

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА(III) С *i*-Pr, *t*-Bu ЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНАМИ

© 2024 г. Е. Э. Бардина¹, Е. В. Макотченко¹, К. П. Бирин², Е. С. Шремзер²,
П. А Абрамов¹, Ю. Г. Горбунова^{2, 3}, А. Л. Гущин^{1, *}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: gushchin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 08.04.2024 г.

После доработки 04.05.2024 г.

Принята к публикации 04.05.2024 г.

Впервые синтезированы соединения золота(III) с *тетракис*-(4-*трем*-бутилфенил)порфирином состава $[\text{Au}(\text{TTBPP})][\text{AuCl}_4]$ (I) и *тетракис*-(4-изопропилфенил)порфирином состава $[\text{Au}(\text{PIP}^{\bullet}\text{PP})][\text{AuCl}_4]$ (II). Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, спектроскопии ^1H ЯМР, циклической вольтамперометрии, рентгеноструктурного анализа комплексов-сольватов (CCDC № 2333206 (Ia) и 2333207 (IIa)). При изучении структур полученных соединений подтверждена особенность комплексных соединений золота(III), состоящая в склонности к реализации дополнительных контактов $\text{Au}^{\cdots}\text{Au}$ и $\text{Au}^{\cdots}\text{Cl}$ соседних комплексов с образованием слабых межмолекулярных связей.

Ключевые слова: золото, тетраарилпорфирины, комплексы, синтез, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия, нековалентные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0132344X24120043, **EDN:** LMDYUN

В последние годы интенсивно изучаются комплексы различных металлов с порфиринами [1–7]. В частности, повышенный интерес к комплексам золота с порфиринами обусловлен их возможным применением в диагностике и лечении злокачественных образований, антибактериальной терапии [8–11], катализической способности [12], а также способности выступать в качестве акцепторов в фотоиндуцированных реакциях переноса электрона [13].

Несмотря на многообразие исследованных порфиринатов золота(III), число работ по установлению структур таких соединений ограничено [1, 8, 14–16]. Исследование структур комплексов золота(III) с порфиринами может быть интересно благодаря наличию нековалентных взаимодействий [16].

В настоящее время растет число работ, посвященных вопросам нековалентных взаимодействий. Нековалентные взаимодействия между структурными единицами, характеризующиеся межатомными расстояниями, большими суммами ковалентных радиусов, но меньшими суммами

ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов, названы вторичными связями [17]. Нековалентные взаимодействия подразделяются на водородные, галогенные, халькогенные, пниктогенные, металлофильные, π -стекинг и ряд других. Хотя их относят к слабым взаимодействиям, но считается, что они играют важную роль в построении общего мотива кристаллических структур, и как следствие зачастую определяют свойства соответствующих материалов. Например, нековалентные взаимодействия могут изменить резкий запах вещества на его полное отсутствие [18]. Отметим, что наличие нековалентных взаимодействий выявлено в ряде работ при изучении строения различных комплексных соединений золота(III) и золота(I) [19–21].

В работе [16] описано получение комплексов золота(III) с *тетракис*-(4-бутиксифенил)порфирином, а также проанализированы межмолекулярные взаимодействия в их кристаллических структурах. В настоящей работе в продолжение наших исследований по получению комплексов золота с порфиринами мы сообщаем о синтезе и строении новых комплексов Au(III) с тетра-

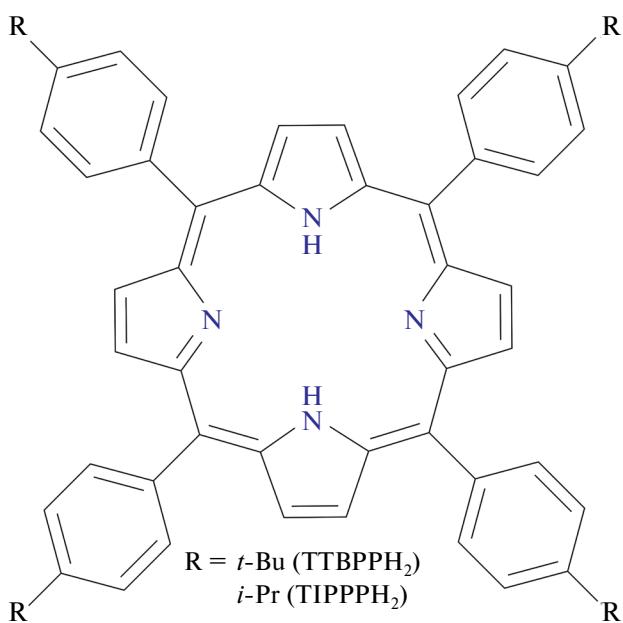


Схема 1. Структура порфиринов и их аббревиатура.

арилпорфиринаами, содержащими арильные мезо-заместители (*i*-Pr, *t*-Bu) (схема 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения $\text{K}[\text{AuCl}_4]$, *тетракис*-(4-изопропилфенил)порфирины (H_2TIPPP) и *тетракис*-(4-*трем*-бутилфенил)порфирины (H_2TTBPP) были синтезированы по соответствующим методикам [22, 23]. Растворители очищали по стандартным методикам [24].

