

УДК 548.737+546.59

**ВВЕДЕНИЕ АТОМОВ ГАЛОГЕНА
В ТЕТРААЗАМЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III). КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Br})](\text{ClO}_4)_2$ И $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2)]\text{ClO}_4$**

© 2007 **В.А. Афанасьева***, Л.А. Глинская, Р.Ф. Клевцова,
И.В. Миронов, Л.А. Шелудякова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 5 мая 2006 г.

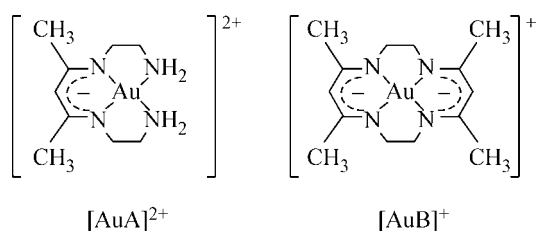
Показана возможность использования иона AuX_4^- ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) как мягкого селективного галогенирующего агента для введения атомов галогена в β -положение шестичленных колец тетраазаметаллокомплексов золота(III). Синтезированы β -бромированные ациклический и макроциклический комплексы золота(III) — N,N'-бис(2-аминоэтил)-3-бромо-2,4-пентандииминатозолото(III) бисперхлорат (**III**) и 6,13-дибромо-5,7,12,14-тетраметил-1,4,8,11-тетрааза-4,6,11,13-тетраенатозолото(III) перхлорат (**VI**). Соединения охарактеризованы методами элементного, рентгенофазового анализов, ИК и электронной спектроскопии, определены кристаллические структуры. Кристаллы моноклинные; **III**: $a = 20,1643(7)$, $b = 7,2932(2)$, $c = 25,5391(9)$ Å; $\beta = 109,545(1)^\circ$, $V = 3539,4(2)$ Å³, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$; **VI**: $a = 9,9991(3)$, $b = 7,3639(2)$, $c = 12,9242(4)$ Å; $\beta = 96,922(1)^\circ$, $V = 944,70(5)$ Å³, $Z = 2$, пространственная группа $P2/c$. Структуры построены из практически плоских катионов $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Br})]^+$ (**III**), $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2)]^+$ (**VI**) и перхлорат-анионов ClO_4^- . Атомы золота в обоих соединениях координированы четырьмя атомами азота, образующими плоский квадрат. Введение атомов галогена (Cl, Br) в β -положение шестичленных колец тетраазаметаллоциклов не приводит к существенному изменению длин делокализованных связей C ... N и C ... S.

Ключевые слова: золото, тетраазаметаллоциклы, β -бромированные, синтез, кристаллическая и молекулярная структура, электронные спектры, ИК спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Характерным свойством металлокомплексов, содержащих в структуре шестичленные дииминатные кольца, является способность центрального β -углеродного атома к реакциям электрофильного присоединения и замещения. Это свойство широко используют для получения соединений, содержащих периферические группы [1]. Так, бромсодержащие тетраазамакроциклические комплексы переходных металлов получают либо в результате темплатного синтеза, используя в качестве одного из темплатных агентов бромсодержащие прекурсоры [2, 3], либо в результате непосредственного бромирования лиганда при использовании в качестве бромирующих агентов N-бромсукцинимид или свободного брома [4, 5]. Отметим, что непосредственное бромирование лиганда осуществляется только для тетраазааннуленовых макроциклических комплексов металлов, содержащих шесть ненасыщенных связей в макрокольце. Однако нами [6, 7] показана возможность введения атома хлора в дииминатные и тетриминатные тетраазаметаллокомплексы золота(III) $[\text{AuA}]^{2+}$ и $[\text{AuB}]^+$ по реакциям

* E-mail: vala@che.nsk.su



При этом в качестве хлорирующего агента выступает ион AuCl_4^- . Выделены и изучены физико-химическими методами $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl})](\text{ClO}_4)_2$ (**II**) и $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2)]\text{ClO}_4$ (**V**). В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования β -бромированных ациклического и макроциклического тетраазаметаллокомплексов золота(III) $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Br})](\text{ClO}_4)_2$ (**III**) и $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2)]\text{ClO}_4$ (**VI**). Комплексы изучены методами элементного, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, ИК и электронной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе реактивы имели следующую квалификацию: NaClO_4 , HBr , HNO_3 , этилендиамин — "х.ч.", толуол — "ч.д.а.", диметилформамид — "ч.", этиловый спирт — ректифицированный, диэтиловый эфир — медицинский. Раствор HAuBr_4 готовили растворением золота (99,96 %) в смеси бромисто-водородной и азотной кислот (3:1) с последующим упариванием с HBr до отсутствия в парах оксидов азота. Упаривание продолжали до прекращения выделения белых паров бромисто-водородной кислоты. $\text{N,N}'$ -бис(2-аминоэтил)-2,4-пентандииминатозолото(III) бисперхлорат $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_4)](\text{ClO}_4)_2$ (**I**) синтезировали по методике, приведенной в [8]. 5,7,12,14-Тетраметил-1,4,8,11-тетраазабициклотетрадека-4,6,11,13-тетраенатозолото(III) бромид $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]\text{Br}$ (**IV**) получали согласно [7].

Бромсодержащие тетраазаметаллокомплексы золота(III) получены следующим образом.

