			
$[\text{Ph}_3\text{PAuCr}(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$	Бледно-желтый	155—160 с разл.	36
$[\text{Ph}_3\text{PAuMo}(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$	„	168—170 с разл.	36
$[(\text{PhO})_3\text{PAuMo}(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$	„	75—78	36
$\text{Et}_4\text{N}[\text{Au}\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{N}_5)\}_2]$	—	—	37
$\text{Ph}_3\text{PAuW}(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$	„	201—203 с разл.	36, 38
<i>Группа VIIБ</i>			
$[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5]$	Бледно-коричневый	151 с разл.	39—42
$[\text{Ph}_3\text{AsAuMn}(\text{CO})_5]$	Коричневый	64 с разл.	43
$[\text{Ph}_3\text{SbAuMn}(\text{CO})_5]$	„	—	43
$[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]$	Желто-коричневый	140 с разл.	43
$[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_4(\text{AsPh}_3)]$	Светло-коричневый	135 с разл.	43
$[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_4(\text{py})]$	То же	121 с разл.	43
$\text{Et}_4\text{N}[\text{Au}\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2]$	—	—	37
$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4]$	Ярко-желтый	174 с разл.	44
$[\text{Ph}_3\text{PAuRe}(\text{CO})_5]$	—	—	42
$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4]$	Золотистый	126 с разл.	44

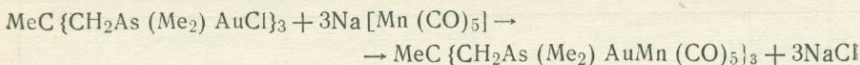
Соединение	Цвет	Температура плавления, °С	Литература
<i>Группа VIII</i>			
$[\text{Me}_3\text{PAuFe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$	Желто-красный	86—88 с разл.	45
$[(\text{MeO})_3\text{PAuFe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$	„	50—51 с разл.	45
$[\text{Ph}_3\text{PAuFe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$	„	98—99 с разл.	45
$[\text{Ph}_3\text{PAuFe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)]$	„	80 с разл.	45
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Au}\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2]$	—	—	37
<i>цис</i> - $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$	Бледно-желтый	150 с разл.	39
<i>цис</i> - $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Ru}(\text{CO})_4]$	—	—	46
<i>цис</i> - $[(\text{Ph}_3\text{PAuRu}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_3)]$	Бронзовый	106—107	46
<i>цис</i> - $[(\text{Ph}_3\text{PAuRu}(\text{CO})_4(\text{GeMe}_3)]$	Кремовый	95—105 с разл.	47
<i>цис</i> - $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Os}(\text{CO})_4]$	„	155—165 с разл.	48
$[\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_4]$	Бледно-коричневый	112—114	39, 40, 42, 45, 49—51
$[\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$	—	—	50
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Au}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]$	—	—	37
$[\text{Ph}_3\text{PAuRh}(\text{PF}_3)_4]$	Белый	158—159	52
$[\text{Ph}_3\text{PAuIr}(\text{PF}_3)_4]$	„	161—162	52
$[\text{Ph}_3\text{PAuIr}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$	„	—	53
$[\text{Ph}_3\text{PAuPt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$	Желтый	115	54
$[\text{Ph}_3\text{PAuPt}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$	Оранжевый	130 с разл.	54

а. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ МЕТАЛЛ-КАРБОНИЛЬНЫХ АНИОНОВ

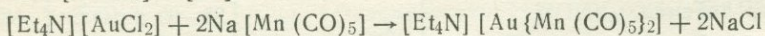
Это, несомненно, наиболее обычный способ получения производных карбонильных комплексов переходных металлов; универсальность его подтверждают приведенные ниже уравнения.



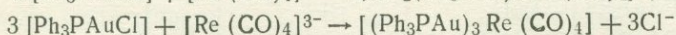
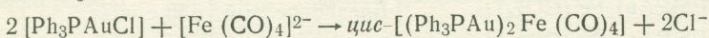
Комплексы с более чем одной связью Au—M можно получить, используя различные варианты этого метода [55].



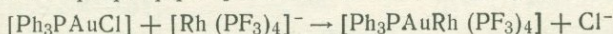
Из $[\text{AuCl}_2]^-$ можно приготовить соединения с линейной группировкой $[\text{AuM}_2]^-$ [37].



Подобным же образом получают соединения с группировками Au_2M и Au_3M .

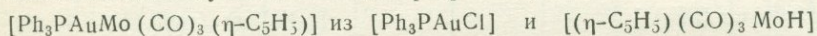


Аналогичным методом [52] можно синтезировать некоторые производные трифторфосфиновых комплексов родия и иридия.

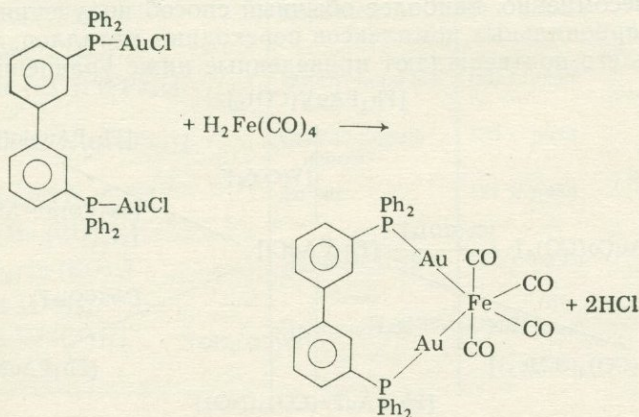


6. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ КАРБОНИЛГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

У этого метода синтеза много общего с описанным выше, но иногда он дает лучшие выходы [36]. Так, синтез

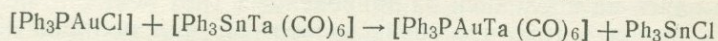
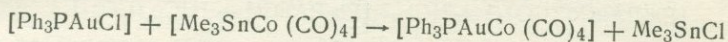


дает более удовлетворительные результаты, чем получение этого комплекса из аниона $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]^-$. При взаимодействии $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ со смесью $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ и $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{H}]^-$ в жидком аммиаке образуется *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ [48]. Из $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ можно получить комплекс с хелатообразующим золотосодержащим лигандом [56].



в. ПОЛУЧЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ ОБМЕНА МЕТАЛЛА НА МЕТАЛЛ

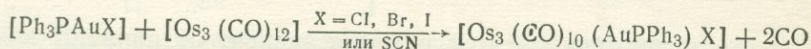
Связь золото—переходный металл может образоваться при взаимодействии галогенида золота с карбонильным комплексом металла, содержащим группировку триалкилолова.



Эти реакции можно вести в мягких условиях, и они дают отличные выходы [35, 40].

г. ПОЛУЧЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Сообщения о том, что при реакции $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ с комплексами платины(0) [54] и иридия(1) [57] происходит окислительное присоединение по связи AuCl с образованием связей золото—платина и золото—иридий, не подтвердились [58]. Однако при окислительном присоединении к $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ получают интересные соединения.



Структура продуктов этой реакции, установленная рентгеноструктурным и спектроскопическими методами, показана на рис. 8.6; в ней атом золота служит мостиком между двумя атомами осмия. Предполагается, что в процессе рассматриваемого окислительного присоединения сначала образуется соединение цепного строения $\text{Ph}_3\text{PAuOs}(\text{CO})_4\text{Os}(\text{CO})_4\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}$, после чего следует циклизация с потерей двух координированных групп CO и образуется конечный продукт [59].

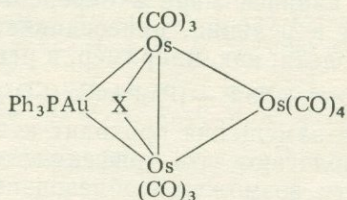
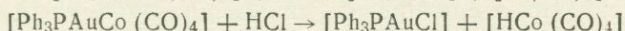
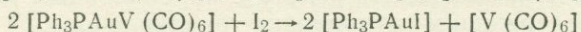
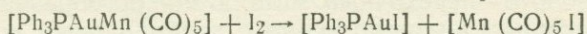


Рис. 8.6 Структура комплексов $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{AuPPh}_3)\text{X}]$, где $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ или NCS .

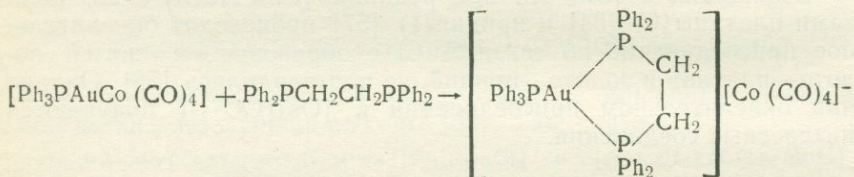
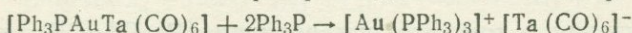
д. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Связь золото—переходный металл легко расщепляется при взаимодействии с кислотами или галогенами [34, 39, 49].

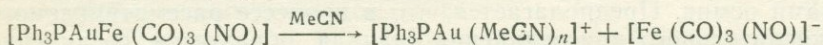


Основываясь на последней из приведенных трех реакций, нельзя сделать вывод о том, что связь золото—металл полярна (т. е. это связь $\text{Au}^{\delta+}-\text{Co}^{\delta-}$), поскольку механизм реакции не известен. Так, эта реакция в принципе могла бы проходить через стадии окислительного присоединения и восстановительного элиминирования при центральном атоме золота; в такой ситуации на ход реакции влияли бы и другие факторы помимо полярности связи Au—Co.

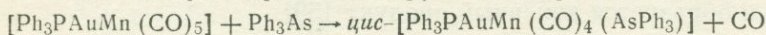
В некоторых случаях возможно гетеролитическое расщепление связи золото—металл при присоединении лиганда [35, 45, 50].



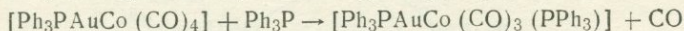
Легкость протекания этой реакции зависит от природы конкретного комплекса, и особенно от устойчивости соответствующего металл-карбонильного аниона. Иногда диссоциация наблюдается при растворении комплекса со связью золото—металл в ацетонитриле [45].



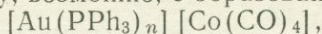
В ряде случаев взаимодействие с лигандом может привести к замещению координированной группы CO [42, 43, 45, 60].



Полагают, что по крайней мере в определенных условиях лиганд, участвующий в реакции, присоединяется сначала к центральному атому золота, как, например, в реакции



До начала реакции замещения проходит некоторый индукционный период; предполагают, что трифенилфосфин сначала присоединяется к золоту, возможно, с образованием



после чего следует перегруппировка в конечный продукт [50].

Структуры некоторых комплексов со связями золото—переходный металл определены рентгеноструктурными методами [38, 51, 61, 62]. В структурах комплексов, полученных из $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$, присутствуют линейные группировки P—Au—M , хотя иногда эти группировки могут быть значительно искажены [62], как, например, в *транс*- $[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]$, в котором угол PAuMn равен 165, а не 180°. Длины связей Au—M близки или несколько меньше суммы ковалентных радиусов, по-видимому, вследствие полярности связи Au—M или π -взаимодействия между атомами металлов. Например, утверждается, что длина связи AuW в $[\text{Ph}_3\text{PAuW}(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$, равная 270 пм, короче, чем это ожидалось для одинарной связи [38].

Для комплексов $[\text{XMn}(\text{CO})_5]$ обнаружено последовательное изменение частот валентных колебаний группы CO в ИК-спектрах при варьировании лиганда X в ряду Cl , Br , I и AuPPh_3 [39, 41—43]. На основании этих данных сделан вывод, что в комплексах с переходными металлами золото выступает в роли псевдогалогена с меньшей, чем у иода, электроотрицательностью [39]. Однако, согласно результатам более позднего анализа, в $[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5]$ фрагмент Ph_3PAu является по отношению к марганцу лигандом с довольно явно выраженными π -акцепторными и сильными σ -донорными свойствами, т. е. свойства его противоположны свойствам галогена, связанного с атомом марганца [41].

Наконец, следует отметить, что из-за отсутствия значительных стерических препятствий при координации линейной группы Ph_3PAu возможно образование комплексов с координационным числом семь, например $[\text{Ph}_3\text{PAuV}(\text{CO})_6]$ и $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4]$, и даже с координационным числом восемь, например $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{V}(\text{CO})_5]$ [35, 35б, 44].

Литература

1. Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3101 (1954).
2. Esperas S., Acta Chem. Scand., Ser. A, **A30**, 527 (1976).
3. Guy J. J., Jones P. G., Mays M. J., Sheldrick G. M., J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1977**, 8.
4. Ruben H., Zalkin A., Faltens M. O., Templeton D. H., Inorg. Chem., **13**, 1836 (1974); Drew M. G. B., Riedl M. J., J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1973**, 52.
5. Lawton S. L., Rohrbaugh W. J., Kokotailo G. T., Inorg. Chem., **11**, 2227 (1972).
6. Farrell F. J., Spiro T. G., Inorg. Chem., **10**, 1606 (1971).
7. Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Россинская Е. П., J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1973**, 338.

8. *Schmidbaur H., Mandl J. R., Frank A., Huttner G.*, Chem. Ber., **109**, 466 (1976); **110**, 1748, 2751 (1977).
9. *Malatesta L.*, Gold Bull., **8**, 48 (1975).
10. *Bellon P. L., Manassero M., Naldini L., Sansoni M.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1972**, 1035; *Bellon P., Manassero M., Sansoni M.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1973**, 2423.
11. *Cariati F., Naldini L.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 2286.
12. *Bellon P. L., Cariati F., Manassero M., Naldini L., Sansoni M.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1971**, 1423.
13. *Cariati F., Naldini L.*, Inorg. Chim. Acta, **5**, 172 (1971).
14. *McPartlin M., Mason R., Malatesta L.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1969**, 334.
15. *Bellon P., Manassero M., Sansoni M.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 1481.
16. *Albano V. G., Bellon P. L., Manassero M., Sansoni M.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1970**, 1210.
17. *Malatesta L., Naldini L., Simonetta G., Cariati F.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1965**, 212, **1966**, 647; Coord. Chem. Rev., **1**, 255 (1966).
18. *Cariati F., Naldini L., Simonetta G., Malatesta L.*, Inorg. Chim. Acta, **1**, 34, 315 (1967).
19. *King R. B.*, Prog. Inorg. Chem., **15**, 287 (1972).
- 20a. *Mingos D. M. P.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1976**, 1163.
- 20b. *Kanter H., Dimroth K.*, Tetrahedron Lett., **1975**, 545.
21. *Gingerich K. A., Blue G. D.*, J. Chem. Phys., **59**, 185 (1973).
22. *Gingerich K. A., Cocke D. L., Choudary U. V.*, Inorg. Chim. Acta, **14**, L47 (1975).
23. *Raynor G. V.*, Gold Bull., **9**, 12 (1976).
24. *Raynor G. V.*, Gold Bull., **9**, 50 (1976).
25. *Schmid G., Nöth H.*, Chem. Ber., **100**, 2899 (1967).
26. *Magee C. P., Sneddon L. G., Beer D. C., Grimes R. N.*, J. Organomet. Chem., **86**, 159 (1975).
27. *Colquhoun H. M., Greenhough T. J., Wallbridge M. G. H.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1976**, 1019.
28. *Warren L. F., Hawthorne M. F.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4823 (1968).
29. *Baird M. C.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 367 (1967).
30. *Glockling F., Hooton K. A.*, J. Chem. Soc., **1962**, 2658.
31. *Glockling F., Wilbey M. D.*, J. Chem. Soc., A, **1968**, 2168.
32. *Hsieh A. T. T., Ruddick J. D., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 1966.
33. *Dilts J. A., Johnson M. P.*, Inorg. Chem., **5**, 2079 (1966); *Parish R. V., Rowbotham P. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1973**, 37.
34. *Kasenally A. S., Nyholm R. S., O'Brien R. J., Stiddard M. H. B.*, Nature (London), **204**, 871 (1964).
- 35a. *Davison A., Ellis J. E.*, J. Organomet. Chem., **23**, C1 (1970); **36**, 113 (1972).
- 35b. *Ellis J. R., Palazzotto M. C.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 8264 (1976).
36. *Haines R. J., Nyholm R. S., Stiddard M. H. B.*, J. Chem. Soc. A, **1968**, 46.
37. *Braunstein P., Dehand J.*, J. Organomet. Chem., **88**, C24 (1975).
38. *Wilford J. B., Powell H. M.*, J. Chem. Soc. A, **1969**, 8.
39. *Coffey E. C., Lewis J., Nyholm R. S.*, J. Chem. Soc., **1964**, 1741.
40. *Abel E. W., Hutson G. V.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 2339 (1968).
41. *Graham W. A. G.*, Inorg. Chem., **7**, 315 (1968).
42. *Bower L. M., Stiddard M. H. B.*, J. Chem. Soc. A, **1968**, 706.
43. *Kasenally A. S., Lewis J., Manning A. R., Miller J. R., Nyholm R. S., Stiddard M. H. B.*, J. Chem. Soc., **1965**, 3407.

44. *Ellis J., Faltynek R. A.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1975**, 966; J. Am. Chem. Soc., **99**, 1801 (1977).
45. *Casey M., Manning A. R.*, J. Chem. Soc., A, **1971**, 2989.
46. *Knox S. A. R., Stone F. G. A.*, J. Chem. Soc., A, **1969**, 2559.
47. *Knox S. A. R., Stone F. G. A.*, J. Chem. Soc. A, **1971**, 2874.
48. *George R. D., Knox S. A. R., Stone F. G. A.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1973**, 972.
49. *Davison A., McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., **1962**, 3653.
50. *Brown D. A., Sane R. T.*, Curr. Sci., **41**, 877 (1972); *Sane R. T., Kul-karni P. R.*, Curr. Sci., **43**, 42 (1974).
51. *Blundell T. L., Powell H. M.*, J. Chem. Soc. A, **1971**, 1685.
52. *Bennett M. A., Patmore D. J.*, Inorg. Chem., **10**, 2387 (1971).
53. *Collman J. P., Vastine F. D., Roper W. R.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5035 (1966); **90**, 2282 (1968).
54. *Layton A. J., Nyholm R. S., Pneumaticakis G. A., Tobe M. L.*, Chem. Ind., **1967**, 465.
55. *Kasenally A. S., Nyholm R. S., Stiddard M. H. B.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1884 (1964).
56. *Chiswell B., Venanzi L. M.*, J. Chem. Soc., A, **1966**, 901.
57. *Dolcetti G., Nicolini M., Giustiniani M., Belluco U.*, J. Chem. Soc., A, **1969**, 1389.
58. *Reed C. A., Roper W. R.*, J. Chem. Soc., A, **1970**, 506.
59. *Clark R. J. H., Bradford C. W., van Bronswijk W., Nyholm R. S.*, J. Chem. Soc., A, **1970**, 2889.
60. *Breitschaft S., Basolo F.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2702, 1966.
61. *Powell H. M., Mannan K., Kilbourn B. T., Porta P.*, Proc. 8th Int. Conf. Coord. Chem., Vienna, 1964, p. 155.
62. *Mannan K. A. I. F. M.*, Acta Crystallogr., **23**, 649 (1967).

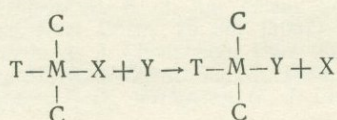
Механизмы реакций в химии золота

Подробно изучены механизмы только нескольких реакций комплексов золота. Поэтому в этой главе мы ограничимся обсуждением механизмов сравнительно небольшого числа реакций, причем только реакций замещения лигандов, главным образом в комплексах золота (III), и реакций окисления-восстановления.

Реакции замещения в комплексах золота(III)

а. ОБЩИЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ [1]

Замещение лиганда X, координированного d^8 -ионом металла с плоско-квадратной координацией, другим лигандом Y в общем случае описывается уравнением

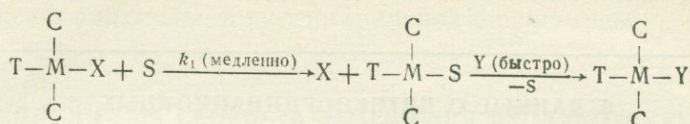


Здесь T — *транс*-лиганд, а C — *цис*-лиганды относительно X, и, как следует из формул, стереохимия относительно центрального атома металла в ходе реакций сохраняется. Эти реакции замещения почти всегда протекают по ассоциативному механизму, но наблюдаемый закон изменения скорости реакции обычно описывается уравнением с двумя членами:

$$\text{Скорость} = -d(\text{субстрат})/dt = (k_1 + k_2 [\text{Y}]) [\text{субстрат}]$$

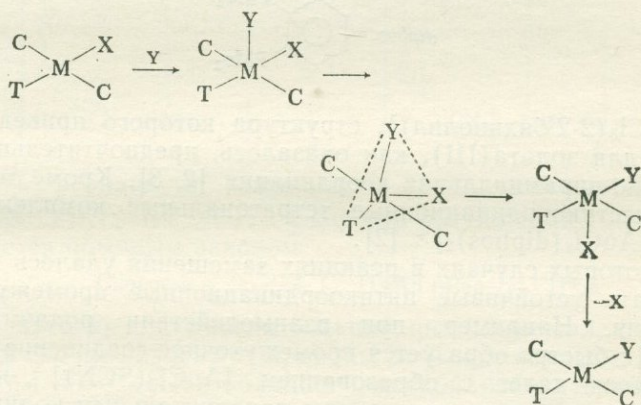
Член, содержащий k_2 , наличие которого следовало ожидать, обусловлен бимолекулярной атакой Y молекулы субстрата. Наличие члена с k_1 не указывает на путь реакции с мономолекулярным механизмом, а обусловлено скоростью-определяющим замещением X на молекулу растворителя S по ассоциативному ме-

ханизму, после которого следует быстрое замещение растворителя на Y.



Поскольку концентрация растворителя высока и постоянна, в уравнение скорости входит член с k_1 , отвечающий кажущемуся первому порядку. Конечно, относительные значения членов k_1 и $k_2[\text{Y}]$, как и следовало ожидать, зависят от природы субстрата, входящей группы Y и растворителя S.

Стереохимическое течение реакции замещения лиганда в плоском комплексе можно проиллюстрировать схемой



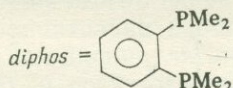
Эта последовательность стадий включает первоначальное взаимодействие с Y с образованием комплекса с геометрией тетрагональной пирамиды, перегруппировку в комплекс с приближенной тетрагонально-бипирамидальной конфигурацией, в котором *транс*-лиганд T, входящий лиганд Y и уходящий лиганд X находятся в тригональной плоскости, как показано на схеме. Далее происходит отрыв лиганда X, вероятно, из аксиального положения другого промежуточного комплекса с геометрией тетрагональной пирамиды. Естественным следствием этого механизма является сохранение стереохимии относительно центрального атома металла.

Точно установить природу переходного состояния очень трудно. Обычно полагают, что оно близко к рассмотренным выше комплексам с геометрией тригональной бипирамиды, но в различных случаях структура переходного состояния может варьировать. Так, в некоторых комплексах родия(I) тригональ-

но-бипирамидальный комплекс образуется в виде устойчивого промежуточного соединения, от которого далее отщепляется лиганд.

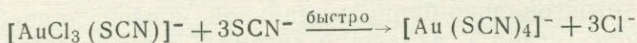
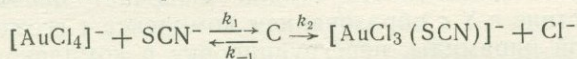
6. ДАННЫЕ О ПЯТИКООРДИНАЦИОННЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЗОЛОТА(III)

Доказательства образования пятикоординационных промежуточных соединений в реакциях замещения лигандов в комплексах золота(III) обычно основаны на определении порядка реакции, но в ряде случаев получены прямые данные о протекании ассоциации. В устойчивых комплексах, например в $[\text{AuCl}(\text{diphos})_2]^{2+}$, где



или $[\text{AuCl}_3(2\text{-}2'\text{-бихинолил})]$, структура которого приведена на рис. 5.1, для золота(III), как оказалось, предпочтительнее тетрагонально-пирамидальная координация [2, 3]. Кроме того, известны шестикоординационные тетрагональные комплексы, например $[\text{AuCl}_2(\text{diphos})_2]^+$ [2].

В некоторых случаях в реакциях замещения удалось идентифицировать устойчивые пятикоординационные промежуточные соединения. Например, при взаимодействии роданид-ионов с $[\text{AuCl}_4]^-$ быстро образуется промежуточное соединение С, разрушающееся далее с образованием $[\text{AuCl}_3(\text{SCN})]^-$, который в свою очередь быстро реагирует с дополнительным количеством роданид-ионов, давая $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$.

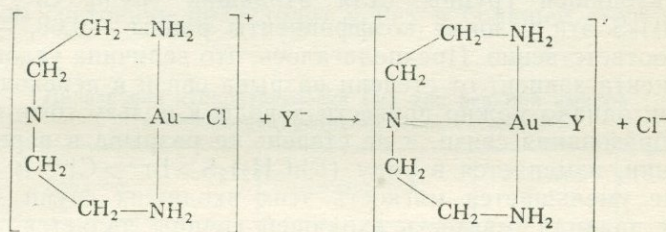


Следовательно, С образуется на быстрой стадии до установления равновесия; определена величина константы этого равновесия: $K = k_1/k_{-1} = 350$ л/моль. Поскольку при использованных условиях эксперимента $k_1 = 3,33 \cdot 10^3$ л/(моль·с), а $k_2 = 10,4$ с⁻¹, разложение С — предположительно пятикоординационного комплекса $[\text{AuCl}_4(\text{SCN})]^-$ — является медленной стадией в данной последовательности реакций [4]. Подобным же образом долгоживущее пятикоординационное промежуточное соединение обнаружено в реакции $\text{PhC}(=\text{S})\text{NHR}$ с $[\text{AuCl}_4]^-$, конечные продукты которой представляют собой $[\text{AuCl}_3\{\text{S}=\text{C}(\text{Ph})\text{NHR}\}]$ и хлорид-ион [5]. Стереохимию этих пятикоординационных проме-

жуточных соединений установить трудно, поскольку их невозможно выделить; предполагают, что они имеют геометрию тетрагональной пирамиды, а не тригональной бипирамиды.

в. ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ ЗАМЕЩЕНИЯ ВХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ

Обычно зависимость скорости замещения лиганда от природы входящей группы определяется мягкостью или поляризуемостью этой группы, а не ее основностью. Это положение можно проиллюстрировать реакциями замещения в $[\text{Au}(\text{dien-H})\text{Cl}]^+$.



Скорость реакции в зависимости от Y уменьшается в ряду $\text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{N}_3^- > \text{OH}^-$. Скорость обсуждаемых реакций определяется обычным законом:

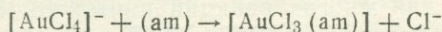
$$\text{Скорость} = \{k_1 + k_2 [\text{Y}^-]\} [\text{Au}(\text{dien-H})\text{Cl}]^+$$

однако член k_1 для многих реакций ничтожно мал, а значения k_2 очень сильно зависят от природы Y. Таким образом, центральный атом золота(III) обладает высокой избирательностью по отношению к более мягким входящим группам. Избирательность золота(III) значительно выше, чем у платины(II); это говорит о том, что образование связи в переходном состоянии в реакциях замещения для комплексов золота(III) происходит в большей степени, чем для комплексов платины(II) [6]. Этот эффект был впервые обнаружен для реакции обмена меченных радиоактивным изотопом хлорид-ионов с $[\text{AuCl}_4]^-$ в водном растворе; оказалось, что соотношение k_2/k_1 значительно больше для $[\text{AuCl}_4]^-$, чем для $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Таким образом, у золота(III) избирательность при выборе между хлорид-ионом и молекулой растворителя в качестве входящей группы значительно выше, чем у платины(II) [7].

К аналогичным выводам пришли авторы несколько более поздних работ. Например, скорость замещения хлорид-иона в $[\text{AuCl}_4]^-$ на различные лиганды Y уменьшается в ряду $\text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{пиридин} > \text{N}_3^- > \text{Br}^- > \text{NO}_2^-$. В этих реакциях для $[\text{AuCl}_4]^-$ соотношение $k_2(\text{I}^-)/k_2(\text{Br}^-)$ равно 600, а для $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

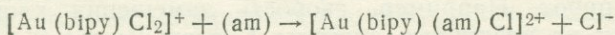
только 3,6, что еще раз свидетельствует о большей избирательности золота(III) в отношении входящих мягких лигандов [8]. Сходный эффект наблюдается при замещении производных пиридина (am) в $[\text{AuCl}_3(\text{am})]$ дибензилсульфидом, бромид- и хлорид-ионами. В этом случае, кроме того, было обнаружено, что для данной входящей группы константа скорости второго порядка k_2 зависит от основности уходящей группы (am), мерой которой служит pK_a сопряженной кислоты $(\text{amH})^+$. Поэтому, если по стерическим эффектам замещаемые амины не отличаются друг от друга, зависимость $\lg k_2$ от pK_a представляет собой прямую, угловой коэффициент которой зависит от природы входящей группы. Для входящих групп Cl^- , Br^- и $(\text{PhCH}_2)_2\text{S}$ эти угловые коэффициенты равны $-0,68$, $-0,37$ и $-0,2$ соответственно. Предполагалось, что величина углового коэффициента зависит от степени разрыва связи в переходном состоянии; однако можно привести доводы в пользу того, что степень образования связи, а не степень ее разрыва в переходном состоянии, изменяется в ряду $(\text{PhCH}_2)_2\text{S} > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. В том же порядке уменьшается мягкость этих входящих групп [9, 10].

Как правило, мягкость входящей группы является доминирующим фактором, определяющим скорость замещения лигандов в комплексах золота(III); тем не менее, если этот фактор остается постоянным, можно проследить влияние на скорость реакции основности входящего лиганда. Существование этого эффекта красиво продемонстрировано в работе, посвященной изучению скоростей реакций



в метаноле (am — пиридин или замещенное производное пиридина).

При условии, что амины (лиганды am) по стерическим эффектам близки друг к другу, авторы наблюдали линейную зависимость между $\lg k_2$ (k_2 — константа скорости реакции второго порядка) и pK_a сопряженных кислот изученных аминов, причем скорость реакции увеличивалась с возрастанием основности амина. Угловой коэффициент графика обсуждаемой зависимости, α , служит мерой избирательности комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$ в отношении изученных аминов; предполагается, что величина α должна увеличиваться с возрастанием степени образования связей в переходном состоянии [11]. Сходные закономерности обнаружены для замещения в катионных комплексах золота(III):



В табл. 9.1 даны значения α ряда таких реакций. Из приведенных данных видно, что комплексы золота(III) обладают

более высокой избирательностью в отношении изученных аминных лигандов, чем комплекс Pt(II), что еще раз подтверждает большую степень образования связи в переходном состоянии для золота(III). Для реакций замещения в катионных комплексах $[\text{Au}(\text{NN})\text{Cl}_2]^+$ избирательность заметно возрастает в ряду лигандов $\text{N}-\text{N}=\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 < 1,10\text{-фенантролин} < 2,2'\text{-дипиридил} < 5\text{-нитро-}1,10\text{-фенантролин}$, который является также и рядом уменьшения основности этих бидентатных лигандов. Таким образом, комплексы с менее основными лигандами, по-видимому, имеют более высокий эффективный положительный заряд на атоме золота, и, следовательно, образование связей в переходном состоянии происходит у них в большей степени [12].

