

ОХИ
Академия наук СССР

Ордена Ленина Институт Общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова

На правах рукописи

УДК 548.737

ДВОРЦОВА НАТАЛЬЯ ВЛАДИМИРОВНА

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОДНОВАЛЕНТНОГО ЗОЛОТА С
ПОТЕНЦИАЛЬНО ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

02.00.01 - Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА - 1990

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР.

Научные руководители: доктор физ.-мат. наук, чл.-корр. АН СССР
М.А.Порай-Козиц
кандидат хим. наук, ст. научн. сотр.
Л.Г.Кузьмина

Официальные оппоненты: доктор хим. наук
М.Ю.Антипин
кандидат хим. наук, ст. научн. сотр.
Ю.Н.Михайлов

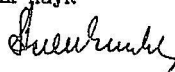
Ведущая организация: Московский Ордена Ленина и Ордена
Трудового Красного Знамени
Государственный Университет
им. М.В.Ломоносова

Защита диссертации состоится _____ 1990 г.
в 10 часов на заседании Специализированного совета К 002.37.01
в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
АН СССР по адресу: П17907, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект,
д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан _____ 1990 г.

Ученый секретарь Специализированного
совета, кандидат химических наук



И.Ф.АЛЕНЧИКОВА

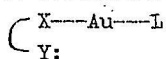
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Структурная химия одновалентного золота является сейчас одной из стремительно развивающихся областей современной химии. Возросший интерес объясняется все более широким применением комплексов одновалентного золота в радиоэлектронике, каталитических процессах, в фармакологии. Ряд тиольных комплексов Au(I) обладает противовоспалительными свойствами, а некоторые из них используются в медицине для лечения ревматоидного артрита - RIDAURA, SOLGANOL, MYOCRISIN.

Особую важность приобретает задача установления характера взаимодействия соединений Au(I) с биологическими системами, в частности, установления последовательности замещения H^+ в таких функциональных группах, как O-H, N-H, S-H на $Au(I)^+$. В связи с этим, актуальной задачей является рентгеноструктурное исследование комплексов Au(I), установление их молекулярной геометрии и пространственного строения, а также изучение реакций аурирования молекул, включающих сочетание пространственно сближенных группировок C-H, S-H, N-H.

Такая структурная информация является основой для дальнейшего развития теоретических исследований, а также необходима для понимания механизма лечебного действия комплексов Au(I).

Целью работы явилось установление строения комплексов одновалентного золота с потенциально хелатными лигандами, включающими пространственно сближенные катионацепторные центры:



($L = PPh_3$, X и Y представляют различные сочетания гетероатомов O, S, N), а также полиаурированных комплексов Au(I). Представляло интерес выявить характер и многообразие возникающих в этих соединениях вторичных связей и их влияние на строение и физико-химические свойства таких молекулярных систем.

Научная новизна и практическая ценность. В настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа впервые определено строение 17 комплексов Au(I), схематичное строение которых показано на рисунке 1. Целенаправленный подбор молекул для проведения рентгеноструктурного исследования позволил систематически подойти к отысканию закономерностей в структурной химии комплексов одновалентного золота.

Установлено, что катион $Au(I)$, будучи "мягкой" кислотой Льюиса, обнаруживает большую чувствительность к соотношению электронных свойств электроакцепторных центров X и Y (оснований Льюиса), входящих в хелатный цикл, замыкающийся за счет вторичных связей $Au...Y(X)$. При определенном соотношении электронных свойств X и Y впервые для комплексов $Au(I)$ обнаружено явление структурной жесткости.

Однозначное установление структурных формул продуктов реакций аурирования позволило сделать вывод о существенной роли вторичных связей ($Au...Y$ и $Au...Au$) в механизмах этих реакций.

Полученные данные служат основой для направленного синтеза подобных соединений, а в ряде случаев для предсказания их свойств. Кроме того, некоторые из исследованных комплексов $Au(I)$ могут быть использованы в качестве моделей для создания системы отношений ИК-спектров комплексов $Au(I)$.

Апробация работы: Результаты работы доложены на конкурсах молодых ученых ИОНХ (1987 и 1990 гг.), на научной конференции в ИОНХ (1988 г.), на Всесоюзном совещании "Дифракционные методы в химии" (Суздаль, 1988 г.), на V Всесоюзном совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Владивосток, 1989 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 8 статей в центральных научных журналах и тезисы 5 докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка литературы (182 наименования) и приложения (4 таблицы), включает 172 страницы машинописного текста, 25 таблиц и 17 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации и сформулированы цели работы.

В Главе I (анализ литературных данных по кристаллическим структурам комплексов $Au(I)$) рассматриваются результаты рентгеноструктурных исследований соединений золота с линейной конфигурацией связей атома Au. Последовательно рассматриваются комплексы со связями Au-O, Au-N, Au-S, Au-G, Au-P.

Раздел I.5 посвящен транс-элементам в комплексах $Au(I)$. В разделе I.6 сообщаются данные по длинам связей Au-X в комплексах

