

УДК 547.13

ХИМИЯ

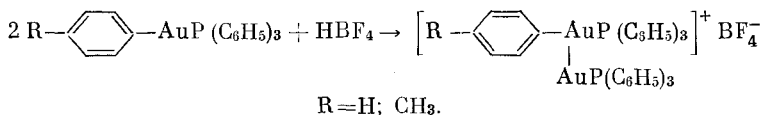
К. И. ГРАНДБЕРГ, Т. В. БАУКОВА, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА,
академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ

БОРОФТОРИД [*n*-ТОЛИЛ-(ТРИФЕНИЛФОСФИН)-ЗОЛОТО]- ТРИФЕНИЛФОСФИНЗОЛОТО

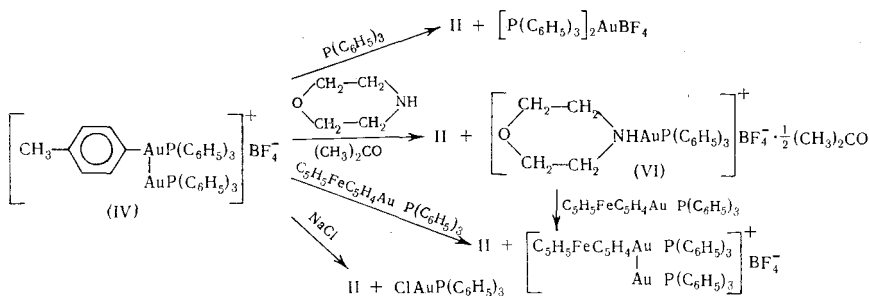
Недавно нами было сообщено ⁽¹⁾ о синтезе борофторида [ферроценил-(трифенилфосфин)-золото]-трифенилфосфинзолота (I) — нового типа золотоорганических соединений, содержащих два атома золота в молекуле. В настоящей работе показано, что образование такого типа комплексов не является специфическим свойством ферроценил-(трифенилфосфин)-золота. Золотоорганические соединения бензольного ряда — *n*-толил-(трифенилфосфин)-золото (II) и фенил-(трифенилфосфин)-золото (III) также реагируют с HBF₄, давая аналогичные комплексы.

n-Толил-(трифенилфосфин)-золото было получено из *n*-толиллития и трифенилфосфинового комплекса хлорида золота.

Взаимодействие II и III с эфирным раствором HBF₄ приводит к образованию борофторидов [*n*-толил-(трифенилфосфин)-золото]-трифенилфосфинзолота (IV) и [фенил-(трифенилфосфин)-золото]-трифенилфосфинзолота (V) соответственно.



Золотосодержащий лиганд CH₃C₆H₄·Au·P(C₆H₅)₃ в соединении IV легко замещается на другие электронодонорные лиганды — трифенилфосфин, морфолин, ферроценил-(трифенилфосфин)-золото. При действии водного раствора хлористого натрия образуется II и трифенилфосфиновый комплекс хлорида золота.



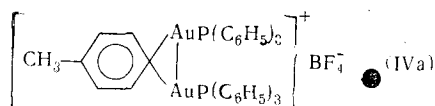
В п.м.р. спектре IV (рис. 1) сигналы как метильных, так и ароматических протонов толильной группировки заметно сдвинуты в слабое поле по сравнению с соответствующими сигналами в соединении II, что указывает на наличие положительного заряда у атома, связанного с толильной группой (заряд, вероятно, делокализован между двумя атомами золота).

Данные у.-ф. спектроскопии (рис. 2) свидетельствуют о сохранении ароматичности ⁽²⁾ бензольного кольца, связанного с золотом. Отметим, что в у.-ф. спектрах ароматических производных золота II и III имеется полоса поглощения слабой интенсивности в области 340 мμ (в трифенилфос-

финовом комплексе метилзолота она отсутствует). Не исключено, что ее происхождение связано со взаимодействием атома золота с π -системой бензольного кольца в этих соединениях. При образовании солеобразного продукта IV эта полоса в у.-ф. спектре исчезает.