Элементный анализ на C, H, N проводили на приборе Euro EA 3000 по обычной методике. Электронные спектры поглощения (ЭСП) в УФ-видимой области снимали при комнатной температуре на спектрофотометре Agilent Technologies Cary 60 в растворе CH_2Cl_2 в диапазоне 300–700 нм. Спектры ЯМР ^1H регистрировали при комнатной температуре (298 К) на спектрометре Bruker Avance 500 с использованием в качестве внутреннего стандарта CDCl_3 .

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) записывали на электрохимическом анализаторе 797 VA Computrace компании Metrohm (Швейцария). Все измерения выполняли с использованием трехэлектродной ячейки, состоящей из стеклоуглеродного рабочего электрода, платинового вспомогательного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения в растворе KCl (3 М). В качестве фонового электролита использовался раствор Bu_4NPF_6 (0.1 М) в дихлорметане. Перед каждой съемкой исследуемый раствор

насыщался аргоном в течение 2–3 мин. Концентрация комплексов была около 1×10^{-3} М. Потенциал полуволны ($E_{1/2}$) рассчитывали как полусумму потенциалов анодного и катодного пиков. Скорость сканирования — 100 мВ/с. В качестве внутреннего стандарта использовался ферроцен с потенциалом $E_{1/2} = 0.49$ В (отн. Ag/AgCl).

Синтез $[\text{Au}(\text{TTBPP})]\text{[AuCl}_4\text{]}$ (I). Навески 0.072 г (0.19 ммоль) $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ и 0.040 г (0.0477 ммоль) TTBPPH_2 добавляли к раствору 0.180 г (2.2 ммоль) безводного NaOAc в 20 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивали при кипячении в течение 20 ч. Образовавшийся красный осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Выход 0.064 г (98%).

Найдено, %: C 51.9; H 4.9; N 3.9.

Для $C_{60}H_{60}N_4Cl_4Au$,

вычислено, %: C 52.5; H 4.4; N 4.1.

ЯМР ^1H (500 МГц; 298 К; CDCl_3 ; δ , м.д.): 9.30 (с, 8Н, H_β); 8.25 (д, 8Н, $^3J = 7.81$, H_o); 7.87 (д, 8Н, $^3J = 8.29$, H_M); 2.12 (с, 36Н, CH_3). ЭСП (CH_2Cl_2 ; I_{max} , нМ ($\log \varepsilon$)): 414 (5.4), 524 (4.1), 555 пл (3.5).

Синтез $[\text{Au}(\text{TIPPP})]\text{[AuCl}_4\text{]}$ (II). Навески 0.077 г (0.204 ммоль) $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ и 0.040 г (0.0511 ммоль) TIPPPH_2 добавляли к раствору 0.193 г (2.35 ммоль) безводного NaOAc в 20 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивали при кипячении в течение 20 ч. Образовавшийся красный осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Выход 0.064 г (95%).

Найдено, %: C 50.8; H 3.9; N 4.8.

для $C_{56}H_{52}N_4Cl_4Au$,

вычислено, %: C 51.1; H 4.0; N 4.3.

ЯМР ^1H (500 МГц; 298 К; CDCl_3 ; δ , м.д.): 9.29 (с, 8Н, H_β); 8.24 (д, 8Н, $^3J = 7.86$, H_o); 7.71 (д, 8Н, $^3J = 7.86$, H_M); 3.31 (квинт., $J = 7.15$, 4Н, CH); 1.58 (д, $J = 6.74$, 24Н, CH_3). ЭСП (CH_2Cl_2 ; λ_{max} , нм ($\log \varepsilon$)): 413 (5.4), 524 (4.1), 559 пл (3.5).

Монокристаллы комплексов **Ia** и **IIa**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получали путем медленного упаривания растворов комплексов I и II в смеси CH_2Cl_2 — CH_3CN (1 : 2) при охлаждении.

PCA комплексов Ia и IIa проведен по стандартной методике на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К (MoK_α-излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Интенсивности отражений

измерены методом ω - и ϕ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием SADABS [25] расшифрованы с помощью программы SHELXT [26] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2019\3 [26] в программе ShelXle [27]. Атомы сольватных молекул CH_2Cl_2 и CH_3CN с неполной занятостью уточнены в изотропном приближении. Параметр Флэка определен по 5156 отношениям $[(I+)-(I-)]/[(I+)+(I-)]$ [28].

В кристаллической структуре комплекса Ia имеются артефакты остаточной электронной плотности вокруг аниона $[\text{AuCl}_4]^-$. Это можно объяснить с помощью несоразмерной модуляции (англ. *incommensurate modulated structure*) между $[\text{Au}(\text{TTBPP})]^+$ и $[\text{AuCl}_4]^-$ за счет существенной разницы в размерах этих структурных единиц. Этот эффект проявляется в ориентационном разупорядочении $[\text{AuCl}_4]^-$ по нескольким позициям, крайние из которых были уточнены в данной модели структуры с кратностями 0.5/0.5. Катион $[\text{Au}(\text{TTBPP})]^+$ в структуре Ia является существенно более искаженным по сравнению с $[\text{Au}(\text{TIPPP})]^+$ в структуре IIa. Такое искажение, вероятно, связано со специфическими невалентными взаимодействиями между

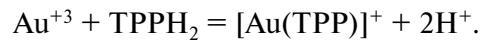
$[\text{Au}(\text{TTBPP})]^+$ и $[\text{AuCl}_4]^-$ и вызывает “неоднозначность” положения $[\text{AuCl}_4]^-$ и появление модуляции. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1. Характеристичные длины связей в комплексных ионах Au приведены в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для Ia и IIa депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2333206 и 2333207 соответственно) и доступен по запросу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура использованных в работе порфиринов приведена на рис. 1. Для их получения были использованы типичные методы порфириновой химии [23, 29].

