

УДК 546.59+541.49+548.737

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ДИМЕТИЛЗОЛОТА(III):
[(CH₃)₂AuI]₂ И (CH₃)₂AuS₂CN(C₂H₅)₂**

© 2007 Г.И. Жаркова*, И.А. Байдина, И.К. Игуменов

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 14 марта 2006 г.*

Взаимодействием иодида диметилзолота(III) с диэтилдитиокарбаматом натрия синтезирован и исследован летучий диэтилдитиокарбамат диметилзолота(III). Комплекс изучен методами элементного анализа, ДТА, ИК и электронной спектроскопии. Впервые проведено рентгеноструктурное исследование исходного димерного комплекса [(CH₃)₂AuI]₂ и нового летучего мономерного комплекса золота(III) с координационным узлом AuC₂S₂ состава (CH₃)₂AuS₂CN(C₂H₅)₂.

Ключевые слова: комплексы диметилзолота(III), дитиокарбаматы, синтез, свойства, летучесть, структура.

В настоящее время для получения металлических покрытий на различные конструкции широко используются процессы газофазного пиролиза летучих комплексов металлов с органическими лигандами (метод CVD). В связи с этим поиск, синтез и исследование перспективных соединений являются актуальной задачей. К небольшому числу известных летучих соединений золота(III), используемых в процессах CVD для получения золотых покрытий, относятся β-дикетонатные комплексы, синтезированные на основе диметилиодида золота(III). Ранее нами были синтезированы и исследованы β-дикетонаты диметилзолота(III) на основе различных β-дикетонов, по данным термических исследований были определены наиболее подходящие соединения для получения золотых покрытий методом CVD [1 — 3]. К таким перспективным соединениям можно отнести и некоторые диалкилдитиокарбаматные комплексы диметилзолота(III), которые, так же как и β-дикетонаты диметилзолота(III), обладают совокупностью практически важных свойств: заметным давлением пара при невысоких температурах (до 300 °С), значительной термической устойчивостью, хорошей растворимостью в органических растворителях [4]. Умению прогнозировать эти свойства способствует проведение рентгеноструктурного анализа летучих соединений и выявление особенностей их строения, ответственных за соответствующие физические свойства этих соединений. Работ по структурному исследованию летучих β-дикетонатных и диалкилдитиокарбаматных комплексов диметилзолота(III) в доступной литературе и в базе данных CSDB (Cambridge Structure Data Base) мы не обнаружили. Можно упомянуть работу [5], в которой спектральными методами проведено исследование серосодержащих комплексов диметилзолота с координационным узлом AuC₂S₂, а также исследована структура одного димерного комплекса [(CH₃)₂AuSC₂H₅]₂, который трудно отнести к близкому аналогу изучаемых нами летучих мономерных комплексов диметилзолота(III).

Следует заметить, что в качестве исходного соединения для синтеза комплексов золота(III) с органическими лигандами наиболее часто используется комплекс [(CH₃)₂AuI]₂, однако получение его связано со сложностью проведения металлорганического синтеза с использованием реактива Гриньяра. Впервые в работе [6] было описано получение комплекса [(CH₃)₂AuI]₂ с

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

выходом всего 20 %. Свойства и спектральные характеристики диалкилгалогенидов золота(III), в том числе и комплекса $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$, были изучены в работе [7]. Показано, что это бесцветные вещества, которые плавятся с разложением, нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях, криоскопическим методом установлено их димерное строение. В результате многочисленных экспериментов нам удалось улучшить известную методику синтеза комплекса $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$. Подбором соотношения реагентов и растворителей, а также температурных и временных режимов реакции нами были оптимизированы условия проведения металлоорганического синтеза, что позволило увеличить выход комплекса $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$ до 55 % [1].

В настоящей работе нами описан синтез и исследование нового летучего диэтилдитиокарбамата диметилзолота(III). Впервые проведено рентгеноструктурное исследование исходного димерного комплекса $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$ и нового мономерного комплекса золота(III) с координационным узлом AuC_2S_2 состава $(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и свойства $(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Раствор комплекса $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$ (0,2 г в 10 мл гептана) смешивали с раствором соли $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,14 г в 10 мл этанола), выдерживая соотношение реагентов как (1:1,1). Затем в реакционную смесь добавляли еще 10 мл хлороформа и перемешивали раствор в течение 1 ч при 40—45 °С, постепенно происходило выпадение осадка NaI. Затем удаляли весь растворитель при пониженном давлении. Сухой остаток экстрагировали пентаном. Продукт, выделенный из пентана, очищали сублимацией в вакууме ($P = 10^{-2}$ мм рт. ст.) при $T = 180$ °С. Выход сублимированного продукта 92 %. Комплекс представляет собой кристаллы светло-желтого цвета, $T_{\text{пл}} = 33$ °С, хорошо растворяется в обычных органических растворителях.

