

БИНАРНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ АУ(III): СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПО ДАННЫМ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

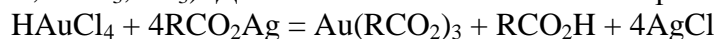
¹Ахмадуллина Н.С., ²Шишилов О.Н., ¹Каргин Ю.Ф.

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 49, nakhmadullina@mail.ru

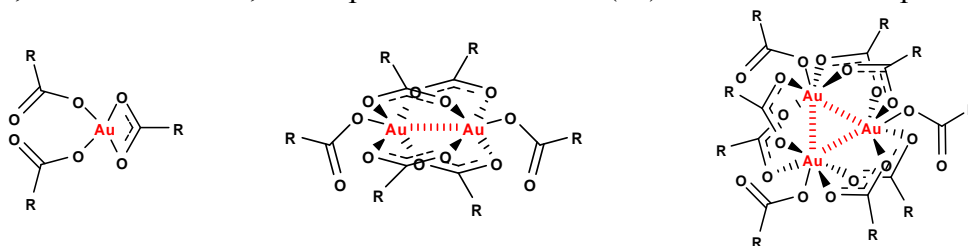
² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 31, oshishilov@gmail.com

Бинарные карбоксилаты золота(III) представляют собой перспективный класс золотосодержащих соединений, которые могут быть использованы как прекурсоры для получения катализаторов в гомогенном и гетерогенном катализе. Однако информация о строении и свойствах этих соединений на сегодняшний день весьма ограничена. Известно, что карбоксилаты золота(III) могут быть получены замещением хлоридных лигандов в AuCl₃ остатками широкого ряда карбоновых кислот [1]. В то же время в литературе имеются упоминания об использовании ацетата золота(III) – но не других карбоксилатов. При этом авторы работы [2] указывают на следы разложения даже в только что полученном коммерческом препарате. Всё это делает разработку методов синтеза и определение строения и свойств бинарных карбоксилатов золота(III) актуальной задачей современной химии благородных металлов.

Нами был получен ряд карбоксилатов золота(III) состава Au(RCO₂)₃, содержащих в карбоксилатном лиганде заместители с различными электронными и стерическими свойствами (R = Me, CMe₃, CF₃). Для синтеза была использована реакция:



Реакция протекает в среде ледяной уксусной кислоты (с добавлением уксусного ангидрида) в случае R = Me или безводного ацетонитрила для R = CMe₃, CF₃. Также было показано, что пивалат (R = CMe₃) и трифторацетат (R = CF₃) золота(III) могут быть получены замещением ацетатных групп в ацетате золота под действием 1.5-2-х кратных избытков соответствующих кислот. ИК- и ЯМР-исследования карбоксилатов золота(III) указывают на присутствие двух типов RCO₂-лигандов как в твердом виде, так и в растворе. Данные ИКС позволяют предположить, что в структуре Au(RCO₂)₃ имеются концевые и мостиковые RCO₂-группы, предположительно в соотношении 1:2. Эти результаты подтверждаются данными проведенных квантово-химических расчетов структур комплексов Au(RCO₂)₃, Au₂(RCO₂)₆ и Au₃(RCO₂)₉ (R = Me, CF₃) (DFT). Структуры Au₂(μ-RCO₂)₆ и Au₃(μ-RCO₂)₉, включающие мостиковые карбоксилатные группы, оказываются устойчивее по сравнению со структурой Au(RCO₂)₃. Таким образом, можно полагать, что карбоксилаты золота(III) имеют немонотонное строение.



Авторы выражают благодарность Совету по грантам Президента РФ для молодых ученых за финансовую поддержку работы (проект МК-977.2012.3).

[1] Pat. 5210245 USA, C07F 1/12 556/114; 556/115. Gold carboxylates and process for preparing the same [Text] / Nappier T.E.; assignee Mooney Chemicals, Inc. – 852673; filed: 17.03.92; date of patent: 11.05.93.

[2] Bakrania S.D. An investigation of the thermal decomposition of gold acetate [Text] / Bakrania S.D., Rathore G.K., Wooldridge M.S. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2009. – Vol. 95. – P. 117–122. – ISSN 1388-6150.