Реакция золота(III) с порфирином (TPRH₂) в общем виде может быть записана как



Порфирины хорошо растворяются в уксусной кислоте. Добавление безводного ацетата натрия в реакционный раствор способствует связыванию выделяющихся протонов. В качестве

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур Ia и IIa

| Параметр | Значение | |
|--|---|---|
| | Ia | IIa |
| Брутто-формула <i>M</i> | $\text{C}_{63.35}\text{H}_{65.60}\text{N}_{5.1060}\text{Cl}_{6.30}\text{Au}_2$ 1515.67 | $\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{Cl}_4\text{Au}_2$ 1357.80 |
| Сингония, пр. группа | Моноклинная, $P2_1/n$ | Моноклинная, Cc |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å | 15.8528(5), 21.5253(6), 19.9383(6) | 23.3005(5), 17.0938(4), 17.5421(6) |
| β , град | 112.570(1) | 131.358(1) |
| <i>V</i> , Å ³ | 6282.6(3) | 5244.3(3) |
| μ , мм ⁻¹ | 4.97 | 5.84 |
| Размеры кристалла, мм | $0.65 \times 0.10 \times 0.10$ | $0.20 \times 0.03 \times 0.02$ |
| <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max} | 0.602, 0.746 | 0.551, 0.746 |
| Количество измеренных, независимых и наблюдаемых ($I > 2\sigma(I)$) отражений | 160315, 19114, 14480 | 50383, 13920, 12335 |
| <i>R</i> _{int} | 0.069 | 0.047 |
| Область сканирования θ , град ($\sin \theta/\lambda$) _{max} , Å ⁻¹ | $\theta_{\max} = 30.6$, $\theta_{\min} = 1.4$ 0.715 | $\theta_{\max} = 29.1$, $\theta_{\min} = 1.7$ 0.685 |
| Диапазон индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> | $-22 \leq h \leq 22$, $-30 \leq k \leq 30$, $-28 \leq l \leq 28$ | $-31 \leq h \leq 31$, $-23 \leq k \leq 23$, $-24 \leq l \leq 22$ |
| <i>R</i> ($F^2 > 2\sigma(F^2)$), <i>wR</i> (F^2), <i>S</i> | 0.112, 0.387, 1.60 | 0.032, 0.058, 0.97 |
| Количество параметров, ограничений | 726, 60 | 610, 2 |
| Весовая схема | $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.2P)^2]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ | $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2)]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ |
| $\Delta\phi_{\max}/\Delta\phi_{\min}$, е Å ⁻³ | 9.74/−11.60 | 1.00/−1.02 |
| Параметр Флэка | | 0.006(4) |

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) в комплексах Ia и IIa

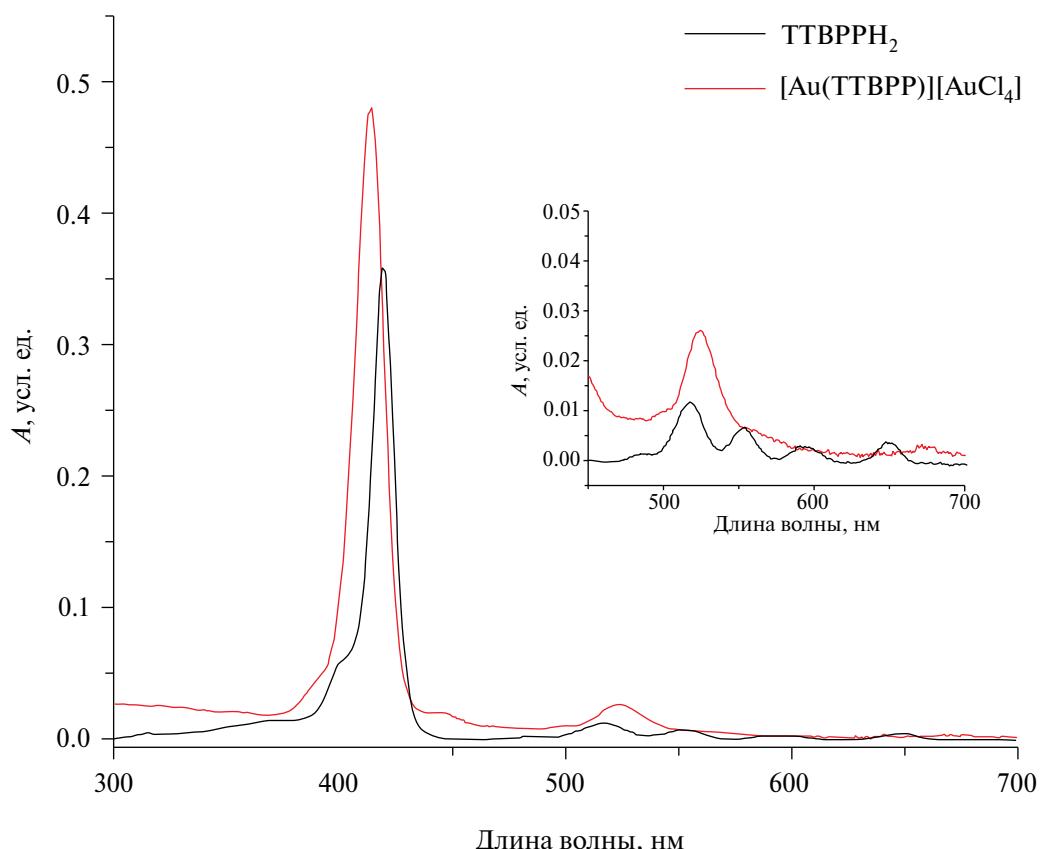
| Ia | | | |
|--------------|-----------|---------------|------------|
| Au(2)–N(1) | 2.073 (7) | Au(1B)–Cl(2B) | 2.251 (11) |
| Au(2)–N(2) | 2.056 (7) | Au(1B)–Cl(3B) | 2.254 (12) |
| Au(2)–N(3) | 2.068 (7) | Au(1B)–Cl(4B) | 2.303 (13) |
| Au(2)–N(4) | 2.044 (7) | Au(1A)–Cl(2A) | 2.292 (13) |
| Cl(1)–Au(1B) | 2.332 (4) | Au(1A)–Cl(3A) | 2.275 (6) |
| Cl(1)–Au(1A) | 2.228 (3) | Au(1A)–Cl(4A) | 2.243 (10) |