Результаты элементного анализа: найдено, %: С 22,11; Н 4,38; N 3,57; S 17,72. Для $\text{AuC}_7\text{H}_{16}\text{NS}_2$ вычислено, %: С 22,40; Н 4,26; N 3,73; S 17,06.

ИК спектр комплекса $(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ снят на спектрометре Scimitar FTS-2000 в таблетке KBr, область 400—1700 cm^{-1} (ν , cm^{-1}): 1514, 1456, 1438, 1379, 1356, 1298, 1275, 1213, 1184, 1148, 1096, 1076, 1069, 991, 910, 845, 779, 601, 565, 553, 494, 422.

Электронный спектр записывали на спектрофотометре Specord M-40 (растворитель гептан, марка "Эталонный", кювета 0,2 cm^{-1} , $c = 1\cdot 10^{-4}$ моль/л. Спектр имеет следующие полосы, $\nu_{\text{max}}\cdot 10^{-3}$ cm^{-1} ($\lg \epsilon$): 40,0 (4,60), 34,0 (3,60).

Методом ДТА исследовано поведение комплекса $(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при нагревании в инертной атмосфере. В открытом тигле не удалось определить температуру начала разложения комплекса из-за его летучести, так как при нагреве до 200 °С вещество полностью испарялось. Для уменьшения скорости испарения вещества до разложения мы использовали специальный стальной полузакрытый тигель [8]. В условиях такой съемки на кривой ДТА наблюдали два эффекта: эндо-эффект плавления и экзо-эффект при температуре 225 °С, связанный с началом разложения комплекса. Такая высокая температура разложения свидетельствует о значительной термической устойчивости этого серосодержащего комплекса по сравнению с β -дикетонатами диметилзолота(III) с хелатным узлом (O,O) [3], что может служить хорошей предпосылкой к использованию таких соединений в процессах CVD для получения золотых покрытий.

Термический анализ проводили на дериватографе Q-1000 фирмы MOM, скорость нагрева 5 °С/мин, ток гелия 110—120 мл/мин, навеска 20 мг.

Рентгенографическое исследование поликристаллов $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ проведено на дифрактометре ДРОН-3М ($R = 192$ мм, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов 2θ от 5 до 50° при комнатной температуре. Индифференцирование дифрактограмм проведено по данным исследования монокристаллов и свидетельствует об однофазности соединений.

Рентгеноструктурное исследование. Монокристаллы комплексов для рентгеноструктурного исследования выращены при температуре -2 °С из гептанового раствора. Соединение $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$ кристаллизуется в виде прозрачных игл, на свету оно быстро восстанавливается.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	$[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
Эмпирическая формула	$\text{C}_2\text{H}_6\text{AuI}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{AuNS}_2$
Формульный вес	353,93	375,29
Температура, К	273(2)	150(2) К
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная, группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a, b, c, \text{Å}$	8,4086(6), 6,5883(4), 10,2418(8)	6,7577(4), 13,3768(9), 12,6618(9)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	90, 93,200(2), 90	90, 103,9370(10), 90
Объем, Å ³	566,49(7)	1110,89(13)
Z	4	4
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	4,150	2,244
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	31,250	13,565
Область съемки, $\theta, \text{град.}$	3,05—33,12	2,25—28,28,
Диапазон h, k, l	$-12 \leq h \leq 12, -4 \leq k \leq 9,$ $-15 \leq l \leq 15$	$-8 \leq h \leq 4, -17 \leq k \leq 17,$ $-16 \leq l \leq 16$
Число рефл. / огр. / параметров	2108/0/40	2614/0/104
I_{hkl} измер. / I_{hkl} независ.	5856/2108 [$R_{\text{int}} = 0,0216$]	7543/2614 ($R_{\text{int}} = 0,0239$)
GOOF	1,014	1,058
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0257, wR_2 = 0,0511$	$R_1 = 0,0248, wR_2 = 0,0649$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0,0509, wR_2 = 0,0585$	$R_1 = 0,0319, wR_2 = 0,0679$