В спектре я.м.р. P^{31} соединения IV при 25° и при -60° имеется один узкий сигнал ядер фосфора ($\delta = -37$ м.д. в CH_2Cl_2 ; $\delta = -35,2$ м.д. в ацетоне, внешний стандарт H_3PO_4), что указывает на эквивалентность атомов фосфора обеих трифенилфосфиновых группировок.

На основании анализа спектральных характеристик можно предположить для соединения IV структуру IVa



Недавно такая необычная структура, в которой два атома металла связаны с углеродом бензольного кольца, образуя трехцентровую двухэлектронную связь, была обнаружена у соединений осмия ⁽³⁾.

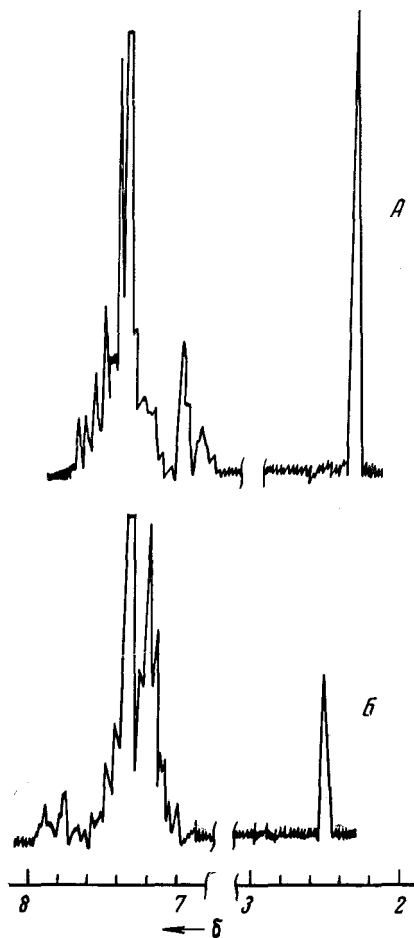


Рис. 1. Спектры п.м.р. II (А) и IV (Б) в хлористом метиле

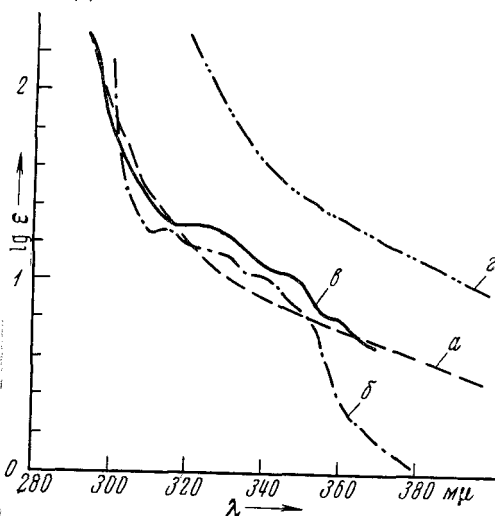


Рис. 2. У.-ф. спектры трифенилфосфиновых комплексов метил- (а), фенил- (б), толил- (в) золота и соединения IV (г) в хлористом метиле

Экспериментальная часть

Толлил- (трифенилфосфин) - золото (II) получено по методике, предложенной нами ранее для синтеза $C_6H_5AuP(C_6H_5)_3$ ⁽⁴⁾ с выходом 98%, т. пл. $151-152^\circ$ (с разл.).

И.-к. спектр II: * 1440 с., 1340 сл., 1320 сл., 1220 сл., 1195 сл., 1165 сл., 1110 с., 1080 сл., 1038 ср., 1010 сл., 850 сл., 800 с., 750 с. cm^{-1} .

* И.-к. спектры соединений сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле; у.-ф. спектры на приборе Сагу-15; спектры п.м.р. сняты на приборе Т-60 с рабочей частотой 60 Мгц; спектры я.м.р. P^{31} сняты на приборе INMC-4Н-100.