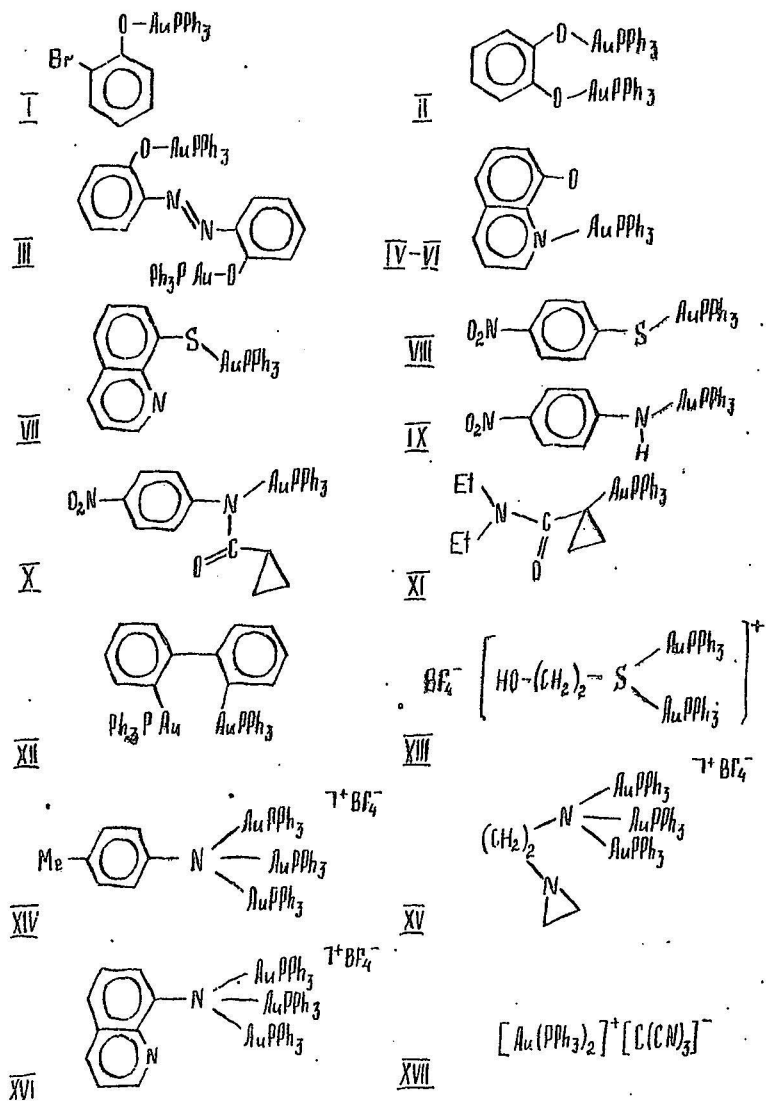


Рис. I. Структурные формулы исследованных соединений.

Au(I), а также обсуждается возможность образования в них вторичных взаимодействий с участием атомов золота.

В Главе II описана экспериментальная часть работы. Все исследованные соединения синтезированы в лаборатории металлоорганической химии химического факультета МГУ Грандберг К.И., Смысловой Е.И. и Бауковой Т.В. Все рентгенодифракционные данные получены на автоматических 4-крупных дифрактометрах "SINTEX -P2₁" и "NONIUS-CAD-4" (АМОКс, графитовый монохроматор) при комнатной температуре. Структуры расшифрованы методом тяжелого атома, уточнены МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Структурные расчеты проведены на ЭВМ "ЕС-1060", "NOVA-1200" и "PDP 11/23" по комплексам программ SHELX, XTAL и SDP.

Основные кристаллографические данные, число отражений, использованных в уточнении МНК, число независимых неводородных атомов и окончательные значения R-факторов представлены в таблице I. В приложении к диссертации приведены таблицы координат и эквивалентных изотропных температурных параметров атомов в тех структурах, для которых эти параметры не были указаны в опубликованных к настоящему времени статьях.

В литературном обзоре был отмечен тот факт, что комплексы типа RO-Au-PRh₃ синтезированы сравнительно недавно и в массе своей крайне неустойчивы. Так, например, фенолят AuPRh₃, хотя и удается получить и идентифицировать ИК-спектроскопически, очень быстро разлагается как в растворе, так и в твердом состоянии. Однако некоторые замещенные феноляты AuPRh₃ оказались устойчивыми. Предполагалось, что причиной стабильности о-бромфенолята AuPRh₃ (I) является, также как и в случае пентахлорофенолята Au-PRh₃, исследованного ранее, не только наличие электронакцепторного заместителя, но и вторичная связь атома Au с орто-атомом галогена. Однако, как показал рентгеноструктурный анализ, молекула I имеет трансoidную конформацию, при которой атомы Au и Br предельно удалены (рис. 2). В кристаллах две независимые молекулы объединены в димеры вторичным взаимодействием Au...Au, осуществляющемся на расстоянии 3,2436(8) Å. Отсутствие других взаимодействий в структуре I дает основание предположить, что данное взаимодействие Au...Au носит связывающий характер и также может служить фактором стабилизации связи Au-O.

Если это так, то можно было ожидать высокой стабильности и о,с'-бис(AuPRh₃)пирокатаехина (II). В ней за счет свободного поворота вокруг связи C-O возможна реализация не трансoidной (а),

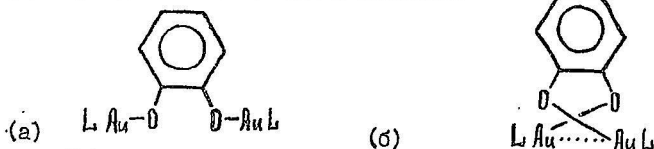
Основные кристаллографические данные исследованных структур

Таблица I

№ п/п	α град.	b А	c А	α град.	β град.	γ град.	Прост- решетк. группа	Z	N стр.	$\frac{R}{A} \neq$ фак- тор
I	15,902(8)	11,823(6)	23,36(1)	90	90,41(4)	90	P 2 ₁ /o	8	3793	56 0,048
II	14,750(7)	11,647(3)	21,274(6)	90	93,09(3)	90	I 2/a	4	1803	24 0,026
III	17,755(8)	12,945(3)	18,832(7)	90	105,48(3)	90	P 2 ₁ /n	4	2470	56 0,052
IV	9,455(2)	18,750(2)	13,472(2)	90	105,92(1)	90	P 2 ₁ /n	4	2343	31 0,032
V	12,178(1)	12,992(9)	14,776(5)	78,73(5)	87,23(2)	88,94(4)	P 1	4	3527	63 0,030
VI	8,888(1)	9,902(1)	13,762(4)	87,87(2)	71,92(2)	87,37(9)	P 1	2	4059	32 0,030
VII	14,619(7)	10,421(4)	16,372(8)	90	110,16(3)	90	P 2 ₁ /n	4	1927	31 0,037
VIII	12,870(5)	9,940(4)	18,154(5)	90	105,37(3)	90	P 2 ₁ /o	4	2500	30 0,041
IX	9,079(2)	10,390(4)	14,393(6)	109,84(2)	106,29(3)	91,49(3)	P 1	2	3855	30 0,047
X	9,467(1)	11,809(1)	12,764(1)	74,75(1)	72,08(1)	69,66(1)	P 1	2	3890	35 0,030
XI	9,269(4)	11,315(4)	12,096(4)	107,94(3)	91,58(3)	96,97(3)	P 1	2	4888	30 0,052
XII	9,665(3)	20,894(6)	19,935(6)	90	98,00(2)	90	P 2 ₁ /n	4	4657	52 0,048
XIII	11,934(8)	13,126(7)	14,639(7)	63,31(4)	77,86(5)	66,36(5)	P 1	2	2822	50 0,044
XIV	12,784(7)	14,345(9)	19,633(7)	109,51(4)	91,64(4)	105,75(5)	P 1	2	5752	81 0,050
XV	40,10(3)	15,06(1)	24,33(2)	90	116,47(6)	90	C 2/o	8	2714	74 0,13
XVI	11,899(6)	13,062(6)	19,875(9)	88,33(4)	74,21(4)	78,93(4)	P 1	2	5143	76 0,076
XVII	20,895(4)	8,822(2)	20,584(4)	90	11,02(2)	90	C 2'o	4	1569	25 0,030