| IIa | | | |
|------------|-----------|-------------|-----------|
| Au(1)–N(1) | 2.015 (5) | Au(2)–Cl(1) | 2.273 (2) |
| Au(1)–N(2) | 2.024 (5) | Au(2)–Cl(2) | 2.279 (2) |
| Au(1)–N(3) | 2.018 (5) | Au(2)–Cl(3) | 2.284 (2) |
| Au(1)–N(5) | 2.026 (5) | Au(2)–Cl(4) | 2.285 (2) |

исходного комплекса золота(III) обычно используют комплекс $\text{K}[\text{AuCl}_4]$, причем в ранних работах использовали большой его избыток [30, 31]. Позднее были опубликованы дальнейшие модификации данного метода, где используют 2-, 4-, 10-кратный избыток калиевой соли [10, 32–34].

Синтез соединений I и II был осуществлен в соответствии с методикой, описанной для других аналогичных соединений [10] (схема 2). В этой методике использовался 4-кратный

избыток $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ и уменьшенный до 20 мл объем ледяной уксусной кислоты. Ранее для синтеза $[\text{Au}(\text{TBPP})]\text{[AuCl}_4]$ [16] мы использовали 40-кратный избыток соли золота и 250 мл уксусной кислоты на то же количество исходного порфирина. Значительное уменьшение объема кислоты приводит к тому, что целевой продукт образуется в виде осадка, который легко отделяется от маточного раствора фильтрованием. Полученные комплексы золота были

Рис. 1. ЭСП TTBPPH_2 и $[\text{Au}(\text{TTBPP})]\text{[AuCl}_4]$ (I) в CH_2Cl_2 .

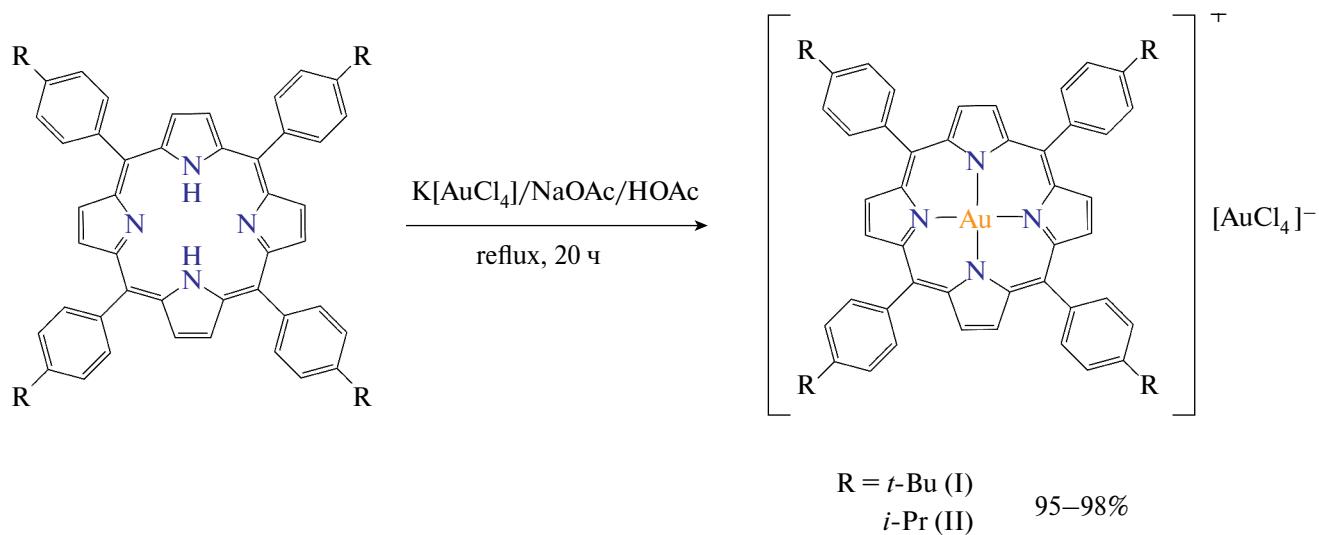


Схема 2. Синтез соединений I и II.

