

УДК 541.49+546.59+548.737

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
8-ОКСИХИНОЛИНАТА И 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНАТА ДИМЕТИЛЗОЛОТА(III)**© 2008 А.А. Бессонов\*, И.А. Байдина, Н.Б. Морозова, Н.В. Куратьева, Н.В. Гельфонд,  
И.К. Игуменов*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 18 апреля 2007 г.*

Проведено кристаллохимическое исследование комплексов диметилзолота(III) с 8-оксихинолином  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и 8-меркаптохинолином  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  ( $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ). Кристаллографические данные для  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$ :  $a = 8,7133(17)$ ,  $b = 27,875(6)$ ,  $c = 8,6688(17)$  Å,  $\beta = 102,76(3)^\circ$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 2,401$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $R = 0,0909$ ; для  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$ :  $a = 3,5401(7)$ ,  $b = 15,689(3)$ ,  $c = 19,910(4)$  Å,  $\beta = 99,81(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 2,361$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $R = 0,0712$ . Обе структуры молекулярные, построены из нейтральных молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{L})$ , где  $\text{L} = \text{C}_9\text{H}_6\text{NO}$  или  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NS}$ . В структурах молекулы организованы в стопки, связанные ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Средние значения расстояний  $\text{Au}\dots\text{Au}$  в стопках составляют 3,57 и 4,34 Å для  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и 3,5 Å для  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$ .

**Ключевые слова:** 8-оксихинолилат, 8-меркаптохинолилат диметилзолота(III), кристаллическая структура.

Настоящая работа является продолжением наших исследований в области синтеза, рентгеноструктурного анализа [ 1 ] и термических свойств комплексов золота с органическими лигандами [ 2, 3 ]. В данной статье определена кристаллическая структура 8-оксихинолината  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и предложена модель пространственного строения 8-меркаптохинолината диметилзолота(III)  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$ . Рассмотрено влияние N,O- и N,S-координации на кристаллическую структуру хелатов диметилзолота(III). Термические свойства и летучесть  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  также были изучены нами [ 3 ].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Соединение  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  синтезировали по ранее предложенной методике [ 4 ]. Комплекс  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  получали взаимодействием 8-меркаптохинолината натрия и иодида диметилзолота(III) с помощью разработанного нами метода синтеза [ 3 ]. Соединения  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  хорошо растворимы в таких растворителях как метанол, бензол, хлороформ. В гексане комплексы растворяются плохо. Соединения стабильны при комнатной температуре в течение длительного времени и не требуют специальных условий для хранения.

Температуру плавления измеряли на столике Кофлера. ИК спектр снимали в KBr на приборе SPECORD 75IR. Спектр ЯМР регистрировали на приборе MSL 300 фирмы Bruker, растворитель  $\text{CDCl}_3$ . В качестве внутреннего стандарта использовали  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta_{\text{H}} 7,24$  м.д.).

Соединение  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  представляет собой желтое кристаллическое вещество ( $T_{\text{пл}} = 131\text{—}132$  °С, литературные данные — 131 °С [ 4 ]). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.): 1,22 с. (3H,

---

\* E-mail: [bessonov@che.nsk.su](mailto:bessonov@che.nsk.su)

Кристаллографические характеристики и параметры дифракционного эксперимента для  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$ 

Брутто-формула	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{AuNO}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{AuNS}$
$M$	371,18	387,24
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a, b, c, \text{Å}$	8,7133(17), 27,875(6), 8,6688(17)	3,5401(7), 15,689(3), 19,910(4)
$\beta$ , град.	102,76(3)	99,81(3)
$V, \text{Å}^3$	2053,5(7)	1089,6(4)
$Z$	8	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	2,401	2,361
$\mu, \text{мм}^{-1}$	14,292	13,651
$F(000)$	1376	720
Область $\theta$ , град.	1,46—26,35	1,66—26,37
Интервалы индексов	$-8 \leq h \leq 10, -34 \leq k \leq 32,$ $-9 \leq l \leq 10$	$-4 \leq h \leq 4, -19 \leq k \leq 19,$ $-24 \leq l \leq 18$
Число отражений	9578	7463
Число независ. отражений / $R_{\text{int}}$	3959 / 0,0521	2166 / 0,0423
Число уточняемых параметров	140	116
GOOF	1,116	1,098
$R$ для отражений с $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0909, wR_2 = 0,1837$	$R_1 = 0,0712, wR_2 = 0,1434$
$R$ для всех отражений	$R_1 = 0,1201, wR_2 = 0,1966$	$R_1 = 0,0944, wR_2 = 0,1516$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	6,606 / -5,280	2,485 / -4,994