$[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Br})](\text{ClO}_4)_2$ (III**).** К 0,25 г комплекса $[\text{AuA}](\text{ClO}_4)_2$ прилили 10 мл спирта, смесь нагревали и при перемешивании магнитной мешалкой добавили по каплям 1,3 мл раствора HAuBr_4 (0,87 ммоль) ($n_{\text{AuA}}:n_{\text{AuBr}_4} = 1:2$). Моментально образовался темно-коричневый осадок. После перемешивания смеси при нагревании в течение 2 ч отфильтровали кирпично-красный осадок от винно-красного маточника, промыли спиртом, эфиром, высушили. Осадок растворили на фильтре в 3 мл ДМФА. К полученному раствору добавили порциями 1,4 г NaClO_4 , затем 25 мл спирта. Оранжево-красный осадок отфильтровали, промыли спиртом, эфиром, высушили. Осадок вновь растворили на фильтре, добавляя порциями 22 мл воды. К полученному винно-красному раствору добавляли 1,4 г NaClO_4 . Смесь охлаждали до $\sim 5^\circ\text{C}$, отфильтровали красно-оранжевый осадок, промывали спиртом, эфиром, высушивали. Выход 0,18 г (63 %). Найдено, %: С 16,7; Н 2,7; N 8,2; Cl 10,6; Br 12,2. Для $\text{AuN}_4\text{C}_9\text{H}_{18}\text{BrCl}_2\text{O}_8$ вычислено, %: С 16,43; Н 2,76; N 8,51; Cl 10,78; Br 12,14.

$[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2)]\text{ClO}_4$ (VI**).** К 0,25 г комплекса $[\text{AuB}]\text{Br}$ прилили 10 мл спирта, 1,5 мл ДМФА, 0,23 мл бромисто-водородной кислоты (2 ммоль) и при перемешивании магнитной мешалкой добавили по каплям 1,3 мл раствора HAuBr_4 (1,1 ммоль) ($n_{\text{AuB}}:n_{\text{AuBr}_4} = 1:3$). Моментально образовался серо-коричневый осадок. После перемешивания смеси в течение нескольких часов отфильтровали коричневый осадок от винно-красного маточника, промыли спиртом, эфиром. Осадок растворили на фильтре в 8,5 мл ДМФА. К полученному винно-красному раствору добавили 2 г NaClO_4 , оранжевый осадок отфильтровали, промыли спиртом, эфиром, высушили, вновь растворили в ДМФА (6 мл) и осадил перхлоратом натрия (1,5 г). Выход 0,21 г (78 %). Найдено, %: С 24,2; Н 3,0; N 8,0; Cl 4,9; Br 22,9. Для $\text{AuN}_4\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{ClO}_4$ вычислено, %: С 24,00; Н 2,88; N 8,00; Cl 5,06; Br 22,81.

Кристаллографические характеристики и детали эксперимента для соединений III и VI

Соединение	III	VI
Молекулярный вес	1316,10	700,58
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Простр. группа	$P2_1/c$	$P2/c$
Параметры элем. ячейки, Å, град.	$a = 20,1643(7), b = 7,2932(2),$ $c = 25,5391(9), \beta = 109,545(1)$	$a = 9,9991(3), b = 7,3639(2),$ $c = 12,9242(4), \beta = 96,922(1)$
Объем, Å ³	3539,4(2)	944,70(5)
$Z; d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	4; 2,470	2; 2,463
Коэф. погл., мм ⁻¹	10,919	12,186
$F(000)$	2496	660
Диапазон θ , град.	1,07—25,00	2,77—24,99
N_{hkl} измер./ N_{hkl} незав.	27778/6128	4712/1626
	[$R(\text{int}) = 0,0444$]	[$R(\text{int}) = 0,0359$]
Метод уточнения	МНК полноматр. по F^2	МНК полноматр. по F^2
$N_{hkl}/N_{\text{пар}}$	6128/2/482	1626/126
GOOF для F^2	0,926	1,228
R -фактор, $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0,0386; wR2 = 0,1000$	$R1 = 0,0349; wR2 = 0,0847$
	$N_{hkl} = 4949$	$N_{hkl} = 1572$
R -фактор (по всем I_{hkl})	$R1 = 0,0524; wR2 = 0,1139$	$R1 = 0,0363; wR2 = 0,0853$

Элементный анализ на С, Н, N, Cl, Br проводили в Лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН. Изучение процессов в растворе проводили спектрофотометрически (спектрофотометр Specord UV-VIS). ИК спектры снимали на фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 3800—400 см⁻¹, образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном масле.

Монокристаллы соединения III выращены при медленном испарении его водного раствора, монокристаллы VI получены из раствора комплекса в ДМФА.

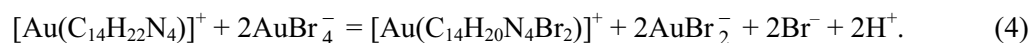
Для рентгеноструктурного исследования были отобраны прозрачные ярко-оранжевые кристаллы обоих комплексов. Детали эксперимента и кристаллографические характеристики комплексов приведены в табл. 1. Кристаллы характеризуются моноклинной симметрией и пространственными группами $P2_1/c$ (III) и $P2/c$ (VI).

Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [9]. Положения атомов Н рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении.

Окончательные значения позиционных и эквивалентных изотропных тепловых параметров базисных атомов приведены в табл. 2 и 4, а основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3 и 5. Таблицы координат атомов водорода и анизотропных тепловых параметров, а также таблицы значений структурных факторов могут быть получены у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бромирование дииминатного и тетриминатного тетраазаметаллокомплексов золота(III) $[\text{AuA}]^{2+}$ и $[\text{AuB}]^+$ протекает в водном бромисто-водородном либо органическом (спирт, ДМФА) растворе по реакциям (3) и (4):



Процессы бромирования лигандов (3), (4) аналогичны процессам хлорирования (1), (2); в них мягким селективным галогенирующим агентом является ион AuX_4^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Процессы

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и их эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\times 10^3$) в структуре III

АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экв}	АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экв}
Au(1)	3389(1)	7113(1)	6417(1)	32(1)	Au(1A)	-1469(1)	6878(1)	-3617(1)	32(1)
N(1)	3625(4)	7579(10)	5737(3)	41(2)	N(1A)	-1664(4)	7264(9)	-4422(3)	37(2)
N(2)	2361(4)	7333(10)	6042(3)	39(2)	N(2A)	-2467(4)	6991(9)	-3667(3)	38(2)
N(3)	4445(4)	6899(11)	6796(3)	48(2)	N(3A)	-447(4)	6716(14)	-3585(3)	52(2)
N(4)	3129(4)	6735(11)	7114(3)	43(2)	N(4A)	-1278(4)	6533(11)	-2784(3)	47(2)
C(1)	4402(5)	7605(15)	5846(4)	54(3)	C(1A)	-1024(5)	7060(15)	-4575(4)	56(3)
C(2)	4756(5)	8054(15)	6451(4)	59(3)	C(2A)	-408(4)	7717(14)	-4096(4)	47(2)
C(3)	1977(5)	7389(14)	6442(4)	49(2)	C(3A)	-2535(5)	7057(14)	-3108(4)	46(2)
C(4)	2370(4)	6264(15)	6933(4)	49(2)	C(4A)	-1960(5)	5955(16)	-2721(4)	57(3)
C(5)	3160(5)	7568(12)	5227(4)	46(2)	C(5A)	-2312(5)	7305(11)	-4803(3)	36(2)
C(6)	2432(5)	7635(12)	5125(4)	46(2)	C(6A)	-2925(4)	7360(11)	-4654(4)	40(2)
C(7)	2059(5)	7656(12)	5510(4)	43(2)	C(7A)	-2995(4)	7363(12)	-4129(4)	39(2)
C(8)	3440(6)	7539(15)	4757(4)	58(3)	C(8A)	-2364(6)	7285(17)	-5395(4)	58(3)
C(9)	1286(5)	8029(17)	5306(5)	62(3)	C(9A)	-3700(5)	7674(17)	-4060(5)	61(3)
Br(1)	1857(1)	7720(1)	4355(1)	62(1)	Br(1A)	-3790(1)	7452(2)	-5271(1)	65(1)
Cl(1)	912(1)	8377(3)	2800(1)	42(1)	Cl(3)	3676(1)	13108(3)	2085(1)	46(1)
O(1)	351(4)	9696(10)	2682(3)	69(2)	O(9)	4199(4)	14463(11)	2277(3)	82(3)
O(2)	873(4)	7135(10)	3220(3)	67(2)	O(10)	3730(6)	12185(14)	1624(4)	104(3)
O(3)	1569(3)	9297(10)	2980(3)	64(2)	O(11)	3023(5)	13975(15)	1956(5)	122(4)
O(4)	846(4)	7346(9)	2301(3)	55(2)	O(12)	3737(6)	11845(12)	2522(4)	101(4)
Cl(2)	4274(1)	7299(3)	3492(1)	51(1)	Cl(4)	-690(1)	7774(4)	-1160(1)	57(1)
O(5)	3575(6)	6870(20)	3319(5)	142(5)	O(13)	-21(8)	8030(30)	-888(7)	223(9)
O(6)	4521(6)	8428(16)	3957(4)	115(4)	O(14)	-1134(11)	8380(30)	-925(8)	305(14)
O(7)	4447(5)	8067(13)	3034(3)	88(3)	O(15)	-854(5)	8782(13)	-1668(3)	118(3)
O(8)	4670(7)	5662(15)	3647(5)	150(5)	O(16)	-759(11)	5945(13)	-1299(9)	279(13)

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния *d*, Å и валентные углы ω , град. в структуре III