A[#] - число независимых неводородных атомов

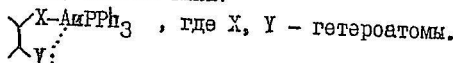
а цисоидной (б) конформации молекулы с внутримолекулярной вторичной связью $\text{Au} \dots \text{Au}$, хотя квантовохимические расчеты, подтвержденные большим числом рентгеноструктурных данных, указывают на предпочтительность реализации трансоидной плоской конформации диметоксибензолов и анизолов.



Действительно, молекула II имеет цисоидную конформацию с внутримолекулярной вторичной связью $\text{Au} \dots \text{Au}$ 3,126(1) Å (рис. 3).

Молекулы I и II имеют близкие характеристики почти коллинеарных связей атома Au: длины связей Au-O и Au-P изменяются в пределах 2,020–2,026 и 2,211–2,214 Å соответственно. Обращает внимание укорочение связей C-O (1,31 Å, средн.) по сравнению со среднестатистическим значением длины этой связи 1,37 Å в структурах 212 анизолов, взятых из КБСД. Наблюдаемое в I и II, а также в других фенолятах AuPRh_3 повышение кратности связи O-C(Ph), может быть объяснено появлением избытка электронной плотности на атоме кислорода в результате поляризации связи Au-O. Дополнительным подтверждением этому служит характер деформации валентных углов при ипсо-атоме C бензольных колец фенолята. Внутрициклический угол при этом атоме во всех фенолятах систематически уменьшен против идеального значения 120° , что, согласно Доминикано, соответствует связи этого атома C с электронодонорной группировкой. В структуре II внутрициклические углы при атомах C(19) и C(19') практически не уменьшены, что, вероятно, обусловлено взаимно компенсирующим влиянием одинаковых заместителей в орто-положении.

Следующим шагом в исследовании комплексов одновалентного золота явилось изучение взаимодействия потенциально хелатных лигандов с Au, приводящих к образованию, в результате вторичной связи $\text{Au} \dots$ гетероатом, систем типа:



Усиление донорной способности гетероатома Y, участвующего во вторичной связи с атомом Au должно приводить к ее усилению.

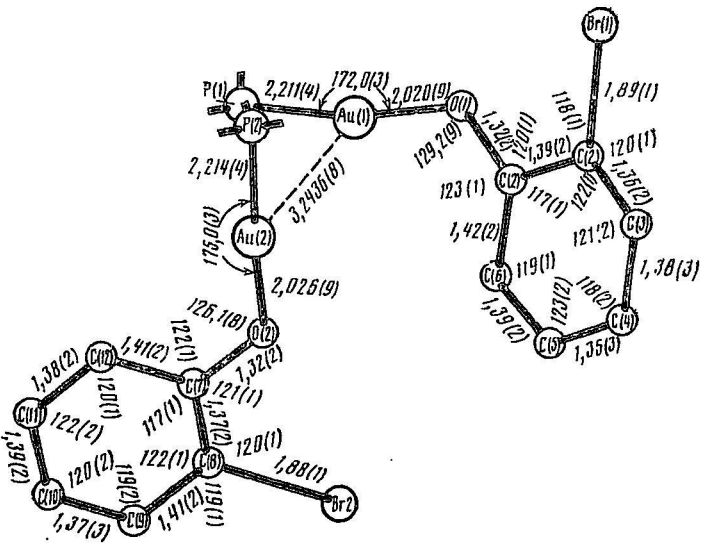


Рис. 2. Структура и взаимное расположение двух независимых молекул I (без Rh-колец трифенилфосфиновых лигандов).

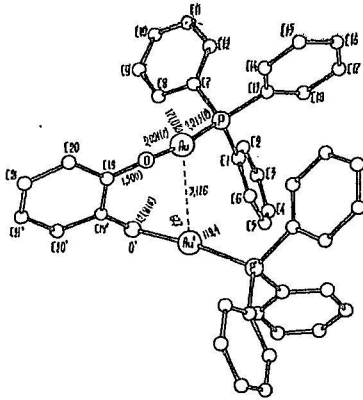


Рис. 3. Структура симметричной молекулы II.

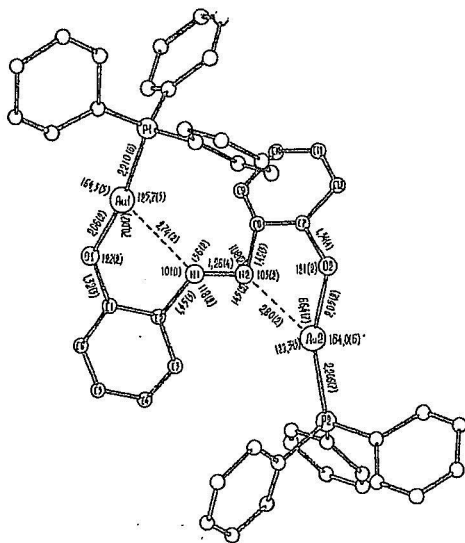


Рис. 4. Строение молекулы 2,2'-бис(трифенилфосфинзолотоокси)азобензола - III.

В молекуле III, где в качестве гетероатома Y выступает атом N, происходит замыкание двух 5-членных хелатных циклов за счет вторичных связей $\text{Au}\dots\text{N}$ (рис. 4). Расстояние $\text{Au}\dots\text{N}$ (2,74(2) и 2,80(2) Å) в двух половинках молекулы III на 0,4 Å короче, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Au и N (3,16 Å). Взаимодействие $\text{Au}\dots\text{Y}$ в этой молекуле сильнее, чем аналогичное взаимодействие в ранее исследованной структуре пентахлорфенолята AuPRr_3 , где в качестве гетероатома Y выступает менее нуклеофильный, чем атом N, орто-атом Cl.