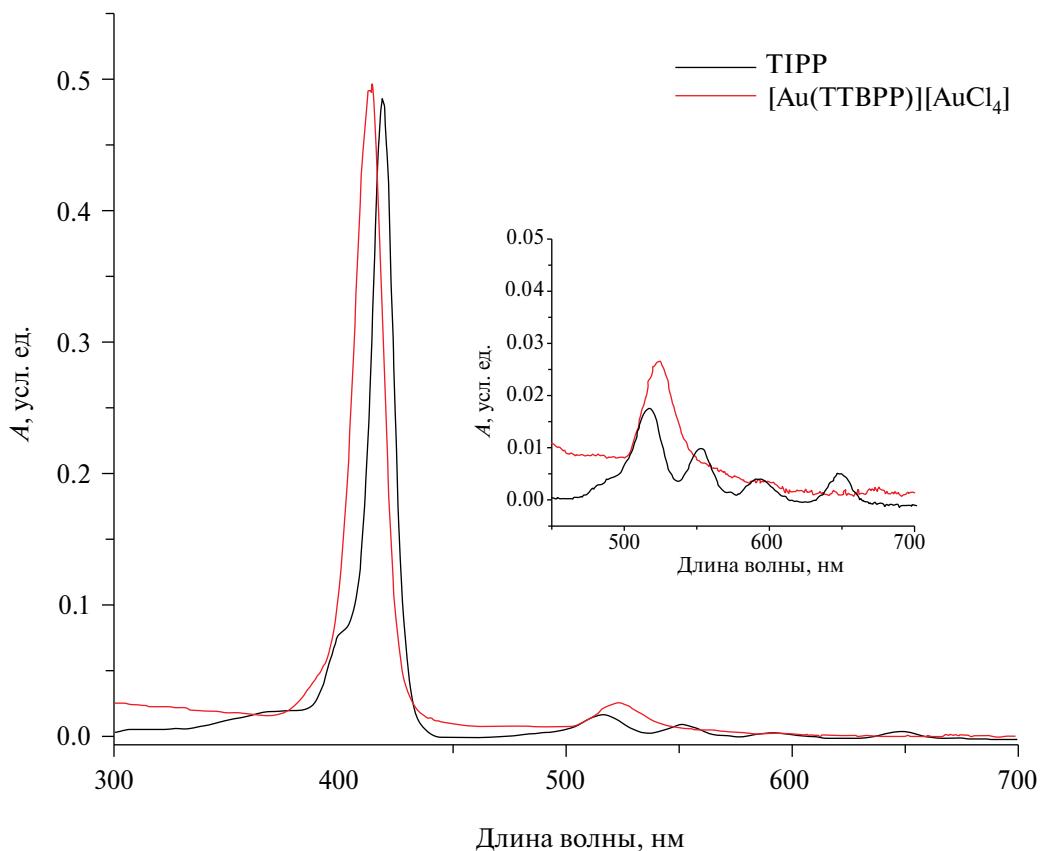


Рис. 2. ЭСП TIPPPH₂ и [Au(TIPPP)][AuCl₄] (II) в CH₂Cl₂.

охарактеризованы с помощью элементного CHN-анализа, ЯМР-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и рентгеноструктурного анализа.

Данные элементного анализа удовлетворительно согласуются с приписанными полученным соединениям составами. В спектрах

ЯМР ^1H комплексов отсутствуют сигналы около -3 м.д., соответствующие внутрициклическим протонам макроцикла, что подтверждает координацию тетраарилпорфиринов к катиону золота(III). В ЭСП исходных порфиринов и полученных соединений (рис. 1, 2) присутствуют полосы поглощения в двух основных областях

Таблица 3. Значения редокс-потенциалов^a для I, II и $[\text{Au}(\text{TTBPP})][\text{AuCl}_4]$ в CH_2Cl_2 , полученные методом ЦВА в сравнении с данными для $[\text{Au}(\text{TPP})](\text{PF}_6)$

| Соединение | Окисление, $E_{1/2}^{\text{b}}$ (ΔE^{b} , мВ) | Восстановление, $E_{1/2}^{\text{b}}$ (ΔE^{b} , мВ) | Литература |
|---|---|---|------------------|
| $[\text{Au}(\text{TTBPP})][\text{AuCl}_4]$ (I) | 1.67 (70) | $E_{\text{k}} = -0.00244$ (необратимое) -0.648 (66) -1.17 (60) -1.85 (60) | Настоящая работа |
| $[\text{Au}(\text{TIPPP})][\text{AuCl}_4]$ (II) | 1.69 (60) | $E_{\text{k}} = -0.0143$ (необратимое) -0.628 (71) -1.17 (60) -1.84 (80) | Настоящая работа |
| $[\text{Au}(\text{TBPP})][\text{AuCl}_4]$ | 1.63 (160) | $E_{\text{k}} = -0.0263$ (необратимое) -0.657 (96) -1.20 (100) -1.88 (100) | [16] |
| $[\text{Au}(\text{TPP})](\text{PF}_6)$ | Нет данных | -0.97 ^c -1.65 ^c -2.34 ^c | [35] |

^a E , в относительно Ag/AgCl ; потенциалы измерены при скорости развертки 100 мВс⁻¹.

^b $(E_{\text{a}} + E_{\text{k}}) / 2$.

^c $\Delta E = |E_{\text{a}} - E_{\text{k}}|$.