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
1	2	3	4
Au(1)—N(2)	1,977(7)	Au(1A)—N(2A)	1,977(7)
Au(1)—N(1)	1,977(7)	Au(1A)—N(1A)	1,979(7)
Au(1)—N(3)	2,026(7)	Au(1A)—N(3A)	2,041(8)
Au(1)—N(4)	2,036(7)	Au(1A)—N(4A)	2,050(7)
N(1)—C(5)	1,323(12)	N(1A)—C(5A)	1,342(11)
N(1)—C(1)	1,497(12)	N(1A)—C(1A)	1,477(11)
N(2)—C(7)	1,308(11)	N(2A)—C(7A)	1,321(11)
N(2)—C(3)	1,476(12)	N(2A)—C(3A)	1,483(11)
N(3)—C(2)	1,501(13)	N(3A)—C(2A)	1,521(13)
N(4)—C(4)	1,483(11)	N(4A)—C(4A)	1,500(12)
C(1)—C(2)	1,500(14)	C(1A)—C(2A)	1,503(13)
C(3)—C(4)	1,493(13)	C(3A)—C(4A)	1,481(13)
C(5)—C(6)	1,405(14)	C(5A)—C(6A)	1,413(13)
C(5)—C(8)	1,489(13)	C(5A)—C(8A)	1,481(13)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4
C(6)—C(7)	1,424(14)	C(6A)—C(7A)	1,394(13)
C(6)—Br(1)	1,923(9)	C(6A)—Br(1A)	1,921(8)
C(7)—C(9)	1,497(13)	C(7A)—C(9A)	1,506(13)
Cl(1)—O(3)	1,418(7)	Cl(3)—O(5)	1,386(10)
Cl(1)—O(2)	1,422(7)	Cl(3)—O(6)	1,389(9)
Cl(1)—O(1)	1,436(7)	Cl(3)—O(8)	1,446(10)
Cl(1)—O(4)	1,442(7)	Cl(3)—O(7)	1,446(8)
Cl(2)—O(13)	1,393(9)	Cl(4)—O(32)	1,252(13)
Cl(2)—O(14)	1,397(9)	Cl(4)—O(31)	1,298(13)
Cl(2)—O(11)	1,408(8)	Cl(4)—O(34)	1,364(9)
Cl(2)—O(21)	1,423(8)	Cl(4)—O(33)	1,440(11)
Угол	ω	Угол	ω
N(2)—Au(1)—N(1)	94,7(3)	O(5)—Cl(3)—O(6)	116,1(8)
N(2)—Au(1)—N(3)	179,4(3)	O(5)—Cl(3)—O(8)	110,7(9)
N(1)—Au(1)—N(3)	84,7(3)	O(6)—Cl(3)—O(8)	103,4(7)
N(2)—Au(1)—N(4)	84,1(3)	O(5)—Cl(3)—O(7)	108,9(6)
N(1)—Au(1)—N(4)	177,6(3)	O(6)—Cl(3)—O(7)	110,1(6)
N(3)—Au(1)—N(4)	96,4(3)	O(8)—Cl(3)—O(7)	107,1(7)
C(5)—N(1)—C(1)	122,3(8)	O(32)—Cl(4)—O(31)	117,7(16)
C(5)—N(1)—Au(1)	124,2(6)	O(32)—Cl(4)—O(34)	111,8(15)
C(1)—N(1)—Au(1)	112,7(6)	O(31)—Cl(4)—O(34)	105,8(11)
C(7)—N(2)—C(3)	122,7(8)	O(32)—Cl(4)—O(33)	105,0(9)
C(7)—N(2)—Au(1)	124,4(7)	O(31)—Cl(4)—O(33)	106,8(11)
C(3)—N(2)—Au(1)	112,2(6)	O(34)—Cl(4)—O(33)	109,4(11)
C(2)—N(3)—Au(1)	104,8(6)	N(2A)—Au(1A)—N(1A)	94,7(3)
C(4)—N(4)—Au(1)	107,7(5)	N(2A)—Au(1A)—N(3A)	178,3(3)
N(1)—C(1)—C(2)	107,4(8)	N(1A)—Au(1A)—N(3A)	84,1(3)
C(1)—C(2)—N(3)	109,6(8)	N(2A)—Au(1A)—N(4A)	84,7(3)
N(2)—C(3)—C(4)	108,2(7)	N(1A)—Au(1A)—N(4A)	178,7(3)
N(4)—C(4)—C(3)	109,4(7)	N(3A)—Au(1A)—N(4A)	96,6(3)
N(1)—C(5)—C(6)	122,3(9)	C(5A)—N(1A)—C(1A)	122,2(8)
N(1)—C(5)—C(8)	117,1(9)	C(5A)—N(1A)—Au(1A)	124,3(6)
C(6)—C(5)—C(8)	120,5(9)	C(1A)—N(1A)—Au(1A)	112,0(6)
C(5)—C(6)—C(7)	129,3(8)	C(7A)—N(2A)—C(3A)	123,3(7)
C(5)—C(6)—Br(1)	115,3(7)	C(7A)—N(2A)—Au(1A)	124,3(6)
C(7)—C(6)—Br(1)	115,4(7)	C(3A)—N(2A)—Au(1A)	110,9(5)
N(2)—C(7)—C(6)	122,9(8)	C(2A)—N(3A)—Au(1A)	106,2(5)
N(2)—C(7)—C(9)	117,2(9)	C(4A)—N(4A)—Au(1A)	106,5(6)
C(6)—C(7)—C(9)	119,9(9)	N(1A)—C(1A)—C(2A)	108,2(8)
O(3)—Cl(1)—O(2)	109,9(5)	C(1A)—C(2A)—N(3A)	106,3(8)
O(3)—Cl(1)—O(1)	109,6(5)	C(4A)—C(3A)—N(2A)	108,9(7)
O(2)—Cl(1)—O(1)	110,1(5)	C(3A)—C(4A)—N(4A)	108,6(8)
O(3)—Cl(1)—O(4)	109,6(5)	N(1A)—C(5A)—C(6A)	122,2(8)
O(2)—Cl(1)—O(4)	108,7(4)	N(1A)—C(5A)—C(8A)	117,5(8)
O(1)—Cl(1)—O(4)	109,0(4)	C(6A)—C(5A)—C(8A)	120,3(8)
O(13)—Cl(2)—O(14)	110,4(7)	C(7A)—C(6A)—C(5A)	129,6(8)
O(13)—Cl(2)—O(11)	111,9(6)	C(7A)—C(6A)—Br(1A)	115,8(7)
O(14)—Cl(2)—O(11)	107,4(6)	C(5A)—C(6A)—Br(1A)	114,6(7)
O(13)—Cl(2)—O(21)	110,4(6)	N(2A)—C(7A)—C(6A)	123,2(8)
O(14)—Cl(2)—O(21)	107,2(7)	N(2A)—C(7A)—C(9A)	116,1(8)
O(11)—Cl(2)—O(21)	109,4(5)	C(6A)—C(7A)—C(9A)	120,6(8)

Т а б л и ц а 4

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и их эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре VI

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$	Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
Au(1)	0	2184(1)	2500	37(1)	C(5)	1910(9)	2191(11)	929(8)	51(2)
N(1)	-1078(7)	2214(9)	1106(6)	49(2)	C(6)	-1543(13)	2797(15)	-740(9)	76(3)
N(2)	1751(6)	2162(9)	1932(6)	46(2)	C(7)	3358(11)	2002(15)	685(10)	77(3)
C(1)	-2528(9)	2422(14)	1214(8)	60(2)	Br(1)	1309(2)	2740(2)	-1228(1)	85(1)
C(2)	-2846(8)	1693(13)	2233(8)	62(3)	Cl(1)	-5000	6821(5)	2500	69(1)
C(3)	-561(10)	2453(10)	231(7)	50(2)	O(1)	-6149(11)	5824(16)	2469(9)	146(5)
C(4)	825(10)	2413(10)	151(7)	52(2)	O(2)	-5091(12)	7968(17)	1625(12)	174(6)