$\text{Au}-\text{CH}_3$ ), 1,37 с. (3Н,  $\text{Au}-\text{CH}_3$ ), 7,0—8,6 (6Н,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}$ ). ИК спектр ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ): 2982 сл.  $\nu_{\text{сим}}(\text{C}-\text{H})$ , 2906 ср.  $\nu_{\text{асим}}(\text{C}-\text{H})(\text{Au}-\text{CH}_3)$ , 2845 сл.  $\nu_{\text{сим}}(\text{C}-\text{H})(\text{Au}-\text{CH}_3)$ .

Соединение  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  — желтое кристаллическое вещество ( $T_{\text{пл}} = 133-135 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.): 1,08 с. (3Н,  $\text{Au}-\text{CH}_3$ ), 1,29 с. (3Н,  $\text{Au}-\text{CH}_3$ ), 7,3—9,0 (6Н,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NS}$ ). ИК спектр ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ): 2960 сл.  $\nu_{\text{сим}}(\text{C}-\text{H})$ , 2915 ср.  $\nu_{\text{асим}}(\text{C}-\text{H})(\text{Au}-\text{CH}_3)$ , 2854 сл.  $\nu_{\text{сим}}(\text{C}-\text{H})(\text{Au}-\text{CH}_3)$ .

Рентгенофазовый анализ соединений проведен на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) в области углов  $2\theta$  от 5 до  $50^\circ$  при комнатной температуре. Данные РФА для комплексов  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  свидетельствуют об однофазности полученных продуктов. Монокристаллы  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  для PCA выращены перекристаллизацией из гексана. В случае  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  многочисленные попытки с использованием различных методов и вариации растворителей не привели к получению кристаллов для PCA без образования "двойников". Комплексы  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  кристаллизуются в виде мелких желтых игл, принадлежащих к моноклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллической структуры измерены при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным детектором ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор) [5]. Кристаллографические данные исследованных соединений и характеристики эксперимента приведены в таблице. Для  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  наблюдается разупорядочение структуры; в связи с этим была предложена лишь модель пространственной структуры. Структура  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  расшифрована стандартным методом тяжелого атома и уточнена в анизотропно-изотропном (для Н) приближении, позиции атомов водорода заданы геометрически. Координаты атомов могут быть получены у авторов по запросу. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [5]. Дифрактограммы исследованных соединений полностью проиндексированы по результатам исследования монокристалла.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Спектральные данные.** Комплексы  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  охарактеризованы с помощью ИК и ПМР спектроскопии. В ИК спектрах соединений можно выделить валентные колебания  $\nu(\text{C—H})(\text{Au—CH}_3)$  в области частот  $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ , характерные для всех комплексов диметилзолота(III) [ 1, 2 ].

В ПМР спектрах соединений характерен дублетный сигнал протонов метильных групп  $\delta_{\text{H}}(\text{Au—CH}_3)$  в области  $1,0\text{—}1,4$  м.д. Расщепление пиков происходит в связи с неэквивалентным пространственным расположением метильных групп в молекуле. В спектре соединения  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  сигналы  $\delta_{\text{H}}(\text{Au—CH}_3)$  наблюдаются в более слабом поле ( $1,22, 1,37$  м.д.), чем в случае  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  ( $1,08, 1,29$  м.д.), что обусловлено различным влиянием донорного атома в хелатном узле. Протоны метильных групп при атомах золота дают сигналы в области, характерной для многих комплексов диметилзолота(III) [ 1, 2 ].