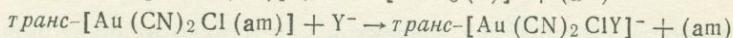
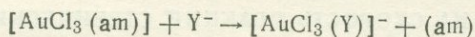
ТАБЛИЦА 9.1

Показатели избирательности (α) для реакций аминов с плоско-квадратными комплексами

Комплекс	Растворитель	Уходящая группа	α
$[\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$	MeOH	Cl^-	0,06
$[\text{Au}(\text{tmen})\text{Cl}_2]^+$	Ацетон	Cl^-	0,14
$[\text{AuCl}_4]^-$	Ацетон или MeOH	Cl^-	0,15
$[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_2]^+$	Ацетон	Cl^-	0,22
$[\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2]^+$	„	Cl^-	0,46
$[\text{Au}(5\text{-NO}_2\text{phen})\text{Cl}_2]^+$	„	Cl^-	0,89

г. ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ

Эта зависимость была изучена на примере кинетики реакций



Отношение наблюдаемых констант скоростей реакций второго и первого порядков служит мерой избирательности золота относительно Y^- по сравнению с растворителем; обнаружено, что зависимость k_2/k_1 от pK_a сопряженной кислоты амина ам носит линейный характер при $\text{Y}^- = \text{Br}^-$ или Cl^- (рис. 9.1). Более основные амины образуют более прочные связи Au—N, и скорости в этом случае ниже. Таким образом, в реакции $[\text{AuCl}_3(\text{am})]$ разрыв связи происходит, по-видимому, в значительной мере в переходном состоянии, причем, если входящая группа — бромид-ион, разрыв связи происходит в меньшей мере

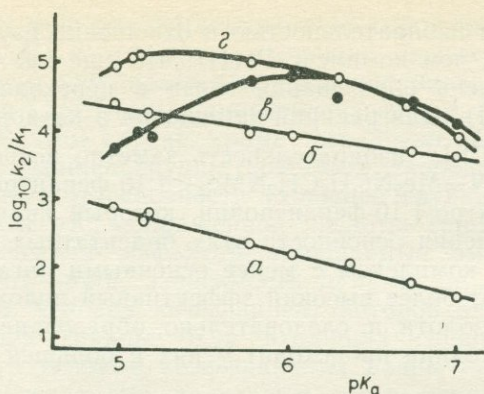


Рис. 9.1. Зависимость относительной реакционной способности от pK_a производных пиридина (am), замещаемых в $[AuCl_3(am)]$ различными входящими группами: *a* — Cl^- ; *b* — Br^- ; *v* — N_3^- ; *z* — NO_2^- .

(угловой коэффициент $-0,35$), чем в том случае, когда входящей группой является хлорид-ион (угловой коэффициент $-0,61$). Полагают, что причиной нелинейности зависимости, наблюдаемой для входящих групп NO_2^- и N_3^- , служит «бифильность» этих групп, обладающих σ -донорными и π -акцепторными свойствами. Таким образом, более основные амины усиливают π -взаимодействие между золотом (III) и входящими лигандами, увеличивая тем самым скорость реакции, однако возрастающая трудность разрыва более прочной связи $Au-N$ противодействует этому эффекту. В результате по мере увеличения основности амина скорость реакции достигает максимума, а затем уменьшается [9, 13].

д. ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ СТЕРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

Важность стерических эффектов как одного из факторов, определяющих скорость реакций замещения лигандов в комплексах золота (III), продемонстрирована на примере реакций замещения координированного хлора бромид-ионов в $[Au(dien-H) \cdot Cl]^+$ и в комплексах с произвольными dien, полученными замещением водорода концевых групп NH_2 на алкильные группы ($dien - H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$). В табл. 9.2 приведены некоторые результаты, ясно показывающие, что по мере увеличения объема заместителей в лиганде заметно уменьшаются k_1 , и k_2 . Этот эффект, несомненно, обусловлен тем, что объемистые заместители затрудняют подход входящего ли-

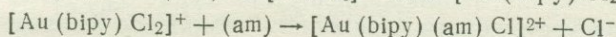
ТАБЛИЦА 9.2

Константы скорости реакций первого и второго порядков для процесса замещения хлорид-иона в $[\text{Au}(\text{am-N})\text{Cl}]^+$ бромид-ионом в воде (рН 6,8) при 25 °С

Комплекс	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{M}^{-1} \text{с}^{-1}$
$[\text{Au}(\text{dien-H})\text{Cl}]^+$	0,6	90
$[\text{Au}(\text{Me}_2\text{dien-H})\text{Cl}]^+$	0,20	44
$[\text{Au}(\text{Me}_4\text{dien-H})\text{Cl}]^+$	0,062	0,76
$[\text{Au}(\text{Et}_2\text{dien-H})\text{Cl}]^+$	0,023	3,8
$[\text{Au}(\text{Et}_4\text{dien-H})\text{Cl}]^+$	0,00012	0,0085

ганда (как брома, так и воды) к центральному атому золота [14, 15].

Стерические эффекты наблюдаются также в реакциях производных пиридина (am) с $[\text{AuCl}_4]^-$ или $[\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2]^+$.



Так, зависимость $\lg k_2$ от $\text{p}K_a \text{amH}^+$ имеет вид трех прямых (рис. 9.2). Верхняя прямая относится к производным 3- или 4-замещенных пиридинов, средняя прямая — к аналогичным производным 2-метилпиридина, а нижняя прямая — к производным 2,6-диметилпиридина. О том, что характеризует угловой коэффициент α , мы уже говорили в разд. в; интервал Δ между прямыми на графике служит мерой стерических затруднений, обусловленных метильными заместителями в *орто*-положении [11, 12]. Интересно, что на скорость обратной реакции, состоящей в замещении амина в $[\text{AuCl}_3(\text{am})]$ ионом Cl^- , не влияет нали-

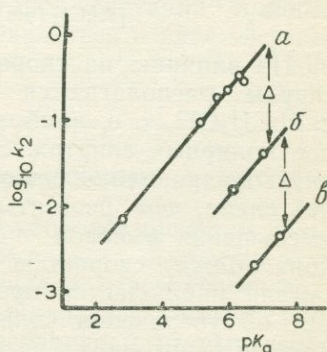
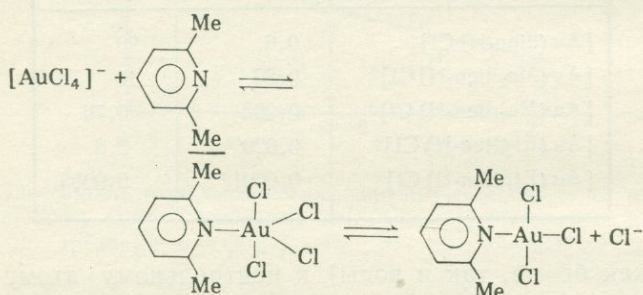
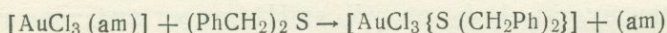


Рис. 9.2. Соотношения свободных энергий замещения хлорид-иона в $[\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2]^+$ производными пиридина (а), 2-метилпиридина (б) и 2,6-диметилпиридина (в).

чие заместителей в *орто*-положении. Этот эффект находит объяснение, если образование связи в основном завершается в переходном состоянии, поскольку в этом случае $[\text{AuCl}_3(\text{am})]$ и соответствующее тригонально-бипирамидальное промежуточное соединение близки друг к другу по величине стерических взаимодействий, которая, однако, значительно больше, чем в $[\text{AuCl}_4]^-$, что видно из представленной схемы

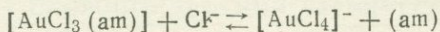


Однако при большем объеме входящей группы, например дибензилсульфида, наблюдались стерические эффекты, обусловленные присутствующим в исходном комплексе амином [9—12].



е. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ТРАНСЭФФЕКТ

Влияние растворителя на скорость реакции обусловлено различием в относительной сольватации основного и переходного состояний. Скорость приведенной ниже реакции в прямом и обратном направлениях была изучена в среде различных спиртов (*am* — производное пиридина)



По влиянию на скорость реакции в прямом направлении спирты располагаются в ряд *изо*-PrOH > *n*-PrOH > EtOH > PhCH₂OH, т. е. наибольшие скорости наблюдаются в наименее полярных спиртах. Это, несомненно, объясняется тем, что пятикоординатное переходное состояние сольватировано более слабо, чем реагенты, вероятно, в результате частичного уменьшения высокой энергии сольватации свободного хлорид-иона. Между скоростью обратной реакции и природой растворителя наблюдается противоположная взаимосвязь, что говорит об увеличении сольватации при переходе от $[\text{AuCl}_4]^-$ и (*am*) к переходному состоянию, по-видимому, вследствие начи-

нающего образовываться сильно сольватированного хлорид-иона [16].

Трансэффект можно определить как способность лиганда лабилизировать другой лиганд, находящийся в *транс*-положении. Точно так же как и эффекты, связанные с растворителем, трансэффект может быть обусловлен ослаблением связи в *транс*-положении к данному лиганду в основном состоянии молекулы и, следовательно, облегчением замещения *транс*-партнера, или же стабилизацией пятикоординационного переходного состояния и соответственно снижением энергии активации. Необходимо проводить различие между этим последним эффектом, известным как трансэффект, и транслиянием. Концепция трансэффекта оказалась весьма ценной при изучении реакций замещения в плоско-квадратных комплексах платины(II), однако в применении к комплексам золота(III) она пока не получила соответствующего развития. По этой причине вопрос о трансэффекте мы не будем рассматривать здесь подробно, а приведем лишь один пример.

Замещение хлорид-иона на пиридин в $[\text{AuCl}_3(\text{PPh}_3)]$ протекает настолько быстро, что его нельзя изучить методом остановки струй, в то время как аналогичные реакции замещения в $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuCl}_3(\text{py})]$ или $[\text{AuCl}_3(\text{SR}_2)]$ идут достаточно медленно, и их можно исследовать без каких-либо сложностей. В данном случае высокая реакционная способность обусловлена сильным трансэффектом, проявляемым координированным трифенилфосфином. В структуре этого комплекса связь $\text{Au}-\text{Cl}$ в *транс*-положении к фосфору значительно длиннее, чем две другие связи $\text{Au}-\text{Cl}$, что свидетельствует о высоком транслиянии Ph_3P . Кроме того, в комплексе наблюдается заметное искажение плоско-квадратной геометрии: угол между *транс*-лигандами PAuCl равен 170° , а не 180° , как в геометрически правильном плоско-квадратном комплексе. Следовательно, можно ожидать, что переход в пятикоординационное переходное состояние происходит сравнительно легко. В такой ситуации сильный трансэффект Ph_3P может частично проявляться в виде эффекта ослабления связи в основном состоянии и частично как стабилизация переходного состояния [17].

ж. ИНТИМНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

На рис. 9.3 приведены некоторые возможные профили реакций замещения в плоско-квадратных комплексах. Характер этих профилей меняется в пределах от профиля *a*, отвечающего процессу, в котором тригонально-бипирамидальный комплекс является переходным состоянием и образование и разрыв связи

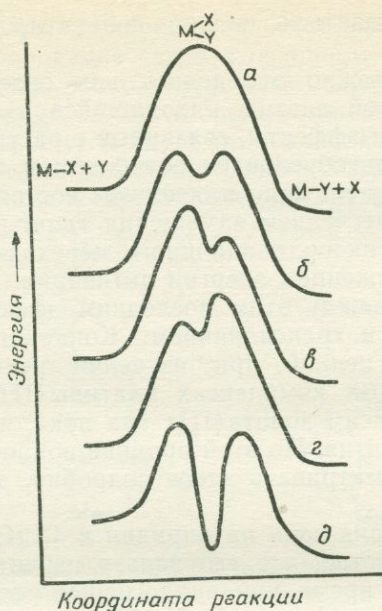


Рис. 9.3. Профили реакций замещения лигандов в плоско-квадратных комплексах.

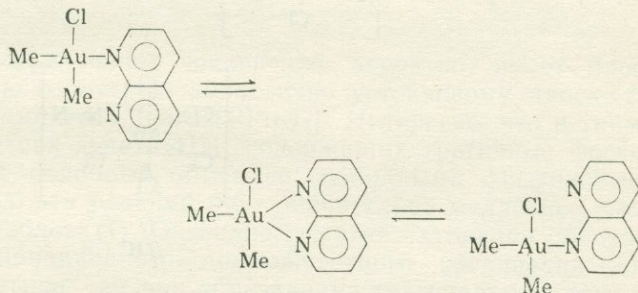
осуществляются по синхронному механизму, до профиля δ , соответствующего процессу, в котором промежуточное соединение с тригонально-бипирамидальной геометрией достаточно устойчиво, чтобы его можно было выделить, а образование и разрыв связи осуществляются в виде отдельных стадий. Профиль β изображает процесс, в котором тригонально-бипирамидальный комплекс представляет собой короткоживущее промежуточное соединение, а переходные состояния являются искаженными формами этой тригональной бипирамиды. Профили γ и δ отражают сходные процессы, в которых образование или разрыв связи соответственно являются скоростью-определяющими стадиями.

Реакции замещения в комплексах золота(III), как это уже говорилось в предыдущих разделах, протекают всегда быстрее, чем в комплексах платины(II); центральный атом золота(III) более избирателен, чем платина(II) по отношению как к входящим, так и уходящим группам. Поэтому как образование, так и разрыв связи в переходном состоянии протекают для золота(III) в большей степени, чем для платины(II); это дает возможность предположить, что профиль реакций замещения

в комплексах золота(III) близок к кривой *a* (рис. 9.3) и что замещение протекает как синхронный процесс.

Тот факт, что в некоторых реакциях замещения [4, 5] наблюдается образование устойчивых пятикоординационных комплексов не делает это заключение неубедительным, поскольку подобные промежуточные соединения, по всей вероятности, имеют конфигурацию тетрагональной пирамиды, а не тригонально-бипирамидальную геометрию.

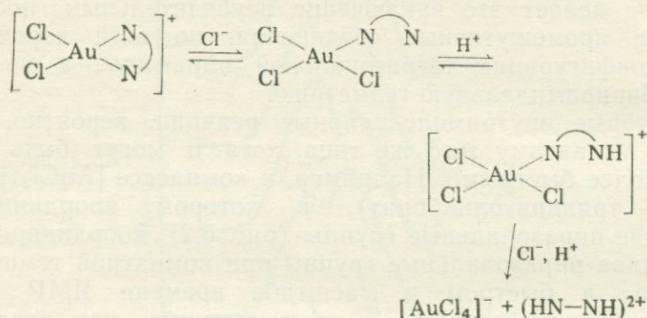
Некоторые внутримолекулярные реакции, вероятно, протекают по механизму того же типа, хотя и могут быть значительно более быстрыми. Например, в комплексе $[\text{AuCl}_2(\text{pz}_3\text{BH})]$ (pz_3BH — трипирозолилборат), в котором координированы только две пирозолильные группы (рис. 5.2), координированные и свободная пирозолильные группы при комнатной температуре участвуют в быстром в масштабе времени ЯМР обмене. Считается вероятным, что в промежуточном или переходном состоянии все три пирозолильные группы координированы центральным атомом золота(III) с тригонально-бипирамидальной координацией [18]. Аналогичным образом в *цис*- $[\text{AuMe}_2\text{Cl}(1,8\text{-нафтиридин})]$ в основном состоянии координирован только один атом азота нафтиридина, и между двумя донорными атомами этого лиганда наблюдается быстрый обмен атома золота, протекающий, вероятно, через стадию образования пятикоординационного промежуточного соединения, в котором нафтиридин координирован бидентатно [19].



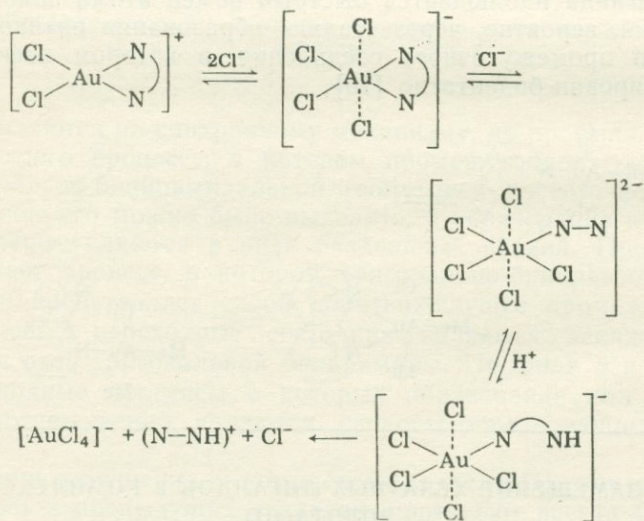
3. ЗАМЕЩЕНИЕ ХЕЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСАХ ЗОЛОТА(III)

В ряде работ показано, что координированные через азот бидентатные лиганды в комплексах золота(III) могут замещаться галогенид-ионами в кислом растворе. Механизм реакции может быть аналогичен механизму замещения монодентатных лигандов, причем протеканию процесса способствует про-

тонирование промежуточного комплекса с монодентатным лигандом. Такое течение реакции наблюдалось для комплекса с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином (N—N—Me₂NCH₂CH₂NMe₂) [20].



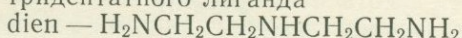
Для аналогичной реакции [AuCl₂(bipy)]⁻ получено кинетическое уравнение с более высоким порядком по [Cl]⁻; предполагают, что эта реакция частично протекает по пути с шестикординатным промежуточным комплексом золота(III) (N—N—2,2'-дипиридил) [21].



Сходный шестикординатный промежуточный комплекс образуется в процессе замещения хелатного лиганда хлоридами в [AuCl₂(5-нитро-1,10-фенантролин)]⁺, но в этом случае реакция протекает значительно медленнее, поскольку жесткая молекула фенантролина не может с легкостью выступить

в роли монодентатного лиганда, и поэтому ее замещение должно проходить в одну стадию [22].

Замещение тридентатного лиганда

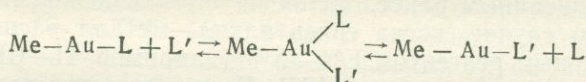


в комплексе $[\text{AuCl}(\text{dien})]^{2+}$ происходит ступенчато с образованием промежуточных соединений, в которых лиганд связан бидентатно, а затем монодентатно [23].

Показано, что в комплексе $[\text{AuMe}_2(\text{acac})]$ координированный золотом ацетилацетонат обменивается со свободным ацетилацетоном. Реакция обмена происходит очень быстро, что, возможно, объясняется высоким трансэффектом метильных групп, однако детальный механизм ее неизвестен [24].

Реакции замещения в комплексах золота(I)

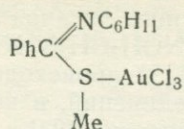
Как правило, реакции замещения в линейных комплексах золота(I) протекают быстро, но подробно их механизм почти не исследовался. Для обмена третичных фосфиновых лигандов в комплексах метил(третичный фосфин)золота(I), исследованного методом ЯМР, предложен ассоциативный механизм (L , L' — третичный фосфин):



Промежуточное соединение, вероятно, имеет плоско-тригональную геометрию аналогично устойчивому плоско-тригональному комплексу $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$. Интересно, что в триметильных комплексах золота(III), содержащих третичные фосфины, происходит подобный обмен со свободными фосфиновыми лигандами, но эти реакции идут значительно медленнее, чем в комплексах золота(I). Очевидно, энергия активации образования пятикоординационного промежуточного соединения золота(III) много выше, чем при образовании тригональных комплексов золота(I) [25].

Прежде чем закончить рассмотрение реакций нуклеофильного замещения при центральных атомах золота(I) и золота(III), следует отметить, что степень легкости такого замещения может играть важную роль в некоторых реакциях, катализируемых комплексами золота. Одной из стадий подобной каталитической реакции спиртов с изонитрилами, рассмотренной в гл. 7, является замещение в карбеновом комплексе золота(I). Показано, что реакция гидролиза N-циклогексилметилтиобензимида $\text{PhC}(\text{SMe})=\text{NC}_6\text{H}_{11}$ до $\text{PhCONHC}_6\text{H}_{11}$, катали-

зируемая ионом $[\text{AuCl}_4]^-$, включает стадию быстрого замещения при атоме золота (III), приводящую к образованию

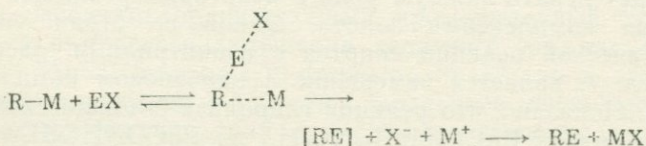
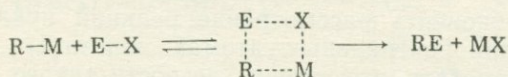


Далее этот комплекс разлагается с выделением конечного продукта [26]. При окислении алкенов комплексами золота (III) также происходит замещение и образование реакционноспособных промежуточных соединений алкен—золото (III).

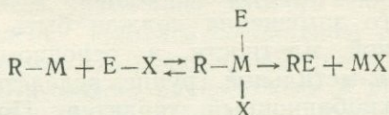
Реакции электрофильного замещения

Для реакций замещения в неорганических комплексах золота обычна нуклеофильная атака центрального атома золота, однако при замещении в золотоорганических соединениях чаще встречается электрофильная атака, объектом которой может первоначально быть или центральный атом металла, или углеродный реакционный центр. Полезно сравнить ряд таких реакций, механизм которых изучен, с процессом нуклеофильного замещения, описанным ранее.

В общем случае, когда связь алкил—металл расщепляется электрофильным реагентом $\text{E}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$ (например, $\text{H}-\text{Cl}$), возможен ряд механизмов реакций [27]. Чаще всего эти реакции бимолекулярны и протекают с сохранением конфигурации асимметрического углерода, если алкильная группа R оптически активна. С этими условиями согласуются три предельных механизма. Согласно двум из них, электрофильная группа атакует атом углерода алкильной группы, а нуклеофильная группа либо одновременно атакует центральный атом металла с образованием четырехцентрового переходного состояния [механизм $\text{S}_{\text{E}}2$ (циклический)], либо не участвует в атаке молекулы субстрата [механизм $\text{S}_{\text{E}}2$ (открытый)]. Эти механизмы представлены на приведенной ниже схеме.



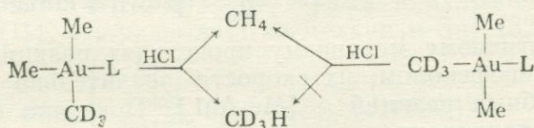
В случае металлоорганических соединений, легко вступающих в реакции окислительного присоединения, на первой стадии возможна атака ЕХ центрального атома металла, а затем восстановительное элиминирование с образованием конечных продуктов.



А priori можно ожидать, что именно так протекают реакции алкильных комплексов золота(I), которые с легкостью претерпевают окислительное присоединение, однако этот механизм неприемлем для реакций алкильных комплексов золота(III), окислить которые достаточно сложно. Очевидно, поэтому особенно интересно сравнить реакции с электрофильными реагентами алкильных комплексов золота(I) и золота(III).

а. РЕАКЦИИ С ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

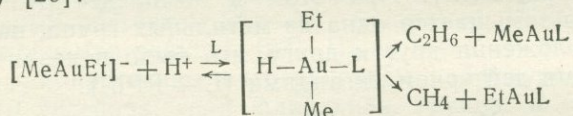
Одна из связей золото—углерод в триалкильных комплексах $[\text{R}_3\text{AuL}]$ расщепляется кислотами НХ с образованием алкана RH и *цис*- $[\text{R}_2\text{AuXL}]$. При этом в комплексе $[\text{AuMe}_3(\text{PPh}_3)]$ селективно замещается одна из метильных групп, находящихся в *транс*-положении друг к другу, что было показано в опытах с мечеными дейтерием лигандами ($\text{L} - \text{PPh}_3$).



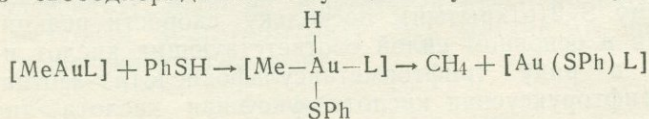
Полагают, что механизм этих реакций отвечает ближе всего механизму $\text{S}_{\text{E}2}$ (открытый), поскольку скорости реакций определяются в основном силой соответствующих кислот и уменьшаются в ряду трифторметансульфокислота > азотная кислота > трифторуксусная кислота > уксусная кислота > тиофенол; нуклеофильность сопряженного основания X^- на скорость реакции практически не влияет. При исследовании реакций комплексов *цис*- $[\text{AuMe}_2\text{R}(\text{PPh}_3)]$ с кислотами обнаружено, что в зависимости от природы R комплексы можно расположить в следующий ряд по уменьшению их реакционной способности в отношении расщепления связи с алкильной группой: $\text{Me} \gg \gg \text{Et} > n\text{-Pr} > \text{изо-Pr}$; этот ряд отражает увеличение стерических препятствий, возникающих в месте протонирования.

Отщепление в этих реакциях одной из алкильных групп, находящихся в *транс*-положении друг к другу, а не алкильной группы в *транс*-положении к фосфину, можно было бы объяснить большим трансэффектом метильной группы по сравнению с координированным фосфином. Однако в этих реакциях эффект селективного замещения должен быть обусловлен переносом электронной плотности в основном или переходом состояния к *транс*-метильной группе, вследствие чего она приобретает более карбанионный характер. Поэтому не следует ожидать, что течение реакций замещения с электрофильными реагентами будет определяться положением лигандов в ряду трансэффекта, полученном при изучении реакций нуклеофильного замещения [28].

В отличие от рассмотренных выше реакций расщепление связи золото—углерод в $[\text{MeAuR}]^-$ под действием HCl протекает почти неселективно. Так, $[\text{MeAu}(\text{трет-Бу})]^-$ дает равные количества метана и изобутана, а $[\text{MeAuEt}]^-$ дает этана немного больше, чем метана. Эти результаты трудно объяснить исходя из механизма, включающего электрофильную атаку углерода, поэтому полагают, что происходит атака протоном центрального атома золота с образованием промежуточного гидридного комплекса золота (III), который далее претерпевает восстановительное элиминирование с выделением алкана ($\text{L} - \text{PPh}_3$) [29].



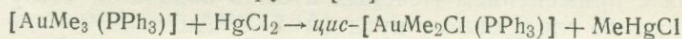
По аналогичному механизму происходят реакции $[\text{MeAuL}]$ с тио- и селенофенолом; их скорости значительно выше скоростей подобных реакций с $[\text{Me}_3\text{AuL}]$. Показано однако, что в этих случаях стадия окислительного присоединения протекает по свободнорадикальному цепному механизму [30, 31].



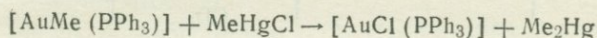
Во всех рассмотренных примерах образование промежуточных гидридных комплексов золота (III) редко удается доказать, поскольку время жизни подобных соединений слишком коротко для непосредственной их идентификации. Однако тот факт, что реакционная способность комплексов золота (I) и золота (III) совершенно различна, дает веские основания считать, что их реакции в действительности протекают по совершенно различным механизмам.

6. РЕАКЦИИ С ГАЛОГЕНИДАМИ МЕТАЛЛОВ

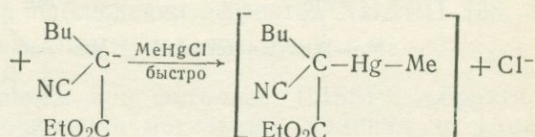
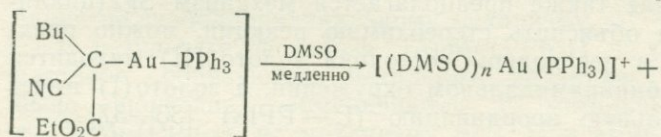
Расщепление связей золото—углерод в $[\text{AuMe}(\text{PPh}_3)]$, $[(\text{AuEt}(\text{PPh}_3))]$ и $[\text{AuMe}_3(\text{PPh}_3)]$ солями ртути(II) происходит, как полагают, по $\text{S}_{\text{E}}2$ (открытому) механизму. Скорость этих реакций подчиняется уравнению второго порядка, причем по алкильному комплексу золота и соединению ртути(II) реакция имеет первый порядок. По реакционной способности соли ртути и комплексы золота можно расположить в ряды: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \gg \gg \text{Hg}(\text{OAc})_2 \gg \text{HgI}_2 > \text{HgBr}_2 > \text{HgCl}_2$ и $[\text{AuEt}(\text{PPh}_3)] > [\text{AuMe} \cdot (\text{PPh}_3)] \sim [\text{AuMe}_3(\text{PPh}_3)]$. Близость скоростей реакций метильных комплексов золота(I) и триметильных комплексов золота(III) также указывает на обычный механизм этих реакций в отличие от реакций метильных комплексов золота с кислотами. В триметильных комплексах золота, как и ожидалось, отщепляется одна из находящихся в *транс*-положении друг к другу метильных групп [32].



Расщепление связей метил—золото галогенидами метилртути(II) происходит по тому же механизму, но более медленно.



Расщепление связи золото—углерод в 1-циан-1-этоксикарбонилпентил(трифенилфосфин)золоте(I) галогенидами метилртути(II) в 1,4-диоксане также протекает по механизму $\text{S}_{\text{E}}2$. Однако в смеси диоксан—диметилсульфоксид реакция имеет первый порядок по комплексу золота и нулевой порядок по соли ртути(II), что указывает на механизм $\text{S}_{\text{E}}1$ [32].

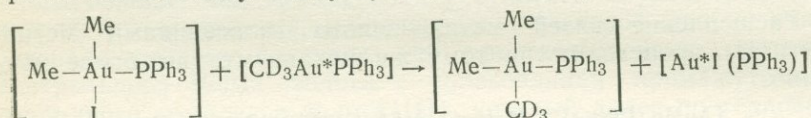


Скорость-определяющему гетеролизу связи золото—углерод, несомненно, способствует сольватация образующегося катионного комплекса золота(I) диметилсульфоксидом, а также высокая электроотрицательность данной алкильной группы.

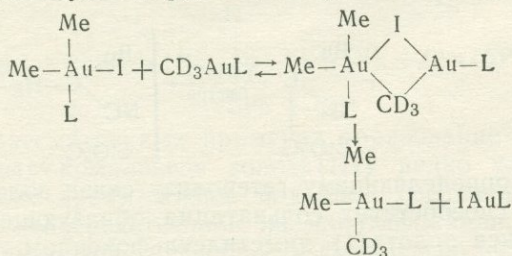
Кроме того, связи метил—золото расщепляются другими галогенидами металлов, например галогенидами палладия и

платины. Однако обнаружено, что с этими реагентами метильные комплексы золота (I) реагируют значительно быстрее, чем триметильные комплексы золота (III), причем считается вероятным, что реакция идет по механизму S_E2 (циклический). В случае механизма S_E2 (циклический) должна реализоваться наблюдаемая на опыте последовательность реакций способности: нуклеофильное замещение в комплексах золота (I) протекает быстрее, чем в комплексах золота (III), тогда как при механизме S_E2 (открытый) производные золота (I) и золота (III) должны реагировать с близкими скоростями. Возможно также, что комплексы золота (I) реагируют по механизму окислительного присоединения — восстановительного элиминирования [33].