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры, Å²

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
Комплекс $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$				
Au(1)	0,38142(2)	0,23553(3)	0,430549(19)	0,05155(9)
I(1)	0,66084(5)	0,04980(6)	0,38302(4)	0,07354(15)
C(1M)	0,1686(7)	0,3716(11)	0,4628(7)	0,084(2)
C(2M)	0,4094(8)	0,4503(9)	0,2889(7)	0,085(2)
Комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$				
Au(1)	0,77569(2)	0,160918(11)	0,850377(12)	0,02484(8)
S(1)	0,64543(17)	0,30518(8)	0,92500(9)	0,0286(2)
S(2)	0,44900(19)	0,19612(9)	0,72994(9)	0,0310(2)
C(3)	0,4353(6)	0,2940(3)	0,8171(3)	0,0229(8)
C(1)	1,0525(8)	0,1461(4)	0,9604(4)	0,0360(11)
C(2)	0,8525(9)	0,0359(4)	0,7744(4)	0,0417(12)
N(1)	0,2777(6)	0,3551(2)	0,8025(3)	0,0251(8)
C(4)	0,2754(7)	0,4398(3)	0,8767(4)	0,0311(10)
C(5)	0,1945(8)	0,4099(4)	0,9744(4)	0,0386(11)
C(6)	0,0947(8)	0,3433(3)	0,7125(4)	0,0300(10)
C(7)	0,0971(8)	0,4136(4)	0,6186(4)	0,0390(11)

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния d , Å и углы ω , град.

Расстояние	d	Угол	ω
Комплекс $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$			
Au(1)—C(1M)	2,044(5)	C(1M)—Au(1)—C(2M)	87,0(3)
Au(1)—C(2M)	2,050(6)	C(1M)—Au(1)—I(1)#1	92,3(2)
Au(1)—I(1)#1	2,7170(4)	C(2M)—Au(1)—I(1)#1	179,0(2)
Au(1)—I(1)	2,7171(4)	C(1M)—Au(1)—I(1)	178,7(2)
		C(2M)—Au(1)—I(1)	92,84(19)
		I(1)#1—Au(1)—I(1)	87,858(12)
		Au(1)#1—I(1)—Au(1)	92,142(12)
Комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$			
Au(1)—C(1)	2,055(5)	C(1)—Au(1)—C(2)	87,0(2)
Au(1)—C(2)	2,058(4)	C(1)—Au(1)—S(1)	99,81(15)
Au(1)—S(1)	2,4067(11)	C(2)—Au(1)—S(1)#1	73,09(16)
Au(1)—S(2)	2,4082(12)	C(1)—Au(1)—S(2)	173,71(14)
S(1)—C(3)	1,724(4)	C(2)—Au(1)—S(2)	99,14(16)
S(2)—C(3)	1,729(4)	S(1)—Au(1)—S(2)	74,08(4)
C(3)—N(1)	1,319(5)	C(3)—S(1)—Au(1)	85,91(14)
N(1)—C(4)	1,474(5)	C(3)—S(2)—Au(1)	85,75(14)
N(1)—C(6)	1,475(6)	N(1)—C(3)—S(1)	122,7(3)
C(4)—C(5)	1,521(7)	N(1)—C(3)—S(2)#1	23,1(3)
C(6)—C(7)	1,519(6)	S(1)—C(3)—S(2)	114,3(2)
		C(3)—N(1)—C(4)	121,3(4)
		C(3)—N(1)—C(6)	122,6(4)
		C(4)—N(1)—C(6)	116,1(3)
		N(1)—C(4)—C(5)	112,1(4)
		N(1)—C(6)—C(7)	111,9(4)

Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x+1, -y, -z+1$.

Комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ кристаллизуется в виде прозрачных пластинок, достаточно устойчивых на свету и на воздухе. Для расшифровки кристаллических структур соединений измерены параметры элементарной ячейки и экспериментальные значения интенсивности при температуре -30°C на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным детектором (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики и основные параметры экспериментов приведены в табл. 1. Структуры соединений решены прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном (для H) приближении. Координаты базисных атомов приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния и валентные углы комплекса — в табл. 3. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [9].