^г Потенциалы приведены относительно Fc^+/Fc . Потенциалы для остальных комплексов могут быть пересчитаны относительно Fc^+/Fc вычитанием величины 0.49 В.

спектра — полоса Соре в диапазоне 400–500 нм и значительно менее интенсивные Q-полосы в диапазоне 550–650 нм. Комплексообразование приводит к уменьшению числа Q-полос с четырех до двух, что вызвано изменением симметрии макроцикла, а также к небольшому гипсохромному сдвигу полосы Соре.

Для полученных соединений были исследованы электрохимические свойства методом ЦВА. Основные электрохимические характеристики суммированы в табл. 3. Вольтамперные кривые для I и II имеют схожий вид и характеризуются четырьмя обратимыми редокс переходами. Наблюдаемая разница между катодными и анодными пиками (ΔE) находится в интервале от 60 до 80 мВ, что близко к теоретическому значению (57 мВ), характерному для электрохимически обратимых одноэлектронных процессов. Анодный процесс при 1.69 В (для II) и 1.67 В (для I) отвечает за окисление порфиринатного остова. Соответствующие потенциалы заметно смешены в более анодную область относительно свободного порфирина [16]. На основании литературных данных [35] первое обратимое восстановление при $-0.63/-0.65$ В центрировано на золоте(III) в макроцикле и соответствует редокс-паре $\text{Au(III)}/\text{Au(II)}$. Последующие два восстановления при -1.17 и $-1.84/1.85$ В являются лиганд-центрированными. Найденные значения потенциалов для комплексов I, II и $[\text{Au}(\text{TBPP})][\text{AuCl}_4]$ [16] с мезо-фенильными заместителями, содержащими *i*-Pr, *t*-Bu, *n*-BuO

соответственно, мало отличаются от таковых для комплекса $[\text{Au}(\text{TPP})](\text{PF}_6)$ с незамещенным порфирином [35], т.е. наличие электронодонорных заместителей в мезо-фенильных заместителях не оказывает существенного влияния на редокс свойства золотопорфиринатного макроцикла. В вольтамперограммах I, II и $[\text{Au}(\text{TBPP})][\text{AuCl}_4]$ также обнаружен катодный пик около 0 В, соответствующий необратимому восстановлению аниона $[\text{AuCl}_4]^-$ с отщеплением хлоридных лигандов.

Данные РСА указывают на образование соединений $[\text{Au}(\text{TTBPP})][\text{AuCl}_4] \cdot 1.15\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 1.1\text{CH}_3\text{CN}$ (Ia) и $[\text{Au}(\text{TIPPP})][\text{AuCl}_4] \cdot 1.1\text{CH}_3\text{CN}$ (IIa). Строение комплексных катионов в Ia и IIa представлено на рис. 3 и 4 соответственно. Исследованные кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии; пространственная группа $P2_1/n$. Структуры Ia и IIa относятся к молекулярному типу. Основными структурными единицами всех соединений являются объемные комплексные катионы золота(III) с порфирином — $[\text{Au}(\text{TPP})]^+$ и хлоридные анионы трехвалентного золота — $[\text{AuCl}_4]^-$. В структуры также входят молекулы растворителей.

Для полученных структур расстояния Au—N в комплексных катионах лежат в пределах 2.04–2.07 Å, среднее значение длин связей Au—Cl в анионе $[\text{AuCl}_4]^-$ составляет 2.272 Å. Геометрические характеристики катионов согласуются с литературными данными [8, 14, 15].

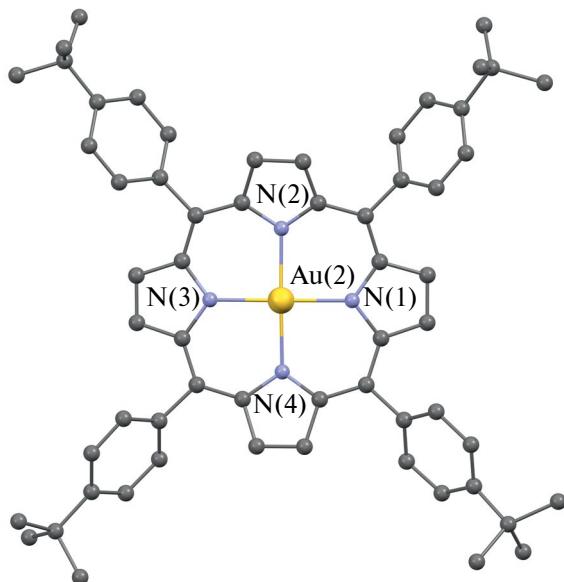


Рис. 3. Молекулярное строение комплексного катиона в структуре Ia по данным РСА.

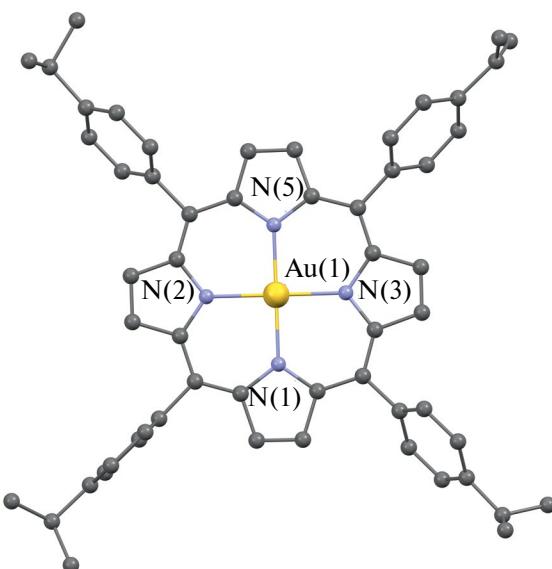


Рис. 4. Молекулярное строение комплексного катиона в структуре IIa по данным РСА.