Под влиянием вторичной связи $\text{Au}\dots\text{N}$ происходит заметная регидридизация ковалентных связей атома Au в двух половинках молекулы III. Углы O-Au-P , противолежащие атомам N(I) и N(2), уменьшены до значений 164,3(5) и 164,0(6)°, а длины связей Au-O (2,06(2) и 2,05(2) Å) несколько увеличены по сравнению со средним значением 2,03 Å (в I и II), характеризующем длину невозмущенной связи Au-O. Длины связей Au-P (2,210(7) и 2,206(7) Å) сохраняют свое обычное значение для комплексов с фрагментом O-Au-PRr₃. Это указывает на то, что перераспределение электрон-

ной плотности происходит исключительно в пределах хелатных циклов и не затрагивает связь Au с транс-лигандом (PRh_3).

Можно было ожидать, что в комплексе AuPRh_3 с оксихинолином вторичная связь $\text{Au} \dots \text{N}$ несколько упрочится вследствие большей нуклеофильности хинолинового атома N по сравнению с нуклеофильностью атома O диазогруппы в III .

8-оксихинолилат AuPRh_3 кристаллизуется в 3 кристаллических модификациях (α -IV, β -V, γ -VI). Во всех молекулах атом Au фрагмента AuPRh_3 преимущественно связан не с атомом кислорода, а атомом азота. Кроме того, четыре молекулы, включая две независимые молекулы V, имеют заметно различающуюся геометрию. Характер различия относительно неподвижного хинолинового ядра показан на рис. 5. Он соответствует разной степени перемещения AuPRh_3 фрагмента от атома O к атому N. Таким образом, комплекс 8-оксихинолилат трифенилфосфинзолота обнаруживает структурную нежесткость, позволяющую предсказать его динамичное поведение в растворе, заключающееся во внутримолекулярной миграции AuPRh_3 фрагмента между двумя катионакцепторными центрами (атомами O и N), т.е. возможность таутомерной перегруппировки.

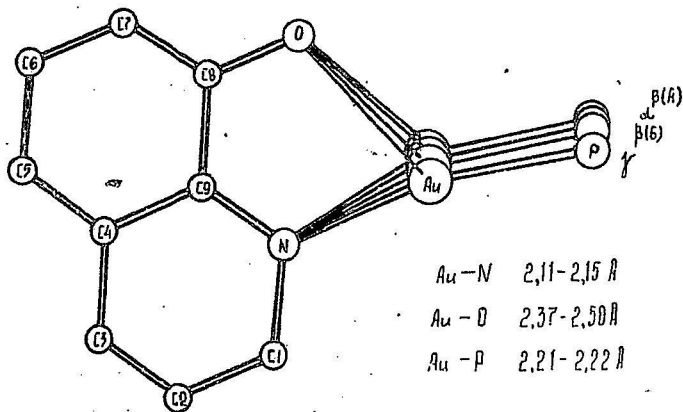
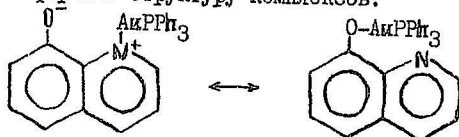


Рис. 5. Явление структурной нежесткости в молекулах оксихинолилатов AuPRh_3 (Rh -кольца опущены).

Перемещение AuPRh_3^+ -частицы от атома X(O) к атому Y(N) в хелатном цикле показывает, что для атома Au (I) весьма существен-

ним является соотношение электронодонорных свойств двух катион-акцепторных центров X и Y (т.е. атом Au(I) предпочитает связь с более донорным атомом N) в хелатном цикле.

Поскольку 8-оксикинолин не является таутомерной молекулой, то строение молекул IV-VI предполагает подавляющий вклад зwitter-ионной формы в структуру комплексов:



Именно вкладом зwitter-ионной формы объясняется по-видимому, появление яркой красной окраски у кристаллов IV-VI, при этом углубление окраски коррелирует с увеличением вклада этой формы в тех молекулах (VI), где вторичная связь Au...O наиболее слабая. Интервал изменения расстояний Au...O в IV-VI составляет 2,37(1) - 2,50(2) Å. Данное вторичное взаимодействие вызывает значительную регбридизацию связей атома Au, хотя полного выравнивания связей Au-N и Au-O, а также углов OAuP и NAuP не происходит. Валентные углы NAuP изменяются в пределах 160,7(1) - 167,1(1)°. Расстояния Au-N составляют 2,11(1)-2,15(1) Å; связи заметно удлинены по сравнению со значением для невозмущенной связи Au-N 2,045(9) Å в реперной молекуле п-нитроанилида AuPRR3 (IX), в которой отсутствуют какие-либо вторичные взаимодействия (рис. 6).

Длины связей Au-P в молекулах IV-VI, равные 2,206(3) - 2,213(2) Å, несколько уменьшены по сравнению с аналогичным значением 2,228(3) Å в реперной молекуле IX.

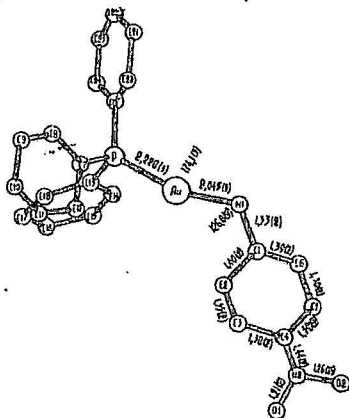


Рис. 6. Строение реперной молекулы IX.