Связь метил—золото (I) может расщепляться под действием галогенидов золота (III); расщепление при действии *цис*-[AuMe₂I(PPh₃)] изучено довольно подробно [34]. Исследования с применением меченых атомов показали, что реакции протекают по следующему пути (Au*—¹⁹⁸Au):



Таким образом, опыты с меченой дейтерием метильной группой показали, что реакция протекает в значительной мере с сохранением геометрии относительно центрального атома золота (III), а опыты с изотопно меченым золотом говорят о том, что в ходе реакции происходит простой обмен метильной группы на иод, а не окислительно-восстановительный процесс. И в этом случае также предполагается механизм S_E2 (циклический); чтобы объяснить стереохимию реакции, можно предположить, что в переходном состоянии золото (III) находится в тригонально-бипирамидальном окружении, а золото (I) имеет плоско-тригональную координацию (L—PPh₃) [33—37].



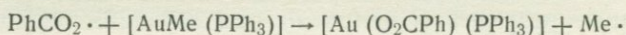
Другие электрофильные реагенты, например галогены и ацилгалогениды, вероятно, реагируют с алкильными комплек-

сами золота по механизмам, аналогичным механизмам реакций указанных комплексов и кислот и галогенидов металлов, но подробные исследования механизмов реакций с этими реагентами пока не проводились.

Реакции гомолитического замещения

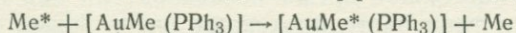
Протекание реакций гомолитического замещения в метильных комплексах золота (I) доказано при использовании эффекта ХИДЯП (химически индуцированная динамическая ядерная поляризация). Вследствие этого эффекта в спектрах ЯМР реакционных смесей могут наблюдаться пики с аномальными интенсивностями, отвечающие продуктам, которые образовались непосредственно из свободных радикалов. Этот эффект возникает в результате того, что заселенность ядерных спиновых энергетических уровней этих продуктов не отвечает распределению Больцмана.

При фотолизе дибензоилпероксида образуются радикалы $\text{PhCO}_2\cdot$, которые замещают метильный радикал в $[\text{AuMe}(\text{PPh}_3)]$ по механизму бимолекулярного гомолитического замещения $\text{S}_{\text{H}}2$.



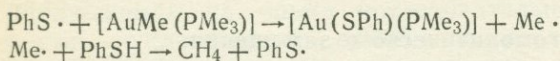
Далее происходит рекомбинация метильных радикалов с радикалами $\text{PhCO}_2\cdot$ или фенильными радикалами, образующимися из $\text{PhCO}_2\cdot$ при отщеплении CO_2 , в результате чего получаются PhCO_2Me и PhMe соответственно. В спектре ЯМР реакционной смеси наблюдаются эффекты ХИДЯП, отвечающие обоим этим продуктам, что свидетельствует об их образовании по свободнорадикальному механизму.

В результате фотолиза $[\text{AuMe}(\text{PPh}_3)]$ в хлороформенном растворе образуются метильные радикалы, которые, как было показано, обмениваются с метильными группами в $[\text{AuMe}(\text{PPh}_3)]$ по механизму $\text{S}_{\text{H}}2$. И в этом случае доказательства основаны на наблюдении эффектов ХИДЯП [38, 39].

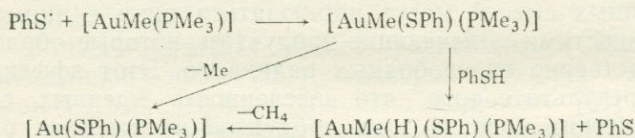


Аналогичным образом при фотолизе PhSSPh образуются радикалы $\text{PhS}\cdot$, замещающие метильный радикал в $[\text{AuMe}\cdot(\text{PPh}_3)]$. В этом случае метильные радикалы были уловлены с помощью *трет*- BuNO , с которым они образуют стабильный радикал *трет*- $\text{BuMeNO}\cdot$, идентифицируемый методом ЭПР. Тот же самый радикал можно уловить при реакции $[\text{AuMe}(\text{PMe}_3)]$ с тиофенолом в присутствии *трет*- BuNO ; полагают, что в этом случае гомолитическое замещение является частью свободно-

радикального цепного процесса. При прибавлении в реакционную смесь соединений-акцепторов свободных радикалов, например гальвиноксила, реакция ингибируется, что служит дополнительным доказательством радикального цепного механизма. Ниже показано, как происходит рост цепи:

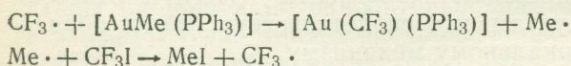


Полагают, что в этом случае $\text{S}_{\text{H}2}$ -реакция протекает постадийно, причем образуется промежуточное соединение золота (II), которое способно реагировать с тиофенолом.



Комплексы $[\text{AuMe}_3\text{L}]$, где L — третичный фосфин, не реагируют с тиофенолом по свободнорадикальному цепному механизму, возможно, вследствие того, что существуют препятствия для $\text{S}_{\text{H}2}$ -замещения при центральном атоме золота (III) [30]. Аналогичные результаты получены при изучении реакций с селенофенолом [31].

Кроме того, по свободнорадикальному цепному механизму протекают реакции метильных комплексов золота (I) с CF_3I ; в некоторых случаях важную роль может играть $\text{S}_{\text{H}2}$ -замещение [37], например при росте цепи, показанном ниже:

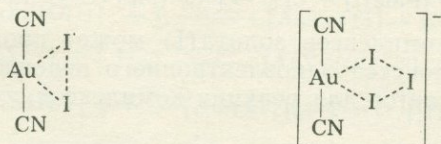


Свободнорадикальные механизмы, включающие $\text{S}_{\text{H}2}$ -замещенные при золоте (I), предложены для реакций метильных комплексов золота (I) с ненасыщенными реагентами [40]. Поскольку в настоящее время исследователи знают, что реакции подобного типа часто протекают очень легко, можно ожидать появления в недалеком будущем большого числа примеров этих реакций.

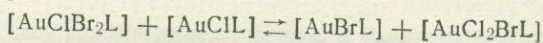
Окисление комплексов золота (I)

Реакция окисления $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ с помощью I_2 или I_3^- , приводящая к *транс*- $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$, имеет первый порядок как по $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, так и по I_2 или I_3^- соответственно. Обнаружено,

что I_3^- реагирует быстрее, чем I_2 , что является необычным. Чтобы объяснить этот эффект, предположим, что процесс идет как одноступенчатое окислительное *транс*-присоединение, причем большая скорость окисления I_3^- обусловлена большим валентным углом I—Au—I в соответствующем переходном состоянии, что следует из предложенных структур переходных состояний [41].

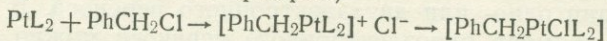


Окисление $[AuCl]^-$, где L — третичный фосфин, бромом — значительно более сложный процесс, очевидно, вследствие того, что первоначально образующийся продукт $[AuClBr_2L]$ более реакционноспособен в отношении $[AuCl]^-$, чем бром. Поэтому окончательное распределение галогенов происходит по реакциям типа приведенной ниже.

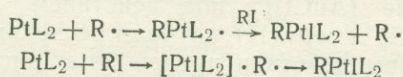


В результате образуются все возможные изомеры всех возможных в этой системе комплексов $[AuCl_nBr_{3-n}L]$ [33, 42].

Установлено, что окислительное присоединение алкилгалогенидов к комплексам платины(0) может протекать по ряду механизмов. В случае бензилгалогенидов имеет место механизм S_N2 (L — третичный фосфин)



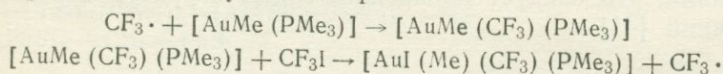
При взаимодействии с вторичными алкилгалогенидами чаще реализуются свободнорадикальные механизмы, причем возможны как цепные, так и нецепные процессы.



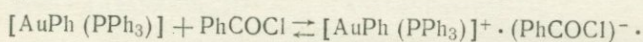
Вопрос о том, по какому механизму идет окислительное присоединение метилгалогенидов к комплексам платины(0) — по механизму S_N2 или по свободнорадикальному нецепному механизму — пока остается в известной мере спорным.

Аналогичных результатов можно ожидать и для реакций окислительного присоединения изоэлектронных комплексов золота(I), но им посвящено меньшее число исследований. Полагают, что по механизму S_N2 протекает реакция $[AuMe(PMe_3)]$ с метилиодидом, в результате которой первоначально полу-

чается *цис*-[AuMe₂(PMe₃)], и реакция [AuMe₂]⁻ с метилиодидом, приводящая к [AuMe₃L] [29, 36]. Однако взаимодействие CF₃I с [AuMe(PMe₃)], по крайней мере частично, происходит как свободнорадикальный цепной процесс, который ингибируется соединениями-акцепторами свободных радикалов. Рост цепи происходит следующим образом:



Окисление комплексов золота(I) может происходить также в результате процесса одноэлектронного переноса. Такой механизм предполагается для реакции комплексов золота(I) с ацилгалогенидами.

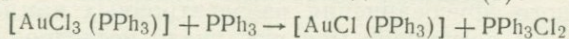


Можно было бы ожидать, что этот первоначальный продукт перегруппируется в продукт реакции окислительного присоединения, однако в действительности он дает [AuCl(PPh₃)] и набор различных веществ, получающихся из радикалов Ph· и PhCO· [43]. Одноэлектронным переносом объясняют также образование TCNE⁻ из [AuMe(PMe₃)(TCNE)], где TCNE — тетрацианэтилен, однако, в целом условия, для которых характерно протекание подобных реакций, пока не определены [44].

Восстановление комплексов золота(III)

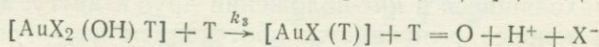
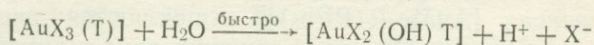
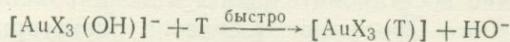
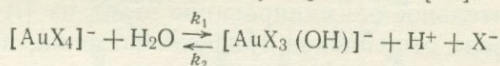
Восстановление золота(III) до золота(I) может протекать через стадии одно- или двухэлектронного переноса. В качестве хорошего примера одноэлектронного переноса можно привести восстановление [AuCl₄]⁻ железом(II), при котором на первой стадии образуется комплекс золота(II), возможно, [AuCl₄]²⁻ [45].

Восстановление [AuCl₄]⁻ под действием лигандов, содержащих фосфор(III) и серу(II), изучали несколько групп исследователей. При взаимодействии производных элементов V группы YPh₃ (Y—P, As или Sb) с [AuCl₄]⁻ переходным состоянием является [AuCl₄(YPh₃)]⁻, из которого непосредственно образуются [AuCl₂]⁻ и YPh₃Cl₂, если Y—As или Sb, но при Y—P образуется продукт замещения [AuCl₃(YPh₃)]. При дальнейшей реакции этого продукта с дополнительным количеством фосфина происходит восстановление до золота(I).



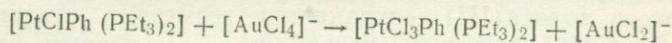
Неизвестно, образуется ли YPh₃Cl₂ в синхронном акте или же через промежуточное соединение, например

$[\text{Cl}_3\text{Au}-\text{YPh}_3\text{Cl}]^-$ [46]. Аналогичный механизм имеет место и при восстановлении под действием диалкилсульфидов, например тиоморфолина-3 (Т), хотя в этом случае предполагается гидролиз промежуточных комплексов золота (III) и непосредственное образование сульфоксида [47].



При окислении *S*-метионина под действием $[\text{AuCl}_4]^-$, протекающем по аналогичному механизму, происходит стереоспецифическое образование *S*-метионин-*S*-сульфоксида [48].

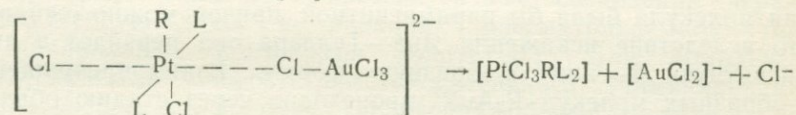
Комплексы платины (II) могут окисляться $[\text{AuCl}_4]^-$ в присутствии Cl^- .



Скорость основной реакции описывается уравнением

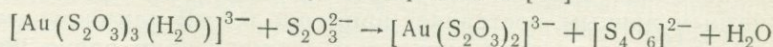
$$\text{Скорость} = k [\text{PtClPh}(\text{PEt}_3)_2] [\text{AuCl}_4^-] [\text{Cl}^-]$$

Предполагается, что переходное состояние имеет строение типа представленного ниже [49].

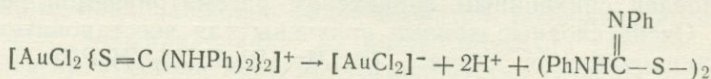


Скорость реакции $[\text{AuCl}_4]^-$ с $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, в результате которой образуется $[\text{AuCl}_2]^-$ и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, не зависит от концентрации хлорид-ионов, откуда следует, что в данном процессе хлорид-ионы не участвуют [49б].

При восстановлении $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ тиосульфат-ионами первоначально происходит замещение аммиака тиосульфат-ионами, после чего протекает следующая реакция [50]:



Эта реакция, вероятно, состоит в восстановительном элиминировании с объединением двух координированных тиосульфатогрупп, приводящем к иону $[\text{S}_4\text{O}_6]^{2-}$; аналогичный процесс происходит при разложении $[\text{AuCl}_2\{\text{S}=\text{C}(\text{NHPh})_2\}_2]^+ \text{Cl}^-$ [51].



Эти реакции напоминают восстановительное элиминирование алканов из алкильных комплексов золота(III). Реакции такого типа мы рассматривали в гл. 7, поэтому здесь лишь кратко суммируем результаты, необходимые для того, чтобы решить, по какому механизму идут эти реакции.

Восстановительное элиминирование этана из $[\text{AuMe}_3(\text{PPh}_3)]$ происходит после отщепления трифенилфосфина, на что указывает замедление восстановительного элиминирования в присутствии свободного фосфина. Согласно некоторым данным, в комплексах $[\text{AuMe}_2\text{R}(\text{PPh}_3)]$ отщепляются две алкильные группы, находящиеся в *цис*-положении друг к другу, хотя решение этого вопроса осложняется протеканием *цис*—*транс*-изомеризации и реакциями межмолекулярного обмена алкильных групп. Однако вывод о том, что восстановительное элиминирование в данном случае является внутримолекулярным процессом, можно считать достаточно убедительно доказанным [52, 53]. При восстановительном элиминировании у винильных комплексов золота(III) сохраняется геометрия относительно связи $\text{C}=\text{C}$ [54]. Расчет энергий всех возможных структур промежуточных соединений R_3Au при $\text{R}=\text{Me}$ показал, что наиболее устойчива Т-образная молекула, следующей по устойчивости является У-образная молекула, а молекула с правильной плоско-тригональной геометрией наименее устойчива. Для комплекса с электронной конфигурацией d^8 плоско-тригональная молекула была бы парамагнитной, причем можно ожидать, что вследствие искажения Яна—Теллера она перейдет в диамагнитную Т- или У-образную форму. Взаимопревращение Т-образных молекул $\text{R}_2\text{AuR}'$ происходит через стадию образования У-образных молекул и приводит к *цис*—*транс*-изомеризации; при восстановительном элиминировании в У-образных молекулах объединяются две близко расположенные друг к другу алкильные группы. Общая картина этих процессов показана на рис. 9.4.

Кроме того, установлено, что этот процесс синхронного восстановительного элиминирования является «орбитально разрешенным»; энергия активации его для $[\text{Me}_3\text{Au}]$, согласно расчетным данным, составляет примерно 0,8 эВ или округленно 80 кДж/моль, а энергия активации изомеризации равна половине этого значения. Это значение энергии активации восстановительного элиминирования равно примерно только половине величины энергии связи $\text{Au}-\text{C}$, которая, согласно оценке, составляет около 150 кДж/моль, причем этот результат также обусловлен синхронным характером рассматриваемой реакции [53]. Очень сходные данные получены для восстановительного элиминирования в случае $[\text{PtMe}_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$; для

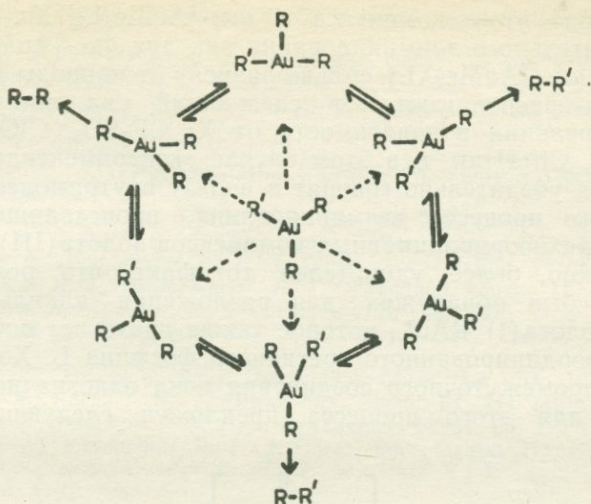


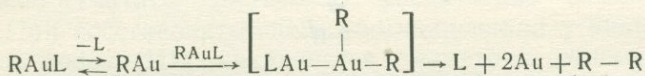
Рис. 9.4. Стереохимия трехкоординационных комплексов $[AuR_2R']$, участвующих в реакциях изомеризации и восстановительного элиминирования.

этого процесса экспериментальное значение энергии активации составляет только половину энергии связи $Pt-C$ [55].

Трехкоординационные промежуточные соединения играют существенную роль в реакциях рассматриваемого типа у диалкильных комплексов золота(III). Для комплексов *цис*- $[AuMe_2L_2]^+$ скорость восстановительного элиминирования этана возрастает по мере увеличения объема лиганда L, так что в соответствии с уменьшением скорости элиминирования в зависимости от L комплексы располагаются в следующий ряд: $SbPh_3 > AsPh_3 > PPh_3 > PMePh_2 > PMe_2Ph > PMe_3$. Эти реакции, кроме того, замедляются в присутствии избытка лиганда L, что указывает на протекание предварительной диссоциации лиганда. Легкость элиминирования алкильных групп так же, как и в триалкильных комплексах золота(III), меняется в ряду $Bu \sim Et > Me$. Реакция и в этом случае является внутримолекулярной, поскольку при разложении $[AuMe(CD_3)(PPh_3)_2]^+$ образуется главным образом CH_3CD_3 с очень небольшим количеством C_2H_6 или C_2D_6 . Предполагается, что восстановительное элиминирование происходит из комплексов $[AuMe_2XL]$, где X^- — первоначальный противоион, или из комплексов $[AuMe_2X]$, образовавшихся вследствие диссоциации второго лиганда L. Последнее предположение более вероятно, поскольку восстановительное элиминирование из *цис*- $[AuMe_2XL]$ также замедляется в присутствии небольшого количества L, недостаточного

для перевода этого комплекса в $\text{цис-}[\text{AuMe}_2\text{L}_2]^+\text{X}^-$. Скорости восстановительного элиминирования как для $\text{цис-}[\text{AuMe}_2\text{L}_2]^+\text{X}^-$, так и для $\text{цис-}[\text{AuMe}_2\text{XL}]$ сильно зависят от природы аниона X; комплексы располагаются в следующий ряд по убыванию скорости реакции в зависимости от X: $\text{CF}_3\text{SO}_3, \text{ClO}_4 > \text{NO}_3 \gg \gg \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{Cl}$. И так, и в этом случае экспериментальные данные весьма убедительно говорят в пользу внутримолекулярного синхронного процесса элиминирования, происходящего, вероятно, из трехкоординационных комплексов золота (III) [56, 57].

Возможно, более удивителен тот факт, что родственный механизм был обнаружен для разложения алкильных комплексов золота (I) RAuL , которое также протекает после диссоциации координированного третичного фосфина L. Хотя точная природа промежуточного соединения пока однозначно не установлена, для этого процесса предложен следующий механизм [58]:



Литература

1. *Cattalini L.*, *Prog. Inorg. Chem.*, **13**, 263 (1970).
2. *Warren L. F., Bennett M. A.*, *Inorg. Chem.*, **15**, 3126 (1976).
3. *Charlton R. J., Harris C. M., Patil H., Stephenson N. C.*, *Inorg. Nucl. Chem., Lett.*, **2**, 409 (1966).
4. *Hall A. J., Satchell D. P. N.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 163.
5. *Hall A. J., Satchell D. P. N.*, *Chem. Ind.*, **1976**, 373.
6. *Baddley W. H., Basolo F.*, *Inorg. Chem.*, **3**, 1087 (1964); *Пещевицкий В. И., Шамовская Г. И.*, *Ж. неорган. химии*, **17**, 2648 (1972).
7. *Rich R. L., Taube H.*, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1 (1954).
8. *Cattalini L., Orio A., Tobe M. L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3130 (1967).
9. *Cattalini L., Orio A., Tobe M. L.*, *Inorg. Chem.*, **6**, 75 (1967).
10. *Cattalini L., Marangoni G., Martelli M.*, *Inorg. Chem.*, **7**, 1145 (1968).
11. *Cattalini L., Nicolini M., Orio A.*, *Inorg. Chem.*, **5**, 1674 (1966).
12. *Cattalini L., Doni A., Orio M.*, *Inorg. Chem.*, **6**, 280 (1967).
13. *Cattalini L., Tobe M. L.*, *Inorg. Chem.*, **5**, 1145 (1966).
14. *Weick C. F., Bosolo F.*, *Inorg. Chem.*, **5**, 576 (1966).
15. *Fant D. L., Weick C. F.*, *Inorg. Chem.*, **12**, 1864 (1973).
16. *Cattalini L., Ricevuto V., Orio A., Tobe M. L.*, *Inorg. Chem.*, **7**, 51 (1968).
17. *Bandoli G., Clemente D. A., Marangoni G., Cattalini L.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 886.
18. *Borkett N. F., Bruce M. I.*, *Inorg. Chim. Acta*, **12**, L33 (1975).
19. *Schmidbaur H., Dash K. C.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4855 (1973).
20. *Annibale G., Cattalini L., Natile G.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 188.
21. *Annibale G., Cattalini L., El-Awady A. A., Natile G.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 802.
22. *Annibale G., Natile G., Cattalini L.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 285.

23. *Annibale G., Natile G., Cattalini L.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 1547.
24. *Glass G. E., Tobias R. S.*, J. Organomet. Chem., 15, 481 (1968).
25. *Shiotani A., Klein H.-F., Schmidbaur H.*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1555 (1971); *Schmidbaur H., Shiotani A., Klein H.-F.*, Chem. Ber., 104, 2831 (1971).
26. *Hall A. J., Satchell D. P. N.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 1278 (1976).
27. *Matteson D. S.*, Organometallic Reaction Mechanisms, Academic, New York, 1974.
28. *Komiya S., Kochi J. K.*, J. Am. Chem. Soc., 98, 7599 (1976).
29. *Tamaki A., Kochi J. K.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 2620.
30. *Johnson A., Puddephatt R. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 115.
31. *Puddephatt R. J., Thompson P. J.*, J. Organomet. Chem., 117, 395 (1976).
32. *Gregory B. J., Ingold C. K.*, J. Chem. Soc., B, 1969, 276.
33. *Puddephatt R. J., Thompson P. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 1810.
34. *Rice G. W., Tobias R. S.*, J. Organomet. Chem., 86, C37 (1975).
35. *Tamaki A., Kochi J. K.*, J. Organomet. Chem., 64, 411 (1974).
36. *Johnson A., Puddephatt R. J.*, J. Organomet. Chem., 85, 115 (1975).
37. *Johnson A., Puddephatt R. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 1360.
38. *Kaptein R., van Leeuwen P. W. N. M., Huis R.*, J. Chem. Soc., Chem., Commun., 1975, 568.
39. *van Leeuwen P. W. N. M., Kaptein R., Huis R., Roobeek C. F.*, J. Organomet. Chem., 104, C44 (1976).
40. *Mitchell C. M., Stone F. G. A.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 102.
41. *Ford-Smith M. H., Habeeb J. J., Rawsthorne J. H.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 2116.
42. *Heaton B. T., Kelsey R. J.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 11, 363 (1975).
43. *Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Баукова Т. В., Смыслова Е. И., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н.*, Докл. АН СССР, 206, 883 (1972).
44. *Johnson A., Puddephatt R. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 1384.
45. *Rich R. L., Taube H.*, J. Phys. Chem., 58, 6 (1954).
46. *Roulet R., Quang Lan N., Mason W. R., Fenske G. P.*, Helv. Chim. Acta, 56, 2405 (1973).
47. *de Filippo D., Devillanova F., Preti C.*, Inorg. Chim. Acta, 5, 103 (1971).
48. *Bordignon E., Cattalini L., Natile G., Scatturin A.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 878; *Natile G., Bordignon E., Cattalini L.*, Inorg. Chem., 15, 246 (1976).
- 49a. *Peloso A.*, Coord. Chem. Rev., 16, 95 (1975).
- 49b. *Moodley K. G., Nicol M. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 993.
50. *Nord G., Skibsted L. H., Khalonin A. S.*, Acta Chem. Scand., Ser. A, A29, 505 (1975).
51. *Шульман В. М., Савельева З. А., Новоселов Р. И.*, Ж. неорганической химии, 18, 720 (1973).
52. *Tamaki A., Magennis S. A., Kochi J. K.*, J. Am. Chem. Soc., 96, 6140 (1974).
53. *Komiya S., Albright T. A., Hoffmann R., Kochi J. K.*, J. Am. Chem. Soc., 98, 7255 (1976).
54. *Jarvis J. A. J., Johnson A., Puddephatt R. J.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 373.
55. *Brown M. P., Puddephatt R. J., Upton C. E. E.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 2457.
56. *Kuch P. L., Tobias R. S.*, J. Organomet. Chem., 122, 429 (1976).
57. *Komiya S., Kochi J. K.*, J. Am. Chem. Soc., 98, 7599 (1976).
58. *Tamaki A., Kochi J. K.*, J. Organomet. Chem., 61, 441 (1973).

Спектроскопические исследования комплексов золота

В настоящее время в большинстве работ, посвященных соединениям золота, приводятся спектроскопические данные, чаще всего данные ИК- и ЯМР-спектров. Поскольку пытаться дать исчерпывающий обзор всех материалов по спектроскопии золота не имеет смысла, мы ограничимся лишь некоторыми из них, которые позволят нам показать, какую информацию о структуре и связи в комплексах золота можно получить из спектроскопических исследований.

Колебательная спектроскопия

Исследования валентных колебаний связи золото—лиганд и других колебаний в молекуле методом ИК- и КР-спектроскопии позволяет получить полезную информацию о прочности и степени ковалентности связи металл—лиганд. Частота валентного колебания металл—лиганд определяется массами атома металла и лиганда, силовой постоянной связи, которая зависит от прочности связи металл—лиганд, и взаимодействием данного колебания с другими колебаниями молекулы, относящимися к одной и той же группе симметрии. Поэтому в идеальном случае для сравнения прочностей связей металл—лиганд необходимо вычислять силовые постоянные связей, однако для наиболее симметричных молекул на это рассчитывать трудно. Рассмотрим прежде всего такие молекулы.

а. ЛИНЕЙНЫЕ МОЛЕКУЛЫ $[\text{AuX}_2]^-$

Для таких молекул существуют три типа нормальных колебаний, а именно симметричное валентное колебание (ν_1 , симметрия Σ_g^+), деформационное колебание (ν_2 , симметрия Π_u)

и антисимметричное валентное колебание (ν_3 , симметрия Σ_u^+). Колебание ν_1 активно только в КР-спектре, а колебания ν_2 и ν_3 — только в ИК-спектре. В табл. 10.1 приведены некоторые частоты валентных колебаний для ионов этого типа, а также данные для некоторых более сложных линейных молекул.

ТАБЛИЦА 10.1

Данные ИК- и КР-спектров для ионов $[\text{AuX}_2]^-$

Комплексе	Положение максимума полосы, см^{-1}			Литература
	ν_1 (КР) ^a	ν_2 (ИК) ^a	ν_3 (ИК) ^a	
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{AuCl}_2]$	329	116	350	1
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{AuBr}_2]$	209	77	254	1
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{AuI}_2]$	158	63	210	1
$\text{Li}[\text{AuMe}_2]$	526	—	—	2
$\text{Li}[\text{Au}(\text{CD}_3)_2]$	477	—	—	2
$\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$	445—452	~100	427	3
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Au}\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2]$	—	—	185	4
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Au}\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)\}_2]$	—	—	170	4
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Au}\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)\}_2]$	—	—	193	4
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Au}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]$	—	—	189	4

^a Строго эту номенклатуру следует использовать только для трехатомных молекул MX_2 (линейных).

Силловые постоянные связи для всех комплексов $[\text{AuX}_2]^-$ ниже, чем для изоэлектронных молекул HgX_2 [1—5]. В табл. 10.2 сравниваются характеристики $[\text{AuX}_2]^-$ и аналогичных производных меди(I) и серебра(I). Из приведенных данных видно, что во всех случаях силловые постоянные в зависимости от X уменьшаются в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, а в зависимости от металла в ряду $\text{Hg} > \text{Au} > \text{Cu} > \text{Ag}$. Для комплексов металлов(I) этот ряд совпадает с последовательностью изменения энергии ионизации первого уровня металлов, а энергия перехода $d^{10} \rightarrow d^9s$ для рассматриваемых однозарядных положительных ионов изменяется в последовательности, противоположной указанному ряду. Оба этих эффекта, как показано в гл. 1,

ТАБЛИЦА 10.2

Силловые постоянные связей k (Н/м)
некоторых линейных молекул и ионов

Частица	X = Cl	X = Br	X = I
$[\text{CuX}_2]^-$	175	157	140
$[\text{AgX}_2]^-$	145	129	117
$[\text{AuX}_2]^-$	207 [1], 204 [5]	189 [1], 191 [5]	165 [1], 171 [5]
$[\text{HgX}_2]$	265	228	186

должны привести к повышению ковалентности связи $\text{M}-\text{X}$ в ряду $\text{Au} > \text{Cu} > \text{Ag}$, и можно предположить, что направление изменения силовых постоянных связей отражает изменение степени ковалентности связей $\text{M}-\text{X}$. Вычисленные средние значения амплитуд колебаний для галогенидных комплексов $[\text{AuX}_2]^-$ выше, чем для соответствующих молекул HgX_2 , что и следует ожидать исходя из разности в силовых постоянных [6].