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Комплекс $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$. Структура молекулярного типа, построенная из нейтральных биядерных комплексов $(\text{CH}_3)_2\text{Au}_2\text{I}_2(\text{CH}_3)_2$, показана с нумерацией атомов на рис. 1. Атомы золота координированы двумя мостиковыми атомами иода и двумя атомами углерода метильных групп, расстояние Au...Au в димере 3,914 Å. Все неводородные атомы димера с точностью

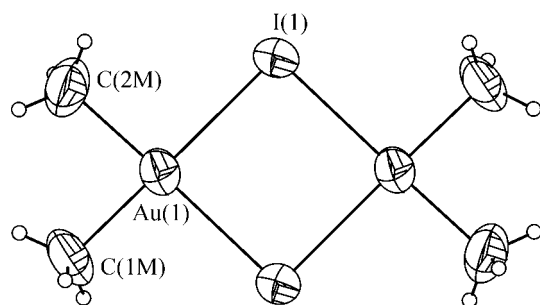


Рис. 1. Строение биядерного комплекса $(\text{CH}_3)_2\text{Au}_2\text{I}_2(\text{CH}_3)_2$

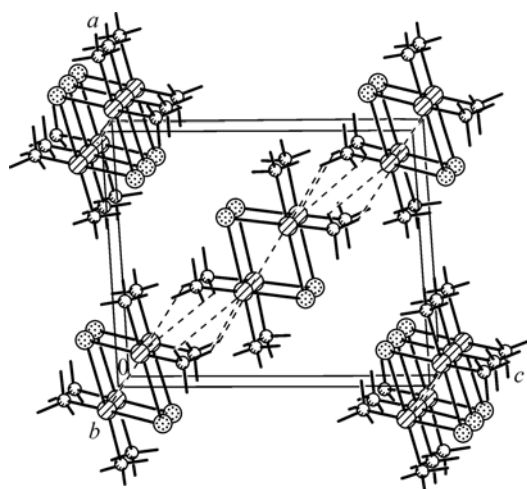


Рис. 2. Общий вид структуры комплекса $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$ вдоль оси Y

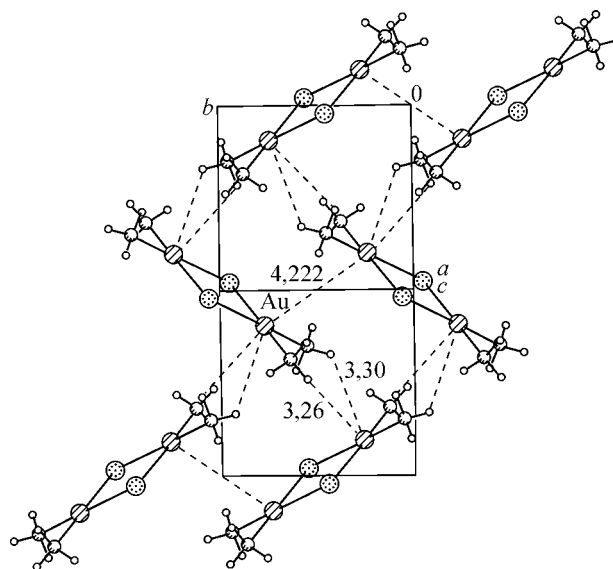


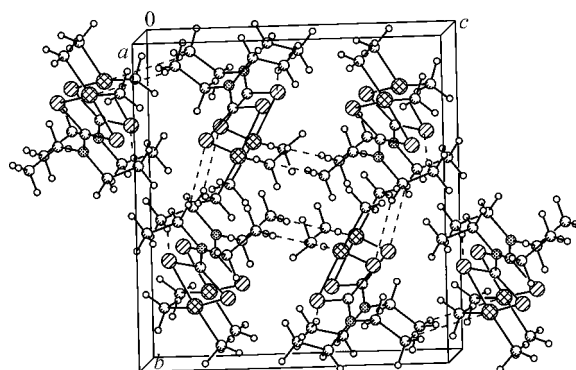
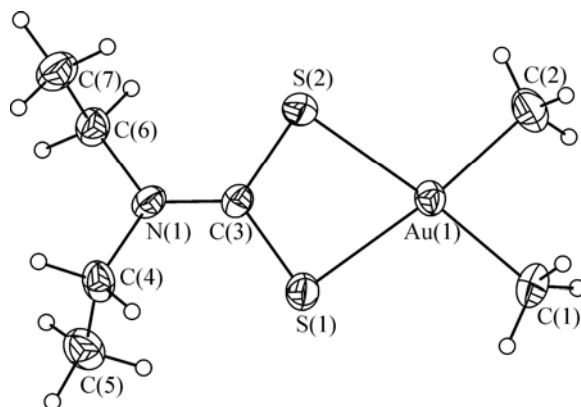
Рис. 3. Фрагмент упаковки комплексов $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$ с дополнительными контактами атомов золота

$0,009 \text{ \AA}$ лежат в одной плоскости. Среднее значение расстояний $\text{Au}-\text{CH}_3$ равно $2,047$, длины связей $\text{Au}-\text{I}$ равны $2,717 \text{ \AA}$. Валентные углы на атоме Au отклоняются от 90 не более чем на $2,9^\circ$, угол $\text{Au}-\text{I}-\text{Au}$ составляет $92,1^\circ$.