В обеих структурах центральные ионы золота комплексных катионов вовлечены в дополнительные межмолекулярные контакты. В обоих случаях можно выделить димеры между параллельно расположенным порфиринатным катионом и $[\text{AuCl}_4]^-$ (рис. 5, 6). Они образуются за счет коротких контактов $\text{Au}\cdots\text{Au}$ и $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ на расстояниях, меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [36]: $\text{Au}(2)\cdots\text{Au}(1\text{B})$ (3.690 Å), $\text{Au}(2)\cdots\text{Cl}$ (3.368 Å) для Ia и $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(2)$ (4.071 Å), $\text{Au}(2)\cdots\text{Cl}$ (3.294 Å) для IIa. Подобные димеры наблюдаются

в структуре $[\text{Au}(\text{TBPP})]_2[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2] \cdot 2\text{HOAc}$: $\text{Au}\cdots\text{Au}$ (3.718 Å) и $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ (3.669 Å) [16]. В структуре Ia эти димеры упаковываются в стопки, внутри которых можно выделить дополнительные более длинные контакты $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(2)$ (4.727 Å) между катионами $[\text{Au}(\text{TTBPP})]^+$ (рис. 5), при этом расстояние $\text{Au}\cdots\text{Au}$ несколько превышает двойной ван-дер-ваальсов радиус атома золота (4.64 Å, [36]). В структуре IIa такие катион-катионные аурофильные взаимодействия не выявлены.

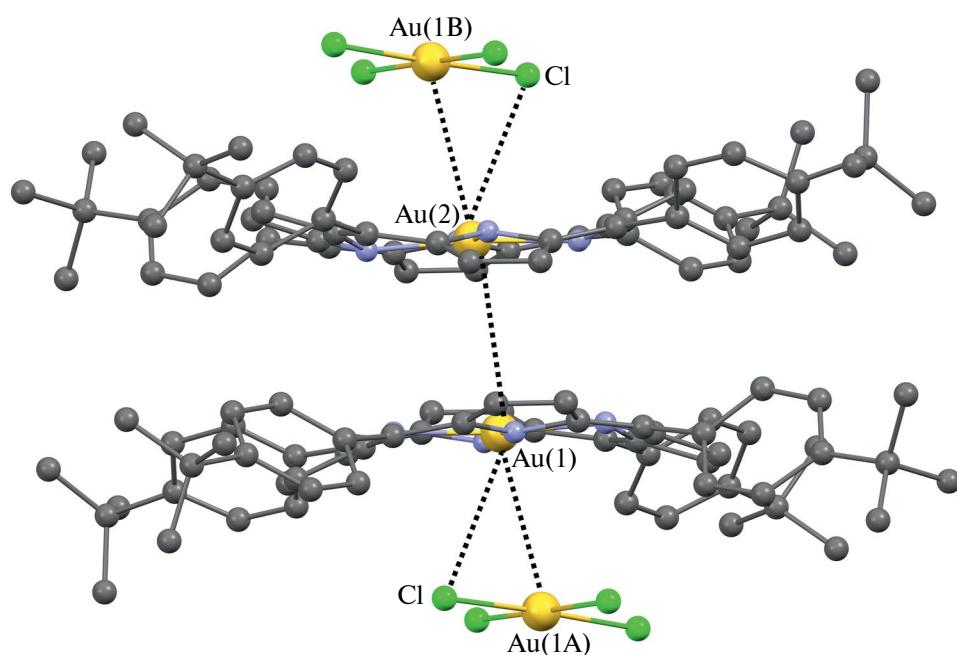


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры Ia. Контакты $\text{Au}\cdots\text{Au}$ и $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ показаны пунктирными линиями.

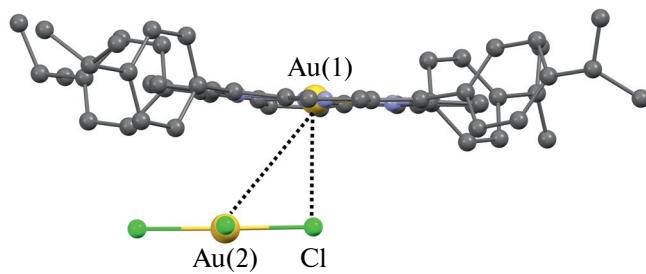


Рис. 6. Фрагмент кристаллической структуры IIa. Контакты Au...Au и Au...Cl показаны пунктирными линиями.