Действие HBF_4 на II. К эфирному раствору 0,20 г II добавлен эфирный раствор HBF_4 до полноты осаждения белого кристаллического осадка (в фильтрате методом г.ж.х. обнаружен толуол). Осадок отфильтрован, тщательно промыт на фильтре эфиром. Получено 0,19 г (95% от теорет.) IV, который был очищен медленным осаждением из ацетонového раствора смесью петролейный эфир — эфир (1:2), т.пл. 175—176° (с разл.).

Соединение IV представляет собой почти белое кристаллическое вещество, растворимое в ацетоне, ТГФ, CH_2Cl_2 , устойчивое в твердом состоянии, но неустойчивое в растворах.

И.-к. спектр V кроме полос, присутствующих в II, содержит сильную полосу поглощения при 1060 см^{-1} , характерную для аниона BF_4^- , и полосу при 1595 см^{-1} .

Действие HBF_4 на фенил-(трифенилфосфин)-золото⁽⁹⁾. По методике, описанной выше для соединения II, из 0,20 г III получено 0,19 г (93% от теории) борофторида (фенил-(трифенилфосфин)-(золото)-трифенилфосфинзолота, т.пл. в запаянном капилляре 151—154° (с разл.).

Полученное соединение V — бежевое кристаллическое вещество, постепенно темнеющее на воздухе и свету, еще более неустойчивое в растворах ацетона, нитрометана, хлористого метилена.

И.-к. спектр III: 1577 сл., 1440 сл., 1320 сл., 1230 сл., 1190 сл., 1060 о.с., 750 с. см^{-1} . П.м.р. спектр (в CH_2Cl_2) содержит сигналы протонов трифенилфосфиновой группировки ($\delta = 7,17\text{—}7,77$ м.д.) и фенильного кольца при атоме золота ($\delta = 8,0$ м.д.).

Действие водного раствора хлористого натрия на IV. Раствор 0,100 г IV в CH_2Cl_2 встряхивали 5 мин. с водным раствором NaCl. Органический слой был отделен, водный экстрагирован смесью CH_2Cl_2 — эфир. Объединенные органические вытяжки высушены поташем, упарены в вакууме, остаток хроматографирован на колонке с Al_2O_3 . Смесью петролейный эфир — бензол (1:1) элюировано 0,050 г (выход колич.) II, т.пл. 161—162°; хлороформом элюировано 0,042 г (95% от теорет.) $\text{AuClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, т.пл. 241—242°. По данным⁽⁵⁾: т.пл. 243—244°.

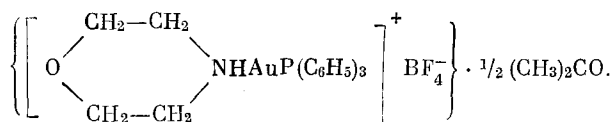
Действие на IV трифенилфосфина. К раствору 0,024 г трифенилфосфина в эфире добавлен раствор 0,10 г IV в ацетоне. Растворитель удален в вакууме, из остатка холодным бензолом экстрагировано 0,05 г (выход колич.) II, т.пл. 160—161°. Остаток после обработки бензолом представлял собой борофторид (бистрифенилфосфин)-золота, выход количественный, т.пл. 224—225° (после 3 перекристаллизаций из смеси петролейный эфир — метанол). По данным⁽⁶⁾: т.пл. 234—236°.

Найдено %: С 53,33; Н 3,83; Au 23,71
 $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{AuBF}_4$. Вычислено %: С 53,48; Н 3,75; Au 24,36

Действие на IV ферроценил-(трифенилфосфин)-золота. К раствору 0,10 г IV в ацетоне добавлено 0,06 г ферроценил-(трифенилфосфин)-золота, окраска раствора из желтой переходит в красную. Раствор был разбавлен равным объемом эфира, при добавлении к реакционной смеси небольших порций петролейного эфира медленно выкристаллизовывается I; выделено 0,11 г (выход колич.) I, т.пл. 160—161° (с разл.). По данным⁽¹⁾: т.пл. 161—163° (с разл.), спектр п.м.р. идентичен спектру п.м.р. I, полученному ранее⁽¹⁾. Из маточника после хроматографии на колонке с Al_2O_3 выделено 0,05 г (выход колич.) II, т.пл. 160—161° (с разл.).