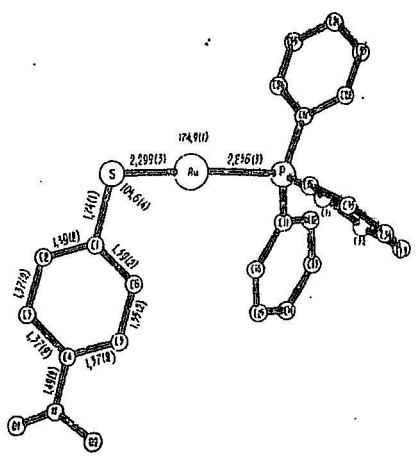
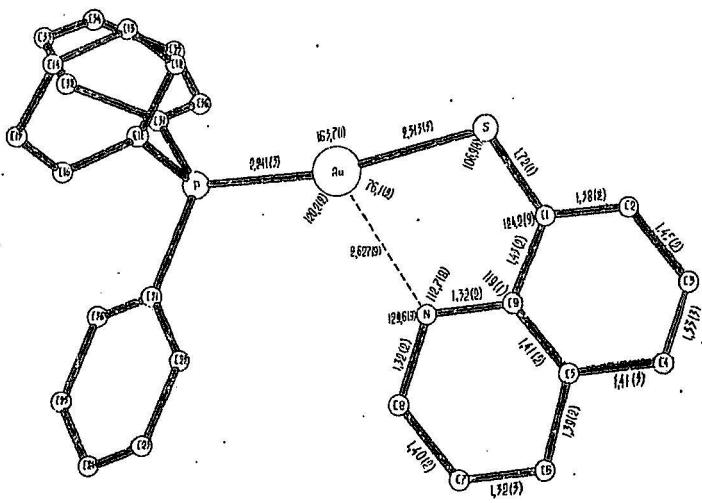


Рис. 7. Строение молекулы 8-меркаптохинолината AuPRh₃ - УП и реперной молекулы УШ.

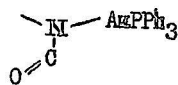
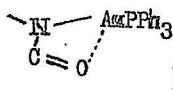
Если теперь в хелатном цикле вместо атома O ввести более донорный, чем атом N, атом серы, то в молекуле 8-меркаптохинолината трифенилфосфинзолота (VII) можно ожидать обратного перемещения фрагмента AuPRh_3 от атома Y(N) к атому X(S).

Действительно, атом Au образует σ -связь с атомом S (2,213 (3) Å), а с атомом N осуществляется вторичное связывание на расстоянии 2,627(9) Å. Аналогично молекулам III-VI в этой молекуле также наблюдается частичная регидризация связей атома Au. Угол $\angle \text{AuPR}$, противолежащий атому N, уменьшен до $163,7(1)^\circ$. Однако связь Au-S почти не удлинена по сравнению с длиной σ -связи Au-S (2,299(3) Å) в реперной структуре п-нитрофенолата AuPRh_3 (VIII), где отсутствуют какие-либо дополнительные взаимодействия (рис. 7). Кроме того, в молекуле VII практически не происходит изменения длины связи Au-P с транс-лигандом; ее значения составляют 2,241(3) и 2,256(3) Å.

При замене атома ^2H у атома азота в молекуле п-нитроанилида AuPRh_3 IX на ацильную группировку, включающую циклопропановое кольцо



(a)



(b)

При цисоидной конформации возможно замещение 4-членного хелатного цикла за счет внутримолекулярного взаимодействия $\text{Au}\dots\text{O}$, а при трансоидной конформации молекулы атомы Au и O предельно удалены друг от друга.

Рентгеноструктурным исследованием комплекса X установлено, что реализуется трансоидная конформация молекулы (рис. 8). Особенности геометрии карбонилциклопропанового фрагмента свидетельствуют о сопряжении C=O группы с системой банановых связей циклопропана. При этом в общую систему сопряжения включена и неподеленная электронная пара атома N. В молекуле X бензольное кольцо анилидного фрагмента повернуто из плоскости сопряжения на $56,5^\circ$, тогда как в молекуле IX это бензольное кольцо участвует в сопряжении с неподеленной электронной парой атома N. Длины связей Au-N и Au-P в IX (2,045(9) и 2,228(3) Å) и в X (2,039(5) и 2,234(1) Å) близки между собой.

Сопряжение CO-циклопропан вызывает определенные возмущения геометрии циклопропанового кольца, которые проявляются в укорочении противолежащей замещенному атому C связи и

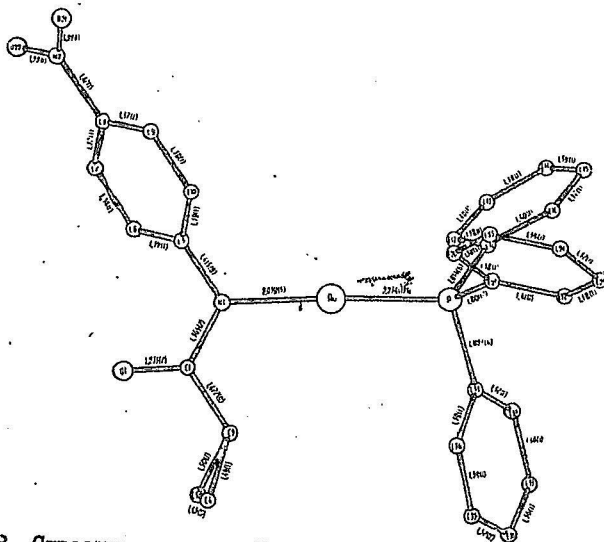


Рис. 8. Строение молекулы X.

удлинения двух vicинальных связей при этом атоме С.

Напротив, в молекуле XI с б-связью $\text{Am}-\text{C}$ циклопропан не включен в систему сопряжения, которое осуществляется только по пептидному фрагменту $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ (рис. 9).

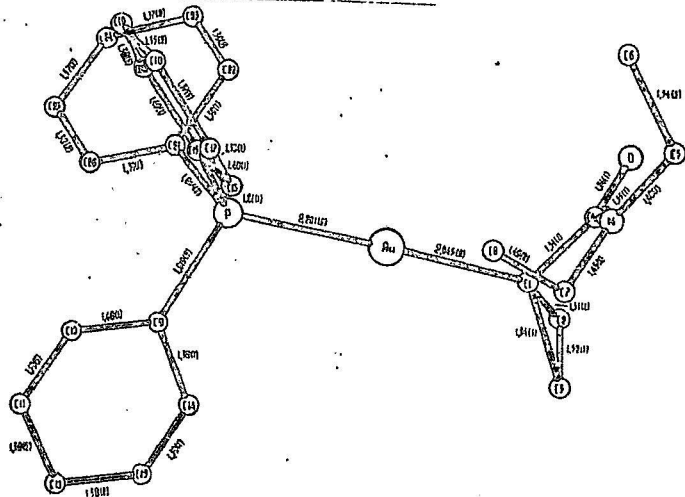


Рис. 9. Строение молекулы XI.