6. ПЛОСКО-КВАДРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ $[\text{AuX}_4]^-$

Плоско-квадратные комплексы имеют семь типов нормальных колебаний, из которых три — валентные колебания связи $\text{Au}-\text{X}$. Два из них (ν_1 и ν_3 симметрии a_{1g} и b_{1g} соответственно) активны в спектре КР, а одно (ν_6 симметрии e_u) активно в ИК-спектре. В табл. 10.3 суммированы некоторые характеристики комплексов этого типа. Как видно из таблицы, силовые постоянные связи для $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{AuBr}_4]^-$ имеют почти те же значения, что и силовые постоянные связи для $[\text{AuCl}_2]^-$ и $[\text{AuBr}_2]^-$ соответственно. Обычно с увеличением степени окисления металла силовая постоянная связи возрастает, в то время как увеличение координационного числа приводит к ее уменьшению. Очевидно, в данном случае эти факторы нейтрализуют друг друга, и в результате силовые постоянные связи для линейных комплексов золота (I) и плоско-квадратных комплексов золота (III) почти равны.

ТАБЛИЦА 10.3

Частота валентных колебаний (см^{-1}) в некоторых плоско-квадратных комплексных ионах золота(III)

Ион	$\nu_1 (a_{1g})$	$\nu_2 (a_{2u})$	$\nu_3 (b_{1g})$	$\nu_4 (b_{2g})$	$\nu_6 (e_u)$	$\nu_7 (e_u)$	$k (\text{Au}-\text{X})^a$	Литература
$[\text{AuF}_4]^-$	588	—	561	237, 230	—	—	—	7
$[\text{AuCl}_4]^-$ ⁶	349	142	325	172	361	166	220	8
$[\text{AuBr}_4]^-$	214	99	196	106	252	106	185	8
$[\text{AuI}_4]^-$	148	—	—	—	—	—	—	9
$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	459	107	450	110	415	160	—	10
$[\text{AuMe}_4]^-$	530	—	522	—	484	—	—	2
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	570	—	545	—	556	—	—	11

а Н/м.

б Согласно расчетным данным, ν_5 равна 112 см^{-1} .

Обнаружено, что частоты колебаний для комплексов $M[AuX_4]$ в твердом состоянии зависят от природы катиона M^+ , в особенности это относится к деформационным колебаниям. Кроме того, интересно отметить, что для твердого $[Et_4N][AuBr_4]$ удалось наблюдать резонансное комбинационное рассеяние при использовании возбуждающей линии, близкой по энергии к максимуму интенсивного перехода с переносом заряда в электронном спектре комплекса. Так, при возбуждении светом с длиной волны 457,9 нм наблюдался ряд обертонов частоты ν_1 ($AuBr$) вплоть до $9\nu_1$ [12].

в. ОКТАЭДРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС $[AuF_6]^-$

Опубликованы только спектры КР $Cs[AuF_6]$ и ряда других солей аниона $[AuF_6]^-$ [7, 13]. В спектрах КР этих соединений активны валентные колебания ν_1 симметрии a_{1g} и ν_2 симметрии e_g , а также деформационное колебание ν_5 симметрии t_{2g} . Полосы, отвечающие этим колебаниям, расположены при 595, 520 и 224 cm^{-1} соответственно; следует отметить, что и в этом случае наблюдается близость частот нормальных колебаний ионов $[AuF_6]^-$ и $[AuF_4]^-$ [7].

г. ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ СВЯЗЕЙ ЗОЛОТО—ГАЛОГЕН В КОМПЛЕКСАХ $[LAuX]$

Проведен ряд исследований комплексов $[LAuX]$ с целью обнаружить корреляцию между $\nu(AuX)$ и трансвлиянием лиганда L . Однако на основании полученных данных трудно сделать какой-либо определенный вывод: поскольку между валентными колебаниями связей AuX и AuL наблюдается сильное взаимодействие, ход изменения частот валентных колебаний связей AuX может не совпадать с последовательностью изменения прочности связей. В табл. 10.4 приведены некоторые типичные результаты этих работ. Комплексы расположены в таблице в порядке уменьшения $\nu(AuX)$, и эта последовательность приблизительно соответствует ряду, построенному по возрастанию трансвлияния лиганда L . Трансвлияние Me_3P , безусловно, выше трансвлияния галогенид-ионов, поскольку силовые постоянные связей золото—галоген для $[Me_3PAuX]$ ниже, чем для $Bu_4N[AuX_2]$ [23].

ТАБЛИЦА 10.4

Частоты валентных колебаний связей золото—галоген (см^{-1})
в некоторых комплексах $[\text{AuXL}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I)

Комплекс	ν (AuCl)	ν (AuBr)	ν (AuI)	Литература
$[\text{Ph}_3\text{PSAuX}]$	349	—	—	14
$[(\text{PhO})_3\text{PAuX}]$	340	—	—	14
$[\text{Ph}_3\text{PAuX}]$	329—333	229—234	187	14—18
$[\text{Ph}_3\text{AsAuX}]$	328—338	232—235	190	14, 16—18
$[\text{Ph}_3\text{SbAuX}]$	333	250	—	16
$[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{PAuX}]$	327	226	—	18
$[(\text{MeO})_3\text{PAuX}]$	326	—	—	19
$[\text{Me}_2\text{SAuX}]$	325	229—234	—	20, 21
$[\text{Me}_3\text{AsAuX}]$	317	210	155	17, 22
$[\text{Me}_3\text{PAuX}]$	311	205—206	164	17, 22

д. ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ СВЯЗЕЙ ЗОЛОТО—ГАЛОГЕН В КОМПЛЕКСАХ ЗОЛОТА(III)

В комплексах $[\text{AuX}_3\text{L}]$ существуют три типа валентных колебаний золото—галоген, и все они активны как в ИК-, так и в КР-спектрах. Два типа колебаний соответствуют симметричным и антисимметричным валентным колебаниям группировки *транс*- AuX_2 (симметрии a_1 и b_1 соответственно), а третий тип обусловлен колебанием группы AuX в *транс*-положении к лиганду L (также симметрии a_1). Все три полосы наблюдаются, только если X и L сильно различаются по своему трансвлиянию, в противном случае два или большее число колебаний, вызывающих эти полосы, могут быть случайно вырожденными [24]. В табл. 10.5 приведены некоторые данные для комплексов рассматриваемого типа. По изменению частоты $\nu(\text{AuX})$ для X в *транс*-положении к L можно построить ряд трансвлияния лигандов L: $\text{Ph} > \text{Ph}_3\text{P} \sim \text{Ph}_3\text{As} \sim \text{Me}_2\text{S} > \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \sim \text{Cl}^-$, однако, как и для комплексов золота(I) $[\text{AuXL}]$, возникают трудности, связанные с взаимодействием колебаний $\nu(\text{AuX})$ и $\nu(\text{AuL})$. Частоты валентных колебаний группировки *транс*- AuX_2 в $[\text{AuX}_3\text{L}]$ почти не зависят от природы L, что свидетельствует о малом цисвлиянии L на эти связи AuX.

О сравнительно низком трансвлиянии пиридина говорит близость величин $\nu(\text{AuX})$ в *транс*- $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]^-$ и *транс*- $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$, где X — Cl или Br [27, 28], а высокое

ТАБЛИЦА 10.5

Частоты валентных колебаний связей золото—галоген (см^{-1})
в некоторых комплексах $[\text{AuX}_3\text{L}]$

Частица	$\nu (\text{AuX}_2)$		$\nu (\text{AuX})$ транс к L	Литература
	b_1	a_1	a_1	
$[\text{PhAuCl}_3]^-$	359 365	341, 337 332	289 280	25 26
$[\text{Ph}_3\text{PAuCl}_3]$	366	340	312	27
$[\text{Ph}_3\text{AsAuCl}_3]$	374	—	302	14
$[\text{Me}_2\text{SAuCl}_3]$	361	340	313	20
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NAuCl}_3]$	362	—	333	24, 27
$[\text{PhAuBr}_3]^-$	253	204	182	25
$[\text{Ph}_3\text{PAuBr}_3]$	254	222	202	14
$[\text{Ph}_3\text{AsAuBr}_3]$	254	—	215	14
$[\text{Me}_2\text{SAuBr}_3]$	265	232	202	20
$[\text{PhAuI}_3]^-$	183	153	162	25

трансвлияние алкильных и арильных групп продемонстрировано в большом числе работ по галогеносодержащим органическим комплексам золота (III). В табл. 10.6 приведены некоторые результаты этих работ.

ТАБЛИЦА 10.6

Частоты валентных колебаний золото—галоген (см^{-1})
в некоторых галогенидных комплексах золота (III)

Частица	$\nu (\text{AuCl})$	$\nu (\text{AuBr})$	$\nu (\text{AuI})$	Литература
<i>транс</i> - $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]^-$	362, 342	258	203	28
<i>транс</i> - $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}(\text{py})]$	363	250	—	27
<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2\text{X}_2]^-$	281, 268	197, 179	—	29
<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2\text{X}(\text{py})]$	273	—	150	30
<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$	281	—	—	31
<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$	284	—	—	32
<i>цис</i> - $[\text{AuCl}_2\text{Ph}(\text{SPR}_2)]$	328 (<i>транс</i> к S) 294 (<i>транс</i> к C)	—	—	26
<i>цис</i> - $[\text{AuCl}_2\text{Ph}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$	310 (<i>транс</i> к P) 286 (<i>транс</i> к C)	—	—	26

е. ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОСТИКОВЫХ СВЯЗЕЙ
ЗОЛОТО—ГАЛОГЕН

Согласно данным анализа ИК- и КР-спектров, в полимерных галогенидах золота (I) частоты валентных колебаний связей золото—галоген и силовые постоянные связей уменьшаются в ряду $\text{AuCl} > \text{AuBr} > \text{AuI}$ и в той же последовательности уменьшаются в этих соединениях валентные углы AuXAu [33]. Сравнение колебательных спектров $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ [34, 35] и галогенидов диметилзолота (III) [36] показывает, что частоты валентных колебаний мостиковой связи AuCl в $[(\text{Me}_2\text{AuCl})_2]$ ниже, чем в $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$, что еще раз подтверждает высокое трансвлияние метильной группы по сравнению с хлорид-ионом. В табл. 10.7 приведены некоторые данные по мостиковым галогенокомплексам.

ТАБЛИЦА 10.7

Частоты валентных колебаний (см^{-1}) мостиковых связей золото—галоген

Соединение	КР-спектр ^а	ИК-спектр ^а	Угол X—Au—X	Литература
AuCl	341 (ас) 289 (с)	355 (ас) 320 (с)	99	33
AuBr	192 (ас) 211 (с)	247 (ас) 236 (с)	85	33
AuI	107 (ас) 156 (с)	169 (ас) 201 (с)	69	33
Au_2Cl_6	289 (ас) 328 (с)	309 309	—	35
$(\text{Me}_2\text{AuCl})_2$	273 273	273 245	—	36
$(\text{Me}_2\text{AuBr})_2$	181 181	— —	—	36

^а ас — антисимметричное колебание; с — симметричное колебание.

Обычно частоты валентных колебаний мостиковых связей золото—галоген ниже частот валентных колебаний аналогичных концевых связей, хотя $\nu(\text{AuX})$ для *цис*- $[\text{AuMe}_2\text{Cl}_2]^-$ и $[(\text{Me}_2\text{AuCl})_2]$ почти одинаковы. Кроме того, силовые постоянные связей для $[\text{AuCl}_2]^-$ и AuCl и для $[\text{AuBr}_2]^-$ и AuBr близки между собой.

В табл. 10.8 приведены силовые постоянные, вычисленные для различных комплексов с тем, чтобы показать влияние образования мостиков, а также влияние *транс*-лиганда на прочность связи золото—галоген.

ТАБЛИЦА 10.8

Силловые постоянные (Н/м) связей золото—галоген

Комплекс	$[\text{AuCl}_4]^-$	<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2\text{Cl}_2]^-$	$[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$	$[\text{AuCl}_2]^-$	AuCl	$[\text{AuClPMe}_3]$
<i>k</i> (AuX) концевой	220	138	222, 238	207		185
<i>k</i> (AuX) мостиковой			115, 174		209	
Литература	8	29	35, 34	1	33	23
Комплекс	$[\text{AuBr}_4]^-$	<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2\text{Br}_2]^-$	$[\text{AuBr}_2]^-$	AuBr	$[\text{AuBrPMe}_3]$	
<i>k</i> (AuX) концевой	185	122	186		158	
<i>k</i> (AuX) мостиковой				192		
Литература	8	29	1	33	23	
Комплекс	$[\text{AuI}_2]^-$	AuI				
<i>k</i> (AuX) концевой	165					
<i>k</i> (AuX) мостиковой		134				
Литература	1	33				

ж. ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ СВЯЗЕЙ ЗОЛОТО—КИСЛОРОД И ЗОЛОТО—СЕРА

Валентные колебания связей золото—кислород и золото—сера изучены в сравнительно небольшом числе работ. В спектрах комплексов *цис*-[AuMe₂(OH)₂]⁺, *цис*-[AuMe₂(OH)₂]⁻ и [AuMe₂(асас)] полоса $\nu(\text{AuO})$ лежит при 418, 441 и 445 см⁻¹ соответственно [37]. Силовая постоянная связи Au—O для гидроксокомплекса *цис*-[AuMe₂(OH)₂]⁻ (182 Н/м) заметно выше, чем для аквакомплекса *цис*-[AuMe₂(OH)₂]⁺ (162 Н/м) [29].

Существуют различные мнения по поводу отнесения $\nu(\text{AuS})$ в спектре [AuX(SMe₂)], где X — Cl или Br. В ИК- и КР-спектрах наблюдаются полосы в области 270—279 см⁻¹ и 330—345 см⁻¹. Полосы в области 330—345 см⁻¹, вероятно, можно отнести к валентному колебанию связи Au—S для обоих комплексов, а полосы в области 270—279 см⁻¹ — к деформационному колебанию группировки SC₂ [17, 21], однако в работе [20] предложено противоположное отнесение. Не исключена возможность, что происходит существенное смешивание колебаний этих типов. Для *цис*-[AuMe₂(SMe₂)₂]⁺ полоса валентного колебания связи Au—S наблюдается в спектре КР при 293 см⁻¹ [29].

з. ВАЛЕНТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ СВЯЗЕЙ ЗОЛОТО—АЗОТ, ЗОЛОТО—ФОСФОР И ЗОЛОТО—МЫШЬЯК

Полосы, отвечающие валентным колебаниям связи золото—азот лежат в области 545—570 см⁻¹ для [Au(NH₃)₄]³⁺, а для *цис*-[AuMe₂(NH₃)₂]⁺ и [AuMe₂(en)]⁺ при 459 и 490 см⁻¹ соответственно. Наблюдаемое уменьшение частоты колебания связи золото—азот для метильных производных золота обусловлено высоким трансвлиянием метильных групп. Для пиридиновых комплексов ожидается, что колебание $\nu(\text{AuN})$ будет смешиваться с колебаниями кольца координированного пиридина; уменьшение $\nu(\text{AuN})$ от величины 234—306 см⁻¹, наблюдаемой для ряда пиридиновых комплексов строения [AuX₃(пиридин)], в которых пиридин находится в *транс*-положении к галогену, до 192—197 см⁻¹ для комплексов *цис*-[AuMe₂X(пиридин)], в которых пиридин расположен в *транс*-положении к метильной группе [24, 30], вероятно, снова объясняется высоким трансвлиянием метильной группы.

Полагают, что для триметилфосфиновых комплексов золота полоса $\nu(\text{AuP})$ должна лежать в области 335—381 см⁻¹ [17, 19, 22, 32], однако показано, что между этим колебанием и деформационным колебанием группировки PC₃ происходит значи-

тельное смешивание, а колебание, отвечающее полосе около 200 см^{-1} , также содержит некоторый вклад растяжения связи Au—P [23]. В табл. 10.9 приведены некоторые данные по обсуждаемым частотам. Важно отметить, что $\nu(\text{AuP})$ для тетраэдрического иона $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_4]^+$ ниже, чем для линейного иона $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$. Это ослабление связей Au—P с увеличением координационного числа можно предвидеть (см. гл. 3).

В спектрах триметиларсиновых комплексов золота полоса, отвечающая валентному колебанию связи золото—мышьяк, лежит в области $254\text{—}273 \text{ см}^{-1}$, но в спектрах трифенилфосфи-

ТАБЛИЦА 10.9

Частоты валентных колебаний (см^{-1}) и силовые постоянные (Н/м) связей золото—фосфор и золото—мышьяк

Комплекс	$\nu(\text{AuP})$ или $\nu(\text{AuAs})$, см^{-1}	k , Н/м	Литература
$[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$	381	230	17, 22, 23
$[\text{AuBr}(\text{PMe}_3)]$	378	222	17, 22, 23
$[\text{AuI}(\text{PMe}_3)]$	371	190	17, 22, 23
$[\text{AuMe}(\text{PMe}_3)]$	357	196	17, 23
$[\text{AuMe}_3(\text{PMe}_3)]$	351	200	23
<i>цис</i> - $[\text{AuMe}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$	346	—	32
$[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$	353 или 351	—	19, 22
$[\text{Au}(\text{PMe}_3)_4]^+$	335	—	19
$[\text{AuCl}(\text{AsMe}_3)]$	267	—	22
$[\text{AuMe}_3(\text{AsMe}_3)]$	254	177	23
$[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$	182	—	18
$[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$	171	—	18

новых и трифениларсиновых комплексов наблюдаются значительно более низкие частоты валентных колебаний связей Au—P и Au—As (см. табл. 10.9).

Некоторые силовые постоянные связей AuP и AuAs представлены в табл. 10.9. Более высокие значения силовых постоянных связей AuP следовало ожидать, если учесть, что сродство золота к фосфинам сильнее, чем к арсидам. Исходя из силовых постоянных связи AuP можно составить следующий ряд транс-влияния: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{Me}$, I, однако весь интервал изменения силовых постоянных невелик, и поэтому можно предположить, что связи AuP не ослабляются под действием таких *транс*-партнеров, как связи золото—галоген. Возможно, сильный σ -донор

в *транс*-положении ослабляет σ -связь AuP, но в то же время усиливает π -взаимодействие между галогеном и фосфором и уравнивает этот эффект ослабления.

и. ВАЛЕНТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ СВЯЗЕЙ ЗОЛОТО—УГЛЕРОД

В спектрах метильных комплексов золота полосы валентных колебаний связей золото—углерод лежат в пределах интервала 457—591 см^{-1} . Как и в случае других валентных колебаний, различие в положении полос производных золота (I) и

ТАБЛИЦА 10.10

Частоты валентных колебаний (см^{-1}) и силовые постоянные (Н/м) связей золото—углерод в некоторых метильных комплексах золота

Комплекс	(ν_{AuC}) ^a			k	Литература
	<i>транс</i> к X ⁻	<i>транс</i> к L	<i>транс</i> к Me		
MeAuPMe ₃		539		230	17, 23
Me ₃ AuPMe ₃ {		541	512, 498	242 225	17, 23
Me ₃ AuAsMe ₃ {		546	516, 599	255 231	23
(Me ₃ Au) ₂ en		504	—, 477		17
<i>цис</i> -[AuMe ₂ (OH) ₂] ⁺		590, 583		301	37
<i>цис</i> -[AuMe ₂ (OH) ₂] ⁻	568, —			296	37
<i>цис</i> -[AuMe ₂ (NH ₃) ₂] ⁺		579, 572			30
<i>цис</i> -[AuMe ₂ Cl ₂] ⁻	572, 563			281	29
<i>цис</i> -[AuMe ₂ Br ₂] ⁻	558, 552			272	29
<i>цис</i> -[AuMe ₂ (SMe ₂) ₂] ⁺		555, —			29
<i>цис</i> -[AuMe ₂ (AsPh ₃) ₂] ⁺		543, 532			31
<i>цис</i> -[AuMe ₂ (PMe ₃) ₂] ⁺		516, 510			32
<i>цис</i> -[AuMe ₂ Cl(PMe ₃)]	557	536			32
<i>цис</i> -[AuMe ₂ Cl(AsPh ₃)]	560	546			31

^a X⁻ — анионный лиганд, за исключением Me⁻; L — нейтральный лиганд.

золота (III) очень незначительно, но значения частот зависят в первую очередь от природы *транс*-лиганда. В табл. 10.10 приведены некоторые данные, иллюстрирующие это влияние. В частности, ход изменения силовых постоянных связи AuC говорит о том, что трансвлияние убывает в ряду Me⁻ > PMe₃ > AsMe₃ > Br⁻ > Cl⁻ > OH⁻ > H₂O. О большем трансвлиянии га-

логенов с более высокими атомными номерами свидетельствует уменьшение частот $\nu(\text{AuC})$ в димерных комплексах $[\text{AuMe}_2\text{X}]_2$ в зависимости от X в последовательности $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ [36].

Для фенильных комплексов золота трудно отнести частоту валентного колебания связи золото—углерод, поскольку имеются несколько основных колебаний, в которые вносят вклад частично валентное колебание Au—C и деформационные колебания фенильного кольца. Полоса, отвечающая одному из этих колебаний (у-колебание по Вайффену), лежит в области $471\text{—}478\text{ см}^{-1}$, а полоса, обусловленная другим колебанием, которое содержит большой вклад растяжения связи Au—C (t-колебание), расположена примерно при 285 см^{-1} или, более вероятно, в области $220\text{—}235\text{ см}^{-1}$ [25, 26].

к. ДРУГИЕ ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В приведенных выше разделах основное внимание уделялось отнесению частот валентных колебаний связи золото—лиганд для комплексов известной структуры. Химики-неорганики часто сталкиваются с другой проблемой — необходимо попытаться установить структуру комплекса на основании его колебательного спектра. Часто эта цель оказывается достижимой, хотя желательно иметь как ИК-, так и КР-спектры, а также использовать и другие спектроскопические методы для подтверждения сделанных предположений. Существуют два удобных подхода для решения подобной задачи, которые можно наглядно проиллюстрировать на примере комплексного иона $[\text{AuMe}_2\text{Cl}_2]^-$. Во-первых, следует выяснить, как число валентных колебаний зависит от симметрии молекулы. Для *транс*-изомера рассматриваемого комплекса должны существовать два типа валентных колебаний связи Au—C, одно из которых активно только в ИК-спектре, а другое — только в спектре КР, в то время как для *цис*-изомера оба этих валентных колебания Au—C активны и в ИК-, и в КР-спектре. Аналогичная картина наблюдается и для валентных колебаний связи Au—Cl. Следовательно, вопрос о геометрии комплекса можно решить исходя из числа полос в областях валентных колебаний связей Au—Me и Au—Cl в ИК- и КР-спектрах, а также на основании того, совпадают или не совпадают частоты колебаний, наблюдаемых в ИК- и КР-спектрах. Однако при использовании только этого критерия возникают трудности, поэтому лучше рассмотреть также и значения частот валентных колебаний. Так, на основании данных, приведенных в предыдущих разделах, можно предсказать, что для *транс*-изомера полоса $\nu(\text{AuCl})$ лежит

в области 340—370 см^{-1} , а для *цис*-изомера — в области 270—285 см^{-1} вследствие различия в трансвлиянии координированных метильных групп и хлорид-иона. Если использовать оба этих критерия, то, по экспериментальным данным (табл. 10.6, 10.10), иону $[\text{AuMe}_2\text{Cl}_2]^-$ с уверенностью можно приписать *цис*-строение.

Кроме того, рассматривая наблюдаемые при координации изменения частот валентных колебаний лиганда, можно сделать выводы о характере связи лиганда в комплексе. Этот подход часто использовали для комплексов с лигандами CN^- , CO , $-\text{C}\equiv\text{CR}^-$, RNC и $\text{PR}_2(\text{C}\equiv\text{CR})$; в этих комплексах π -взаимодействие между центральным атомом золота и лигандом должно влиять на прочность связи $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{O}$ или $\text{C}\equiv\text{C}$, изменение которой можно зафиксировать по сдвигу частоты соответствующего валентного колебания. Здесь мы не будем рассматривать подробно такие исследования, поскольку уже обсуждали их в предыдущих главах.

Согласно данным анализа ИК-спектров $[(\text{Me}_2\text{AuI})_2]$, снятых в таблетках иодида цезия в интервале температур 90—298 К, величина вращательного барьера относительно связей $\text{Au}-\text{C}$ составляет $270 \pm 70 \text{ см}^{-1}$ [38].

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Изотоп ^{197}Au имеет ядерный спин $I=3/2$, но из-за наличия у этого ядра также квадрупольного момента времена релаксации очень коротки. По этой причине не удастся наблюдать ни спектра ЯМР на ^{197}Au , ни спин-спинового взаимодействия ядра ^{197}Au с другими ядрами даже в случае сферически-симметричных ионов, например $[\text{AuF}_6]^-$. Тем не менее спектроскопия ЯМР является весьма ценным методом, особенно в химии золотоорганических соединений, установления геометрии комплексов золота (III), изучения скоростей и механизмов реакций, исследования природы химических связей в комплексах. Рассмотрим на нескольких примерах эти области использования метода.

Для установления геометрии комплекса часто достаточно знать число сигналов в спектре ЯМР. Например, *транс*-изомеры комплексов $[\text{AuMe}_2\text{XL}]$ должны давать в спектре ЯМР ^1H один резонансный сигнал координированных метильных групп, а *цис*-изомеры — два сигнала, отвечающих метильной группе в *транс*-положении к X или к L соответственно. Так, в спектре $[\text{AuMe}_2\text{Cl}(\text{пиридин})]$ наблюдаются два метильных сигнала, что свидетельствует о его *цис*-строении [30]; описано много других аналогичных примеров применения ЯМР [31, 32, 36, 39].

В спектре ЯМР ^{14}N комплекса $[\text{Au}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)]$ наблюдаются три сигнала, что указывает на σ -связь координированного азид-иона с золотом, при которой каждый атом азота находится в различном химическом окружении [40].

Значения химических сдвигов также могут быть полезны для установления структуры. Так, для метильных комплексов золота(III) обнаружено, что сигнал метильной группы, находящейся в *транс*-положении к другой алкильной группе, лежит в более сильном поле, чем сигнал метильной группы в *транс*-положении к галогенид-иону или к нейтральным лигандам типа третичных фосфинов [2, 23, 41—43]. Поэтому группировку *транс*- AuMe_2 легко идентифицировать при рассмотрении спектра ЯМР ^1H . Химические сдвиги ^{31}P лежат в более широком интервале частот, чем химические сдвиги ^1H , поэтому соединения, присутствующие в сложной смеси, можно идентифицировать с помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P . Например, в смеси $[\text{AuClL}]$ с избытком L, где L — P(*n*-толил) $_3$, по химическим сдвигам ^{31}P можно идентифицировать комплексы $[\text{AuClL}]$, $[\text{AuL}_2]^+$, $[\text{AuL}_3]^+$ и $[\text{AuL}_4]^+$ [44]. Аналогичным образом в спектре ЯМР ^{31}P раствора $[\text{AuBr}(\text{PEt}_3)]$ в присутствии хлора наблюдаются различные пики, отвечающие всем изомерам всех комплексов $[\text{AuCl}_n\text{Br}_{3-n}(\text{PEt}_3)]$ [45]. Снятие интегральной кривой позволяет оценить относительные концентрации этих комплексов.

Для определения геометрии алкильных комплексов золота(III), содержащих третичные фосфины, ценны также величины и знаки констант спин-спинового взаимодействия с ^{31}P . Так, было показано, что из двух изомеров комплекса $[\text{AuMe}_2(\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)]$ константа взаимодействия $^3J(\text{PF})$ значительно выше для *транс*-изомера (66 Гц), чем для *цис*-изомера (7 Гц). Для комплекса $[\text{AuI}(\text{Me})(\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)]$ $^3J(\text{PF})$ составляет 69 Гц, и, следовательно, в нем группы CF_3 и PMe_3 находятся в *транс*-положении друг к другу, и геометрию координационной сферы золота(III) можно считать установленной. К сожалению, величины соответствующих констант спин-спинового взаимодействия $^3J(\text{PH})$ для метильных комплексов золота(III), содержащих третичный фосфин, незначительно различаются для *цис*- и *транс*-изомеров и составляют в обоих случаях 5—10 Гц. Однако знак этой константы взаимодействия положителен при *цис*-положении метильной группы относительно фосфина и отрицателен при ее *транс*-положении к фосфину, так что, если удастся определить знак константы взаимодействия, то можно установить и геометрию комплекса [46]. В комплексах типа *цис*- $[\text{AuMe}_2(\text{PMe}_3)_2]^+$ или $[\text{Au}_2\text{Me}_4(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ метильные протоны и атомы ^{31}P образуют спиновую

систему типа $A_3A_3^1XX^1$, дающую спектр второго порядка. Половина интенсивности резонанса связанных с золотом метильных групп присутствует в виде острого дублета с соотношением интенсивностей 1:1, расстояние между пиками которого определяется суммой $J(AX) + J(AX^1)$, являющейся суммой констант взаимодействия $^3J(\text{PH})_{\text{цис}}$ и $^3J(\text{PH})_{\text{транс}}$. Поскольку эти константы имеют близкие величины, но противоположные знаки, расщепление между компонентами дублета очень мало [32, 48].

Спектроскопию ЯМР часто применяют для изучения скоростей и механизмов быстрых реакций, особенно реакций внутримолекулярной изомеризации. Например, в спектре ЯМР ^1H резонансный сигнал CH_2 -протонов в $[(\text{PhCH}_2)_2\text{SAuCl}_3]$ проявляется в виде АВ-квартета, поскольку эти два атома водорода каждой бензильной группы неэквивалентны из-за отсутствия плоскости симметрии, которая проходила бы через связь S—C. Это в свою очередь обусловлено пирамидальной конфигурацией окружения атома серы, имеющего неподеленную пару электронов, влиянием которой и определяется данная геометрия. При температурах выше 62°C АВ-квартет сливается в единственный пик, поскольку при высоких температурах инверсия при атоме серы происходит быстро в масштабе времени ЯМР и протоны кажутся эквивалентными. Анализ этих спектров при различных температурах позволяет вычислить параметры активации процесса инверсии. В $[(\text{PhCH}_2)_2\text{SAuCl}]$ инверсия при атоме серы происходит значительно быстрее, чем в $[(\text{PhCH}_2)_2\text{SAuCl}_3]$, поэтому сигнал CH_2 -протонов в спектре первого комплекса проявляется только в виде синглета даже при низкой температуре [49]. Другие примеры применения спектроскопии ЯМР для изучения молекул с изменяющейся стереохимией рассмотрены в предыдущих главах.

Спектроскопия ЯМР позволяет изучать и межмолекулярные реакции. Например, об обмене фосфиновых лигандов при действии PMe_3 на $[\text{AuMe}(\text{PMe}_3)]$ свидетельствует исчезновение спин-спинового взаимодействия протонов метильной группы, связанной с золотом, и ^{31}P , в результате чего первоначальный дублет 1:1 сливается в синглет [50]. В качестве других примеров можно привести обмен координированных и свободных молекул воды в водном растворе *цис*- $[\text{AuMe}_2(\text{OH})_2]^+$, исследованный ЯМР на ^{17}O [51], и сливание двух метильных резонансных сигналов для *цис*- $[\text{AuMe}_2\text{Cl}(\text{пиридин})]$ в один пик вследствие обменного процесса в присутствии свободного пиридина [30]. Наконец, спектроскопию ЯМР можно использовать как обычный аналитический метод для изучения скоростей реакций, снимая интегральные кривые сигналов, отвечающих или исходным веществам, или продуктам реакции. Метод ЯМР

применялся, в частности, при различного рода исследованиях алкильных комплексов золота [42, 43, 48].