Общий вид кристаллической структуры вдоль оси Y показан на рис. 2. Молекулы упакованы в слои, перпендикулярные направлению $[-101]$, с межплоскостным расстоянием $d = 13,27 \text{ \AA}$. Координация атома золота в слое дополняется до бипирамидальной слабыми контактами: с одной стороны атомом золота соседнего димера на расстоянии $\text{Au}\dots\text{Au}$ $4,222 \text{ \AA}$, с другой — атомами водорода метильных групп на расстояниях $3,26$ и $3,30 \text{ \AA}$ (рис. 3).

Комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Молекулярная структура построена из изолированных мономерных комплексов, показанных на рис. 4 с нумерацией атомов. Молекула комплекса не имеет элементов симметрии. Искаженное плоско-квадратное окружение атома золота (в виде трапеции) образовано двумя атомами серы на расстоянии $\text{Au}-\text{S}$ $2,407 \text{ \AA}$ и двумя атомами углерода метильных групп, среднее расстояние $\text{Au}-\text{C}$ — $2,056 \text{ \AA}$. Валентный угол $\text{C}-\text{Au}-\text{C}$ равен 87° , хелатный угол $\text{S}-\text{Au}-\text{S}$ — $74,1^\circ$. Длины связей и валентные углы в диэтилдитиокарбаматном лиганде имеют обычные значения. Вся молекула, за исключением концевых метильных групп хелатного лиганда, с точностью до $0,017 \text{ \AA}$ плоская. Координация золота(III) дополняется до $(4+2)$ контактами с двумя атомами H соседних комплексов на расстояниях $\text{Au}\dots\text{H}$ $3,26$ и $3,38 \text{ \AA}$. Общая упаковка молекул в кристалле вдоль оси X показана на рис. 5. В кристалле комплексы объединены слабыми H -связями типа $\text{H}-\text{C}\dots\text{S}$, имеющими минимальные оценки $2,91 \text{ \AA}$.

Таким образом, в настоящей работе проведено исследование двух комплексов диметил-золота(III). Впервые определена кристаллическая структура металлоорганического димерного

Рис. 4. Структура комплекса $(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Рис. 5. Упаковка комплексов в структуре $(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ вдоль оси X

комплекса $[(\text{CH}_3)_2\text{Au}]_2$ и нового летучего комплекса золота(III) с координационным узлом Au_2S_2 состава $(\text{CH}_3)_2\text{AuS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Для второго соединения приведены данные ДТА, ИК и электронной спектроскопии. Установлено, что этот комплекс обладает значительной термической устойчивостью по сравнению с β -дикетонатами диметилзолота(III) с (O,O)-хелатным узлом и может использоваться в процессах CVD для получения золотых покрытий. Полученные структурные данные для комплексов диметилзолота(III) могут быть использованы в расчетных методах для оценки их летучести.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Земсков С.В. // Координац. химия. – 1980. – **6**, № 5. – С. 720 – 723.
2. Жаркова Г.И., Тюкалевская Н.М., Игуменов И.К. // Там же. – 1988. – **14**, № 10. – С. 1362 – 1367.
3. Semyannikov P.P., Grankin V.M., Igumenov I.K., Zharkova G.I. // J. Phys. Chem. – 1995. – **5**. – P. C5-213 – C5-220.
4. Ларионов С.В. // Журн. неорганической химии. – 1993. – **38**, № 10. – С. 1616 – 1624.
5. Chen H.W., Paparizos C., Fackler J.P. // Inorg. Chim. Acta. – 1985. – **96**. – P. 137 – 149.
6. Brein F.H., Gibson C.S. // J. Chem. Soc. – 1939. – P. 762 – 767.
7. Miles M.G., Glass G.E., Tobias R.S. // J. Amer. Chem. Soc. – 1966. – **88**, N 24. – P. 5738 – 5744.
8. Ueno K., Kovanaschi H., Yoshida I. // Mem Fac. Eng. Kyushu Unit. – 1978. – **38**, N 1. – P. 83 – 87.
9. Sheldrick G.M. SHELX-97-1. – University of Gottingen, 1997.