Т а б л и ц а 5

Основные межатомные расстояния d , \AA и валентные углы ω , град. в структуре VI

Связь	d	Связь	d
Au(1)—N(2)	1,978(7)	C(3)—C(4)	1,403(14)
Au(1)—N(1)	1,985(7)	C(3)—C(6)	1,519(13)
N(1)—C(3)	1,310(12)	C(4)—C(5)	1,397(13)
N(1)—C(1)	1,482(11)	C(4)—Br(1)	1,917(9)
N(2)—C(5)	1,325(12)	C(5)—C(7)	1,525(13)
N(2)—C(2)	1,483(11)	Cl(1)—O(1)	1,360(9)
C(1)—C(2)	1,492(14)	Cl(1)—O(2)	1,406(11)
Угол	ω	Угол	ω
N(2)—Au(1)—N(2)'	179,1(4)	N(1)—C(3)—C(6)	116,9(9)
N(2)—Au(1)—N(1)	94,1(3)	C(4)—C(3)—C(6)	119,3(9)
N(2)'—Au(1)—N(1)	85,9(3)	C(5)—C(4)—C(3)	129,6(9)
N(1)—Au(1)—N(1)'	178,7(4)	C(5)—C(4)—Br(1)	115,0(7)
C(3)—N(1)—C(1)	124,1(8)	C(3)—C(4)—Br(1)	115,4(7)
C(3)—N(1)—Au(1)	123,9(6)	N(2)—C(5)—C(4)	122,2(8)
C(1)—N(1)—Au(1)	110,2(6)	N(2)—C(5)—C(7)	115,5(9)
C(5)—N(2)—C(2)'	123,4(7)	C(4)—C(5)—C(7)	122,4(9)
C(5)—N(2)—Au(1)	125,4(6)	O(1)—Cl(1)—O(1)'	114,6(12)
C(2)'—N(2)—Au(1)	109,9(6)	O(1)—Cl(1)—O(2)'	108,7(8)
N(1)—C(1)—C(2)	111,2(7)	O(1)—Cl(1)—O(2)	109,2(7)
N(2)'—C(2)—C(1)	110,0(7)	O(2)'—Cl(1)—O(2)	106,1(14)
N(1)—C(3)—C(4)	123,9(8)		

(1)—(4) представляются нам нетривиальными, поскольку нам не известны другие реакции, в которых соли золота(III) использовались бы для введения в лиганды галогенов.

При бромировании комплексов $[\text{AuA}]^{2+}$ и $[\text{AuB}]^+$ в спектрах поглощения наблюдаются изобестические точки: при 28700 см^{-1} ($C_{\text{AuBr}_4} : C_{\text{AuA}} = 0 \div 1$) и при 26200 см^{-1} ($C_{\text{AuBr}_4} : C_{\text{AuB}} = 0 \div 2$) (рис. 1). Максимумы светопоглощения бромсодержащих комплексов в водном растворе наблюдаются при 27700 см^{-1} , $\varepsilon = 8800 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ (комплекс $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Br})]^{2+}$) и при 25600 см^{-1} , $\varepsilon = 9000 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ (комплекс $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2)]^+$). Введение атома брома в лиганды приводит к сдвигу максимумов светопоглощения (по сравнению с исходными комплексами $[\text{AuA}]^{2+}$ и $[\text{AuB}]^+$) в низкочастотную область (на 1700 и 1600 см^{-1} соответственно). Практически такой же

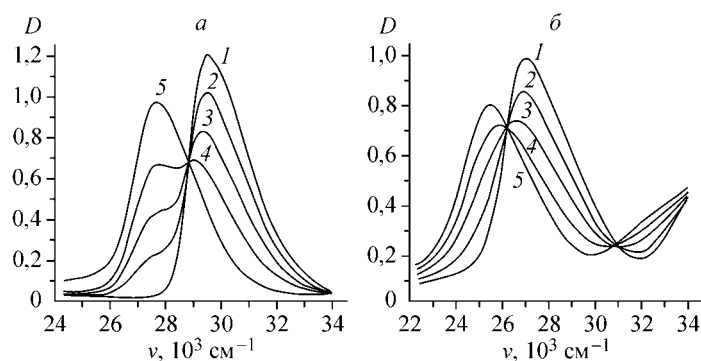


Рис. 1. Электронные спектры поглощения: *a* — водных растворов $[\text{AuA}](\text{ClO}_4)_2$ и HAuBr_4 ; $C_{\text{AuA}} = 0,46 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{AuBr}_4} = 0$ (1), $1,2 \cdot 10^{-5}$ (2), $2,3 \cdot 10^{-5}$ (3), $3,5 \cdot 10^{-5}$ (4), $4,7 \cdot 10^{-5}$ (5) моль/л, $C_{\text{HBr}} = 0,0035$ моль/л; $l = 2$ см; *б* — водно-органических (H_2O —ДМФА) растворов $[\text{AuB}]\text{ClO}_4$ и HAuBr_4 ; $C_{\text{AuB}} = 1,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{AuBr}_4} = 0$ (1), $0,51 \cdot 10^{-4}$ (2), $1,04 \cdot 10^{-4}$ (3), $1,55 \cdot 10^{-4}$ (4), $2,09 \cdot 10^{-4}$ (5) моль/л; $C_{\text{HBr}}: C_{\text{AuBr}_4} = 75$; $C_{\text{ДМФА}} = 74\text{—}90$ об.%; $l = 1$ см

сдвиг максимумов полос поглощения электронных спектров мы наблюдали при образовании β -хлорированных макроциклического $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2)]^{2+}$ и ациклического $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl})]^{2+}$ комплексов золота(III) [7, 8].