Изучению характера связи в комплексах золота методом ЯМР посвящено всего несколько работ. Наиболее интересна работа, основанная на том, что химический сдвиг ^{19}F определяется главным образом σ -индуктивными эффектами только в *m*-фторфенильных соединениях, в то время как в *n*-фторфенильных соединениях химический сдвиг ^{19}F зависит как от σ , так и от π -взаимодействия. Таким образом, можно разделить индуктивный и резонансный эффекты. Изучение комплексов $[\textit{n}\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuL}]$ и $[\textit{m}\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuL}]$ показало, что золото ведет себя по отношению к арильным группам и как σ -донор, и как π -донор. Третичные фосфины в качестве лиганда L ведут себя как π -акцепторные лиганды, причем интенсивность дативного взаимодействия возрастает в ряду $\text{L: Et}_3\text{P} < \text{Ph}_3\text{P} < (\text{C}_6\text{F}_5)\text{Ph}_2\text{P} < (\text{PhO})_3\text{P}$. Если лигандом L является арилизонитрил, то он выступает по отношению к золоту как σ - и π -донор, поэтому в этом случае дативное взаимодействие весьма незначительно [52, 53].

Мессбауэровская спектроскопия

Единственный природный изотоп золота — золото-197 является одним из наиболее удобных изотопов для химических приложений мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровский переход в ядре ^{197}Au происходит с уровня с энергией 77,3 кэВ и спином $1/2$ в основное состояние со спином $3/2$, и, следовательно, в присутствии асимметричного электрического поля уровни энергии в основном состоянии расщепляются и в спектре наблюдаются две линии равной интенсивности в результате ядерного квадрупольного взаимодействия. Положение центра этих резонансных линий называется изомерным сдвигом (И. С.), а расстояние между ними — квадрупольным расщеплением (К. Р.).

Естественная ширина линии в мессбауэровском спектре ^{197}Au составляет примерно 1,9 мм/с, что значительно больше, чем для наиболее обычного мессбауэровского изотопа ^{57}Fe . Тем не менее для золота также значительно шире диапазон величин изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений, и потому этот метод ценен для химиков. Несмотря на это, для решения химических задач мессбауэровская спектроскопия нашла применение только в последнее время и пока используется редко. Одна из причин состоит в том, что ^{197}Pt , при распаде которой образуется возбужденное состояние ^{197}Au и которая поэтому служит источником γ -лучей, имеет короткий

Параметры мессбауэровских спектров некоторых комплексов золота(I)

Соединение	Изомерный сдвиг, мм/с ^а	Квадрупольное расщепление, мм/с	Литература
[AuCl]	-1,4	4,5	54—56
AuBr	-1,4	4,2	54, 56
AuI	-1,3	4,4	54—56
[AuCl ₂] ⁻	-1,4	4,1	54
[Au(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	0,72	7,08	54
[AuCl(C ₁₀ H ₁₂)]	+0,83	6,04	55
[AuI(PPh ₃)]	+1,24	8,3	56
[AuCl(SMe ₂)]	+1,26	6,42	56
[Au(N ₃) ₂] ⁻	+1,43	6,84	55
[AuCl(C ₅ H ₅ N)]	+1,7	6,4	56
[AuCl(AsPh ₃)]	1,92	7,00	56
[AuCN]	2,3	8,0	55—58
[Au(SCN)(PPh ₃)]	2,28	8,53	60
[AuBr(PPh ₃)]	2,76	7,40	56
[AuCl(PPh ₃)]	2,96	7,47	56
[Au(N ₃)(PPh ₃)]	3,3	8,4	56
[Au(CN) ₂] ⁻	3,2	10,2	54, 55, 57, 58
[Au(CN)(PPh ₃)]	3,9	10,5	56
[AuMe(PMe ₃)]	4,9	10,2	59
[AuMe(PPh ₃)]	4,93	10,35	56

^а Относительно источника ¹⁹⁷Pt/Pt.

ТАБЛИЦА 10.12

Параметры мессбауэровских спектров
некоторых комплексов золота(III) и золота(V)

Соединение	Изомерный сдвиг, мм/с ^a	Квадрупольное расщепление, мм/с	Литература
<i>Золото (III)</i>			
AuF ₃	-1,1	-2,74	54, 61
Cs [AuF ₄]	+0,09	-0,75	55
AuBr ₃	+0,2	+1,5	54-56
K [AuI ₄]	+0,3	+1,28	55
K [AuBr ₄]	+0,34	+1,13	54-56
K [AuCl ₄]	+0,4	+0,5	54-56
[AuCl ₃ (CNC ₆ H ₄ Me)]	+0,75	+2,00	56
[AuCl ₃ (SMe ₂)]	+1,26	+2,20	56
Au ₂ O ₃ · H ₂ O	+1,31	+1,69	55
K [Au (SCN) ₄]	+1,63	+2,04	55
Ph ₄ As [Au (N ₃) ₄]	+1,66	+2,89	55
[AuCl ₃ (PPh ₃)]	+2,06	+3,25	56
[AuBr ₃ (PPh ₃)]	+2,11	+3,37	56
K [Au (CN) ₂ Cl ₂]	+2,56	+5,26	54
K [Au (CN) ₂ Br ₂]	+2,7	+5,4	54, 55
K [Au (CN) ₂ I ₂]	+2,78	+5,87	54
E ₄ N [AuS ₄ C ₄ (CN) ₄]	+3,26	+1,97	54
K [Au (CN) ₄]	+4,1	+6,9	54, 55
[AuMe ₃ (PMe ₂ Ph)]	+4,8	+9,0	59
<i>Золото (V)</i>			
[Xe ₂ F ₁₁][AuF ₆]	+2,28	0	61
Cs [AuF ₆]	+2,39	0	61

^a Относительно источника ¹⁹⁷Pt/Pt.

период полураспада — только 18 ч. Источники на основе ^{197}Pt получают, облучая нейтронами металлическую платину; полезный период их использования составляет всего несколько дней. Во-вторых, для получения хороших по качеству спектров приходится охлаждать как источник, так и поглотитель до температуры жидкого гелия.

В следующих разделах мы рассмотрим закономерности изменения изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений для соединений золота в зависимости от степени окисления золота, его координационного числа и природы лигандов, а также обсудим некоторые примеры применения мессбауэровской спектроскопии ^{197}Au . В табл. 10.11 и 10.12 приведены типичные значения параметров мессбауэровских спектров.

а. ИЗОМЕРНЫЕ СДВИГИ

Величина изомерного сдвига определяется выражением

$$\text{И. С.} = K (\delta R/R) \{ [\Psi(\text{O})_s]_{\text{п}}^2 - [\Psi(\text{O})_s]_{\text{и}}^2 \}$$

где K — константа для данного изотопа; $\delta R = R_{\text{возб}} - R_{\text{осн}}$ (разность радиусов возбужденного и основного состояния ядра соответственно), а $[\Psi(\text{O})_s]_{\text{п}}^2$ и $[\Psi(\text{O})_s]_{\text{и}}^2$ — суммарная s -электронная плотность на атомах золота поглотителя и источника соответственно. Для золота отношение $\delta R/R$ — положительная величина, поэтому возрастание s -электронной плотности на ядрах ^{197}Au поглотителя приведет к увеличению изомерного сдвига [54, 55].

Если принять во внимание, что в образовании обычных линейных комплексов золота(I) участвуют sp -гибридные орбитали золота, то образование связи с более сильными σ -донорными лигандами должно привести к более высокой s -электронной плотности на ядрах золота и, следовательно, к большим изомерным сдвигам. Данные табл. 10.11 подтверждают это предположение. Кроме того, π -акцепторные лиганды должны уменьшать $5d$ -электронную плотность вокруг золота, и поскольку эти d -электроны экранируют $6s$ -электроны от заряда ядра, то этот эффект также приведет к более высокой $6s$ -электронной плотности на ядрах золота. Таким образом, для комплексов с сильными σ -донорными и π -акцепторными лигандами значения изомерных сдвигов наибольшие. Но именно от тех же свойств зависит то, что лиганды находятся слева в спектроскопическом ряду. Поэтому не удивительно, что между влиянием лиганда на изомерный сдвиг ^{197}Au для комплексов золота(I) и положением этого лиганда в спектроскопическом ряду наблюдается прекрасная корреляция [5]. Так, для ком-

плексов $[\text{AuX}(\text{PPh}_3)]$ изомерный сдвиг в зависимости от X уменьшается в ряду $\text{Me}^- > \text{CN}^- > \text{N}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, а для комплексов $[\text{AuClL}]$ лиганды L можно расположить в следующий ряд по уменьшению изомерного сдвига: $\text{PPh}_3 > \text{AsPh}_3 > \text{C}_5\text{H}_5\text{N} > \text{Me}_2\text{S} > \text{Cl}^-$. В каждом случае наблюдаемая последовательность совпадает с порядком лигандов в спектрохимическом ряду, и, следовательно, поскольку величина изомерного сдвига зависит в первую очередь от σ -донорных свойств, эти ряды напоминают также ряд убывания трансвлияния лигандов.

Можно считать, что в образовании плоско-квадратных комплексов участвуют dsp^2 -гибридные орбитали золота(III). Поэтому и в этом случае σ -донорные лиганды должны увеличивать s -электронную плотность на ядрах ^{197}Au и приводить к возрастанию изомерного сдвига. Как и следовало ожидать на основании этого вывода, для комплексных ионов $[\text{AuX}_4]^-$ изомерные сдвиги уменьшаются в ряду $\text{CN}^- > \text{N}_3^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{F}^-$ (табл. 10.12). Низкий изомерный сдвиг для фторидного комплекса $[\text{AuF}_4]^-$ может быть обусловлен π -донорной способностью иона F^- , которая приводит к увеличению $5d$ -электронной плотности, а поэтому и к уменьшению $6s$ -электронной плотности на ядре золота вследствие добавочного экранирующего эффекта [61].

Можно ожидать, что изомерный сдвиг возрастает с увеличением степени окисления золота в ряду Au(I), Au(III), Au(V), так как число $5d$ -электронов у членов этого ряда формально уменьшается от 10 до 8 и 6 и соответственно уменьшается экранирование s -электронов от ядра. Это предсказание подтверждают данные, полученные для галогенидных комплексов золота (рис. 10.1) [61]. Аномальное значение изомерного сдвига для $[\text{AuF}_3]$, вероятно, связано с необычной структурой, в которой центральный атом золота имеет тетрагональную, а не плоско-квадратную координацию.

Создается впечатление, что изложенные выше доводы говорят о том, что можно провести различие между золотом в различных степенях окисления исходя только из величин изомерного сдвига, однако приведенные в табл. 10.11 и 10.12 данные ясно показывают ошибочность такого представления. Для всех степеней окисления наблюдается значительное перекрывание диапазонов изомерных сдвигов.

Наконец, интересно отметить, что для комплексов золота(I) и золота(III) приближенно выполняется правило среднего окружения. Так, изомерный сдвиг AuCN (2,3 мм/с), в котором золото(I) с линейной координацией связано с одним атомом углерода и одним атомом азота, приближенно равен среднему изомерных сдвигов для $[\text{Au}(\text{N}_3)_2]^-$ (1,43 мм/с) и

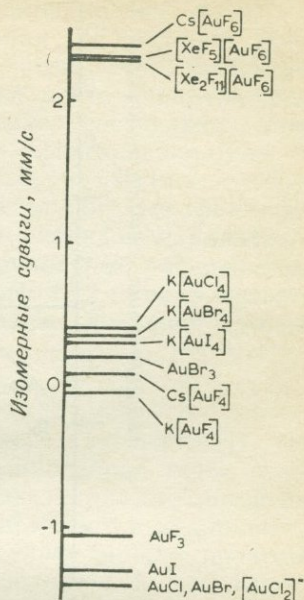


Рис. 10.1. Графическое представление изомерных сдвигов ^{197}Au для галогенидов и галогенидных комплексов золота (I), золота (III) и золота (V).

$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (3,2 мм/с). Аналогичным образом изомерные сдвиги комплексов золота (III) *транс*- $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]^-$ представляют собой среднее изомерных сдвигов $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ и $[\text{AuX}_4]^-$, где X — Cl, Br или I [54, 55].

6. КВАДРУПОЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

Для ^{197}Au величина квадрупольного расщепления определяется выражением

$$K. P. = 1/2 e^2 q Q (1 + 1/3 \eta^2)^{1/2}$$

где $eq = -V_{zz} = -z$ -компонента градиента электрического поля, Q — квадрупольный момент ядра, $\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$ — параметр асимметрии. Для ^{197}Au значение Q положительно, и, следовательно, знак квадрупольного расщепления определяется знаком V_{zz} . Обычно величина квадрупольного расщепления определяется в основном разницей в заселенности p -орбиталей мессбауэровского ядра.

Для линейных комплексов золота (I) в качестве оси z выбирается молекулярная ось и при образовании σ -связей происходит перенос электронной плотности на $6s6p_z$ -гибридные орбитали золота. Таким образом, значение V_{zz} и, следовательно,

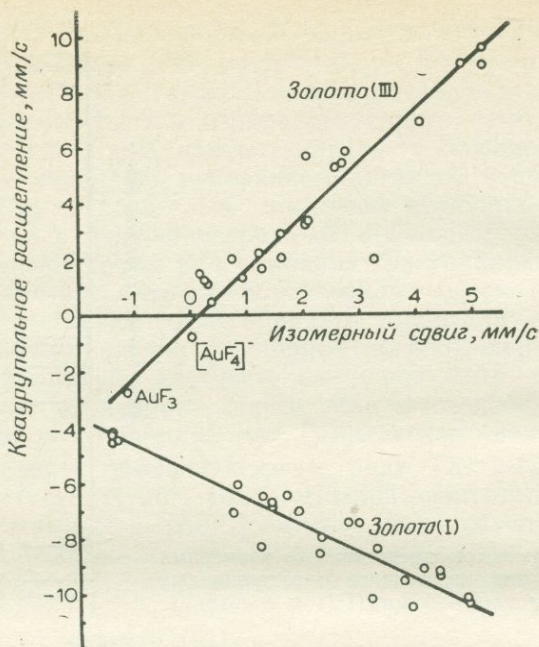


Рис. 10.2. Корреляция изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений для комплексов золота(I) и золота(III). Знаки квадрупольных расщеплений для золота(III) выбраны предположительно (см. текст).

знак квадрупольного расщепления в этом случае должны быть отрицательными, что подтверждено экспериментально для $K[Au(CN)_2]$ [57]. Более того, образование связи с лигандами с более сильными σ -донорными свойствами приведет к большей заселенности $6s$ - и $6p_z$ -орбиталей, в результате чего будут наблюдаться более высокие значения и изомерного сдвига, и квадрупольного расщепления. Действительно, между изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением для комплексов золота(I) существует приближенная линейная зависимость (см. рис. 10.2), выражаемая уравнением

$$K. P. = -I. C. + 5,6 \text{ мм/с}$$

Для комплексов золота(III) z -ось совпадает с осью перпендикулярной плоскости группировки AuL_4 . Для ионного комплекса Au^{3+} можно ожидать отрицательное квадрупольное расщепление: в этом случае повышенная электронная плотность располагается вдоль z -оси, поскольку $5d_{z^2}$ -орбиталь полностью заполнена и $5d_{x^2-y^2}$ -орбиталь вакантна. Однако в ковалентных комплексах золота(III) в образовании σ -связей участвуют

$5d_{x^2-y^2}$, $6s$ -, $6p_x$ - и $6p_y$ -орбитали, и заполнение этих p - и d -орбиталей дает положительный вклад в градиент поля. Проведенные расчеты свидетельствуют о том, что ковалентное взаимодействие является доминирующим и что квадрупольные расщепления положительны (исключение составляют лишь ионные фторидные комплексы), но эти предсказания пока не проверены экспериментально. Непрямым, но веским доказательством в пользу указанного вывода служит тот факт, что по мере усиления σ -донорных свойств лигандов параллельно изомерным сдвигам возрастают и квадрупольные расщепления. И в этом случае, как показано на рис. 10.2, квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг связаны линейной зависимостью

$$K. P. = 2,0 \text{ И. С.} - 0,5 \text{ мм/с}$$

Как видно из рис. 10.2, для комплексов как золота (I), так и золота (III) наблюдается значительный разброс точек относительно корреляционных прямых, однако если для неизвестного комплекса определены и изомерный сдвиг, и квадрупольное расщепление, то в большинстве случаев можно провести различие между степенями окисления золота I и III. Кроме того, можно отличить соединения золота (II) от смешанных комплексов золота (I)—золота (III).

в. ПРИЛОЖЕНИЕ К НЕКОТОРЫМ ХИМИЧЕСКИМ ЗАДАЧАМ

В последние годы мессбауэровскую спектроскопию ^{197}Au с успехом используют для характеристики комплексов золота. Например, бутин-2 и $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ дают комплекс $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{MeCCMe}$. В мессбауэровском спектре этого комплекса наблюдаются два дублета с И. С. 1,46 и К. Р. 6,74 и И. С. 0,97 и К. Р. 1,37 мм/с соответственно [62]. По взаимосвязи между величинами И. С. и К. Р. удалось установить, что первые пики отвечают комплексу золота (I), а вторые пики — комплексу золота (III). Далее, используя метод «отпечатков пальцев», комплекс золота (III) можно идентифицировать как $[\text{AuCl}_4]^-$, сравнив его спектр со спектром $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$, для которого И. С. равно 1,02, а К. Р. 1,31 мм/с. Следовательно, неизвестному комплексу можно приписать формулу $[\text{Au}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2]^+ \cdot [\text{AuCl}_4]^-$. Сходный подход оказался полезен для других олефиновых и ацетиленовых комплексов золота [63, 64].

Другой пример — установление строения комплекса с эмпирической формулой $\{[\text{AuMe}(\text{PMe}_3)]_2\text{C}_4\text{F}_6\}$, образующегося при взаимодействии $[\text{AuMe}(\text{PMe}_3)]$ с гексафторбутином-2. Первоначально предполагали, что комплекс содержит золото только

в одной степени окисления, но, согласно мессбауэровскому спектру, оказалось, что в соединении присутствуют центральные атомы золота(I) и золота(III); это позволило выявить истинную структуру комплекса: $[\text{Me}_3\text{PAuC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3) \cdot \text{AuMe}_2(\text{PMe}_3)]$ [59].

Недавно снятый мессбауэровский спектр комплекса золота(II) показал, что наблюдаемые И. С. и К. Р. являются промежуточными между соответствующими параметрами аналогичных комплексов золота(I) и золота(III). Этот результат позволяет рассчитывать, что мессбауэровская спектроскопия найдет дальнейшее применение для характеристики соединений золота в необычных степенях окисления [65].

Наконец, авторы работы [66] полагают, что и изомерные сдвиги, и квадрупольные расщепления для трехкоординационных комплексов золота(I) типа $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ ниже, чем для аналогичных линейных комплексов золота(I) типа $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$. Следовательно, пользуясь мессбауэровским спектром ^{197}Au , можно установить координационное число для комплекса золота(I).

Спектры ядерного квадрупольного резонанса

Собственно спектры квадрупольного резонанса ядра ^{197}Au получены только для AuCl и AuI . Константа квадрупольного ядерного взаимодействия для AuCl составляет около 514 МГц, или 4,1 мм/с, что находится в разумном соответствии с величинами, полученными из мессбауэровского спектра. Высокую величину константы квадрупольного ядерного взаимодействия объясняют тем, что в образовании связей в соединениях золота(I) участвуют $6s6p$ -гибридные орбитали, а связи носят в основном ковалентный характер [66, 67]. Кроме того, сделан вывод о том, что π -взаимодействие с переносом электронной плотности с лиганда на металл более заметно для AuI , чем для AuCl .

Согласно данным анализа спектров ЯКР ^{35}Cl и ^{37}Cl для $[\text{AuCl}_2]^-$ и $[\text{AuCl}_4]^-$, связь AuCl в этих комплексах имеет соответственно на 68 и 41 % ионный характер, следовательно, эффективный заряд на золоте равен +0,36 и +0,64 соответственно [68, 69]. Эти результаты плохо согласуются с вычисленными по методу молекулярных орбиталей зарядами на золоте +0,11 для $[\text{AuCl}_2]^-$ и +0,20 для $[\text{AuCl}_4]^-$ [70].

В случае комплексов $[\text{LAuCl}]$ усиление σ -донорных свойств лиганда L приводит к увеличению изомерного сдвига в мессбауэровском спектре ^{197}Au , но при этом возрастает ионный характер связи $\text{Au}-\text{Cl}$ и, таким образом, уменьшается значение

$\nu(\text{Cl})$ в спектре ЯКР на хлоре. В работе [60] при варьировании L обнаружена разумная корреляция между этими двумя параметрами.

Фотоэлектронная спектроскопия

Исследованию комплексов золота с применением рентгеноэлектронной (РЭС) или фотоэлектронной (ФЭС) спектроскопии посвящено очень мало работ, хотя эти методы в перспективе представляют значительный интерес.

Так, по данным РЭС, для одноступенчатых комплексов золота (I), золота (II) и золота (III) с фосфиновыми или динитрильными лигандами энергии связи остовных $4f_{7/2}$ -электронов золота увеличиваются с возрастанием степени окисления золота. Таким образом, используя метод РЭС, можно определить степень окисления золота в одноступенчатых комплексах [65].

Область применения ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии более ограничена, поскольку этот метод позволяет получить спектры только летучих соединений. Поэтому удовлетворительные по качеству спектры удалось получить для комплексов $[\text{AuMeL}]$ и $[\text{AuMe}_3\text{L}]$, спектры $[\text{AuClL}]$ или $[\text{AuCl}_3\text{L}]$ неудовлетворительны. В табл. 10.13 приведены некоторые данные, полученные методом ФЭС, и предварительные

ТАБЛИЦА 10.13

Энергии ионизации (эВ) валентных уровней некоторых метильных комплексов золота

Отнесение	MeAuPMe_3	$\text{Me}_2\text{AuPMe}_3$	$\text{Me}_3\text{AuPMePh}_2$
$\sigma(\text{AuC}) \left\{ \right.$	8,27	7,80	7,64
$\pi(\text{Ph})$		8,63	8,34
$5d \left\{ \right.$	9,34	10,18	9,98
	9,95		10,56
	10,63		10,70
	11,45		10,98

отнесения. Интерпретация спектров ФЭС $5d$ -электронов затруднительна, поскольку эффекты поля лигандов и спин-орбитальное взаимодействие в комплексах золота имеют близкие величины. Отметим, однако, что для триметильных комплексов золота (III) энергия ионизации меньше, чем для метильных комплексов золота (I). Это, вероятно, обусловлено дестабили-

зующим влиянием в комплексах золота (III) двух расположенных в *транс*-положении друг к другу метильных групп, в результате которого уменьшается энергия ионизации электронов σ -связи AuC. Различие в средней энергии $5d$ -электронов для рассматриваемых комплексов золота (I) и золота (III) довольно мало. Несомненно, что влияние увеличения степени окисления для комплексов золота (III) компенсируется добавочными σ -донорными лигандами — метильными группами [71].

Спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях

Огромный интерес к электронным спектрам комплексов золота (III) связан с задачей идентификации и отнесения полос $d-d$ -переходов с помощью определения относительных энергий $5d$ -орбиталей в плоско-квадратных комплексах.

На рис. 10.3 представлена качественная схема энергетических уровней молекулярных орбиталей для плоско-квадратного галогенидного комплекса $[MX_4]^{n-}$ [72, 73]. В порядке убывания энергии d -орбитали располагаются в ряд $d_{x^2-y^2} > d_{xy} > d_{xz}, d_{yz} > d_{z^2}$ что было подтверждено двумя последующими расчетами молекулярных орбиталей для $[AuX_4]^-$ [74, 75]. В основном состоянии все эти $5d$ -орбитали, кроме $d_{x^2-y^2}$ полностью заселены. Как показано на рис. 10.3, существуют три параметра поля лигандов, Δ_1, Δ_2 и Δ_3 , определяющие расщепление энергетических уровней d -орбиталей в этих комплексах. Расчеты для иона $[AuCl_4]^-$ свидетельствуют о том, что $5d_{z^2}$ -орбиталь фактически ниже по энергии, чем в основном лигандные p_π -орбитали, а также чем p_σ -орбиталь, $2e_u$ (рис. 10.3) [70]. В таком случае в электронном спектре $[AuX_4]^-$ обычно можно ожидать появления полос, отвечающих следующим наименьшим по энергии переходам (для простоты используется орбитальное приближение): $5d_{xy} \rightarrow 5d_{x^2-y^2}$, $5d_{xz, yz} \rightarrow 5d_{x^2-y^2}$, лигандная орбиталь $p_\pi \rightarrow 5d_{x^2-y^2}$ и лигандная орбиталь $p_\sigma \rightarrow 5d_{x^2-y^2}$ (в порядке возрастания энергии).

В электронных спектрах комплексов $[AuX_4]^-$ в действительности присутствуют одна или две слабые полосы в области низкой энергии, ожидаемых для орбитально запрещенных $d-d$ -переходов, а далее в области более высокой энергии следуют две сильные полосы переноса заряда с лиганда на металл. Некоторые спектральные данные и отнесения полос, а также расчетные энергии переходов [70, 74] приведены в табл. 10.14. Отнесения в табл. 10.14, приводимые по данным Мезона и Грея [73, 76], находятся в разумном соответствии с предсказаниями, основанными на теории молекулярных орбиталей [70, 74]. Тем не менее в более поздней ра-

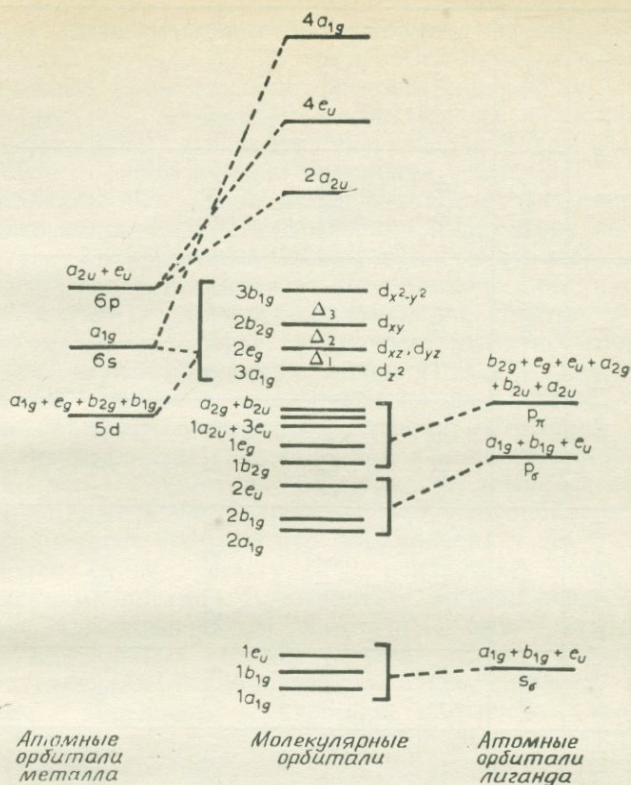


Рис. 10.3. Качественная схема уровней энергии молекулярных орбиталей для плоско-квадратных комплексов золота (III).

боте, посвященной электронному спектру монокристаллов $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получены убедительные доказательства того, что отнесение полосы при $26\,300\text{ см}^{-1}$ к переходу $5d_{xz}, d_{yz} \rightarrow 5d_{x^2-y^2}$ неверно. Вместо этого авторы относят эту полосу к переходу $5d_{xy} \rightarrow 5d_{x^2-y^2}$, а наименшую по энергии полосу — к переходу $5d_{xy} \rightarrow 6s$ [75]. Другие авторы полагают, что источником всех трех полос является перенос заряда и что ни одной $d-d$ -полосы в спектре не наблюдается [77]. Без сомнения, дискуссия по этой проблеме будет продолжаться еще какое-то время; достоверное отнесение полос может осложниться еще в большей мере эффектами спин-орбитального взаимодействия.

Не вызывающий сомнения факт — это существенные изменения, наблюдаемые в спектре при замене лиганда X в $[\text{AuX}_4]^-$. Как и следовало ожидать, полосы переноса заряда с лиганда

ТАБЛИЦА 10.14

Наблюдаемые и рассчитанные положения полос в электронных спектрах некоторых комплексных ионов $[\text{AuX}_4]^-$
(положение максимума полосы в 1000 см^{-1})

Отнесение ^a	X = Cl [7, 73, 75–80]		X = Br [70, 73, 76–80]		X = I [70, 77]		X = SCN [74, 76]	
	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.
$2b_{2g} (d_{xy}) \rightarrow 2b_{1g} (d_{x^2-y^2})$ $1A_{1g} \rightarrow 1A_{2g}$	21,7	22,3	18,5	17,9	10,8	6,8	20,0	20,1
$2e_g (d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow 3b_{1g} (d_{x^2-y^2})$ $1A_{1g} \rightarrow 1E_g$	26,3	26,4	21,2	21,4	10,8	7,5	25,2	22,8
$p\pi \rightarrow 3b_{1g} (d_{x^2-y^2})$ $1A_{1g} \rightarrow 1A_{2u}, 1E_u (1)$	30,4	30,9–32,3	24,8	25,0–26,2	12,7?	8,2–9,0	31,2	25,6–26,6
$2e_u (p\sigma) \rightarrow 3b_{1g} (d_{x^2-y^2})$ $1A_{1g} \rightarrow 1E_u (2)$	44,5	46,5	39,7	40,7	17,0, 23,2	21,3	—	—

^a Обозначения даются в терминах переходов между орбиталями и переходов между термами.

на металл смещаются в сторону более низкой энергии при варьировании лиганда X по ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, поскольку этот ряд отражает возрастающую легкость окисления галогенид-иона; кроме того, рассматриваемые полосы ниже по энергии полос, наблюдаемых для соответствующих ионов $[\text{PtX}_4]^{2-}$, вследствие более высокой степени окисления золота (III) по сравнению с платиной (II). Из-за неоднозначности отнесений труднее проследить закономерности изменения параметров поля лигандов, но все же некоторые закономерности становятся очевидными. Так, следует отметить наблюдаемое при переходе от $[\text{AuCl}_4]^-$ к $[\text{AuI}_4]^-$ двукратное изменение энергии $d-d$ -полос, а также тот факт, что все эти полосы ниже по энергии, чем полосы для соответствующих ионов $[\text{PtX}_4]^{2-}$. Последнее обстоятельство является исключением из общего правила, согласно которому увеличение степени окисления приводит к более значительным расщеплениям в поле лигандов. Предполагается, что σ^* -орбиталь $5d_{x^2-y^2}$ у комплексов Au^{3+} по характеру ближе к чистой соответствующей орбитали металла, чем у комплексов Pt^{2+} , но что $5d_{xy}$ -уровень у Au^{3+} дестабилизирован более сильно, чем у Pt^{2+} , вследствие взаимодействия с π -орбиталями лиганда. В результате энергия перехода $5d_{xy} \rightarrow 5d_{x^2-y^2}$ для комплексов золота (III) ниже, чем для комплексов платины (II) [73, 76]. Очень низкая энергия этого перехода для $[\text{AuI}_4]^-$ обусловлена очень сильным π -взаимодействием с переносом электронной плотности с лиганда на металл в этом комплексе. Другое объяснение этого факта состоит в том, что орбиталь $2b_{2g}(5d_{xy})$ имеет значительный вклад атомных орбиталей лиганда, и, следовательно, переход $2b_{2g}(5d_{xy}) \rightarrow 3b_{1g}(5d_{x^2-y^2})$ по характеру близок к переходу с переносом заряда с лиганда на металл, и энергия этого перехода, определяемая его характером, резко уменьшается для более тяжелых галогенид-ионов.