Действие на IV морфолина. К раствору 0,100 г IV в ацетоне было добавлено несколько капель морфолина. Через 30 мин. реакционная смесь была разбавлена равным объемом эфира и небольшим количеством петролейного эфира, выпавший осадок борофторида морфолина-(трифенилфосфин)-золота (VI) отделен. Получено 0,060 г (выход колич.) VI, образующего сольват с ацетоном, т.пл. 166—168° (с разл.). Соотношение ин-

тенсивностей сигналов в спектре п.м.р. и данные элементарного анализа свидетельствуют, что соединение VI имеет следующий состав:



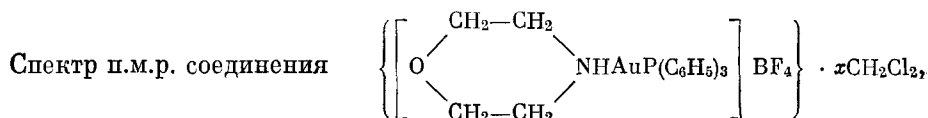
Из фильтрата выделено 0,047 г (95% от теорет.) II, т.пл. 161—162°. VI представляет собой коричневатое кристаллическое вещество, быстро темнеющее на воздухе при комнатной температуре, в растворах ацетона, хлороформа, хлористого метилена быстро разлагается.

И.-к. спектр VI: 3350 с., 1710 с., 1440 с., 1310 с., 1295 ср., 1230 сл., 1190 ср., 1170 сл., 1060 о.с., 880 с., 875 сл., 760 с. см⁻¹. Спектр п.м.р. VI (в CH₂Cl₂) содержит сигналы протонов CH₃-группы ацетона (δ = 2,05 м.д.),

трифенилфосфиновой группы (δ = 7,18—7,65 м.д.), группировки —N^{CH₂—}CH₂—

(δ = 3,42 м.д.) *, группировки O^{CH₂—}CH₂— (δ = 3,97 м.д.) **.

Выделить комплекс VI без растворителя не удается, при проведении реакции в хлористом метилене или ТГФ или кристаллизации VI из этих растворителей место ацетона в комплексе занимает соответствующий растворитель, что обнаружено нами с помощью и.-к. спектров и спектров п.м.р.



полученного по аналогичной методике в CH₂Cl₂, содержит уширенный сигнал протона —NH-группы, δ ~ 1,7 м.д. ***.

Действие на VI ферроценил-(трифенилфосфин)-золота. К раствору 0,100 г VI в ацетоне добавлено 0,100 г ферроценил-(трифенилфосфин)-золота. При разбавлении реакционной смеси эфиром из красного раствора кристаллизуется I. Выход 0,180 г (колич.) I, т.пл. 161—163° (с разл.).

Авторы выражают благодарность Ю. А. Устыньюку и А. А. Борисенко за снятие и расшифровку спектров я.м.р.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Г. Перевалова, Д. А. Леменовский и др., ДАН, 202, 97 (1972).
² H. Luther, G. Pockels, Zs. Elektrochem., 59, 159 (1955). ³ C. W. Broadford, Chem. Commun., № 2, 87 (1972). ⁴ Э. Г. Перевалова, Т. В. Баукова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2148. ⁵ C. Kowala, J. M. Swan, Austr. J. Chem., 19, 547 (1966). ⁶ A. D. Westland, Canad. J. Chem., 47, 413 (1969).

* Соответствующий сигнал для морфолина δ = 2,85 м.д.

** Соответствующий сигнал для морфолина δ = 3,54 м.д.

*** Соответствующий сигнал для морфолина — узкий синглет (δ = 1,94 м.д.).