β -Бромированные комплексы выделены нами в виде перхлоратных солей. Соединения устойчивы на воздухе не менее полугода при комнатной температуре. Ациклический комплекс **III** хорошо растворим в воде, ДМФА, слабо растворим в спирте, ацетоне; макроциклический комплекс **VI** хорошо растворим в ДМФА, слабо растворим в спирте, ацетоне, плохо растворим в воде. В водных растворах кислот (HClO_4 , H_2SO_4) оба комплекса подвергаются обратимому протонированию; в крепкой соляной кислоте комплекс $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Br})]^{2+}$ разлагается с образованием иона AuCl_4^- .

Кристаллические структуры **III** и **VI** имеют ионный характер. Они составлены из дискретных комплексных катионов $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Br})]^{2+}$ (**III**), $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2)]^+$ (**VI**) и внешнесферных перхлорат-анионов ClO_4^- . При этом в соединении **III** имеются два независимых катиона аналогичного строения. Строение катионов в **III** и **VI** показано на рис. 2, *a*, *б*.

В катионах $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Br})]^{2+}$ и $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2)]^+$ атом золота координирует четыре атома азота с плоско-квадратной координацией. В комплексе **III** длины связей Au—N шестичленных колец близки между собой и равны в среднем $1,977(7)$ и $1,978(7)$ Å; в открытой части катионов

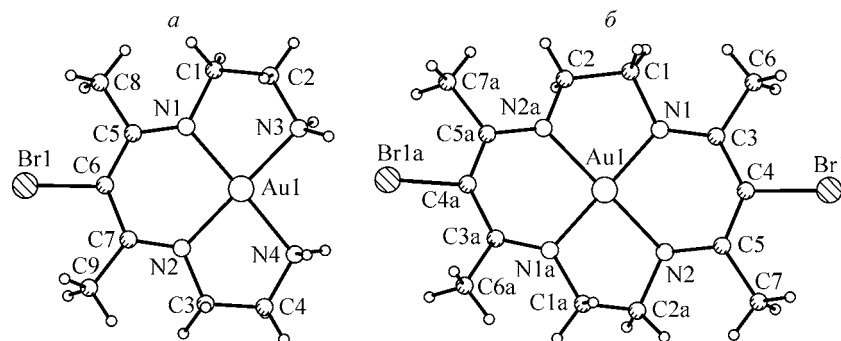


Рис. 2. Структура комплексных катионов с нумерацией неводородных атомов: *a* — ацентричный катион $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Br})]^{2+}$ в комплексе **III**, *б* — катион $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2)]^+$ в комплексе **VI**. Кружки без нумерации — атомы водорода

расстояния $\text{Au}-\text{N}(\text{H}_2)$ изменяются в интервале от 2,026(7) до 2,050(7) Å, что сравнимо с рассчитанной длиной ковалентной связи $\text{Au}-\text{N}$ (2,04 Å) [10]. В комплексе **VI** в шестичленных кольцах длины связей $\text{Au}-\text{N}$ равны 1,978(7) и 1,985(7) Å. Углы $\text{N}-\text{Au}(1)-\text{N}$ изменяются от 84,1(3) до 96,5(3)° в **III** и равны 85,9(3) и 94,1(3)° в **VI**.

Расчет среднеквадратичных плоскостей AuN_4 показал незначительное отклонение от них атомов N в среднем на 0,016 Å как в **III**, так и в **VI**; атомы Au практически не выходят из этих плоскостей (0,021 и 0,001 Å в **III**, 0,003 Å в **VI**). В результате координационный узел AuN_4 имеет форму искаженного квадрата со сторонами, равными 2,688—3,053 Å в **III** и 2,701—2,900 Å в **VI**.

В комплексе **III** шестичленные β-дииминатные кольца в обоих независимых катионах практически плоские, максимальные отклонения атомов от их среднеквадратичных плоскостей составляют 0,056 и 0,047 Å. Атомы C(8), C(9), Br(1) отклоняются от плоскости кольца на -0,197, 0,266 и -0,208 Å, атомы C(8a), C(9a) и Br(1a) — на -0,203, 0,261, -0,178 Å соответственно. Длины связей $\text{N}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ шестичленных колец $\text{Au}(1)\text{N}(1)\text{C}(5)\text{C}(6)\text{C}(7)\text{N}(2)$ и $\text{Au}(1a)\text{N}(1a)\text{C}(5a)\text{C}(6a)\text{C}(7a)\text{N}(2a)$ имеют значения, промежуточные между единичными и двойными связями (см. табл. 2 и 3). Пятичленные этилендиаминовые кольца имеют конформацию конверта: атомы C(2), C(4) и C(2a), C(4a) отклоняются от среднеквадратичных плоскостей из четырех атомов $\text{Au}(1)\text{N}(1)\text{N}(3)\text{C}(1)$, $\text{Au}(1)\text{N}(2)\text{N}(4)\text{C}(3)$ и $\text{Au}(1a)\text{N}(1a)\text{N}(3a)\text{C}(1a)$, $\text{Au}(1a)\text{N}(2a)\text{N}(4a)\text{C}(3a)$ на 0,621, -0,540 и 0,642, -0,574 Å соответственно.

Шестичленные β-дииминатные кольца в комплексе **VI** практически плоские, максимальное отклонение атомов от их среднеквадратичных плоскостей составляет 0,0401 Å, при этом атомы C(6), C(7), Br(1) не нарушают плоского строения. Пятичленные этилендиаминовые кольца в этом комплексе имеют также конформацию конверта с отклонением атома C(1) от среднеквадратичной плоскости из атомов $\text{Au}(1)\text{N}(1)\text{N}(2a)\text{C}(2)$ на 0,397 Å.

Независимые перхлорат-анионы имеют тетраэдрическое строение, расстояния $\text{Cl}-\text{O}$ изменяются от 1,258(13) до 1,449(10) Å в **III** и от 1,361(9) до 1,404(11) Å в **VI**.