Поэтому в циклопропановом кольце молекулы XI не наблюдается дифференциация длин связей С-С.

Отсутствие специфических искажений валентных углов в XI при дисубstitиленном атоме С(1) циклопропана исключает возможность не-обычной координации атома Au с циклопропаном, подобной найденной в циклопентадиеновых комплексах золота ($\eta^1 - \eta^3$).

Следующий раздел диссертационной работы посвящен комплексам Au(I) со связями Au-C, Au-S, Au-N, включающими взаимодействие Au...Au, подобно найденному в молекулах I и II.

Рентгеноструктурным исследованием молекулы дисубstitированного бифенила (XII) установлено cis-идное расположение AuRPh₃ фрагментов с двугранным углом между плоскостями Rb-колец в 44,4° (рис. 10). Атомы золота сближены до расстояния 3,0246(6) Å, отвечающего вторичной связи. Длины связей Au-C в XI (2,045(8) Å) и в XII (2,039(9) и 2,051(1) Å) попадают в интервал значений 2,01-2,05 Å, характерных для длин связей атома Au с sp²-гибридизованным атомом углерода.

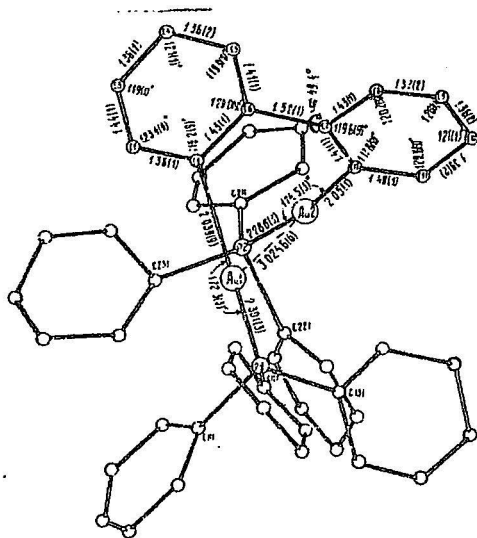


Рис. 10. Структура молекулы бифенила $\text{cis}(\text{AuRPh}_3)$ - XII.

Одним из стандартных методов получения комплексов $\text{Am}(\text{I})$ является замещение атома Н связей $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{S}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$ при взаимодействии соответствующего органического лиганда с борфторидом трис(трифенилфосфинилокси) $\text{[O}(\text{AmPrf}_3)_3\text{]BF}_4$.

При аурировании трис(этиленгликоля) CH_2-CH_2 получено неизвестное вещество, строение которого было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Соединение (XIII) представляет собой соль с анионом борфторидом (рис. II).

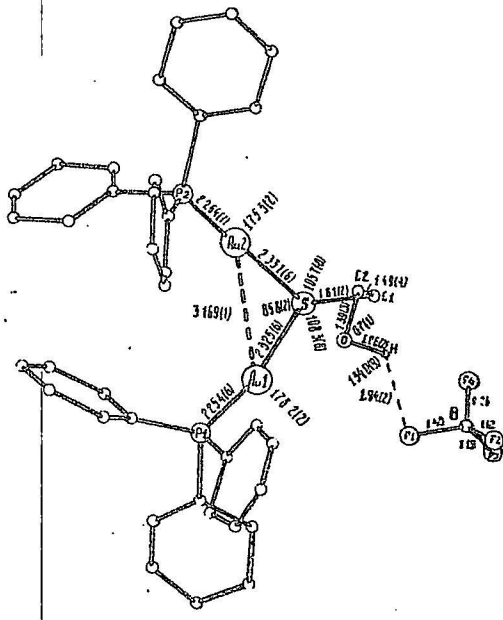


Рис. II. Строение катиона -- XIII.

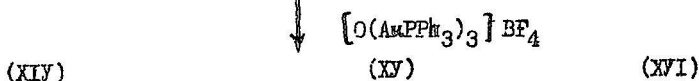
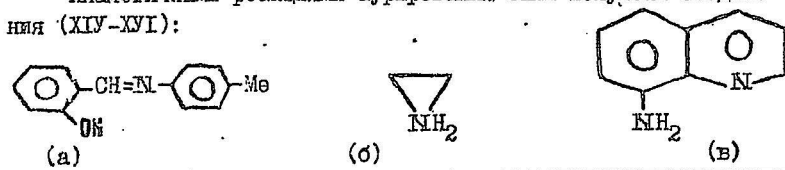
Указанная реакция приводит к аурированию только атома серы, а не кислорода или же обоих гетероатомов. Тем самым еще раз подтверждается чувствительность AmPrf_3^+ -частицы к соотношению электронодонорных свойств двух катионакцепторных центров. Присоединению и второй AmPrf_3^+ частицы к атому S свидетельствует о преобладающей тенденции атома Am к образованию вторичных связей $\text{Am}\dots\text{Am}$, а не $\text{Am}\dots$ гетероатом.

Атом серы имеет пирамидальное строение, искаженное вследствие взаимодействия $\text{Am}\dots\text{Am}$ (3,163(1) Å). Координации атомов Am

линейная, длины б-связей Au-S (2,325(6) и 2,331(6) Å) близки к аналогичным значениям в структуре триаурированного тиооксония.

Атом Н при атоме кислорода связан водородной связью с анионом BF_4^- . Помимо этой Н-связи, в кристалле XIII осуществляется межмолекулярное взаимодействие Au...Au (3,365(2) Å) соседних молекул, связанных центром инверсии.

Аналогичными реакциями аурирования были получены соединения (XIV-XVI):



Общая схема строения трех аналогичных катионов XIV-XVI - солей тетрафторбората, представлена на рисунке 12.

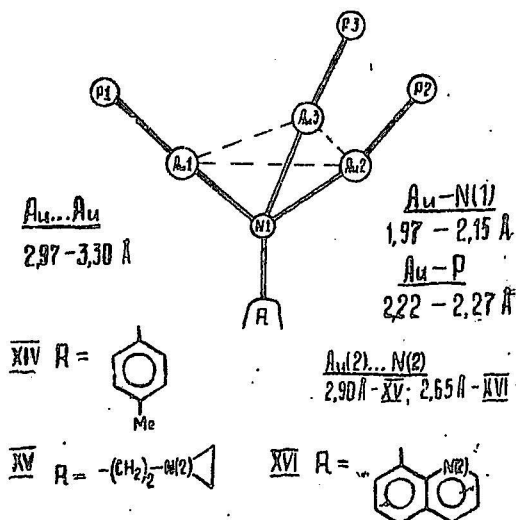


Рис. 12. Строение катионов XIV-XVI.