Помимо комплексов золота (III), рассмотренных выше, в литературе обсуждались электронные спектры $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ [81], $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ [73], $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ [73] и ряда других аминных комплексов золота (III) [79, 80, 82]. Кроме того, отмечено, что переходы с переносом заряда с лиганда на металл в золотоорганических галогенидах $(\text{R}_2\text{AuBr})_2$ и $[\text{R}_2\text{AuBr}(\text{NH}_3)]$ имеют значительно более высокие энергии, чем переходы в $[\text{AuBr}_4]^-$; этот результат приписывают сильной дестабилизации σ^* -орбитали $5d_{x^2-y^2}$ золота под влиянием алкильных групп R, обладающих сильными σ -донорными свойствами [83].

В УФ-спектре $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ отсутствуют какие-либо полосы вплоть до $50\,000\text{ см}^{-1}$, но в спектре $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ тем не менее наблюдается большое число полос до этой энергии. Эти полосы обусловлены переходами с переносом заряда с металла на

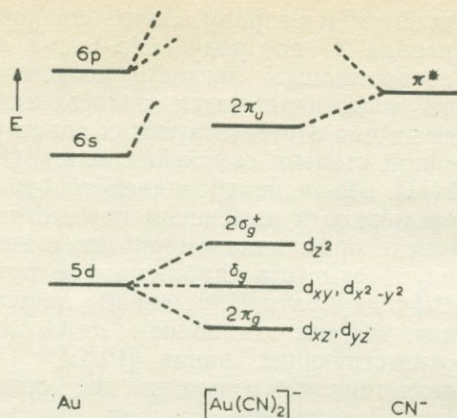


Рис. 10.4. Упрощенная схема уровней энергии молекулярных орбиталей для $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

лиганд, которые, как и ожидалось, для золота (I) имеют меньшую энергию, чем для золота (III). На рис. 10.4 приведена упрощенная схема энергетических уровней молекулярных орбиталей иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$; результаты подробного анализа УФ-спектра $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ подтверждают, что по убыванию энергии орбитали располагаются в ряд $5d_{z^2} \geq 5d_{xy}, 5d_{x^2-y^2} > 5d_{xz}, 5d_{yz}$, если в качестве z -оси выбрать молекулярную ось. Поскольку $5d_{xy}$ - и $5d_{x^2-y^2}$ -орбитали являются несвязывающими, ясно, что $5d_{z^2}$ -орбиталь немного дестабилизуется σ -взаимодействием, а $5d_{xz}$ - и $5d_{yz}$ -орбитали незначительно стабилизируются вследствие π -взаимодействия с вакантными π^* -орбиталями координированных цианид-ионов. Однако, согласно оценке, полное расщепление $5d$ -уровней не превысит 5000 см^{-1} ; этот факт свидетельствует о том, что десять $5d$ -электронов по существу являются основными электронами и слабо участвуют в образовании связей. Между наблюдаемыми и вычисленными энергиями переходов существует разумное соответствие, что говорит в пользу этих выводов [74, 84]. УФ-спектры ионов $[\text{AuX}_2]^-$, где X — галогенид-ион, пока не опубликованы; ожидается, что в них присутствуют только полосы с очень высокой энергией, поскольку $d-d$ -переходы невозможны для золота (I), а переходы с переносом заряда с лиганда на металл для золота в этой низкой степени окисления будут иметь высокую энергию.

Литература

1. Braunstein P., Clark R. J. H., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1845.
2. Rice G. W., Tobias R. S., Inorg. Chem., 14, 2402 (1975); 15, 489 (1976).
3. Jones L. H., J. Chem. Phys., 43, 594 (1965).

4. *Braunstein P., Dehand J.*, J. Organomet. Chem., **88**, C24 (1975).
5. *Bowmaker G. A., Whiting R.*, Aust. J. Chem., **29**, 1407 (1976).
6. *Baran E. J.*, Spectrosc. Lett., **8**, 151 (1975).
7. *Leary K., Bartlett N.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1972**, 903.
8. *Goggin P. L., Mink J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1974**, 1479.
9. *Tobias R. S.*, in Anderson A. (Ed.), The Raman Effect, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1973, p. 457.
10. *Jones L. H., Smith J. M.*, J. Chem. Phys., **41**, 2507, (1964).
11. *Weishaupt M., Straehle J.*, Z. Naturforsch. B, **31B**, 554 (1976).
12. *Bosworth Y. M., Clark R. J. H.*, Chem. Phys. Lett., **28**, 611 (1974).
13. *Holloway J. H., Schrobilgen G. J.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1975**, 623.
14. *Williamson D. R., Baird M. C.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 3393 (1972).
15. *Meyer J. M., Allred A. L.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 1328 (1968).
16. *Westland A. D.*, Can. J. Chem., **47**, 4135 (1969).
17. *Coates G. E., Parkin C.*, J. Chem. Soc., **1963**, 421.
18. *Jones A. G., Powell D. B.*, Spectrochim. Acta, **30A**, 563 (1974); **30A**, 1001 (1974).
19. *Schmidbaur H., Franke R.*, Chem. Ber., **105**, 2985 (1972).
20. *Allen E. A., Wilkinson W.*, Spectrochim. Acta, **28A**, 2257 (1972).
21. *Goggin P. L., Goodfellow R. J., Haddock S. R., Reed F. J. S., Smith J. G., Thomas K. M.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 1904.
22. *Duddell D. A., Goggin P. L., Goodfellow R. J., Norton M. G., Smith J. G.*, J. Chem. Soc., A, **1970**, 545.
23. *Shaw C. F., Tobias R. S.*, Inorg. Chem., **12**, 965 (1973).
24. *Cattalini L., Clark R. J. H., Orio A., Poon C. K.*, Inorg. Chim. Acta, **2**, 62 (1968).
25. *Braunstein P., Clark R. J. H.*, Inorg. Chem., **13**, 2224 (1974).
26. *Liddle K. S., Parkin C.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1972**, 26.
27. *Boschi T., Crociani B., Cattalini L., Marangoni G.*, J. Chem. Soc., A, **1970**, 2408.
28. *Jones L. H.*, Inorg. Chem., **3**, 1581 (1964).
29. *Scovell W. M., Tobias R. S.*, Inorg. Chem., **9**, 945 (1970).
30. *Hagnauer H., Stocco G. C., Tobias R. S.*, J. Organomet. Chem., **46**, 179 (1972).
31. *Kraus S. W., Stocco G. C., Tobias R. S.*, Inorg. Chem., **10**, 1365 (1971); *Stocco G. C., Tobias R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 5057 (1971).
32. *Shiotani A., Schmidbaur H.*, Chem. Ber., **104**, 2838 (1971).
33. *Breitinger D., Leuchtenstein H.*, Z. Naturforsch. B, **29B**, 806 (1974).
34. *Adams D. M., Churchill R. G.*, J. Chem. Soc., A, **1968**, 2141. *Beattie I. R., Gilson T. R., Ozin G. A.*, J. Chem. Soc., A, **1968**, 2765.
35. *Fornieris R., Hiraishi J., Miller F. A., Uehara M.*, Spectrochim. Acta, A, **26A**, 581 (1970).
36. *Scovell W. M., Stocco G. C., Tobias R. S.*, Inorg. Chem., **9**, 2682 (1970).
37. *Miles M. G., Glass G. E., Tobias R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5738 (1966).
38. *Leech R. C., Powell D. B., Sheppard N.*, Spectrochim. Acta, **22**, 1931 (1966).
39. *Stocco F., Stocco G. C., Scovell W. M., Tobias R. S.*, Inorg. Chem., **10**, 2639 (1971).
40. *Beck W., Becker W., Chew K. F., Derbyshire W., Logan N., Revitt D. M., Sowerby D. B.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 245.
41. *Schmidbaur H., Shiotani A.*, Chem. Ber., **104**, 2821 (1971).
42. *Tamaki A., Kochi J. K.*, J. Organomet. Chem., **64**, 411 (1974).
43. *Johnson A., Puddephatt R. J.*, J. Organomet. Chem., **85**, 115 (1975).
44. *Muetterties E. L., Allegranti C. W.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4114 (1970).
45. *Heaton B. T., Kelsey R. J.*, Inorg. Nucl. Chem., Lett., **11**, 363 (1975).
46. *Kennedy J. D., McFarlane W., Puddephatt R. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1976**, 745.

47. Johnson A., Puddephatt R. J., J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1976**, 1360.
48. Puddephatt R. J., Thompson P. J., J. Organomet. Chem., **117**, 395 (1976).
49. Coletta F., Ettore R., Gambaro A., Inorg. Nucl. Chem. Lett., **8**, 667 (1972).
50. Schmidbaur H., Klein H. F., Shiotani A., Chem. Ber., **104**, 2831 (1971).
51. Glass G. E., Schwabacher W. B., Tobias R. S., Inorg. Chem., **7**, 2471 (1968).
52. Nichols D. I., J. Chem. Soc., A, **1970**, 1216.
53. Vaughan L. G., Sheppard W. A., J. Am. Chem. Soc., **91**, 6151 (1969); J. Organomet. Chem., **22**, 739 (1970).
54. Faltens M. O., Shirley D. A., J. Chem. Phys., **53**, 4249 (1970).
55. Bartunik H. D., Potzel W., Mössbauer R. L., Kaindl G., Z. Phys., **240**, 1 (1970).
56. Charlton J. S., Nichols D. I., J. Chem. Soc. A, **1970**, 1484.
57. Prosser H., Wortman G., Syassen K., Holzapfel W. B., Z. Phys. B, **24**, 7 (1976).
58. Pfeiffer L., Raghavan R. S., Lichtenwalner C. P., West K. W., Phys. Rev. Lett., **30**, 635 (1973).
59. Jarvis J. A. J., Johnson A., Puddephatt R. J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1973**, 373; Johnson A., Ph. D. Thesis, University of Liverpool, 1975.
60. Jones P. G., Maddock A. G., Mays M. J., Williams A. F., Abstract of 16th Meeting, Mössbauer Discussion Group, University of Liverpool, 1976.
61. Kaindl G., Leary K., Barlett N., J. Chem. Phys., **59**, 5050 (1972).
62. Hüttel R., Forkl H., Chem. Ber., **105**, 1664 (1972).
63. Tauschner P., Hüttel R., Chem. Ber., **107**, 3761 (1974).
64. Hüttel R., Tauschner P., Forkl H., Chem. Ber., **105**, 1 (1972).
65. Schmidbaur H., Mandl J. R., Wagner F. E., van der Vondel D. F., van der Kelen G. P., J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1976**, 170.
66. Machmer P., Read M., Cornil P., C. R. Acad. Sci. Ser. A, B, **262B**, 650 (1966); Inorg. Nucl. Chem. Lett., **3**, 215 (1967).
67. Machmer P., Z. Naturforsch., **21**, 1025 (1966); J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 2627 (1968).
68. Bowmaker G. A., Whiting R., Aust. J. Chem., **29**, 1407 (1976).
69. Sasane A., Matuo T., Nakamura D., Kubo M., J. Magn. Reson., **4**, 257 (1971).
70. Reinhold J., Zwanziger H., Hoyer E., Zwanziger C., Z. Chem., **14**, 314 (1974); Zwanziger H., Reinhold J., Hoyer E., Z. Chem., **14**, 489 (1974).
71. Behan J., Johnstone R. A. W., Puddephatt R. J., неопубликованные данные.
72. Basch H., Gray H. B., Inorg. Chem., **6**, 365 (1967).
73. Mason W. R., Gray H. B., J. Am. Chem. Soc., **90**, 5721 (1968).
74. Zwanziger H., Reinhold J., Hoyer E., Z. Chem., **15**, 69 (1975).
75. Brown D. H., Smith W. E., J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1976**, 848.
76. Mason W. R., Gray H. B., Inorg. Chem., **7**, 55 (1968).
77. Ryan J. L., Inorg. Chem., **8**, 2058 (1969).
78. McCaffery A. J., Schatz P. N., Stephens P. J., J. Am. Chem. Soc., **90**, 5730 (1968).
79. Ito H., Fujita J., Saito K., Bull. Chem. Soc., Jpn., **40**, 2584 (1967).
80. Gangopadhyay A. K., Chakravorty A., J. Chem. Phys., **35**, 2206 (1961).
81. Schmidtke H.-H., Garthoff D., J. Am. Chem. Soc., **89**, 1317 (1967); Beck W., Fehlhammer W. P., Pöllmann P., Schuirer E., Feldl K., Chem. Ber., **100**, 2335 (1967).
82. Baddley W. H., Basolo F., Gray H. B., Nolting C., Poë A. J., Inorg. Chem., **2**, 921 (1963).
83. Chakravorty A., Naturwissenschaften, **48**, 643 (1961).
84. Mason W. R., J. Am. Chem. Soc., **95**, 3573 (1973); **98**, 5182 (1976).

Анализ и применение комплексов золота

Методы определения золота [1—3]

Во многих аналитических методах определения золота требуется, чтобы золото присутствовало в виде ионов $[\text{AuCl}_4]^-$. Золото в виде чистого металла, как составную часть руды или как компонент многих комплексов, можно с легкостью перевести в необходимую форму — тетрахлороаурат (III)-ион — растворением в царской водке. Азотную кислоту и окислы азота удаляют затем выпариванием, далее прибавляют дополнительное количество концентрированной соляной кислоты и повторно выпаривают раствор. Чтобы добиться полного удаления окислов азота, эту операцию повторяют еще дважды [1]. В некоторых случаях используют другой метод — растворение золота в соляной кислоте под действием хлора или пероксида водорода [4]. Конечно, можно определять золото, анализируя растворы, содержащие золото в форме других комплексов, помимо $[\text{AuCl}_4]^-$; соответствующие примеры мы рассмотрим в последующих разделах данной главы.

Другим методом, широко применяемым при определении золота, является экстракция органическими растворителями. Экстракцию можно использовать для концентрирования золота, находящегося в виде комплекса в разбавленном водном растворе, или для отделения золота от мешающих примесей. Так, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ можно экстрагировать с очень высоким выходом из солянокислого раствора такими растворителями, как диэтиловый эфир, этилацетат, метилизобутилкетон, изоамиловый спирт и смесь хлористого метилена с тетрагидрофураном [5, 6]. Содержание золота в органической фазе можно далее определить непосредственно методом нейтронно-активационного анализа, атомно-абсорбционным или спектрофотометрическим методами [2, 3, 5].

Кроме того, перед определением золото можно сконцентрировать хроматографией на ионообменной смоле или на разработанной в последнее время полимерной смоле, в которую введены фрагменты с тиольными группами, селективно связывающими золото [7—9]. Например, хроматографию раствора,

содержащего золото(III), можно провести на смоле, полученной на основе гексилтиогликолята. Мешающие ионы, например ионы Ag(I), Hg(II) и Bi(III), удаляются после поглощения золота соляной кислотой, затем золото элюируется со смолы раствором тиомочевины в виде комплекса $[\text{Au}\{\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2\}]^+$ и определяется спектрофотометрически. Хроматографические методы позволяют провести обогащение в 10^8 — 10^{11} раз [8].

В последующих разделах мы кратко рассмотрим методы определения золота в химических лабораториях. В рамках данной книги не имеет смысла приводить подробные методики анализов, поэтому мы ограничимся обсуждением лишь основы методов. Классический метод определения золота в рудах, основанный на пробирной плавке, применяется только в специальных лабораториях; этот метод широко освещен в других источниках [10], поэтому мы не будем касаться его здесь.

а. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ [11]

Большинство гравиметрических методов определения золота основано на восстановлении золотосодержащих соединений до металла и взвешивании золота в этой форме. Если золото присутствует в форме ионов $[\text{AuCl}_4]^-$, то наиболее часто в качестве восстановителей используют щавелевую кислоту, диоксид серы, гидрохинон или нитрит натрия, причем выбор способа восстановления зависит от наличия мешающих ионов. Менее часто для восстановления применяют формальдегид, соли гидразина и фосфорноватистую кислоту. Недостатком этого общего метода является то обстоятельство, что золото может выделяться в сильно дисперсном состоянии и в таком виде сильно прилипает к стенкам сосуда, в котором проводится осаждение. Это затрудняет фильтрование и перенос осадка на фильтр.

Кроме того, можно количественно осадить золото в виде нерастворимого комплекса. При использовании в качестве осадителей цитарина, диметилглиоксима или 8-оксихинолина выделяемые осадки часто не имеют определенного состава. Такие осадки отфильтровывают и прокаливают до металлического золота. Ряд других комплексов осаждается в чистом виде, и такие осадки можно взвешивать непосредственно. Так, можно осадить устойчивые соли анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ или $[\text{AuBr}_4]^-$ с помощью объемистых катионов, например N-(N-бром-С-тетрадецилбетаинил)-С-тетрадецилбетаина, бис(триметил)гексаметилендиаммония или 2,4,6-трифенилпирилия [1, 11, 12]. В качестве осадителей используют также лиганды, координирующиеся через серу. Так, соединения, которые можно непосредственно взвешивать, образуются с тиогликолевой кислотой,

тиофенолом, ди-2-тиенилкетоксимом и *m*-фениленбис(1-тетра-золинтионом-5) [11, 13, 14]. В качестве весовой формы используют также производное соли Рейнеке $\text{Au}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ [11].

6. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ [1, 2]

Большинство титриметрических методов определения золота основано на восстановлении золота (III) до металла. Например, при действии гидрохинона происходит быстрое и количественное восстановление золота (III). Для определения конечной точки при титровании используют индикаторы, например *o*-анизидин или бензидин, или применяют потенциометрический метод. Другой вариант анализа состоит в прибавлении избытка гидрохинона, который далее определяют обратным титрованием солью церия (IV) [15]. Описаны также методы анализа, основанные на восстановлении золота (III) до металла солями железа (II), титана (III), оксалат-ионами или аскорбиновой кислотой [1].

Основой другого метода является восстановление золота (III) до AuI избытком иодида и титриметрическое определение выделенного при этом иода. Известен метод, в котором определяют количество цианид-ионов, затраченное при окислении золота в $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ кислородом воздуха.

в. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ [2, 5]

Спектрофотометрические методы особенно ценны в тех случаях, когда имеющееся количество образца недостаточно для гравиметрического или титриметрического определения. Сложной проблемой часто является мешающее действие других ионов металлов, но тем не менее разработаны реагенты и приемы, позволяющие определить золото в присутствии большинства вероятных примесей.

Простейший метод состоит в переводе комплекса золота в $[\text{AuCl}_4]^-$ или $[\text{AuBr}_4]^-$ в водном растворе и измерении поглощения этих ионов. Определению мешают многие примеси, поэтому перед измерением поглощения обычно экстрагируют $[\text{AuCl}_4]^-$ или $[\text{AuBr}_4]^-$ органическим растворителем. Полагают, что в смеси хлористый метилен—тетрагидрофуран золото присутствует в виде $[\text{thf-H}]^+[\text{AuCl}_4]^-$, а в хлороформе, содержащем хлорид тетрафениларсония, в виде ионных пар $\{\text{Ph}_4\text{As}\}^+ \cdot [\text{AuCl}_4]^-$ [5, 6].

В других методах для получения окрашенных комплексов золота в растворы вводят различные реагенты, после чего

определяют содержание образовавшегося соединения спектрофотометрически. Таким широко применяемым реагентом является роданин, образующий с ионом $[\text{AuCl}_4]^-$ интенсивно окрашенный красный комплекс. В водном растворе этот комплекс образуется в виде коллоидальной суспензии, поэтому получаемая окраска нестойка; чтобы преодолеть этот недостаток, применяют экстракцию растворителем [5] или прибавляют в раствор пиридин, поскольку окрашенный комплекс растворим в водном пиридине [16]. Известно очень большое число реагентов для спектрофотометрического определения золота, подробности применения которых рассмотреть здесь невозможно [1—3, 5]; некоторые из них приведены в табл. 11.1. Большинство методов основано на экстракции окрашенных комплексов органическими растворителями, причем экстракция часто позволяет отделить золото от мешающих ионов и сконцентрировать золотосодержащие соединения в малом объеме, в результате чего становится возможным анализ очень разбавленных растворов $[\text{AuCl}_4]^-$.

ТАБЛИЦА 11.1

Реагенты для колориметрического определения золота

Водная фаза	Реагент и органический растворитель	Литература
$[\text{AuCl}_4]^-$, HCl	Фенил- α -пиридилкетоксим в хлороформе	17
$[\text{AuCl}_4]^-$, HCl	4-(2-Пиридилазо)резорцин в ксилоле	18
$[\text{AuCl}_4]^-$, HNO_3	4-(2-Тиазолилазо)резорцин в смеси ксилол—бутанол	19
$[\text{AuCl}_4]^-$, HCl	Хромпиразол I в толуоле	20
$[\text{AuCl}_4]^-$, HCl	<i>o</i> -Фенилендиамин	21
$[\text{AuCl}_4]^-$, HCl	Малахитовый зеленый в бензоле	22
$[\text{AuCl}_4]^-$, HCl	Виктория чисто-голубой (краситель)	23
Au (III), щелочь	Фталофенон	24
$[\text{AuCl}_4]^-$, HCl	Родамин В в диизопропиловом эфире	25

Известен метод определения золота, родственный рассмотренным выше методам, в котором наблюдают хемилюминесценцию, возникающую при окислении люминола ионом $[\text{AuCl}_4]^-$. Однако эта люминесценция подавляется некоторыми ионами, например роданид-ионом [26].

г. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Эти методы анализа не получили широкого распространения для определения золота. Недавно разработаны ион-селективные электроды с высокой специфичностью к ионам $[\text{AuCl}_4]^-$ или $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, в результате чего электрохимические методы анализа, возможно, станут более популярными [27]. Жидкий ионообменный электрод, рекомендованный для иона $[\text{AuCl}_4]^-$, создан на основе бис(4-этил-3,5-дипропил-1-пиразолил)метана [27]. Ряд ионов, в том числе Zn^{2+} и Ag^+ , мешает анализу.

д. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ И ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии начинают применять особенно широко для определения следовых количеств золота [28, 29]. При применении графитового атомизатора этим методом можно точно определить содержание золота в водном растворе при концентрации порядка 1 млн^{-1} [30, 31], а при использовании атомно-абсорбционного анализа в сочетании с концентрированием золота экстракцией органическими растворителями или хроматографическими методами удается определять золото и при значительно более низких концентрациях [2]. Применение хроматографического концентрирования и эмиссионного спектрального анализа позволило определить содержание золота в морской воде в диапазоне концентраций порядка $10^{-12} \text{ млн}^{-1}$ с точностью около $\pm 10\%$ [8].

е. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ МЕТОД

Этот наиболее чувствительный метод определения золота предпочтителен в тех случаях, когда золото присутствует в образце в крайне низкой концентрации, например при анализах морской воды или метеоритов [4, 7]. Высокая чувствительность нейтронно-активационного анализа обусловлена тем, что единственный природный изотоп золота ^{197}Au имеет высокое сечение захвата нейтронов — 98 барн. Образующийся при облучении нейтронами радионуклид ^{198}Au распадается с испусканием β - и γ -излучения с периодом полураспада 2,7 сут. Перед проведением нейтронно-активационного анализа образец, как правило, обогащают золотом и отделяют мешающие элементы экстракцией органическими растворителями или хроматографическими методами [2, 4, 7, 32, 33].

Биологическое применение золота [34]

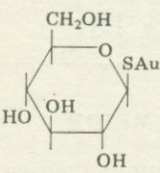
С древних времен золото применяли для лечения всех болезней, причем в тринадцатом веке *aurum potabile* (питьевое золото), вероятно, было наиболее известным средством, пользовавшимся славой панацеи, но только сравнительно недавно установлены реальные основания для применения золота в химиотерапии. Главные области применения золота в медицине — это лечение ревматоидных артритов тиольными соединениями золота (I) и радиотерапия радиоактивным изотопом ^{198}Au .

а. ЗОЛОТО В ТЕРАПИИ АРТРИТОВ [35, 36]

В табл. 11.2 приведены соединения золота, используемые в настоящее время для лечения ревматоидных артритов; применение этих соединений известно обычно как «хризотерапия»*.

ТАБЛИЦА 11.2

Комплексы золота (I), обычно используемые в качестве лекарственных средств

Химическая формула ^а	Химическое название	Торговое название
$\text{Au}-\text{S}-\text{CHCO}_2^-\text{Na}^+$ $ $ $\text{CH}_2\text{CO}_2^-\text{Na}^+$	Тиомалат динатрия-золота (I)	Миокризин
	Тиоглюкозат золота (I)	Солганол
<p>^а Строение этих соединений не вполне выяснено. Они могут быть полимерами, как другие комплексы $(\text{RSAu})_n$.</p>		

Прежде в лечебных целях применяли другие соединения золота, например $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, известный под названием санокризин**; эти же соединения в период 1925—1935 гг. использовали для лечения туберкулеза.

В организм соединения золота (I) вводят в виде внутримышечных инъекций; по-видимому, препараты золота эффек-

* От греческого χρῦσός — золото.— *Прим. ред.*

** В СССР этот препарат применялся под названием «сальвекризин».— *Прим. ред.*

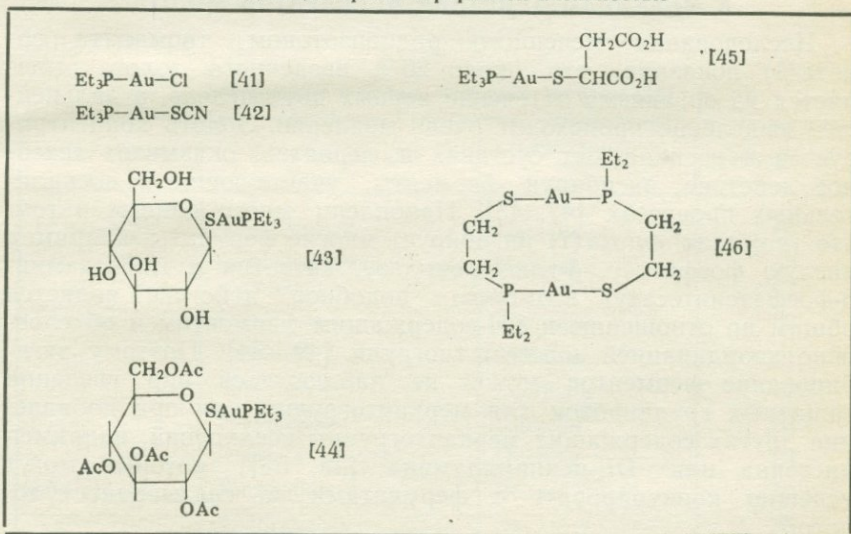
тивны в той же степени, что и другие известные препараты для лечения артритов, однако при их применении часто возникает токсическое побочное действие [37].

При создании новых препаратов золота обычно испытывают, способен ли препарат подавить развитие экспериментальных артритов у крыс, поскольку существует большое сходство между этим заболеванием и ревматоидными артритами у людей. В литературе имеются некоторые противоречия по поводу активности тиомалата натрия-золота (I), но тем не менее контрольные испытания показали, что это соединение подавляет развитие как первичных, так и вторичных повреждений при экспериментальных артритах у крыс, хотя и оказывает очень слабый эффект при лечении уже развившихся артритов [39, 40].

Недостаток современных препаратов для хризотерапии состоит в необходимости их парэнтерального введения в дозах порядка 50 мг в неделю и в трудности контроля токсического

ТАБЛИЦА 11.3

Некоторые комплексы золота(I) с третичными фосфинами, обладающие противоартритной активностью



побочного действия, которое может продолжаться в течение значительного времени после окончания хризотерапии. В этом отношении препарат, предназначенный для приема внутрь, имеет значительное преимущество. К таким препаратам относятся ряд триалкилфосфиновых комплексов золота (I), при применении которых подавляется развитие экспериментальных артритов у крыс и достигается высокий уровень золота в сыворотке.

В табл. 11.3 приведены некоторые наиболее эффективные препараты этой группы. Эффективность препаратов зависит главным образом от природы координированного фосфина, причем максимальная эффективность наблюдается для триэтилфосфиновых производных; в меньшей степени эффективность зависит и от природы анионной группы. Роль третичного фосфина, вероятно, сводится к увеличению растворимости препарата золота в липидах и, таким образом, к облегчению его всасывания и распределения в организме. Разной растворимостью в различных фазах рассматриваемых соединений и традиционных водорастворимых препаратов золота объясняется также и их различное распределение в организме. В частности, концентрация золота в почках и вытекающее отсюда побочное действие препаратов значительно меньше при применении фосфиновых комплексов. Весьма вероятно, что эти новые фосфинсодержащие препараты золота уже в недалеком будущем найдут применение в терапии.

6. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ПРЕПАРАТОВ ЗОЛОТА

Исследования меченного радиоизотопом тиомалата золота (I) показали, что около 20% введенного золота выделяется из организма в течение первых двух недель, а дальнейшее выделение происходит очень медленно. Золото концентрируется в воспаленных суставах и, вероятно, оказывает лечебное действие, ингибируя ферменты, участвующие в воспалительных процессах [47, 48]. Накоплено много данных о том, что тиомалат золота (I) ингибирует многие ферменты, например кислую фосфатазу, β -глюкуронидазу, катепсин и глюкозамин-6-фосфатсинтетазу; возможно, подобное действие является общим по отношению к SH-содержащим ферментам и обусловлено координацией золотом тиогрупп [49—54]. Поэтому ингибирование ферментов может не наблюдаться при введении защитных группировок для меркаптогруппы или при добавлении других содержащих меркаптогруппы соединений, например цистеина или DL-пеницилламина [49, 53], которые могут успешно конкурировать с ферментами за связывание с золотом.

Для осуществления подобного взаимодействия с ферментами тиомалат золота (I) должен обладать способностью реагировать с дополнительной молекулой тиола или же должен легко происходить обмен между координированной группой RS^- и несвязанной молекулой RSH . Наличие такого обмена наблюдалось при введении препаратов золота, меченных как по золоту, так и по сере, при этом распределение радиоактивных золота и сере в организме было неодинаковым [55], что сви-

детельствует о расщеплении связи золото-сера *in vivo*. С помощью ЯМР ^{13}C показана возможность и обмена, и дополнительной координации тиолат-ионов и получены данные об образовании кластера $[\text{Au}_4(\text{тиомалат})_7]^{3-}$ в присутствии тиомалат-ионов [56, 57].

Дополнительные данные о взаимодействии золота с тиольными группами получены методом рентгеноструктурного анализа кристаллических белков и ферментов, содержащих связанный комплекс золота. Присутствие тяжелого атома золота позволяло решить фазовую проблему, возникающую при установлении структур дифракционными рентгеновскими методами. Для введения тяжелого атома часто используют комплексные ионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{AuI}_4]^-$, при этом возможно замещение галогенид-иона или восстановление до золота(I) в присутствии белка или фермента. В табл. 11.4 приведены примеры некоторых белков и ферментов, при изучении структуры которых использовалась метка золотом; из данных таблицы видно, что золото часто присоединяется к аминокислотному остатку цистеина, содержащему SH-группу.