На рис. 3 представлена проекция структуры **III** на плоскость (100). Дискретные катионы и анионы располагаются на уровнях при $y \approx 0,25$ и $y \approx 0,75$, т.е. в слоях, параллельных плоскости (010). Перхлорат-анионы осуществляют связь между катионами с помощью водородных связей, кратчайшие из которых ($\text{N}(4)-\text{H}\dots\text{O}(7) = 2,903$, $\text{N}(4)-\text{H}\dots\text{O}(12) = 2,924$ Å) показаны штриховыми линиями. В структуре имеются также короткие контакты $\text{C}\dots\text{O}$, равные 2,990 Å ($\text{C}(2)\dots\text{O}(8)$), 3,039 Å ($\text{C}(1)\dots\text{O}(8)$). В обеих независимых молекулах комплекса **III** ближайшие атомы кислорода двух противоположащих ионов ClO_4^- расположены на 3,214, 3,356 и 3,197, 3,269 Å соответственно от атомов Au(1) и Au(1a). Эти расстояния длиннее суммы ковалентных радиусов для атомов золота и кислорода (2,06 Å), но короче, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Au и O [10] (3,64 Å).

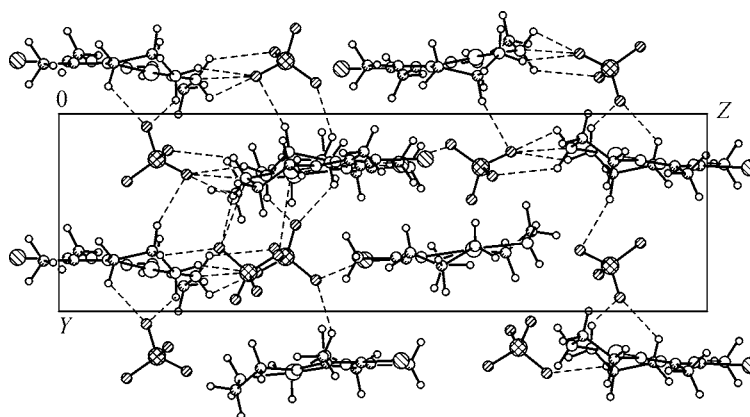
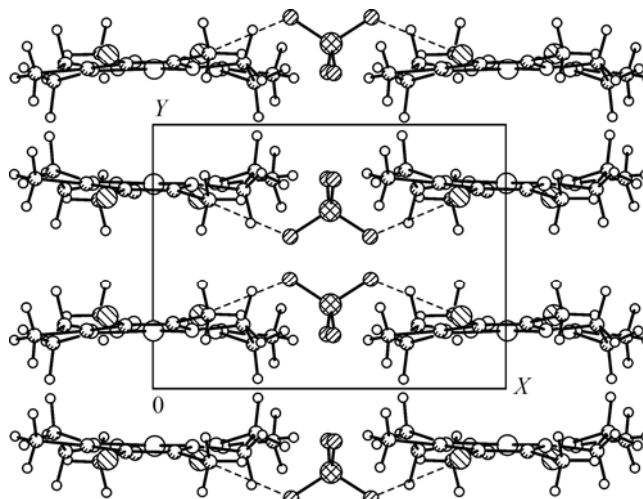


Рис. 3. Упаковка ионов в структуре **III**. Штриховыми линиями показаны водородные связи (проекция на плоскость 100)

Длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в плоских фрагментах структур I—VI

d				
Связь	I		III	
	O	O	Au(1)	Au(1A)
Au(1)—N(2)	1,971(10)	1,968(5)	1,977(7)	1,977(7)
Au(1)—N(1)	1,979(9)	1,980(6)	1,977(7)	1,979(7)
Au(1)—N(3)	2,015(12)	2,043(6)	2,026(7)	2,041(8)
Au(1)—N(4)	2,055(9)	2,047(5)	2,036(7)	2,050(7)
N(1)—C(5)	1,309(14)	1,304(9)	1,323(12)	1,342(11)
N(2)—C(7)	1,346(14)	1,332(9)	1,308(11)	1,321(11)
C(5)—C(6)	1,382(18)	1,42(1)	1,405(14)	1,413(13)
C(6)—C(7)	1,406(17)	1,381(9)	1,424(14)	1,394(13)
C(6)—Cl(1)	—	1,747(7)	—	—
C(6)—Br(1)	—	—	1,923(9)	1,921(8)
Угол	ω			
N(2)—Au(1)—N(1)	95,7(4)	94,8(2)	94,7(3)	94,7(3)
N(1)—Au(1)—N(3)	83,7(4)	84,1(2)	84,7(3)	84,1(3)
N(2)—Au(1)—N(4)	82,7(4)	84,0(3)	84,1(3)	84,7(3)
N(3)—Au(1)—N(4)	97,8(5)	97,1(3)	96,4(3)	96,6(3)
C(5)—N(1)—Au(1)	123,7(8)	124,1(4)	124,2(6)	124,3(6)
C(7)—N(2)—Au(1)	122,7(8)	124,3(5)	124,4(7)	124,3(6)
N(1)—C(5)—C(6)	123,9(12)	123,5(6)	122,3(9)	122,2(8)
C(7)—C(6)—C(5)	129,9(12)	129,2(6)	129,3(8)	129,6(8)
N(2)—C(7)—C(6)	123,1(11)	123,4(6)	122,9(8)	123,2(8)
d				
Связь	IV		VI	
	O	O	O	O
Au(1)—N(2)	1,988(5)	1,983(11)	1,978(7)	1,978(7)
Au(1)—N(1)	1,975(5)	1,975(11)	1,985(7)	1,985(7)
N(1)—C(3)	1,321(9)	1,34(2)	1,310(12)	1,310(12)
N(2)—C(5)	1,303(9)	1,33(2)	1,325(12)	1,325(12)
C(3)—C(4)	1,391(10)	1,41(2)	1,403(14)	1,403(14)
C(4)—C(5)	1,408(10)	1,37(2)	1,397(13)	1,397(13)
C(4)—Cl(1)	—	1,77(1)	—	—
C(4)—Br(1)	—	—	1,917(9)	1,917(9)
Угол	ω			
N(2)—Au(1)—N(1)	95,7(2)	94,8(5)	94,1(3)	94,1(3)
C(3)—N(1)—Au(1)	123,4(5)	124(1)	123,9(6)	123,9(6)
C(5)—C(4)—C(3)	129,4(7)	131(1)	129,6(9)	129,6(9)
N(2)—C(5)—C(4)	124,4(7)	122(1)	122,2(8)	122,2(8)
C(5)—N(2)—Au(1)	122,9(5)	124(1)	125,4(6)	125,4(6)
N(1)—C(3)—C(4)	123,7(7)	122(1)	123,9(8)	123,9(8)