Таким образом, рентгеноструктурный анализ XIV-XVI показал, что эти вещества являются не просто продуктами замещения атомов N на $AuRh_3$. В ходе реакций (а) и (б) произошел разрыв связи C-N и присоединение трех $AuRh_3$ -остатков к аммонийному атому N, кроме того, в случае (б) произошло сшивание другой молекулы азиридина с разомкнутой частью $-CH_2CH_2N$. Реакция (в) приводит к получению аналогичного триаурированного по аммонийному атому N катионного комплекса.

Отметим, что рентгеноструктурное исследование соли XV проведено с невысокой точностью, так как кристалл в процессе съемки разлагался. Кроме того, особенности расшифровки и уточнения структуры свидетельствуют о некоторой неупорядоченности фрагмента $-NH_2-CH_2-N$. Тем не менее, основной результат - установление мотива строения соли XV, аналогичного найденному в солях XIV и XVI, сомнений не вызывает.

Во всех трех катионах атомы Au, имеющие линейную координацию (N-Au-P), объединены вторичными связями Au...Au (расстояния 2,99-3,50 Å) в триады. Углы при атомах N изменяются в пределах 95-119°, причем все углы типа $AuMAu$ меньше, а углы типа $ONAu$ больше 109,5°, что свидетельствует о стягивающем характере вторичных связей Au...Au.

В молекулах XV и XVI один из атомов золота участвует еще во вторичной связи с атомом азота азиридина или хинолина N(2), на расстояниях 2,90 и 2,65 Å, соответственно, замыкая 5-членный хелатный цикл. Более сильное взаимодействие Au с хинолиновым атомом азота, чем с аминным подтверждает большую нуклеофильность первого, по сравнению со вторым. Именно поэтому можно было бы ожидать перемещения одного из фрагментов $AuRh_3$ к хинолиновому атому N в хелатном цикле, как это имеет место в мостаурированных комплексах Au(I) с хелатными циклами (Ш-VI). Тот факт, что в полиаурированных комплексах этого не происходит, еще раз подтверждает особую устойчивость электронодефицитных кластерных образований с участием атомов золота.

В случаях (а) и (б) разрыв связи C-N сопровождается образованием однотипных молекул. Это дает основание полагать, что вторичные связи Au...Au и Au...N играют определенную роль в этих процессах. В механизм образования подобного рода соединений могут включаться стадии образования вторичных связей Au...Au и Au...N, приводящих к активации и последующему разрыву связи C-N. То есть вторичные взаимодействия играют существенную роль в

химии одновалентного золота.

Во всех рассмотренных комплексах I–XVI в качестве нейтрального стабилизирующего транс-лиганда использован трифенилфосфин. Это позволило отделить эффекты различного транс-влияния разных лигандов, затрудняющие поиск закономерностей, а также проследить особенности транс-влияния по изменению длины связи Au–P в зависимости от природы ацидо-лиганда.

Рентгеноструктурное исследование комплекса XVII, содержащего катион $[Au(PR_3)_2]^+$ позволило получить реперное значение длины связи Au–P с одинаковыми PR_3 лигандами. В центросимметричном катионе XVII длина связи Au–P составляет 2,315(2) Å (рис. 13).

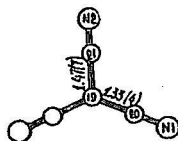
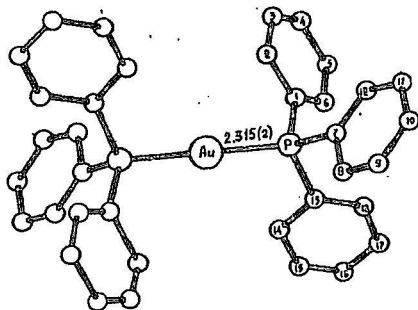


Рис. 13. Строение катиона $Au(PR_3)_2^+$ – XVII и аниона $S(CM)_3^-$.



По собственным и литературным данным определены интервалы изменения длин связей Au–P в комплексах с различными ацидо-лигандами:

$R-O-Au-PR_3$	2,20–2,215 Å
$R-N-Au-PR_3$	2,22–2,25 Å
$R-S-Au-PR_3$	2,24–2,27 Å
$R-Au-PR_3$	2,27–2,30 Å
$R_3P-Au-PR_3$	2,30–2,32 Å

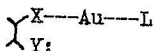
Видно, что связь Au-P в ряду транс-лигандов $RO < R_2N < RS < R < R_3P$ удлиняются. Этот ряд совпадает с рядом донорной способности ацидо-лигандов. С увеличением донорной способности лиганда, он все более успешно конкурирует с третичным фосфинным лигандом за s-компоненту sp-гибридной орбитали атома Au. Это и определяет природу транс-влияния в комплексах одновалентного золота.

ВЫВОДЫ

С целью изучения условий возникновения и характера внутримолекулярных вторичных связей атома Au(I) впервые методом рентгеноструктурного анализа исследованы структуры 17 новых комплексов одновалентного золота с σ-связями Au-O, Au-S, Au-N, Au-C и Au-P.

Эти исследования позволили сделать следующие заключения:

1. В комплексах трифенилфосфинзолота с потенциально хелатными лигандами типа



где X и Y - гетероатомы (S, O, N), а L = PRh_3 , возможно замыкание 5-членных хелатных циклов за счет внутримолекулярной вторичной связи Au...гетероатом.

2. Усиление вторичных связей в 5-членных хелатных циклах происходит симбатно с увеличением электронодонорности гетероатома, участвующего во вторичном связывании с атомом золота. При этом наблюдается уменьшение валентного угла при атоме золота, противоположного данному гетероатому, то есть происходит усиление регибридизации связей атома Au (от sp к sp²).