ТАБЛИЦА 11.4

Ферменты и белки, меченные золотом [34]

Реагент для метки	Белок или фермент	Место связывания золота	Литература
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	Флаводоксин	Цистеин	58
	Алкогольдегидрогеназа из печени	Цистеин	59
$[\text{AuCl}_4]^-$	Цитохром c_2	Гистидин	60
	Лизоцим	Аргинин	61
	Миоглобин	Гистидин	62
	Гемоглобин	Цистеин	63
	Лактатдегидрогеназа	Цистеин	64
$[\text{AuI}_4]^-$	Миоглобин	Вблизи гема	62
	Химотрипсин	?	65

Итак, в заключение этого раздела можно сделать следующие выводы: тиольные производные золота(I) способны вступать в реакции обмена со свободными тиолами; золото весьма склонно к образованию связи с серосодержащими группами в ферментах и белках; тиольные препараты золота(I) ингибируют ферменты, для проявления активности которых необхо-

дима свободная SH-группа. Таким образом, имеются веские косвенные доказательства того, что действие препаратов золота при лечении артритов обусловлено ингибированием тиолсодержащих ферментов, вызывающих воспаление, и можно рассчитывать, что в ближайшем будущем будут получены прямые доказательства этого механизма.

в. ДРУГИЕ БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗОЛОТА

При терапии препаратами золота может наблюдаться как вредное, так и благоприятное побочное действие. В качестве благоприятного побочного эффекта можно указать на антигистаминные свойства тиомалата золота (I), которые проявляются в ходе обычного курса хризотерапии в диапазоне терапевтических концентраций [66]. Кроме того, препараты золота оказывают благоприятное антимикробное действие при заболеваниях, вызванных *Mycoplasma* и *Leishmania* [66].

Потенциальный интерес представляет и следующее наблюдение: ион $[\text{AuCl}_4]^-$ образует комплекс с ДНК, вероятно, за счет координации через атомы азота пуриновых и пиримидиновых оснований ДНК [67]. При образовании подобного комплекса в принципе может произойти ингибирование клеточного деления, поэтому, возможно, у комплексов золота (III) удастся обнаружить противоопухолевые свойства. Известно, что комплекс *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ обладает противоопухолевым действием вследствие координации ДНК платиной. В предварительном сообщении [68] указывалось, что $[\text{AuCl}_2(5\text{-диазоурацил})_2]^+\text{Cl}^-$ действительно обладает противоопухолевым действием. Известно также, что тиомалат золота (I) ингибирует синтез ДНК в лимфоцитах овцы [69]. В этой области, очевидно, можно ожидать новых многообещающих достижений.

г. ТОКСИЧНОСТЬ ЗОЛОТА [54, 70]

Исследования с применением меченых атомов показали, что препараты золота (I) накапливаются в почках и в меньшей степени в тимусе, печени, селезенке и гипоталамусе [71, 72]. Характер распределения золота в организме в некоторой степени зависит от того, какой именно препарат золота применяется. Накопление золота в почках может привести к особенно серьезным осложнениям: дерматитам, стоматитам, тромбоцитопении и повреждениям почек [73].

Для уменьшения токсического действия препаратов золота применяют инъекции хелатирующих реагентов, которые уско-

ряют выделение золота из организма. С этой целью рекомендуют использовать DL-пеницилламин и британский антилюизит (БАЛ); оба этих препарата содержат SH-группы, особенно эффективно связывающие золото(I) [72, 74]. Кроме того, обычно считают показанным применение преднизона и других кортикостероидов [74, 75].

Общая токсичность комплекса золота(I) с тиоглюкозой не выше токсичности тиомалата золота, однако при введении соединения с тиоглюкозой в головном мозге (в гипоталамусе) золото накапливается в значительно более высокой концентрации [76, 77]. В экспериментах на животных обнаружено, что у мышей и морских свинок это приводит к тучности и гиперфагии, а у крыс к повреждению головного мозга [76—80].

д. ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНОГО ЗОЛОТА В МЕДИЦИНЕ

Радиоактивный изотоп ^{198}Au применяют в медицине для радиотерапии. С этой целью золото используют в виде гранул, которые помещают в зону облучения, или иногда в виде коллоидного золота. Коллоидное ^{198}Au применяют в радиотерапии плевральных или перитонеальных выпотов и рака мочевого пузыря, т. е. в тех случаях, когда необходим нерастворимый радиопрепарат, обеспечивающий равномерное облучение поверхностей неправильной формы [81].

Кроме того, коллоидное ^{198}Au применяют в различных диагностических целях, например для сканирования костного мозга или для получения изображения легких и печени. Коллоидным золотом заполняют исследуемый орган, который далее можно наблюдать с помощью сцинтиграфии.

Каталитические свойства золота

Обычно золото считают самым малоактивным катализатором среди благородных металлов. Низкая каталитическая активность золота обусловлена заполненностью его d -зоны, в результате чего золото неспособно к хемосорбции небольших молекул. Так, водород при температуре ниже 473 К не адсорбируется золотом (выше этой температуры происходит возбуждение электронов с переходом из d - в $6s$ -зону), а этилен адсорбируется слабо.

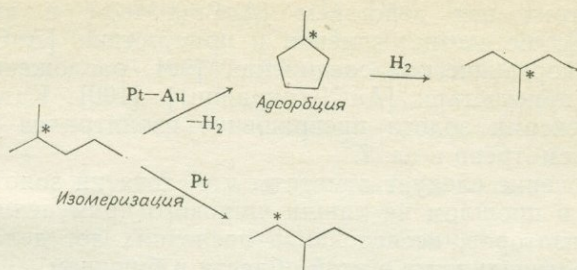
Если использовать золото в качестве катализатора гидрирования, то на поверхности золота должны постоянно присутствовать атомы водорода, необходимые для восстановления. Добиться этого можно либо с помощью электролиза, либо

с помощью катализируемого золотом разложения муравьиной кислоты, однако ни один из этих методов не является удобным. Лучшие результаты получены при использовании высокодисперсных частиц золота на носителе из оксида алюминия или оксида кремния. Такие мелкие металлические кристаллиты становятся электронодефицитными, и поэтому их свойства напоминают свойства предыдущего элемента в периодической системе, так что очень высокодисперсные частицы золота приобретают некоторые свойства платинового металла [82]. В соответствии с этой теорией золотые катализаторы на носителях, которые, как правило, готовят нагреванием $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, абсорбированной на материале носителя, способны катализировать гидрирование алкенов, алкинов и диенов в тех условиях, когда золото в компактном виде неактивно. Кроме того, эти катализаторы влияют на обмен между газообразным дейтерием и атомами водорода, присутствующими в материале носителя. Полагают, что при каталитическом гидрировании бутадиев адсорбируется на золоте, а затем восстанавливается атомами водорода, мигрирующими из носителя к поверхности металла [83, 84].

Показано, что пленки золота, приготовленные в ультравысоком вакууме, катализуют обмен водородом и дейтерием между молекулами MeSiH_3 и MeSiD_3 ; обмен протекает, очевидно, через обратимое отщепление H_2 и D_2 от хемосорбированных молекул с образованием хемосорбированных молекул MeSiH и MeSiD [85]. Золото является также катализатором изомеризации и гидрокрегинга углеводородов, но действует менее эффективно по сравнению с другими благородными металлами. В качестве интересного примера можно указать на катализируемую золотом изомеризацию сложной молекулы диадемана, содержащей напряженное кольцо, в сноутен и далее в баскетен [86]. Золото катализирует также некоторые реакции с участием кислорода, например окисление пропилена в оксид пропилена и окисление метанола в формальдегид [87].

Кроме того, золото часто применяют для модификации каталитических свойств другого металла [88]. Часто золото замедляет каталитическую реакцию, но повышает ее специфичность. Например, при прибавлении золота к платиновому или иридиевому катализаторам реакция становится более селективной в отношении изомеризации изобутана, а его гидрогенолиз при этом протекает в меньшей степени [89]; с помощью золотопалладиевого катализатора достигается большая специфичность изомеризации α -пинена в β -пинен и окисления этилена в ацетальдегид по сравнению с катализатором на основе одного палладия. Интересно, что, как показали исследования с применением меченых атомов [90], механизм изомеризации 2-ме-

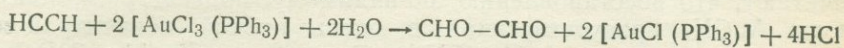
тилпентана в 3-метилпентан на платиновом катализаторе и на смешанном платина-золотом катализаторе различается.



Однако при прибавлении золота к палладию селективность в отношении каталитической изомеризации или крекинга углеводородов почти не изменяется, а скорости каталитических реакций уменьшаются [90]. При прибавлении золота к рениевым катализаторам их активность возрастает, например в реакции превращения C_6 -углеводородов в бензол [91].

Соединения золота также могут проявлять каталитические свойства как сами по себе, так и в сочетании с соединением другого переходного металла. Например, в производстве винилацетата из этилена, кислорода и уксусной кислоты применяют катализатор на основе ацетата палладия на носителе из оксида кремния или алюминия, промотированный $H[AuCl_4]$ или предпочтительнее $BaAu_2(OAc)_8$ [92].

Основой некоторых каталитических реакций служит окисляющая способность комплексов золота(III). Например, ацетилен окисляется в глиоксаль при действии $[AuCl_3(PPh_3)]$ в смеси вода—ацетонитрил.



Поскольку $[AuCl(PPh_3)]$ можно снова окислить в $[AuCl_3(PPh_3)]$ действием хлора или тетрахлор-*о*-хинона, то эта система может стать каталитической, причем выход глиоксаля в расчете на золото достигает 250% [93]. Первичные амины также окисляются комплексами золота(III) до кетонов или альдегидов [94], а алкены при действии $[AuCl(PPh_3)]$ и O_2 можно превратить в эпоксиды (реакция, очевидно, протекает по свободно-радикальному механизму) [95, 96], но ни одна из этих систем пока не имеет перспектив для промышленного применения. Комплексы золота(III) в стехиометрических соотношениях можно использовать для окисления алкенов, алкинов и циклопропанов [96б]. Циклопропаны сначала изомеризуются в алкены, из которых далее образуются продукты 1,2-присоединения. Из других каталитических реакций с участием соединений

золота укажем следующие: гидрирование алкенов комплексами Au(III) со связью Au—Sb [97], димеризация ацетонитрила в адипонитрил под действием $[\text{AuBr}(\text{PMe}_3)]$ и амальгамы натрия [98], метатезис алкенов в присутствии $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ и алюминийорганических соединений [99], разложение диазоалканов в присутствии $[\text{AuCl}_3(\text{пиридин})]$ [100]. Катализируемое комплексами золота превращение изонитрилов в формамидины рассмотрено в гл. 7.

В заключение следует отметить, что, хотя ни золото, ни его комплексы в прошлом не нашли широкого применения в качестве катализаторов, исследования последних лет делают вероятным использование их в этой области в будущем.

Методы получения золотых покрытий

Одной из областей, в которой наблюдается быстрый рост применения золота, является электронная промышленность. Золото используется в переключательных устройствах и в микроэлектронных схемах. В этих устройствах обычно применяют золото, нанесенное на другой материал методом электроосаждения. Характер получаемого золотого слоя в первую очередь зависит от природы электролита. Основой большинства электролитов для золочения служит $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, который можно применять в кислой, нейтральной или щелочной среде; кроме того, используют и электролиты на основе тиосульфатных или сульфитных комплексов золота [101]. Первоначально полагали, что золото осаждается при прямом восстановлении адсорбированного иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, однако в настоящее время считают, что восстановлению, по-видимому, подвергается молекула AuCN, присутствующая в очень низкой концентрации в равновесии с ионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Восстановление $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в действительности происходит только при очень высоком перенапряжении [102]. Золото находит также применение для соединения элементов микроэлектронных схем. Для этого используют различные золотые пасты или слой золота наносят методом металлизации распылением из газовой фазы. В настоящее время в различных областях применения золота в электронике используют весьма тонкие и совершенные технологические операции, причем особенно важным фактором является необходимость использовать минимальные количества золота.

Золотом украшают стеклянные и керамические изделия. В этой области используют другой метод, позволяющий получить тонкие прочно связанные с основой золотые покрытия: на поверхность изделия наносят раствор соединения золота, из которого далее при пиролизе выделяется металлическое золото.

Для этой цели рекомендуют соединения типа тиолатных и фосфиновых комплексов золота(I) [103, 104]. В тех случаях, когда требуется нанести особый рисунок, фаянсовую или стеклянную посуду, можно расписывать растворами «жидкого золота».

Другие области применения золота

Прежде всего золото служит денежным стандартом, из золота изготавливают ювелирные изделия, им широко пользуются в зубоврачебном деле. Золото отличается высокой отражательной способностью в инфракрасной области, поэтому его применяют в самолетостроении и производстве космических аппаратов, а высокая химическая стойкость золота позволяет использовать его в качестве материала для футеровки на специальных химических производствах; сплав золота с платиной применяют при производстве вискозного шелка. Золото перестает быть только драгоценным металлом, и все более широкое применение его в промышленности должно радовать химиков [105].

Литература

1. *Wise E. M.*, (Ed.), in *Gold. Recovery, Properties and Applications*, New York, Van Nostrand, 1964.
2. *Beamish F. E., van Loon J. C.*, *Miner. Sci. Eng.*, 4, 3 (1972); *Recent Advances in the Analytical Chemistry of Noble Metals*, Oxford, Pergamon, 1972.
3. *Бусев А. Л., Иванов В. М.*, Аналитическая химия золота, М., изд-во «Наука», 1973.
4. *Sundberg L. L.*, *Anal. Chem.*, 47, 2037 (1975).
5. *Das N. R., Bhattacharya S. N.*, *Talanta*, 23, 535 (1976).
6. *Ziegler M., Winkler H.*, *Mikrochim. Acta*, 1, 457 (1976).
7. *Riley J. P.*, in *Riley J. P., Skirrow G.* (Eds.), *Chemical Oceanography*, vol. 3, London, Academic, 1975, 2nd ed., Ch. 19.
8. *Buijle R., Hafka F. J.*, *Bol. Geol. Min.*, 85, 421 (1974).
9. *Moyers E. M., Fritz J. S.*, *Anal. Chem.*, 48, 117 (1976).
10. *Puinam G. L.*, *J. Chem. Educ.*, 30, 579 (1953).
11. *Beamish F. E.*, *Talanta*, 12, 773 (1966).
12. *Chadwick T. C.*, *Anal. Chem.*, 46, 1326 (1974).
13. *Holland W. J., Gerard J.*, *Anal. Chim. Acta*, 41, 327 (1968).
14. *Johar G. S., Labdev.*, Part A, 7, 85 (1969).
15. *Rajan S. C. S., Raju N. A.*, *Talanta*, 22, 185 (1975).
16. *Lichtenstein I. E.*, *Anal. Chem.*, 47, 465 (1975).
17. *Sen B.*, *Anal. Chim. Acta*, 21, 35 (1959); *Bhaskare C. K., Kawarkar S. G.*, *J. Indian Chem. Soc.*, 52, 520 (1975).
18. *Nagarkar S. G., Eshwar M. C.*, *Anal. Chim. Acta*, 71, 461 (1974).
19. *Subrahmanyam B., Eshwar M. C.*, *Anal. Chim. Acta*, 82, 435 (1976).
20. *Бусев А. Л., Горбунова Н. Н., Иванов В. М.*, *Завод. лаб.*, 37, 26 (1971).

21. *Furnica M.*, Chem. Abstr., **70**, 63887 (1969).
22. *Hu Z.-T., Tsou L.-C.*, K'o Hsueh T'ung Pao, **20**, 216 (1975).
23. *Constantinescu G. C.*, Rev. Chim. (Bucharest), **26**, 255 (1975).
24. *Shahine S. A., El-Shahat M. F., Mahmoud R. M.*, Indian J. Chem., **13**, 626 (1975).
25. *McNulty B. J., Woollard L. D.*, Anal. Chim. Acta, **13**, 154 (1955).
26. *Луковская Н. М., Терлецкая А. В., Богословская Т. А.*, Ж. аналит. химии, **29**, 2268 (1974); *Луковская Н. М., Богословская Т. А.*, Укр. хим. ж., **41**, 529 (1975).
27. *Голубев В. Н., Евсеева Н. К., Кременская И. Н., Тимофеева С. К.*, Электрохимия, **12**, 263 (1976); *Бычков А. С., Петрухин О. М., Заринский В. А., Золотов Ю. А., Бахтинова Л. В., Шанина Г. Г.*, Ж. аналит. химии, **31**, 2114 (1976).
28. *Gupta J. G. S.*, Miner. Sci. Eng., **5**, 207 (1973).
29. *Фишкова Н. Л.*, Ж. аналит. химии, **29**, 2121 (1974).
30. *Maessen F. J. M. J., Posma F. D., Balke J.*, Anal. Chem., **46**, 1445 (1974).
31. *Dittrich K., Mothes W.*, Talanta, **22**, 318 (1975).
32. *Hummel R. W.*, Analyst, **82**, 483 (1957).
33. *Schutz D. F., Turekian K. J.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **29**, 259 (1965).
34. *Sadler P. J.*, Gold Bull., **9**, 110 (1976).
35. *Walz D. T., Di Martino M. J., Sutton B. M.*, Med. Chem., Ser. Monogr., **13**, 209 (1974); *Shen T. Y.*, *ibid*, p. 179.
36. *Lefevre M. J.*, Rev. Belge Homoeopath., **26**, 75 (1974).
37. *Constable T. J., Crockson A. P., Crockson R. A., McConkey B.*, The Lancet, **1975**, 1176; *Freyberg R. H.*, in Hollander J. L., (Ed.), Arthritis and Allied Conditions, Lea and Febiger, Philadelphia, 1966.
38. *Jessop J. D., Currey H. L. F.*, Ann. Rheum. Dis., **27**, 577 (1968).
39. *Walz D. T., Di Martino M. J., Misher A.*, Ann. Rheum. Dis., **30**, 303 (1971).
40. *Sofia R. D., Douglas J. F.*, Agents Actions, **3**, 335 (1973).
41. *Walz D. T., Di Martino M. J., Sutton B., Misher A.*, J. Pharmacol. Exp. Ther., **181**, 292 (1972).
42. *Sutton B. M., Walz D. T., Weinstock J.*, пат. ФРГ 2 434 920, Feb. 1975; Chem. Abstr., **83**, 84 857 (1975).
43. *Sutton B. M., McGusty E., Walz D. T., Di Martino M. J.*, J. Med. Chem., **15**, 1095 (1972).
44. *Walz D. T., di Martino M. J., Chakrin W. L., Sutton B. M., Misher A.*, J. Pharmacol. Exp. Ther., **197**, 145 (1976).
45. *McGusty E. R., Sutton B. M.*, пат. США 3 718 679 and 3 718 680; Chem. Abstr., **78**, 135 672 (1973) and 135 673.
46. *Weinstock J., Sutton B. M., Kuo G. Y., Walz D. T., di Martino M. J.*, J. Med. Chem., **17**, 139 (1974).
47. *Lawrence J. S.*, Ann. Rheum. Dis., **20**, 341 (1961).
48. *Scheiffarth F., Baenkler H. W., Schoerg G.*, Z. Rheumaforsch., **29**, 42 (1970).
49. *Ennis R. S., Granda J. L., Posner A. S.*, Arthritis Rheum., **11**, 756 (1968).
50. *Paltmaa S.*, Acta Rheumatol. Scand., **14**, 161 (1968).
51. *Davies M., Lloyd J. B., Beck F.*, Biochem. J., **121**, 21 (1971).
52. *Fujihara E., Tsubota N., Nakazawa M.*, Chem. Pharm. Bull., **19**, 190 (1971).
53. *Westwick W. J., Allsop J., Watts R. W. E.*, Biochem. Pharmacol., **23**, 153 (1974).
54. *Martin R. J., Lamprey P.*, Life Sci., **14**, 1121 (1974).
55. *Swartz H. A., Christian J. E., Andrews F. N.*, Am. J. Physiol., **202**, 743 (1962).
56. *Sadler P. J.*, Struct. Bonding (Berlin), **29**, 171 (1976).
57. *Isab A. A., Sadler P. J.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1976**, 1051.

58. *Burnett R. M., Darling G. D., Kendall D. S., LeQuessne M. E., Mayhew S. G., Smith W. W., Ludwig M. L.*, J. Biol. Chem., **249**, 4383 (1974).
59. *Eklund H., Nordström B., Zeppezauer E., Söderlund G., Ohlsson I., Boive T., Söderburg B.-O., Tapia O., Bränden C.-I., Akeson A.*, J. Mol. Biol., **102**, 25 (1976).
60. *Salemme F. R., Freer S. T., Xuong N. H., Alden R. A., Kraut J.*, J. Biol. Chem., **248**, 3910 (1973).
61. *Blake C. C. F.*, Adv. Protein Chem., **28**, 39 (1968).
62. *Scouloudi H.*, Proc. Roy. Soc. London, **A258**, 181 (1960).
63. *Padlan E. A., Love W. E.*, J. Biol. Chem., **249**, 4067 (1974).
64. *Adams M. J., Haas D. J., Jeffery B. A., McPherson A., Mermall H. L., Rossmann M. G., Schevitz R. W., Wonacott A. J.*, J. Mol. Biol., **41**, 159 (1969).
65. *Tulinsky A., Mani N. V., Morimoto C. N., Vandeen R. L.*, Acta Crystallogr., **A29**, 1973, 1309.
66. *Trethowie E. R.*, Med. J. Aust., **2**, 1136 (1970); *Berkoff C. E., Actor P., Sutton B. M., Walz D. T., Klinikowski N.*, Arzneim.-Forsch., **24**, 1988 (1974).
67. *Pillai C. K. S., Nandi U. S.*, Biopolymers, **11**, 1431 (1973); *Kollman J., Schrocter C., Hoyer E.*, J. Prakt. Chem., **317**, 515 (1975).
68. *Dragulescu C., Heller J., Maurer A., Polices S., Topcui V., Csalci M., Kirchner S., Kravitz S., Moraski R.*, Proc. of XVI Int. Conf. Co-ord. Chem., Dublin, 1974, Paper 1,9.
69. *Cahill R. N. P.*, Experientia, **27**, 913 (1971).
70. *Hodge H. C., Leach L. J., Smith F. A., Strain W. H., Taves D. R.*, Drill's Pharmacol. Med., McGraw-Hill, New York, 4th ed., 1971, p. 1120.
71. *Atkins H. L., Lambrecht R. M., Wolf A. P., Ansari A. N., Guillaume M.*, Radiology, **115**, 723 (1975).
72. *Rubin M., Sliwinski A., Photias M., Feldman M., Zvaifler N.*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **124**, 290 (1967).
73. *Rothermich N. O., Philips V. K., Bergen W., Thomas M. H.*, Arthritis Rheum., **19**, 1321 (1976).
74. *Hill D. F.*, Med. Clin. North Am., **52**, 733 (1968).
75. *Deren B., Masi R., Weksler M., Nachman R. L.*, Arch. Intern. Med., **134**, 1012 (1974).
76. *Debons A. E., Silver L., Cronkite E. P., Johnson H. A., Brecher G., Tenzer D., Schwartz I. L.*, Am. J. Physiol., **202**, 743 (1962).
77. *Debons A. E., Krinsky I., From A., Cloutier R. J.*, Am. J. Physiol., **219**, 1403 (1970).
78. *Chang R. J., Persellin R. H.*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **129**, 568 (1968).
79. *de Laey P., Dent C., Teny A. C., Quinn E. H.*, Arch. Int. Pharmacodyn. Ther., **211**, 341 (1974).
80. *Sandrew B. B., Mayer J.*, Physiol. Behav., **10**, 1061 (1973).
81. *Rogoff E. E., Romano E., Hahn E. W.*, Radiology, **114**, 225 (1975).
82. *Bond G. C., Sermon P. A.*, Gold Bull., **6**, 102 (1973); *Bond G. C.*, Gold Bull., **5**, 11 (1972).
83. *Bond G. C., Sermon P. A., Webb G., Buchanan D. A., Wells P. B.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1973**, 444.
84. *Buchanan D. A., Webb G.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **71**, 134 (1975).
85. *Bradshaw D. I., Moyers R. B., Wells P. B.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1975**, 137.
86. *Meyer L. U., de Meijere A.*, Tetrahedron Lett., **1976**, 497.
87. *Hodges C. N., Roselaar L. C.*, J. Appl. Chem. Biotechnol., **25**, 609 (1975).
88. *Allison E. G., Bond G. C.*, Catal. Rev., **7**, 233 (1972).
89. *Hagen D. I., Somorjai G. A.*, J. Catal., **41**, 466 (1976).
90. *O'Conneide A., Gault F. G.*, J. Catal., **37**, 311 (1975).

91. *Clarke J. K. A., Taylor J. F.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **71**, 2063 (1975).
92. *Fernholz H., Wunder F., Schmidt H. J.*, пат. ФРГ 2 057 087, 1972; Chem. Abstr., **77**, 87897 (1972); *Schott S., Lum D. W., Mador I. L.*, пат. ФРГ 2 420 374, 1974; Chem. Abstr., **82**, 90 659 (1975).
93. *Rennie R. A. C.*, англ. пат. 1 071 902, 1967; Chem. Abstr., **67**, 53 685 (1967).
94. *Kuehne M. E., Hall T. C.*, J. Org. Chem., **41**, 2742 (1976).
95. *Fusi A., Ugo R., Fox F., Pasini A., Cenini S.*, J. Organomet. Chem., **26**, 417 (1971).
- 96a. *Masada K., Yasui A.*, япон. пат. 71 09 691, 1971; Chem. Abstr., **75**, 19786 (1971).
- 96b. *Norman R. O. C., Parr W. J. E., Thomas C. B.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I., **1976**, 1983.
97. *Muller M. C.*, Gold Bull., **7**, 39 (1974).
98. *Yamamoto K., Kawamata M.*, япон. пат. 71 16 730, 1971; Chem. Abstr., **75**, 64570 (1971).
99. *Kubicek D. H., Zuech E. A.*, пат. США 3 558 520, 1971; Chem. Abstr., **74**, 99 441 (1971).
100. *Краковяк М. Г., Скороходов С. С.*, Высокомолекул. соединения, сер. А., **11**, 794 (1969).
101. *Page R. T.*, Met. Finish J., **20**, 87 and 122 (1974).
102. *Harrison J. A., Thompson J.*, Electrochim. Acta, **18**, 829 (1973).
103. *Fitch H. M.*, бельг. пат. 621 886 1973.
104. *Potrajke E. M.*, пат. США 3 625 755, 1971; Chem. Abstr., **76**, 62691 (1972).
105. *Lloyd-Jacob D.*, Gold Bull., **4**, 25 (1971).

Длины связей золото—элемент

А. Длины связей золото—галоген

Соединение	$r(\text{AuX})$, пм	Примечания	Литера- тура
AuF ₃	191	Концевая связь AuF	1
	204	Мостиковая связь AuF	
K [AuF ₄]	195		2
AuCl	236	Мостиковая связь AuCl	3
[Au ₄ Cl ₈]	230	Мостиковая связь Au(I)—Cl	4
	233	Мостиковая связь Au(III)—Cl	
	224	Концевая связь Au(III)—Cl	
[Au ₂ Cl ₆]	233	Мостиковая связь Au(III)—Cl	5
	224	Концевая связь Au(III)—Cl	
Cs ₂ [AuCl ₂] [AuCl ₄]	228,1	B [AuCl ₂] ⁻	6
	229,5	B [AuCl ₄] ⁻	

а См. ниже список сокращений.