Упаковка комплекса VI в проекции вдоль оси z представлена на рис. 4. Изолированные катионы располагаются в слое, параллельном плоскости (100) при $x = 0$. При $x = 0,5$ располагаются перхлоратные группы с атомом Cl(1) в частной позиции, которые объединяют катионы посредством контактов Br...O(1) = 3,383(12) Å.

Рис. 4. Проекция кристаллической структуры **VI** на плоскость (001)

Анализ рентгеноструктурных данных ациклических (**I—III**) и макроциклических (**IV—VI**) комплексов золота(III), у которых центральный углеродный атом шестичленных дииминатных колец связан с атомами водорода, хлора, брома, показывает, что 1) все комплексы имеют плоско-квадратную координацию Au(III) — узел AuN_4 ; 2) значения длин связей Au—N, C—N, C—C и углов шестичленных дииминатных колец остаются практически неизменными при замене атома водорода у центрального углеродного атома C(6) на атомы галогенов Cl, Br (табл. 6). Следовательно, можно считать эти структуры аналогичными и основополагающую роль в них нужно отвести плоско-квадратному комплексообразующему катиону.

В ИК спектре ациклического комплекса **III** наблюдаются полосы, соответствующие валентным ($3264\text{—}3124\text{ см}^{-1}$) и деформационным (1596 см^{-1}) колебаниям координированных NH_2 -групп. Валентные колебания метильных и метиленовых групп ациклического (**III**) и макроциклического (**VI**) комплексов проявляются в интервале $3000\text{—}2800\text{ см}^{-1}$. Колебаниям делокализованных связей иминатных колец в спектрах **III** и **VI** соответствует полоса при 1535 см^{-1} . Полосы $\nu(\text{Au—N})$ находятся в области $570\text{—}400\text{ см}^{-1}$ [11].

Замещение атомов водорода при β -углеродных атомах шестичленных хелатных колец на атомы галогена (Cl, Br) приводит к изменениям в ИК спектрах комплексов, а именно: полоса $\nu(\text{CH})$, присутствующая в **IV** (3085 см^{-1}), исчезает в замещенных комплексах **II**, **III**, **V**, **VI** (табл. 7). Кроме того, нами обнаружено, что чувствительными к замещению в исследуемых

Т а б л и ц а 7

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в спектрах соединений **I—VI**

Соединение						Отнесение
I	II	III	IV	V	VI	
3254	3255	3264				$\nu(\text{NH}_2)$
3225	3219	3226				
3120	3229	3123				
3085			3085			$\nu(\text{CH})$
2970	2978	2975	2970	2960	2970	
2925	2932	2935	2930	2920	2930	$\nu(\text{CH}_3), \nu(\text{CH}_2)$
2850	2855	2870	2870	2850	2855	
1592	1593	1595				$\delta(\text{NH}_2)$
1558	1545	1535	1540	1540	1535	
1526			1520			$\nu(\text{C}\cdots\text{C}) + \nu(\text{C}\cdots\text{N})$
1100	1100	1100	1100	1100	1100	
839	759	856	790	830	824	$\delta_{\text{скел}}(\text{CH}_n, \text{NH}_2)$
793	777	778	770			
773						
622	624	627	620	620	623	$\nu_4(\text{ClO}_4)$

комплексах золота(III) является область $860\text{--}770\text{ см}^{-1}$, где расположены внеплоскостные колебания $\gamma(\text{CN})$, смешанные со скелетными колебаниями лиганда, и область колебаний кольца ($1560\text{--}1526\text{ см}^{-1}$), где замещение атома водорода на галоген приводит к уменьшению числа полос спектра (см. табл. 7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яцимирский К.Б., Кольчинский А.Г., Павлицук В.В., Таланова Г.Г. Синтез макроциклических соединений. – Киев: Наукова думка, 1987.
2. Honeybourne C.L. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1975. – **11**, N 3. – P. 191 – 194.
3. Busch D.H. // *Inorganic Syntheses.* – N.Y.: Willey, 1978. – **18**. – P. 2 – 52.
4. Ferrara I.P., Dabrowiak I.C. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1978. – **14**, N 1. – P. 31 – 35.
5. Place D.A., Ferrara G.P., Harland J.J., Dabrowiak J.C. // *J. Heterocyclic Chem.* – 1980. – **17**, N 3. – P. 439 – 443.
6. Афанасьева В.А., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2003. – **44**, № 1. – С. 83 – 89.
7. Афанасьева В.А., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф. и др. // Там же. – 2005. – **46**, № 5. – С. 902 – 908.
8. Афанасьева В.А., Байдина И.А., Миронов И.В. и др. // Там же. – 2000. – **41**, № 5 – С. 1019 – 1026.
9. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-2. – University of Goettingen, Germany, 1998.
10. Поллинг Л. Природа химической связи. – М.; Л.: Госхимиздат, 1947.
11. Паддефет Р. Химия золота. – М.: Мир, 1982.