3. При определенном сочетании электронных свойств гетероатомов X(O) и Y(N) катион $AuPRh_3^+$ обнаруживает высокую подвижность в 5-членном хелатном цикле. В молекуле 8-оксихинолината $AuPRh_3$ найдена структурная жесткость, заключающаяся в реализации разной геометрии центрального звена комплекса $\begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \text{---} AuPRh_3$ в трех полиморфных модификациях соединения. Характер различия отражает различную степень перемещения фрагмента $AuPRh_3$ между двумя катионакцепторными центрами (O и N) в ходе внутримолекулярной нуклеофильной атаки гетероатома (X или Y) на атом Au.

4. При уменьшении нуклеофильности атома Y=N или замене атома X=O на более электронодонорный атом серы (X=S, Y=N), происходит перемещение $AuPRh_3$ фрагмента к гетероатому X, а с атомом Y осуществляется вторичная связь. Этот факт свидетельст-

вует о высокой чувствительности атома золота AuL фрагмента к соотношению электронных свойств гетероатомов X и Y хелатного цикла.

5. Рентгеноструктурный анализ 2-бромфенолата $AuPRh_3$ (I) выявил существование в кристаллах этого соединения межмолекулярного взаимодействия $Au...Au$, объединяющего две кристаллографически независимые молекулы I в димеры. Исследование о,о'-бис-($AuPRh_3$)широкатахина (II) и 2,2'-бис($AuPRh_3$)бифенила (III) подтвердило связывающий характер взаимодействия $Au...Au$, часто встречающегося в комплексах $Au(I)$. В II и III реализуется цисоидная конформация молекул с вторичной связью $Au...Au$.

6. Рентгеноструктурное исследование солей, продуктов реакций аурирования тиоэтиленгликоля (XIII), азометинового производного (XIV), азиридина (XV) и аминокинолина (XVI) показало особую устойчивость электронодефицитных кластерных образований $RX-(AuPRh_3)_n^+$ ($X=S, n=2; X=N, n=3$). Сходство геометрии комплексов XV и XVI, а также их образование в результате разрыва связи C-N в исходных органических молекулах при их аурировании, дает основание предположить существенную роль вторичных связей $Au...Au$ и $Au...гетероатом$. В механизм образования подобного рода соединений могут включаться стадии образования вторичных связей, приводящих к активации и последующему разрыву связи C-N.

7. Природа транс-влияния в комплексах одновалентного золота состоит в конкуренции лигандов за вклад s-компоненты sp-гибридной орбитали атома Au. При усилении электронодонорных свойств ацидо-лигандов в трифенилфосфиновых комплексах $Au(I)$ происходит последовательное увеличение длины связи Au-P за счет все более успешной конкуренции ацидо-лиганда за s-компоненту с донорным трифенилфосфиновым транс-лигандом.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Кузьмина Л.Г., Бурцева О.Ю., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А., Смылова Е.И./Кристаллическая структура 2-бромфенолата трифенилфосфинзолота (I+).//Коорд. химия.-1989-Т.15.-№.6.-С.773-778.
2. Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Бурцева О.Ю., Порай-Кошиц М.А./Строение молекулы I-диэтилкарбамоил-I-трифенилфосфинзолота циклопропана в кристалле.//Металлоорг. химия.-1989-Т.2.-№.2.-С.426-430.

- Грандберг К.И./Синтез и рентгеноструктурное исследование о,о'-бис(трифенилфосфинзолото)пирокатаехина./Металлоорг. химия.-1989-Т.2.-№.5.-С.1179-1183.
4. Кузьмина Л.Г., Бурцева О.Ю., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А./Рентгеноструктурное исследование N-трифенилфосфинзолото-п-нитроанилида циклопропанкарбоновой кислоты./Металлоорг. химия.-1989-Т.2.-№.6.-С.1242-1247.
 5. Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А., Смылова Е.И. Грандберг К.И., Перевалова Э.Г./Рентгеноструктурное исследование структурно нежестких молекул. Кристаллические модификации 8-оксихинолината трифенилфосфинзолота (I)./Металлоорг. химия.-1989-Т.2.-№.6.-С.1344-1350.
 6. Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Бурцева О.Ю., Порай-Кошиц М.А., Смылова Е.И., Грандберг К.И./Получение и кристаллическая структура комплексов одновалентного золота - 8-меркаптохинолината трифенилфосфинзолота и 4-нитротрофенолата трифенилфосфинзолота./Металлоорг. химия.-1990-Т.3.-№.2.-С.364-370.
 7. Кузьмина Л.Г., Бурцева О.Ю., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А., Смылова Е.И./Рентгеноструктурное исследование п-нитроанилида трифенилфосфинзолота (I)./Коорд. химия.-1990-Т.16.-№.1.-С.70-74.
 8. Baukova T.V., Kravtsov D.N., Kuz'mina L.G., Dvortsova N.V., Poray-Koshits M.A./Synthesis and crystal structure of bis (triphenylphosphine)gold tricyanomethanide, $[(PPh_3)_2Au]^+ [C(CN)_3]^-$./J. Organomet. Chem.-1989-V.372.-№.3.-P.465-471.
 9. Кузьмина Л.Г., Бурцева О.Ю., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А./Исследование строения комплексов Au(I) со связями Au-O, Au-N, Au-S./XII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докладов-Красноярск-1987-С.437
 10. Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А., Смылова Е.И. Грандберг К.И./Изучение структурно нежестких молекул методом рентгеноструктурного анализа. Строение 8-оксихинолинатов фенилруте и трифенилфосфинзолота в разных полиморфных модификациях./IV Всесоюзная конференция по металлоорганической химии. Тезисы докладов-Казань-1988-С.413.
 11. Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А./Вторичные связи, структурная нежесткость и моделирование химических реакций по данным рентгеноструктурного анализа./Всесоюзное совещание "Дифракционные методы в химии". Тезисы докладов-Суздаль-1986-С.18.

12. Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А./Структурная химия комплексов одновалентного золота.//V Всесоюзное совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Тезисы докладов-Владивосток-1989-С.28.
13. Poray-Koshits M.A., Kuz'mina L.G., Dvortsova N.V./Secondary bonds in complexes of gold (I).//XII European Crystallographic meeting. Collected abstracts-Moscow-1989-P.295.

Дворцова

Т-02684 от 19.04.90 г. Формат. БХВА 1/16
Объем 1,5 п.л. Зак. 74/у. Тир. 100.

ИЗД-во "Техника". Мосгорпечать, Н. Краснохолмская пл. 5.