Соединение	$r(\text{AuX})$, пм	Примечания	Литера- тура
$[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$	227,9		7
$[\text{AuCl}(\text{PCl}_3)]$	233		8а
$[\text{AuCl}(\text{пиперидин})]$	225,6		8б
$[(\text{AuCl})_2(\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{SPh})]$	232,9, 229,3		9а
$[(\text{AuCl})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$	228,8		9б
$[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$	250,0	Плоско-тригональный комплекс, $\angle \text{ClAuP} = 118,7^\circ$	10
$[\text{AuCl}(\text{P}-\text{P})]$	281,8	Трехкоординационное золото(I), $\angle \text{ClAuP} = 90,4, 93,4^\circ$	11
$[\text{Ph}_4\text{As}][\text{AuCl}_4]$	227,1		12
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}][\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	227,5— 229,2		13
$[\text{AuCl}_3(\text{PPh}_3)]$	228	<i>транс</i> к Cl	14
	234,7	<i>транс</i> к PPh_3	
<i>цис</i> - $[\text{AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)]$	237	<i>транс</i> к C_6F_5	15
<i>цис</i> - $[\text{AuCl}_2\text{Ph}(\text{SPr}_2)]$	227	<i>транс</i> к SPr_2	16
	238	<i>транс</i> к Ph	
$[\text{AuCl}_3(\text{дихинолил})]$	235, 238	Искаженная квадратная пирамида, <i>транс</i> к Cl	17
	219	<i>транс</i> к N	
$[\text{AuCl}_3(2,9\text{-dimethylphen})]$	227,5, 228,5	Искаженная квадратная пирамида, <i>транс</i> к Cl	18
	226,7	<i>транс</i> к N	
$[\text{AuCl}(\text{Ph}_4\text{porphyrin})]$	301	Искаженная квадратная пирамида, аксиальная связь Au—Cl	19
$[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\mu\text{-(CH}_2)_2\text{PEt}_2\}_2]$	236	Комплекс золота(II)	20
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2][\text{AuBr}_2]$	234,9	$r(\text{AuBr})$	21
$[\text{AuBr}(\text{AsPh}_3)]$	237,7		22
AuBrSe	246		45
$[\text{Br}_2\text{Au}(\mu\text{-Br})_2\text{AuMe}_2]$	240,2	Концевая связь Au—Br	71
	245,3	Мостиковая связь Au—Br <i>транс</i> к Br	
	260,6	Мостиковая связь Au—Br <i>транс</i> к Me	

Соединение	$r(\text{AuX})$, пм	Примечания	Лите- ратура
<i>цис</i> - $[\text{AuBr}_2(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{Br})]$	249	<i>транс</i> к Р и <i>транс</i> к С	23
<i>цис</i> - $[\text{AuBr}_2(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Br})]$	249	<i>транс</i> к Р	23
	251	<i>транс</i> к С	
$[\text{AuBr}_3(2,9\text{-dimethylphen})]$	241,9, 241,0	Искаженная квадратная пирамида, <i>транс</i> к Вг	18
AuI	239,8	<i>транс</i> к N	
AuI	262	Мостиковая связь Au—I	24
<i>транс</i> - $[\text{AuI}_2(\text{diars})_2]\text{I}$	335	Тетрагональный комплекс золота (III)	25
$[\text{Au}_{11}\text{I}_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3\}_7]$	260,0	Кластерный комплекс	26
$[\text{Au}_2\text{I}_2\{\mu\text{-(CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_2]$	269,9	Комплекс золота (II)	27
<i>транс</i> - $[\text{AuI}_2\{\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Me})_2\}_2]^+$	260,1, 260,6	Карбеновый комплекс	28

Б. Длины связей золото—элемент группы VIA

Соединение	$r(\text{AuX})$, пм	Примечания	Лите- ратура
K $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$	202	Монодентатный нитрат-ион	29
$[\text{Me}_2\text{AuOH}]_4$	215	Мостиковая связь Au—O	30
$[\{\text{Au}(\text{CPh}=\text{CPhCPh}=\text{CPh})\text{OH}\}_2]$	223, 226	Мостиковая связь Au—O	31
$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	228	$r(\text{AuS})$	32
$[\text{Au}\{\text{S}=\text{C}(\text{NH})_2\text{C}_2\text{H}_4\}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	227,8, 227,9		33
$[\text{enH}_2][\text{Au}(\text{SO}_3)_2(\text{en})]$	230,1, 230,8	Сульфит-ион, связанный через серу	34
$[(\text{AuCl})_2(\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{SPh})]$	225,8, 226,0		9
$[\text{WS}_4(\text{AuPMePh}_2)_2]$	253	Тригональная координация золота (I)	35
<i>цис</i> - $[\text{AuCl}_2\text{Ph}(\text{SPr}_2)]$	231		16
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{PPH}_3)]$	234, 301	Несимметрично связанный дитиокарбамат-ион	36

Соединение	$r(\text{AuX})$, пм	Примечания	Лите- ратура
$[\{\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPt}_2)\}_2]$	228		37
$[\text{AuS}_2\text{P}(\text{Оизо-Pr})_2]_n$	228		38
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]\text{Br}$	230,9, 233,4		39
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2][\text{AgBr}_2]$	235,7, 232,4		40
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2][\text{AuBr}_2]$	233,2, 233,3		21
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	234,3	Бидентатный дитиокар- бамат-ион	41
	234,1	Монодентатный дитио- карбамат-ион	
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}]$	232,9, 232,4	Связь Au—S с дитио- карбамат-ионом	42
	228,4, 230,3	Связь Au—S с малеони- трилдитиолат-ионом	
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2]$	233,2, 233,7	Связь Au—S с дитиокар- бамат-ионом	43
	231,2, 230,6	Связь Au—S с малени- трилдитиолат-ионом	
$[\text{PClPh}_3][\text{Au}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_2]$	229,1		44
AuBrSe	249, 245	Мостиковая связь Au—Se	45
AuTe_2	267	$r(\text{AuTe})$ в калаверите	46
AuTe_2	256	$r(\text{AuTe})$ в креннерите	46

В. Длины связей золото—элемент группы VA

Соединение	$r(\text{AuX})$, пм	Примечания	Лите- ратура
$[\text{Au}(\text{CCPh})(\text{изо-PrNH}_2)]$	203		47
$[\text{AuCl}(\text{пиперидин})]$	206,8		86
$[\text{Au}(\text{bipy})(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$	216,6, 221,2	Искаженная тригональ- ная конфигурация, Au(I)	48
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4][\text{NO}_3]_3$	202		49
$[\text{enH}_2]^{2+}[\text{Au}(\text{SO}_3)_2(\text{en})]^{2-}$	211,9, 213,3		34

Соединение	$r(\text{AuX})$, пм	Примечания	Литература
$[\text{AuCl}(\text{Ph}_4\text{porph})]$	200 (в среднем)	Конфигурация квадратной пирамиды, Au(III)	19
$[\text{AuCl}_3(2,9\text{-dimethylphen})]$	209	<i>транс</i> к Cl	18
	258	Аксиальное положение квадратной пирамиды	
$[\text{AuBr}_3(2,9\text{-dimethylphen})]$	208	<i>транс</i> к Br	18
	261	Аксиальный азот	
$[\text{AuCl}_3(\text{дихинолил})]$	228	<i>транс</i> к Cl	17
	240	Аксиальный азот	
$[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$	224,3		7
$[\text{AuCN}(\text{PPh}_3)]$	227		50
$[\text{AuMe}(\text{PPh}_3)]$	227,9		51
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]$	227		52
$[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{AuPPh}_3]$	228		53
$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{TCNQ}]$	228,6		10
$[\text{Au}(\text{PMePh}_2)_2][\text{PF}_6]$	231,6		54
$[(\text{AuCl})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$	223,8		96
$[\text{AuCl}(\text{PCl}_3)]$	219		8а
$[\text{Au}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}(\text{PPh}_3)]$	223		55
$[\text{Au}\{\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OPh}_3)_3\}(\text{PPh}_3)]$	233		56
$[\text{Au}\{\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)\}(\text{PPh}_3)]$	225		57
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{PPh}_3)]$	225		38
$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3][\text{B}_9\text{H}_{12}\text{S}]$	238,2		58
$[\text{Au}(\text{bipy})(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$	221,2		48
$[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$	232,3		10
$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{AuPPh}_3)_2\}][\text{BF}_4]$	227,5, 228,3		59
$[\text{WS}_4(\text{AuPMePh}_2)_2]$	227		35
$[\text{AuCl}(\text{P}-\text{P})]$	230,7, 231,0		11
$[\text{Me}_3\text{PAu}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{AuMe}_2\text{PMe}_3]$	229	Au(I)—P	60
	230	Au(III)—P	
$[\text{Au}_{11}\text{I}_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3\}_7]$	221—229	Кластерный комплекс	26
$[\text{Au}_9\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\}_8][\text{PF}_6]_3$	230	То же	61

Соединение	$r(\text{AuX})$, пм	Примечания	Лите- ратура
$[\text{Au}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\}_6][\text{BPh}_4]_2$	227,4– 231,1	Кластерный комплекс	62
$[\text{AuCl}_3(\text{PPh}_3)]$	233,5		14
$[\text{AuBr}_3(\text{PPh}_3)]$	250		63
$[\text{AuMe}_3(\text{PPh}_3)]$	235		27
<i>цис</i> - $[\text{AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)]$	237		15
<i>цис</i> - $[\text{AuBr}_2(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{Br})]$	228		23
<i>цис</i> - $[\text{AuBr}_2(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Br})]$	229		23
$[\text{AuBr}(\text{AsPh}_3)]$	234,2		22
<i>транс</i> - $[\text{AuI}_2(\text{diars})_2] \text{I}$	243, 246		25

Г. Длины связей золото—углерод

Соединение	$r(\text{AuX})$, пм	Примечания	Лите- ратура
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	212		64
$[\text{Au}(\text{CN})(\text{PPh}_3)]$	185		50a
$[\text{Au}(\text{CN})(\text{MeNC})]$	201	$r(\text{AuCN})$	506
	198	$r(\text{AuCNMe})$	
$[\text{AuMe}(\text{PPh}_3)]$	212,4		51
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]$	207		52
$[\text{Ph}_3\text{PAuC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{GF}_3)\text{AuPPH}_3]$	205		53
$[\text{Au}(\text{CCPh})(\text{изо-PrNH}_2)]$	194		47
$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{AuPPH}_3)_2\}][\text{BF}_4]$	213, 227	Мостиковые связи Au—C	59
$[\text{Au}_2\{\mu\text{-(CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_2]$	216,5, 223,3		27
$[\text{AuMe}_3(\text{CH}_2\text{SOMe}_2)]$	211,5	$r(\text{AuMe})$ <i>транс</i> к илиду	65
	214,3, 215,9	$r(\text{AuMe})$ <i>транс</i> к Me	
	214,4	$r(\text{AuCH}_2)$	
$[\text{AuMe}_3(\text{PPh}_3)]$	198	<i>транс</i> к P	27
	211	<i>транс</i> к Me	

Соединение	$r(\text{AuX})$, пм	Примечания	Лите- ратура
<i>цис</i> -[AuCl (C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₃)]	212	<i>транс</i> к Cl	15
	218	<i>транс</i> к P	
[(Me ₂ AuOH) ₄]	205		30
[{Au (CPh=CPhCPh=CPh) OH} ₂]	209, 213		31
<i>цис</i> -[AuCl ₂ Ph (SPr ₂)]	200		16
<i>цис</i> -[AuBr ₂ (Ph ₂ PC ₆ H ₄ CHCH ₂ Br)]	210		23
<i>цис</i> -[AuBr ₂ (Ph ₂ PC ₆ H ₄ CH ₂ CHCH ₂ Br)]	213		23
[Me ₃ PAuC (CF ₃)=C (CF ₃) AuMe ₂ · · (PMe ₃)]	210	Связь Au(I)—C	60
	203	Связь Au(III)—C(CF ₃)	
	211, 214	Связь Au(III)—Me	
<i>транс</i> -[Au ₂ {C (NHC ₆ H ₄ Me) ₂ }] ₂	207, 209	Карбеновый комплекс	28
[Au ₂ Cl ₂ {(μ-CH ₂) ₂ PEt ₂ }] ₂	194,2	Комплекс золота (II)	20
[Au ₂ I ₂ {(μ-CH ₂) ₂ PMe ₂ }] ₂	209,8, 223,1	Комплекс золота (II)	27
[Au (S ₂ CNEt ₂) ₂] [Au (1, 2-C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂]	277	Среднее значение	66
[Au (S ₂ CNEt ₂) (1, 2-C ₂ B ₉ H ₁₁)]	276	Среднее значение	66
H [Au (CN) ₄] ₂ · 2H ₂ O	197		69
Ph ₄ As [Au (CN ₄ зо-Pr) ₄]	198	Тетразолатокомплекс	70
[Br ₂ Au (μ-Br) ₂ AuMe ₂]	212		71

Д. Длины связей золото—металл

Соединение	$r(\text{AuX})$, пм	Примечания	Лите- ратура
Au	288,3	Кубическая плотная упаковка	
Au ₂	250	Только в газовой фазе	
[{Au (S ₂ CNPr ₂) ₂ }]	276	Внутримолекулярное расстояние $r(\text{AuAu})$	37
	340	Межмолекулярное расстояние $r(\text{AuAu})$	

Соединение	$r(\text{AuX})$, пм	Примечания	Лите- ратура
$[\{\text{AuS}_2\text{P}(\text{O}i\text{so-Pr})_2\}_n]$	304	$r(\text{AuAu})$	38
$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{AuPPh}_3)_2\}][\text{BF}_4]$	276,8	$r(\text{AuAu})$	59
	282	$r(\text{AuFe})$	
$[\text{Au}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\}_6][\text{BPh}_4]_2$	293,4— 309,3		62
$[\text{Au}_9\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\}_8][\text{PF}_6]_3$	268,9— 286,8		61
$[\text{Au}_{11}]_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3\}_7]$	260,0— 318,7		26
$[\text{Au}_{11}]_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3\}_7]$	261,2— 315,5		67
$[\text{Au}_{11}(\text{SCN})_3(\text{PPh}_3)_7]$	267	Среднее расстояние от центрального Au до пе- риферических	68
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$	222	Среднее $r(\text{AuB})$	66
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2][\text{Au}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$	226	Среднее $r(\text{AuB})$	66
$[\text{WS}_4(\text{AuPMePh}_2)_2]$	284	$r(\text{AW})$	35
$[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]$	257	$r(\text{AuMn})$	56
$[\text{Ph}_3\text{PAuW}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]$	269,8	$r(\text{AuW})$	57
$[\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_4]$	250	$r(\text{AuCo})$	55

Список принятых сокращений

bipy	2,2'-дипиридил
Bu	бутил
diars	1,2-бис(диметиларсино)бензол
2,9-dimethylphen	2,9-диметил-1,10-фенантролин
en	1,2-диаминоэтан
Et	этил
Me	метил
P—P	2,11-бис(дифенилфосфинометил)бензо- [c]-фенантрен
Ph	фенил
phen	1,10-фенантролин
Ph ₄ porph	α,β,γ,δ-тетрафенилпорфинат
Pr	пропил
TCNQ	7,7,8,8-тетрацианохинодимертан

Литература

1. *Einstein F. W. B., Rao P. R., Trotter J., Bartlett N.*, J. Chem. Soc. A., 1967, 478.
2. *Edwards A. J., Jones G. R.*, J. Chem. Soc., A, 1969, 1936.
3. *Janssen E. M. W., Folmer J. C. W., Wiegers G. A.*, J. Less-Common. Met., 38, 71 (1974).
4. *Dell'Amico D. B., Calderazzo F., Marchetti F., Merlino S., Perego G.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 31.
5. *Clark E. S., Templeton D. H., McGillavry C. M.*, Acta Crystallogr., 11, 284 (1958).
6. *Eijndhoven J. C. M. T., Verschoor G. C.*, Mater. Res. Bull., 9, 1667 (1974).
7. *Baenziger N. C., Bennett W. E., Soboroff D. M.*, Acta Crystallogr., B32, 962 (1976).
- 8a. *Arai G. J.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 81, 307 (1962).
- 8b. *Guy J. J., Jones P. G., Mays M. J., Sheldrick G. M.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 8.
- 9a. *Drew M. G. B., Riedl M. J.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 52.
- 9b. *Schmidbaur H., Wohlleben A., Wagner F., Orama O., Huttner G.*, Chem. Ber., 110, 1748 (1977).
10. *Baenziger N. C., Dittmore K. M., Doyle J. R.*, Inorg. Chem., 13, 805 (1974).
11. *Barrow M., Buergi H. B., Johnson D. K., Venanzi L. M.*, J. Am. Chem. Soc., 98, 2356 (1976).
12. *Jones P. G., Guy J. J., Sheldrick G. M.*, Acta Crystallogr., B31, 2687 (1975).
13. *Caira M. R., Nassimbeni L. R., Rodgers A. L.*, Acta Crystallogr., B31, 1112 (1975).
14. *Bandoli G., Clemente D. A., Marangoni G., Cattalini L.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 886.
15. *Baker R. W., Pauling P. J.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1969, 745.
16. *McPartlin M., Markwell A. J.*, J. Organomet. Chem., 57, C25 (1973).
17. *Charlton R. J., Harris C. M., Patil H., Stephenson N. C.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 2, 409 (1966).
18. *Robinson W. T., Sinn E.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 726.
19. *Timkovich R., Tulinsky A.*, Inorg. Chem., 16, 962 (1977).
20. *Schmidbaur H., Mandl J. R., Frank A., Huttner G.*, Chem. Ber., 109, 466 (1976).
21. *Beurskens P. T., Blaauw H. J. A., Cras J. A., Steggerds J. J.*, Inorg. Chem., 7, 805 (1968).
22. *Einstein F. W. B., Restivo R.*, Acta Crystallogr., B31, 624 (1975).
23. *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., 93, 4591 (1971).
24. *Weiss A., Weiss A.*, Z. Naturforsch., 11b, 604 (1956); *Jagodzinski H.*, Z. Krist., 112, 80 (1959).
25. *Duckworth V. F., Stephenson N. C.*, Inorg. Chem., 8, 1661 (1969).
26. *Bellon P., Manassero M., Sansoni M.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1481.
27. *Fackler J. P., Jr.*, частное сообщение.
28. *Manojlovic-Muir Lj.*, J. Organomet. Chem., 73, C45 (1974).
29. *Garner C. D., Wallwork S. C.*, J. Chem. Soc., A, 1970, 3092.
30. *Glass G. E., Konnert J. H., Miles M. G., Britton D., Tobias R. S.*, J. Am. Chem. Soc., 90, 1131 (1968).
31. *Peteau-Boisdenghien M., Meunier-Piret J., van Meersche M.*, Cryst. Struct. Commun., 4, 375 (1975).
32. *Ruben H., Zalkin A., Faltens M. O., Templeton D. H.*, Inorg. Chem., 13, 1836 (1974).

33. Jones P. G., Guy J. J., Sheldrick G. M., *Acta Crystallogr.*, **B32**, 3321 (1976).
34. Dunand A., Gerdil R., *Acta Crystallogr.*, **B31**, 370 (1975).
35. Huffman J. C., Roth R. S., Siedle A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4340 (1976).
36. Wijnhoven J. G., Bosman W. P. J. H., Beurskens P. T., *J. Cryst. Mol. Struct.*, **2**, 7 (1972).
37. Hesse R., Jennische P., *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3855 (1972).
38. Lawton S. L., Rohrbaugh W. J., Kokotailo G. T., *Inorg. Chem.*, **11**, 2227 (1972).
39. Beurskens P. T., Cras J. A., van der Linden J. G. M., *Inorg. Chem.*, **9**, 475 (1970).
40. Cras J. A., Noordik J. H., Beurskens P. T., Verhoeven A. M., *J. Cryst. Mol. Struct.*, **1**, 155 (1971).
41. Noordik J. H., *Cryst. Struct. Commun.*, **2**, 81 (1973).
42. Noordik J. H., Hummelink T. W., van der Linden J. G. M., *J. Coord. Chem.*, **2**, 185 (1973).
43. Noordik J. H., Beurskens P. T., *J. Cryst. Mol. Struct.*, **1**, 339 (1971).
44. Enemark J. H., Ibers J. A., *Inorg. Chem.*, **7**, 2636 (1968).
45. Mootz D., Rabeneau A., Wunderlich H., Rosenstein G., *J. Solid State Chem.*, **6**, 583 (1973).
46. Wyckoff R. W. G., *Crystal Structures*, Vol. 1, Interscience, New York, 2nd ed., 1963, p. 337.
47. Corfield P. W. R., Shearer H. M. M., *Acta Crystallogr.*, **23**, 156 (1967).
48. Clegg W., *Acta Crystallogr.*, **B32**, 2712 (1976).
49. Weishaupt M., Straehle J., *Z. Naturforsch.*, **B31**, 554 (1976).
- 50a. Bellon P. L., Manassero M., Sansoni M., *Ric. Sci.*, **39**, 173 (1969).
- 50b. Esperas S., *Acta Chem. Scand.*, **A30**, 527 (1976).
51. Gavens P. D., Guy J. J., Mays M. J., Sheldrick G. M., *Acta Crystallogr.*, **B33**, 137 (1977).
52. Baker R. W., Pauling P. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 2264.
53. Gilmore C. J., Woodward P., *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, **1971**, 1233.
54. Guy J. J., Jones P. G., Sheldrick G. M., *Acta Crystallogr.*, **B32**, 1973 (1976).
55. Blundell T. L., Powell H. M., *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1685.
56. Mannan K. A. L. F., *Acta Crystallogr.*, **23**, 649 (1967).
57. Wilford J. B., Powell H. M., *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 8.
58. Guggenberger L. J., *J. Organomet. Chem.*, **81**, 271 (1974).
59. Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Россинская Е. Р., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 338.
60. Jarvis J. A. J., Johnson A., Puddephatt R. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 373.
61. Bellon P. L., Cariati F., Manassero M., Naldini L., Sansoni M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 1423.
62. Bellon P. L., Manassero M., Sansoni M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 2423.
63. Perutz M. F., Weisz O., *J. Chem. Soc.*, **1946**, 438.
64. Rosenzweig A., Cromer D. T., *Acta Crystallogr.*, **12**, 709 (1959).
65. Fackler J. P., Papparizos C., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2363 (1977).
66. Colquhoun H. M., Greenhough T. J., Wallbridge M. G. H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 1019.
67. Albano V. G., Bellon P. L., Manassero M., Sansoni M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1210.
68. McPartlin M., Mason R., Malatesta L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 334.
69. Penneman R. A., Ryan R. R., *Acta Crystallogr.*, **B28**, 1629 (1972).
70. Fehlhammer W. P., Dahl L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3370 (1972).
71. Komiya S., Huffman J. C., Kochi J. K., *Inorg. Chem.*, **16**, 1253 (1977).

Содержание

- 5 Предисловие редактора перевода
8 Предисловие

Глава 1

Введение в химию золота

- 9 Распространение золота
11 Золото в морской воде
12 Извлечение и очистка золота
13 Свойства элемента
14 Коллоидное золото
15 Изотопы золота
16 Реакционная способность золота
17 Степени окисления золота и стереохимия комплексов золота
18 а. Степень окисления I
19 б. Степень окисления II
20 в. Степень окисления III
20 г. Степень окисления V
21 Потенциалы ионизации и сродство к электрону элементов группы IB
22 Координационное число в комплексах золота (I)
25 Окислительно-восстановительные потенциалы
25 а. Химия золота в водных растворах
27 б. Химия комплексных соединений золота
29 Устойчивость комплексов золота
31 Теоретические исследования связи в комплексах золота
32 Трансэффект и трансвливание
34 Литература

Глава 2

Бинарные соединения золота

- 36 Гидриды золота
37 Галогениды золота
37 а. Фториды золота
39 б. Хлориды золота
42 в. Бромиды и иодиды золота
42 Псевдогалогениды золота
43 Оксиды и гидроксиды золота
44 Сульфиды, селениды и теллуриды золота
45 Фторсульфат и нитрат золота (III)
45 Нитриды и другие производные V группы
46 Литература

Глава 3

Комплексы золота(I)

- 48 Карбонильные комплексы
- 49 Изонитрильные комплексы
- 50 Цианидные комплексы золота(I)
- 52 Комплексы с лигандами, координированными через азот
- 52 а. Препаративные методы
- 52 1. Непосредственное взаимодействие с галогенидами золота(I)
- 53 2. Окисление золота в N-донорном растворе
- 53 3. Замещение лигандов
- 54 б. Азидные комплексы золота(I)
- 55 в. Изоцианатные комплексы золота(I)
- 55 г. Амидокомплексы золота(I)
- 56 Комплексы с лигандами, координированными через фосфор, мышьяк и сурьму
- 56 а. Способы получения
- 56 1. Восстановление комплексов золота(III)
- 57 2. Получение из других комплексов золота(I)
- 58 б. Структура и реакции
- 60 в. Комплексы с бидентатными лигандами
- 61 г. Природа связи золото—фосфор
- 62 д. Дифенилфосфиды и дифениларсениды золота(I)
- 62 Комплексы со связями золото—кислород
- 63 Комплексы с лигандами, координированными через серу и селен
- 63 а. Тиосульфатные комплексы
- 63 б. Диалкилсульфидные и диалкилселенидные комплексы
- 64 в. Комплексы золота(I) с дитиокарбаматами и их производными
- 65 г. Комплексы с третичными фосфинами
- 67 Галогенидные комплексы золота(I)
- 68 Литература

Глава 4

Комплексы золота(II)

- 72 Дитиолатные и родственные им комплексы золота(II)
- 74 Другие стабильные комплексы золота(II)
- 75 Комплексы золота(II) как промежуточные соединения
- 76 Литература

Глава 5

Комплексы золота(III)

- 77 Комплексы с лигандами, координированными через углерод
- 78 Комплексы золота(III) с лигандами, координированными через азот
- 78 а. Аминные и родственные им комплексы
- 78 б. Кислотно-основные свойства комплексов золота(III)
- 80 в. Комплексы золота(III) с монодентатными лигандами, координированными через азот
- 80 г. Хелатообразующие лиганды, координированные через азот
- 83 Комплексы с лигандами, координированными через фосфор, мышьяк и сурьму

- 85 Нитратокомплексы золота(III)
- 85 Комплексы с лигандами, координированными через серу и селен
- 86 а. Диалкилсульфидные и диалкилселенидные комплексы
- 87 б. Дитиолатные комплексы золота(III)
- 89 Галогенокомплексы золота(III)
- 90 а. Фторокомплексы золота(III)
- 90 б. Хлоро- и бромокомплексы золота(III)
- 92 в. Иодокомплексы золота(III)
- 92 Литература

Глава 6

Комплексы золота(V)

- 96 Литература

Глава 7

Химия органических соединений золота

- 97 Органические комплексы золота(I) с σ -связями
- 97 а. Диалкилаураты(I) и родственные соединения
- 98 б. Комплексы типа $[RAuL]$
- 101 в. Циклопентадиенильные комплексы золота(I)
- 102 г. Алкинильные комплексы золота(I)
- 103 д. Комплексы с мостиковыми лигандами
- 104 е. Комплексы золота(I) с мостиковыми атомами углерода
- 106 ж. Кетениды золота(I)
- 106 Реакции органических комплексов золота(I)
- 106 а. Термическое и фотохимическое разложение алкильных комплексов золота(I)
- 107 б. Замещение лигандов в органических соединениях золота(I)
- 108 в. Реакции алкильных комплексов золота(I) с кислотами
- 109 г. Реакции с ацилгалогенидами
- 109 д. Реакции с галогенидами металлов
- 111 е. Реакции с галогенами
- 113 ж. Взаимодействие с алкилгалогенидами
- 114 з. Реакции с ненасыщенными реагентами
- 116 Органические комплексы золота(III) с σ -связями
- 116 а. Тетраалкилаураты(III) и родственные комплексы
- 117 б. Триалкилзолото(III) и родственные комплексы
- 119 в. Диалкильные и родственные комплексы золота(III)
- 120 г. Диалкилгалогениды золота
- 123 д. Комплексы с лигандами, содержащими донорные атомы VI группы
- 126 е. Комплексы с лигандами, содержащими донорные атомы V группы
- 128 ж. Комплексы с одной связью золото—углерод
- 131 Реакции органических комплексов золота(III)
- 131 а. Изомеризация органических комплексов золота(III)
- 132 б. Взаимодействие с кислотами, галогенами, галогенидами металлов и ненасыщенными реагентами
- 133 в. Восстановление органических комплексов золота(III)
- 135 Карбеновые комплексы золота
- 139 Олефиновые и ацетиленовые комплексы золота
- 142 Литература

Глава 8

Соединения со связями золото—металл

- 147 Комплексы со связями золото—золото
- 149 Кластерные соединения золота
- 153 Сплавы и некоординационные соединения со связями золото—золото
- 155 Соединения со связями золото—металл основной группы
- 157 Соединения со связями золото—переходный металл
 - 159 а. Получение из металл-карбонильных анионов
 - 160 б. Получение из карбонилгидридов металлов
 - 161 в. Получение с помощью реакций обмена металла на металл
 - 161 г. Получение с помощью окислительного присоединения
 - 162 д. Химические свойства
 - 163 е. Структура и связи
- 163 Литература

Глава 9

Механизм реакций в химии золота

- 166 Реакции замещения лигандов в комплексах золота(III)
 - 166 а. Общий механизм реакции
 - 168 б. Данные о пятикоординационных промежуточных соединениях золота(III)
 - 169 в. Влияние на скорость замещения входящей группы
 - 171 г. Влияние на скорость реакции уходящей группы
 - 172 д. Влияние на скорость реакций стерических эффектов
 - 174 е. Влияние растворителя и трансэффект
 - 175 ж. Интимный механизм реакции
 - 177 з. Замещение хелатных лигандов в комплексах золота(III)
- 179 Реакции замещения в комплексах золота(I)
- 180 Реакции электрофильного замещения
 - 181 а. Реакции с водородсодержащими реагентами
 - 183 б. Реакции с галогенидами металлов
- 185 Реакции гомолитического замещения
- 186 Окисление комплексов золота(I)
- 188 Восстановление комплексов золота(III)
- 192 Литература

Глава 10

Спектроскопические исследования комплексов золота

- 194 Колебательная спектроскопия
 - 194 а. Линейные молекулы $[\text{AuX}_2]^-$
 - 196 б. Плоско-квадратные комплексы $[\text{AuX}_4]^-$
 - 198 в. Октаэдрический комплекс $[\text{AuF}_6]^-$
 - 198 г. Частоты валентных колебаний связей золото—галоген в комплексах $[\text{LAuX}]$
 - 199 д. Частоты валентных колебаний связей золото—галоген в комплексах золота(III)
 - 201 е. Частоты валентных колебаний мостиковых связей золото—галоген
 - 203 ж. Частоты валентных колебаний связей золото—кислород и золото—сера

- 203 з. Валентные колебания связей золото—азот, золото—фосфор и золото—мышьяк
- 205 и. Валентные колебания связей золото—углерод
- 206 к. Другие возможные области применения колебательной спектроскопии
- 207 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса
- 210 Мессбауэровская спектроскопия
- 213 а. Изомерные сдвиги
- 215 б. Квадрупольное расщепление
- 217 в. Приложение к некоторым химическим задачам
- 218 Спектры ядерного квадрупольного резонанса
- 219 Фотозлектронная спектроскопия
- 220 Спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях
- 224 Литература

Глава 11

Анализ и применение комплексов золота

- 227 Методы определения золота
- 228 а. Гравиметрические методы
- 229 б. Титриметрические методы
- 229 в. Спектрофотометрические методы
- 231 г. Электрохимические методы
- 231 д. Атомно-абсорбционный и эмиссионный спектральный анализ
- 231 е. Нейтронно-активационный метод
- 232 Биологическое применение золота
- 232 а. Золото в терапии артритов
- 234 б. Механизм действия препаратов золота
- 236 в. Другие биологические эффекты золота
- 236 г. Токсичность золота
- 237 д. Применение радиоактивного золота в медицине
- 237 Каталитические свойства золота
- 240 Методы получения золотых покрытий
- 241 Другие области применения золота
- 241 Литература

Приложение

Длины связей золото—элемент

- 253 Литература

Уважаемый читатель!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д 2, издательство «Мир».

Р. Паддефет

ХИМИЯ ЗОЛОТА

Научный редактор Р. И. Краснова
Мл. научный редактор И. С. Ермилова
Художник В. Н. Конюхова
Художественный редактор М. Н. Кузьмина
Технический редактор Е. В. Ящук
Корректор Н. В. Андреева

ИБ № 2681

Сдано в набор 08.09.81. Подписано к печати 23.04.82.
Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 2. Гарни-
тура литературная. Печать высокая. Объем 8,25 бум. л.
Усл. печ. л. 16,50. Усл. кр.-отт. 16,50. Уч.-изд. л. 14,92.
Изд. № 3/1247. Тираж 5000 экз. Зак. 1. Цена 2 р. 50 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 8 ордена Трудового
Красного Знамени Ленинградского объединения
«Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете
СССР по делам издательств, полиграфии
и книжной торговли.

190000, г. Ленинград, Прачечный переулок, 6.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

выпускает в свет в 1983 году книги по химии

**Накамура А., Цуцуи М. Принципы и
применение гомогенного катализа:**

Пер. с англ., 15 л., 2 р. 60 к.

Книга знакомит широкий круг химиков с основами гомогенного катализа — области, получившей в последнее время интенсивное развитие и достигшей больших успехов в создании принципиально новых методов синтеза множества практически важных соединений. Изложены основные особенности современного гомогенного катализа с упором на катализ комплексами переходных металлов. Интересно сопоставление гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа.

Для научных и инженерно-технических работников широкого круга специальностей, а также для студентов химических вузов.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.

**Теория хемосорбции: Пер. с англ./Под ред.
Дж. Смита, 20 л., 3 р. 30 к.**

Книга посвящена теории хемосорбции, находящейся в стадии быстрого развития в связи с использованием нового математического аппарата и появлением новых экспериментальных методик (дифракция медленных электронов, ионнейтрализационная спектроскопия, модуляционная оптическая спектроскопия и др.).

Для специалистов по теории адсорбции, исследователей, работающих в области катализа, коррозии, электрохимии.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.

**Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы
химической кинетики:
Пер. с англ., 32 л., 5 р. 10 к.**

Книга охватывает все главные теории микроскопической кинетики химических реакций и содержит много интересных примеров из актуальных областей химии. Она написана авторским коллективом, возглавляемым одним из основателей современной химической кинетики — Г. Эйрингом.

Для физико-химиков — научных работников, преподавателей, аспирантов, студентов.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.

3836