**Описание кристаллической структуры.** Структуры комплексов  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  молекулярные, построены из нейтральных молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{L})$ , где  $\text{L} = \text{C}_9\text{H}_6\text{NO}$  и  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NS}$  соответственно (рис. 1, 2). В структуре  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  две кристаллографически независимых молекулы, где атом золота имеет слегка искаженную квадратную координацию, образованную атомами кислорода и азота хелатного лиганда и двумя атомами углерода метильных групп (см. рис. 1). Атом золота в молекуле хелата  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$ , так же как и в  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$ , имеет искаженно-квадратную координацию, которая образована атомом серы и азота хелатного лиганда и двумя атомами углерода метильных групп (см. рис. 2). Средние значения расстояний  $\text{Au—O}$ ,  $\text{Au—N}$  и  $\text{Au—CH}_3$  в молекуле  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  равны  $2,094, 2,126$  и  $2,020\text{ \AA}$  соответственно. В  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  аналогичные средние значения расстояний хелатного узла близки и составляют для  $\text{Au—S}$ ,  $\text{Au—N}$  и  $\text{Au—CH}_3$   $2,575, 2,120$  и  $2,045\text{ \AA}$  соответственно.

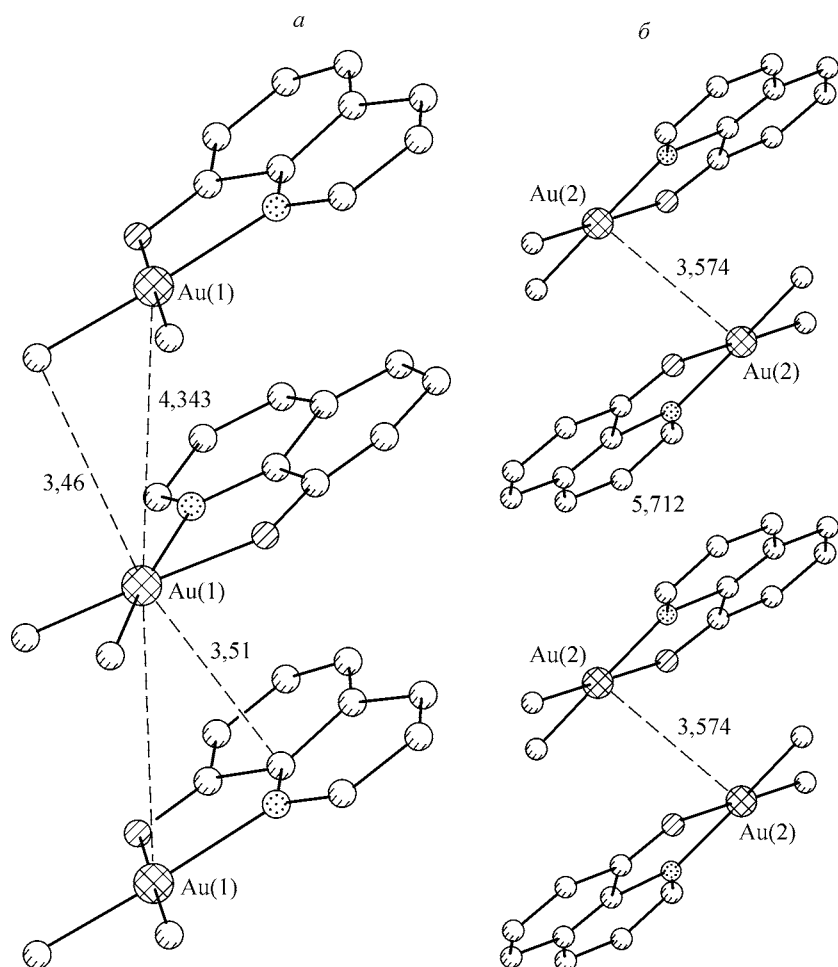
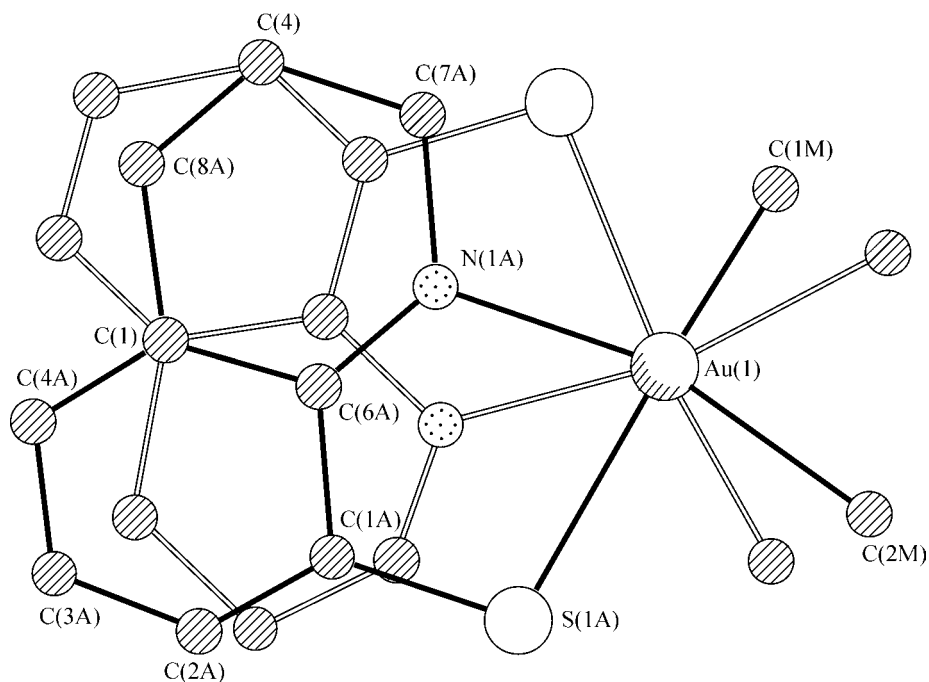