Таким образом, в данной работе синтезированы новые комплексы Au(III) с *тетракис*-(4-*трет*-бутилфенил)порфирином состава $[\text{Au}(\text{TTBPP})][\text{AuCl}_4]$ и *тетракис*-(4-изопропилфенил)порфирином состава $[\text{Au}(\text{TIPPP})][\text{AuCl}_4]$ с высоким выходом по реакции $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ с TTBPPH_2 или TIPPPH_2 . Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H , циклической вольтамперометрии, рентгеноструктурного анализа. При анализе кристаллических структур полученных соединений выявлена склонность к образованию катион-анионных пар (димеров), построенных за счет коротких контактов Au...Au и Au...Cl между параллельно ориентированными ионами $[\text{Au}(\text{TTBPP})]^+$ (или $[\text{Au}(\text{TIPPP})]^+$) и $[\text{AuCl}_4]^-$. Этот результат подтверждает особенность иона золота(III) быть вовлеченным в образование слабых межмолекулярных взаимодействий.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации и ЦКП ИНХ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-23-00441).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lemon C.M., Brothers P.J., Boitrel B. // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 25. P. 6591.
2. Shi Y., Zhang F., Linhardt R.J. // Dye. Pigment. 2021. V. 188. P. 109136.
3. Abdulaeva I.A., Birin K.P., Chassagnon R. et al. // Catalysts. 2023. V. 13. № 2.
4. Shepeleva I.I., Birin K.P., Polivanovskaya D.A. et al. // Chemosensors. 2023. V. 11. № 1.
5. Shremzer E.S., Polivanovskaya D.A., Birin K.P. et al. // Dye. Pigment. 2023. V. 210. Art. 110935.
6. Gorbunova Y.G., Enakieva Y.Y., Volostnykh M.V. et al. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 4. P. RCR5038.
7. Polivanovskaya D.A., Abdulaeva I.A., Birin K.P. et al. // J. Catal. 2022. V. 413. P. 342.
8. Sun R.W.Y., Che C.M. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 11–12. P. 1682.
9. Sun R.W.Y., Li C.K.L., Ma D.L. et al. // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. № 10. P. 3097.
10. Preiß S., Melomedov J., von Leupoldt A.W. et al. // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 1. P. 596.
11. Bertrand B., Williams M.R.M., Bochmann M. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 46. P. 11840.
12. Zhou C.Y., Chan P.W.H., Che C.M. // Org. Lett. 2006. V. 8. № 2. P. 325.
13. Fortage J., Boixel J., Blart E. et al. // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. № 11. P. 3467.
14. Timkovich R., Tulinsky A. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 4. P. 962.
15. Shachter A.M., Fleischer E.B., Haltiwanger R.C. // Acta Crystallogr. C. 1987. V. 43. № 10. P. 1876.
16. Bardina E.E., Makotchenko E.V., Birin K.P. et al. // CrystEngComm. 2023. V. 25. № 33. P. 4755.
17. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № C. P. 1.
18. Mikherdov A.S., Novikov A.S., Boyarskiy V.P. et al. // Nat. Commun. 2020. Vl. 11. № 1. P. 2921.
19. Laguna A. // Mod. Supramol. Gold Chem. Gold-Metal Interact. Appl. 2009. P. 1–505.
20. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 1. P. 40.
21. Makotchenko E.V., Kharlamova V.Y., Baidina I.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 552. P. 121496.
22. Correns C. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1955. V. 8. № 4. P. 222.
23. Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D. et al. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. № 2. P. 476.
24. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. // Purif. Lab. Chem. 2009. P. 1.
25. Sheldrick G.M. SADABS. Programs for Scaling and Absorption Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
26. Sheldrick G.M. // Acta Crystfkkogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
27. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
28. Parsons S., Flack H.D., Wagner T. // Acta Crystallogr. B. 2013. V. 69. № 3. P. 249.
29. Masteri-Farahani M., Rahimi M., Hosseini M.S. // Colloids Surfaces. A. 2020. V. 603. P. 125229.

30. *Fleischer E.B., Laszlo A.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1969. V. 5. № 5. P. 373.
31. *Jamin M.E., Iwamoto R.T.* // Inorg. Chim. Acta. 1978. V. 27. № C. P. 135.
32. *Tong K.C., Lok C.N., Wan P.K. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2020. V. 117. № 3. P. 1321.
33. *Sun L., Chen H., Zhang Z. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2012. V. 108. P. 47.
34. *Dandash F., Léger D.Y., Fidanzi-Dugas C. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2017. V. 177. P. 27.
35. *Preiß S., Förster C., Otto S. et al.* // Nat. Chem. 2017. V. 9. № 12. P. 1249.
36. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.

Synthesis and Structure of Gold(III) Compounds with *i*-Pr- and *t*-Bu-Substituted Tetraarylporphyrins

E. E. Bardina^a, E. V. Makotchenko^a, K. P. Birin^b, E. S. Shremzer^b, P. A. Abramov^a, Yu. G. Gorbunova^{b, c}, and A. L. Gushchin^{a, *}

^a*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

^b*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^c*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*e-mail: gushchin@niic.nsc.ru

Gold(III) compounds with *tetrakis*-(4-*tert*-butylphenyl)porphyrin, [Au(TTBPP)][AuCl₄] (I), and with *tetrakis*-(4-isopropylphenyl)porphyrin, [Au(TIPPP)][AuCl₄] (II), were synthesized for the first time. The obtained compounds were characterized by elemental analysis, ¹H NMR spectroscopy, cyclic voltammetry, and X-ray diffraction analysis of solvated complexes (CCDC no. 2333206 (Ia) and 2333207 (IIa)). Study of the structures of the obtained gold(III) complexes confirmed their specific character consisting in the formation of additional Au···Au and Au···Cl contacts between neighboring complexes giving weak intermolecular bonds.

Keywords: gold, tetraarylporphyrins, complexes, synthesis, X-ray diffraction analysis, cyclic voltammetry, non-covalent interactions