Рис. 1. Фрагмент стопки молекул в кристалле  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$

Рис. 2. Строение молекулы  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  с нумерацией атомов



В молекуле  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  расстояние  $\text{Au—S}$  значительно больше расстояния  $\text{Au—O}$  в  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$ , что обусловлено большим радиусом атома серы по сравнению с атомом кислорода. Однако средняя оценка хелатных валентных углов  $\text{S—Au—N}$  равна  $79,7^\circ$ , что практически аналогично значению угла  $\text{O—Au—N}$  в  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  ( $80,7^\circ$ ). В лиганде  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  связи  $\text{S—C}$  ( $1,74 \text{ \AA}$ ) и  $\text{N—C}$  ( $1,44 \text{ \AA}$ ) имеют разные значения, в то время как в  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  связи  $\text{O—C}$  и  $\text{N—C}$  близки по расстоянию между атомами и равны  $\sim 1,34 \text{ \AA}$ . Расстояния  $\text{C—C}$  хинолинового лиганда лежат в интервалах  $1,23—1,47 \text{ \AA}$  в молекуле  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и  $1,35—1,57 \text{ \AA}$  в  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$ .

Геометрия молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  с точностью  $\pm 0,03 \text{ \AA}$  плоская, угол между нормальными к плоскостям молекул двух независимых комплексов составляет  $75,4^\circ$ . В упаковке  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  наблюдается два типа организации молекул  $\text{Au}(1)$  и  $\text{Au}(2)$  (см. рис. 1), которые отличаются разной ориентацией хинолинового лиганда относительно координационного центра. Молекулы  $\text{Au}(1)$  упакованы в бесконечные стопки с расстояниями  $\text{Au}\dots\text{Au}$   $4,343 \text{ \AA}$  (см. рис. 1, а). Угол между нормалью к плоскости координационного квадрата и осью стопки равен  $38^\circ$ . Аксиальные позиции, ближайшие к центральному атому  $\text{Au}$ , заняты с одной стороны метильной группой ( $\text{Au}\dots\text{C}$   $3,64 \text{ \AA}$ ), с другой — атомами углерода хинолинового кольца ( $\text{Au}\dots\text{C}$   $3,51 \text{ \AA}$ ) соседних молекул из стопки (см. рис. 1, а). Молекулы  $\text{Au}(2)$  связаны в centrosymmetричные пары молекул с расстоянием  $\text{Au}\dots\text{Au}$   $3,574 \text{ \AA}$ , которые также упакованы в бесконечные стопки с расстояниями  $\text{Au}\dots\text{Au}$  между парами  $5,712 \text{ \AA}$  (см. рис. 1, б). Координация  $\text{Au}(2)$  дополняется атомами углерода хинолинового кольца соседней молекулы  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  из стопки на расстоянии  $\text{Au}\dots\text{C}$   $3,74 \text{ \AA}$  (см. рис. 1, б). В структуре хелата  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  молекулы также упакованы в бесконечные стопки с расстояниями  $\text{Au}\dots\text{Au}$   $\sim 3,5 \text{ \AA}$ .

Общий вид структуры  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  вдоль оси  $Z$  показан на рис. 3. Расстояния  $\text{Au}\dots\text{Au}$  между стопками  $> 7,62 \text{ \AA}$ . Кратчайшие межмолекулярные взаимодействия  $\text{H}\dots\text{H}$  в кристалле имеют оценки  $2,41 \text{ \AA}$ . В структуре  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  значения расстояний  $\text{Au}\dots\text{Au}$  между стопками меньше, чем в  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$ , и составляют  $> 7,00 \text{ \AA}$ .

Таким образом, по данным РСА установлено, что комплексы  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SR})$  имеют близкие геометрические характеристики, однако при переходе от  $\text{N},\text{O}$ - к  $\text{N},\text{S}$ -координации уменьшается расстояние  $\text{Au}\dots\text{Au}$  между отдельными молекулами в стопке.

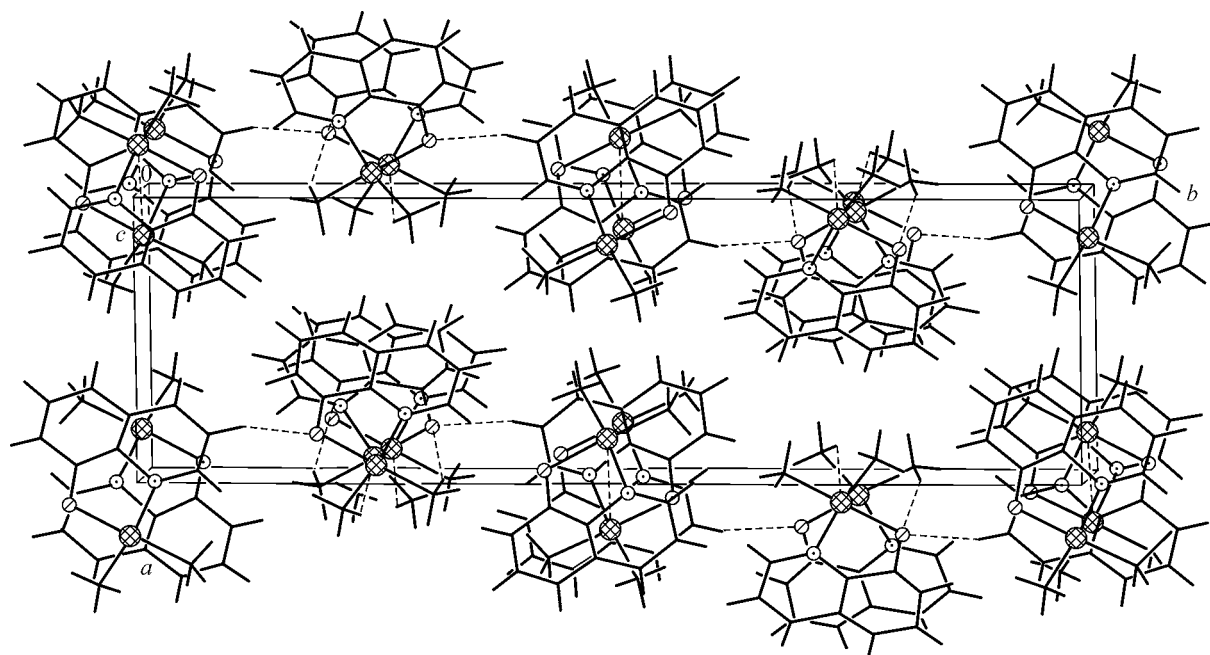


Рис. 3. Упаковка молекул в кристалле  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OR})$

Авторы выражают благодарность А.В. Алексееву за проведение РФА, а также С.В. Ткачеву и Н.И. Алферовой за регистрацию ПМР и ИК спектров.

Работа проведена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов А.А., Морозова Н.Б., Куратьева Н.В. и др. // Координац. химия. – 2008. – **34**, № 1. – С. 73 – 80.
2. Бессонов А.А., Байдина И.А., Морозова Н.Б. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 289 – 295.
3. Бессонов А.А., Морозова Н.Б., Семянников П.П. и др. // Координац. химия. – 2008. – **34**, № 3. – В печати.
4. Rivarola E., Stocco G.C., Pere B.L., Barbieri R. // J. Organomet. Chem. – 1968. – **14**, N 2. – P. 467 – 468.
5. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA.