

УДК 546.59+547.442+548.737

**СВОЙСТВА И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ  
β-ИМИНОКЕТОНАТОВ ДИМЕТИЛЗОЛОТА(III)**

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

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 10 ноября 2006 г.*

Впервые проведено рентгеноструктурное исследование трех комплексов диметилзолота(III) общей формулы  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{R}^1-\text{CNH}-\text{CH}-\text{CO}-\text{R}^2)$  на основе β-иминопроизводных: ацетилацетона (k-acac), трифторацетилацетона (k-tfa) и пивалоилтрифторацетона (k-ptfa). В работе описан синтез и свойства этих соединений, приведены данные термического исследования комплексов методом ДТА. В основе структур исследуемых соединений лежат мономерные комплексы. Атомы золота имеют слегка искаженную плоско-квадратную координацию, образованную атомами кислорода и азота β-иминокетонатного лиганда и двумя метильными группами. Геометрические характеристики координационных узлов: длины связей Au—C<sub>Me</sub> лежат в пределах 2,008—2,050 Å; средние расстояния Au—O и Au—N равны 2,094 и 2,068 Å соответственно. В структуре  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-acac})$  комплексы золота объединены водородными связями с образованием бесконечных цепочек с кратчайшим расстоянием Au...Au 5,396 Å. Молекулы комплексов в кристаллах фторированных соединений образуют бесконечные стопки копланарных молекул. Кратчайшее расстояние Au...Au в стопках, равное 3,416 Å, наблюдается для комплекса  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-ptfa})$ , обладающего наибольшей термической устойчивостью среди исследованных соединений.

**Ключевые слова:** β-иминокетонаты диметилзолота(III), структура, синтез, летучесть, термическая устойчивость.

Задачи современной технологии требуют нетрадиционных способов нанесения золотых покрытий на различные конструкционные материалы. Для получения тонких золотых покрытий применяют различные методы, однако наиболее перспективным, на наш взгляд, является метод химического осаждения из газовой фазы с использованием летучих соединений золота с органическими лигандами (метод MO CVD). В этом случае золотое покрытие формируется на нагретой поверхности при распаде паров летучего соединения, содержащего золото. К соединениям, используемым в процессах CVD, предъявляется ряд требований: высокая летучесть (заметное давление пара при относительно низких температурах), сравнительно высокая термическая стабильность в конденсированном и газообразном состояниях, нетоксичность, устойчивость к действию влаги и способность к длительному хранению. Совокупностью всех этих свойств в наибольшей степени обладают летучие комплексы диметилзолота(III) с β-дикетонами. Однако, обладая высокой летучестью, эти комплексы имеют довольно низкую термическую устойчивость (не выше 200 °C). Впервые полученные нами β-иминокетонаты диметилзолота(III) более стабильны термически и могут быть рекомендованы для практического использования в процессах CVD.

Ранее нами проведено комплексное исследование большого ряда β-дикетонатных и β-иминокетонатных комплексов диметилзолота(III) [1—3]. Были изучены летучесть и термические ха-

---

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

рактеристики комплексов в конденсированном и газообразном состоянии в зависимости от донорных атомов координационного узла и концевых заместителей в лиганде [ 4, 5 ], исследован механизм взаимодействия паров хелатов диметилзолота с нагретой поверхностью [ 6 ].

В продолжение проводимого нами систематического исследования зависимостей "состав—структура—свойство" для летучих соединений золота(III) в настоящей работе впервые проведено исследование трех комплексов диметилзолота(III) с  $\beta$ -иминопроизводными ацетилацетона (k-acac), трифторацетилацетона (k-tfa) и пивалоилтрифторацетона (k-pta).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез и термическая устойчивость комплексов.**  $\beta$ -Иминокетонаты диметилзолота(III) получали путем взаимодействия иодида диметилзолота(III) с калиевыми солями соответствующих  $\beta$ -иминокетонов (KL). В раствор 1 г (1,4 ммоль)  $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$  в 100 мл хлороформа прибавляли раствор смеси 0,15 г (2,8 ммоль) KOH и 2,8 ммоль соответствующего  $\beta$ -иминокетона в 50 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 0,5 ч при температуре 40—45 °С, при этом из раствора постепенно выпадал осадок KI. Затем удаляли растворитель при пониженном давлении, сухой остаток экстрагировали пентаном. Продукт, выделенный из пентана, очищали сублимацией в градиентной печи при пониженном давлении. Выход комплексов составлял 95—98 %. Температуры плавления комплексов и результаты элементного анализа:

**$(\text{CH}_3)_2\text{Au(k-acac)}$ .**  $T_{\text{пл}} = 63—65$  °С. Найдено, %: С 26,10, Н 4,52, N 4,22. Для  $\text{AuC}_7\text{H}_{14}\text{NO}$  вычислено, %: С 25,85, Н 4,30, N 4,31.

**$(\text{CH}_3)_2\text{Au(k-tfa)}$ .**  $T_{\text{пл}} = 104—106$  °С. Найдено, %: С 22,40, Н 2,95, N 3,86. Для  $\text{AuC}_7\text{H}_{11}\text{F}_3\text{NO}$  вычислено, %: С 22,16, Н 2,90, N 3,69.

**$(\text{CH}_3)_2\text{Au(k-pta)}$ .**  $T_{\text{пл}} = 61—63$  °С. Найдено, %: С 28,84, Н 4,30, N 3,62. Для  $\text{AuC}_{10}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{NO}$  вычислено, %: С 28,50, Н 4,04, N 3,32.

Все синтезированные  $\beta$ -иминокетонаты диметилзолота(III) являются бесцветными кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в органических растворителях. Это летучие соединения с резким неприятным запахом, которые неустойчивы на свету, но в темноте при температуре ниже 10 °С могут храниться длительное время.

Дифференциально-термический анализ комплексов в токе гелия и в токе водорода проводили на дериватографе Q-1000 фирмы "МОМ" в одинаковых условиях: скорость нагрева 5 °С/мин, ток газа 110—120 мл/мин, навеска 20 мг, тигель стандартный открытый и специальный с крышкой [ 7 ]. Поведение комплексов при нагревании в инертной и восстановительной атмосферах одинаково. На кривых ДТА наблюдали эндо-эффект плавления и экзо-эффект разложения комплекса. Между этими эффектами на кривых ДТА во всех случаях, но в разной степени, происходило плавное снижение кривой, указывающее на процесс сублимации образца при нагревании. Полученные результаты метода ДТА для  $\beta$ -иминокетонатов диметилзолота приведены в табл. 1, там же для сравнения приведены аналогичные данные для  $\beta$ -дикетонатов

Т а б л и ц а 1

Результаты дифференциально-термического анализа комплексов диметилзолота (III) с  $\beta$ -дикетонами и  $\beta$ -иминокетонами ( $\Delta T = \pm 5$  °С)

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$			Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$t_{\text{начала разл.}}, ^\circ\text{C}$		
			ДТА / He	ДТА / He	ДТА / H <sub>2</sub>				ДТА / He	ДТА / He	ДТА / H <sub>2</sub>
$(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{R}^1-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-\text{R}^2)$						$(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{R}^1-\text{CNH}-\text{CH}-\text{CO}-\text{R}^2)$					
$(\text{CH}_3)_2\text{Au(acac)}$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	76	145	125	$(\text{CH}_3)_2\text{Au(k-acac)}$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	66	190	160
$(\text{CH}_3)_2\text{Au(tfa)}$	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	35	140	125	$(\text{CH}_3)_2\text{Au(k-tfa)}$	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	103	250	150
$(\text{CH}_3)_2\text{Au(pta)}$	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	75	145	140	$(\text{CH}_3)_2\text{Au(k-pta)}$	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	61	300	175

диметилзолота, имеющих те же заместители  $R^1$  и  $R^2$  в лиганде. Сопоставление полученных результатов показывает, что замена кислорода на азот в координационном узле во всех случаях приводит к заметному увеличению термической устойчивости комплексов как в инертной, так и восстановительной среде. Наибольшее увеличение термической устойчивости по сравнению с O,O-хелатным аналогом произошло в случае комплекса  $(CH_3)_2Au(k\text{-pta})$ , температура начала разложения которого в инертной среде поднялась до 300 °С.

**Рентгеноструктурное исследование.** Монокристаллы были выращены из растворов комплексов в гексане медленной кристаллизацией при температуре от 0 до 5 °С.

Кристаллы всех комплексов бесцветные, имеют пластинчатую форму. Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены при  $-123$  °С на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Структуры решены стандартным методом тяжелого атома и уточнены в анизотропно-изотропном (для H) приближении, позиции атомов водорода CH $_3$ -групп заданы геометрически. Кристаллографические характеристики исследованных соединений, параметры эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 2. Координаты базисных атомов и их изотропные температурные факторы приведены в табл. 3, основные межатомные расстояния и валентные углы комплексов — в табл. 4. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [ 8 ].

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов

Параметр	$(CH_3)_2Au(k\text{-acas})$	$(CH_3)_2Au(k\text{-tfa})$	$(CH_3)_2Au(k\text{-pta})$
Эмпирическая формула	$C_7H_{14}AuNO$	$C_7H_{11}AuF_3NO$	$C_{10}H_{17}AuF_3NO$
Формульный вес	325,16	379,13	421,21
Температура, К	150(2)	150(2)	100(2)
Пространственная группа	$C2/c$	$P2(1)$	$Pbca$
$a, b, c, \text{Å}$	21,6677(18), 7,6053(7), 24,419(2)	8,1870(5), 6,8232(3), 9,4452(5)	6,8317(6), 18,401(2), 20,903(2)
$\beta$ , град.	111,822(2)	112,491(1)	90
Объем, $\text{Å}^3$	3735,7(6)	487,49(4)	2627,8(5)
$Z$	8	2	8
$d_{\text{выч}}$ , г/см $^3$	2,313	2,583	2,129
Коэффициент поглощения, мм $^{-1}$	15,694	15,095	11,213
$F(000)$	2400	348	1584
Область съемки, $\theta$ , град.	2,02—26,37	2,33—32,56	1,95—27,48
Диапазон $h, k, l$	$-15 \leq h < 26, -9 \leq k \leq 9,$ $-30 \leq l \leq 28$	$-12 \leq h \leq 12, -4 \leq k \leq 10,$ $-13 \leq l \leq 14$	$-4 \leq h \leq 8, -23 \leq k \leq 23,$ $-26 \leq l \leq 27$
$I_{hkl}$ измер. / $I_{hkl}$ независ.	10695 / 3763 ( $R_{\text{int}} = 0,0334$ )	4537 / 2471 ( $R_{\text{int}} = 0,0258$ )	17060 / 2997 ( $R_{\text{int}} = 0,0334$ )
GOOF для $F_{hkl}^2$	1,009	0,986	1,009
$R$ -фактор [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0746, wR_2 = 0,2046$	$R_1 = 0,0274, wR_2 = 0,0705$	$R_1 = 0,0263, wR_2 = 0,0686$
$R - (I_{\text{изм}})$	$R_1 = 0,0801, wR_2 = 0,2114$	$R_1 = 0,0314, wR_2 = 0,0719$	$R_1 = 0,0451, wR_2 = 0,0743$

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и изотропные эквивалентные тепловые параметры ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) атомных смещений

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
Комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-acac})$					F(3)	458(13)	5129(12)	-2755(11)	43(2)
Au(1)	1528(1)	2129(1)	964(1)	19,2(2)	C(7)	3011(11)	6680(40)	3010(8)	45(2)
Au(2)	-755(1)	9165(1)	1367(1)	21,1(2)	C(1)	1448(7)	6680(40)	-2761(5)	31(1)
O(1)	2375(4)	2923(11)	1677(4)	27(2)	C(2)	3166(6)	6680(40)	-1363(5)	23(1)
O(2)	-558(4)	11446(10)	88(4)	22,(2)	C(3)	4748(7)	6660(40)	-1541(5)	26(1)
N(1)	954(5)	2429(13)	1468(5)	23(2)	C(4)	6466(7)	6670(40)	-353(6)	28(1)
N(2)	-1679(5)	10094(15)	1268(5)	27(2)	C(5)	8012(8)	6640(50)	-846(9)	43(2)
C(1)	2382(6)	3315(14)	2202(6)	25(3)	C(6)	6730(10)	6590(50)	4236(7)	47(3)
C(3)	1165(6)	2956(14)	2011(6)	26(3)	Комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-pta})$				
C(2)	1827(6)	3412(16)	2358(6)	24(2)	O(1)	3336(4)	2893(2)	3417(1)	29(1)
C(1ME)	2081(8)	1891(18)	450(7)	35(3)	N(1)	3181(5)	1383(2)	2964(2)	26(1)
C(2ME)	734(7)	1293(19)	261(7)	36(3)	C(1)	3201(6)	1229(3)	3571(2)	26(1)
C(4)	3054(6)	3685(18)	2633(6)	31(3)	C(2)	3350(6)	1789(3)	4037(2)	25(1)
C(5)	682(7)	2964(19)	2325(8)	36(4)	C(3)	3394(6)	2522(3)	3936(2)	27(1)
C(6)	-992(6)	12687(15)	764(5)	20(2)	C(4)	3095(6)	447(3)	3799(2)	31(1)
C(7)	-1624(6)	12758(15)	766(6)	25(3)	C(5)	3538(8)	3021(3)	4508(2)	36(1)
C(8)	-1954(6)	11572(17)	1004(5)	25(3)	C(41)	2524(9)	-84(3)	3264(3)	52(2)
C(9)	-746(8)	14116(17)	450(8)	38(4)	C(42)	5136(7)	223(3)	4059(3)	51(2)
C(10)	-2638(7)	12015(18)	949(7)	32(3)	C(43)	1553(9)	361(3)	4334(3)	50(2)
C(3ME)	170(7)	8236(19)	1473(7)	36(3)	F(1)	1958(5)	3467(2)	4544(1)	55(1)
C(4ME)	-914(7)	6950(17)	1743(7)	33(3)	F(2)	5113(5)	3460(2)	4468(1)	57(1)
Комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-tfa})$					F(3)	3655(9)	2681(2)	5074(1)	58(1)
Au(1)	4851(1)	6677(7)	2069(1)	29(1)	C(6)	3290(7)	1944(3)	1627(2)	35(1)
F(1)	1687(5)	-4084(4)	6670(40)	51(1)	C(7)	3370(8)	3378(3)	2076(3)	39(1)
F(2)	469(14)	8260(13)	-2793(9)	43(2)					

Т а б л и ц а 4

Основные межатомные расстояния  $d$ ,  $\text{\AA}$  и углы  $\omega$ , град. в комплексах

Расстояние	$d$	Угол	$\omega$
1	2	3	4
Комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-acac})$			
Au(1)—C(2ME)	2,031(15)	C(2ME)—Au(1)—N(1)	91,7(5)
Au(1)—C(1ME)	2,042(15)	C(2ME)—Au(1)—(1ME)	87,5(6)
Au(1)—N(1)	2,063(10)	C(1ME)—Au(1)—N(1)	178,3(5)
Au(1)—O(1)	2,094(9)	C(2ME)—Au(1)—O(1)	177,4(5)
Au(2)—C(4ME)	2,008(13)	C(1ME)—Au(1)—O(1)	90,2(5)
Au(2)—C(3ME)	2,050(15)	N(1)—Au(1)—O(1)	90,6(4)
Au(2)—N(2)	2,051(11)	C(4ME)—Au(2)—(3ME)	88,8(6)
Au(2)—O(2)	2,084(8)	C(4ME)—Au(2)—N(2)	91,0(5)
O(1)—C(1)	1,310(17)	C(3ME)—Au(2)—N(2)	179,6(5)
O(2)—C(6)	1,300(15)	C(4ME)—Au(2)—O(2)	178,2(5)
N(1)—C(3)	1,295(17)	C(3ME)—Au(2)—O(2)	89,5(5)

О к о н ч а н и е т а б л . 4

1	2	3	4
Комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-tfa})$			
Au(1)—C(7)	2,021(6)	C(7)—Au(1)—C(6)	87,8(3)
Au(1)—C(6)	2,038(6)	C(7)—Au(1)—N(1)	178,9(10)
Au(1)—N(1)	2,067(5)	C(6)—Au(1)—N(1)	92,8(3)
Au(1)—O(1)	2,092(4)	C(7)—Au(1)—O(1)	89,8(2)
F(1)—C(1)	1,337(6)	C(6)—Au(1)—O(1)	176,1(10)
F(2)—C(1)	1,34(2)	N(1)—Au(1)—O(1)	89,6(2)
F(3)—C(1)	1,33(2)	C(2)—O(1)—Au(1)	122,4(3)
O(1)—C(2)	1,303(6)	C(4)—N(1)—Au(1)	128,7(4)
N(1)—C(4)	1,295(8)	F(2)—C(1)—F(1)	106,4(16)
C(1)—C(2)	1,517(6)	F(2)—C(1)—F(3)	106,2(4)
C(2)—C(3)	1,368(6)	F(1)—C(1)—F(3)	107,9(15)
C(3)—C(4)	1,424(7)	O(1)—C(2)—C(3)	129,8(5)
C(4)—C(5)	1,507(8)	C(2)—C(3)—C(4)	126,8(4)
		N(1)—C(4)—C(3)	122,5(5)
Комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-pta})$			
Au(1)—C(6)	2,024(5)	C(6)—Au(1)—C(7)	87,5(2)
Au(1)—C(7)	2,026(5)	C(6)—Au(1)—N(1)	92,8(2)
Au(1)—N(1)	2,091(4)	C(7)—Au(1)—N(1)	179,07(18)
Au(1)—O(1)	2,107(3)	C(6)—Au(1)—O(1)	178,30(17)
O(1)—C(3)	1,281(5)	C(7)—Au(1)—O(1)	90,82(17)
N(1)—C(1)	1,301(6)	N(1)—Au(1)—O(1)	88,86(14)
C(1)—C(2)	1,422(6)	C(3)—O(1)—Au(1)	122,0(3)
C(1)—C(4)	1,519(6)	C(1)—N(1)—Au(1)	129,5(4)
C(2)—C(3)	1,366(6)	N(1)—C(1)—C(2)	120,8(5)
C(3)—C(5)	1,510(6)	C(3)—C(2)—C(1)	127,6(4)
C(4)—C(41)	1,534(6)	O(1)—C(3)—C(2)	131,0(5)
C(4)—C(43)	1,545(6)	C(1)—C(4)—C(41)	112,8(4)
C(4)—C(42)	1,552(6)	C(1)—C(4)—C(43)	110,9(4)
C(5)—F(3)	1,340(5)	C(1)—C(4)—C(42)	108,6(4)
C(5)—F(2)	1,348(6)	F(3)—C(5)—F(2)	106,7(4)
C(5)—F(1)	1,358(6)	F(3)—C(5)—F(1)	106,3(4)
		F(2)—C(5)—F(1)	106,0(4)

## ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

**Структура  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-acac})$**  построена из нейтральных комплексов, строение которых с нумерацией атомов приведено на рис. 1. В структуре два кристаллографически независимых комплекса золота, имеющих разную ориентацию в элементарной ячейке. Расстояния Au—O и Au—N различаются на 0,03 Å, средняя длина связей Au—CH<sub>3</sub> составляет 2,033 Å. Валентные углы на атоме золота отклоняются от идеальных (90 и 180°) максимум на 2,6°. В лиганде связи O—C и N—C равны в пределах погрешности, интервалы изменения связей C—C<sub>γ</sub> и C—C<sub>Me</sub> составляют 1,37—1,41 и 1,47—1,54 Å. Перегибы металлоциклов по линии O...N незначительны (0,6 и 4,1°). Угол между нормальными к плоскостям кристаллографически независимых молекул составляет 82,4°. Квадратная координация золота дополняется до (4+1), аксиальные позиции, ближайшие к центральным атомам Au, занимают атомы водорода соседних комплексов на расстояниях Au—H 3,18 и 3,32 Å. Комплексы в структуре связаны водородными связями, в кото-

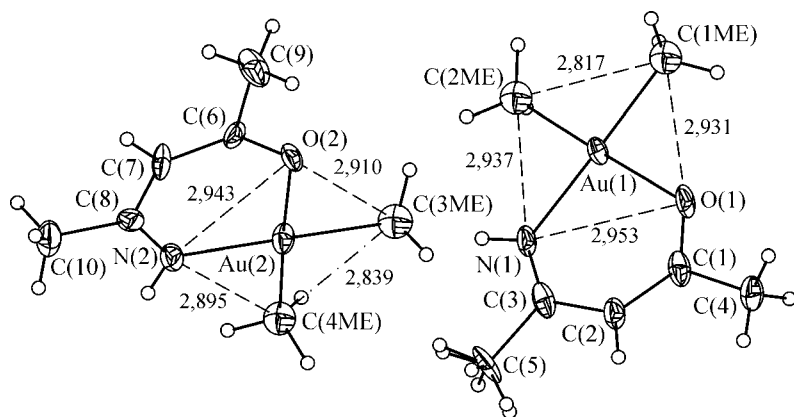


Рис. 1. Строение комплекса  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-acac})$

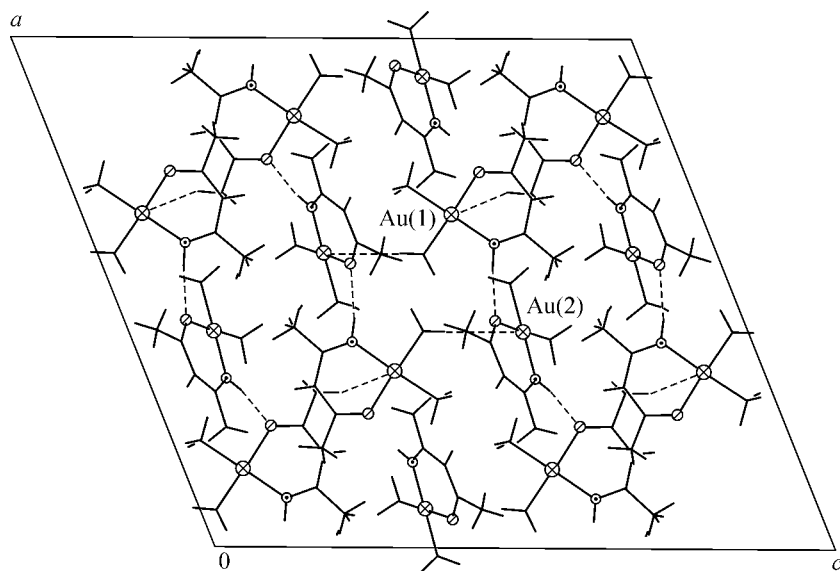


Рис. 2. Упаковка комплексов  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-acac})$  в направлении оси  $Y$

рых участвуют атомы O и NH-группа лиганда, характеристики связей N—H...O 3,07, 2,22 Å и 172,3°.

Упаковка комплексов в структуре вдоль оси  $Y$  показана на рис. 2. Комплексы Au(1) и Au(2), объединенные водородными связями, образуют бесконечные цепочки вдоль оси  $X$ . Три кратчайших расстояния Au...Au 5,396—5,844 Å, остальные >7,306 Å.

**Структура  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-tfa})$**  состоит из нейтральных комплексов (рис. 3, *a*). В комплексе расстояние Au—O на 0,025 Å больше расстояния Au—N, среднее значение длин связей Au—CH<sub>3</sub> равно 2,030 Å, хелатный валентный угол O—Au—N составляет 89,6°, перегиб хелатного кольца по линии O...N незначителен. В лиганде связи O—C и N—C практически равны.

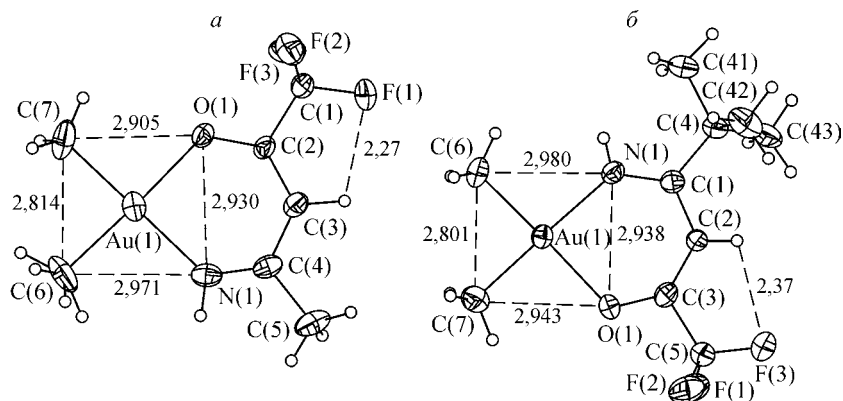
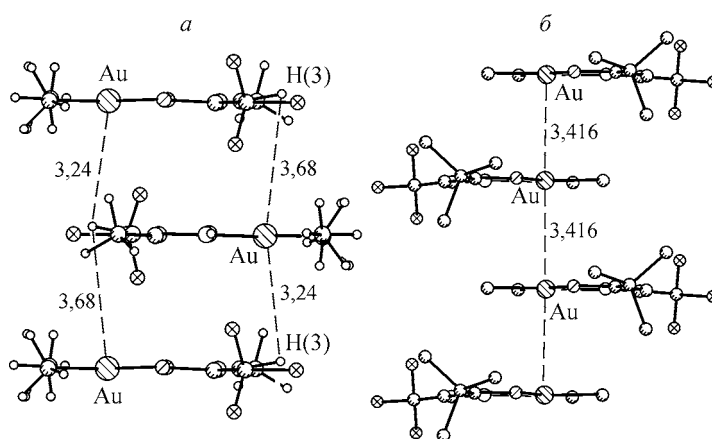


Рис. 3. Строение фторированных комплексов:  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-tfa})$  — *a*,  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-pta})$  — *б*

Рис. 4. Дополнительная координация атома золота в структуре:  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-tfa})$  — *a*,  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-pta})$  — *б*



Разница в связях  $\text{C}-\text{C}_\gamma$  и  $\text{C}-\text{C}_{\text{Me}}$  со стороны разных заместителей составляет 0,056 и 0,010 Å соответственно, среднее значение длин связей  $\text{C}-\text{F}$  равно 1,34 Å. Молекулы комплексов упакованы в бесконечные стопки в направлении оси  $Y$  таким образом, что хелатные циклы комплексов расположены друг над другом, расстояние между ними равно  $\frac{1}{2}$  трансляции  $b$  — 3,4 Å. Координация атома золота дополняется до бипирамидальной двумя атомами  $\gamma$ -водорода соседних комплексов из стопки, развернутых на  $180^\circ$ , на расстояниях  $\text{Au}\dots\text{H}\gamma$  3,24 и 3,68 Å. В стопке расстояния  $\text{Au}\dots\text{Au}$  равны 5,263 и 6,823 Å, а угол  $\text{Au}-\text{Au}-\text{Au}$  составляет  $80,8^\circ$  (рис. 4, *a*). Общий вид кристаллической структуры вдоль оси  $Y$  показан на рис. 5, *a*. Расстояния между центрами стопок  $>8,2$  Å. Межмолекулярные взаимодействия  $\text{H}\dots\text{H}$  в кристалле имеют кратчайшие оценки 2,41 Å.

**Структура  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-pta})$**  построена из нейтральных комплексов (см. рис. 3, *б*). В комплексе связи  $\text{Au}-\text{O}$  и  $\text{Au}-\text{N}$  близки в пределах 0,016 Å, среднее расстояние  $\text{Au}-\text{CH}_3$  равно 2,025 Å, хелатный валентный угол  $\text{O}-\text{Au}-\text{N}$  составляет  $88,8^\circ$ . В хелатном лиганде связи  $\text{O}-\text{C}$  и  $\text{N}-\text{C}$  различаются на 0,02 Å, расстояния  $\text{C}-\text{C}_\gamma$ ,  $\text{C}-\text{C}_{\text{Me}}$  и  $\text{C}-\text{C}$  в  $\text{V}u'$ -радикале имеют средние значения 1,543, 1,405, 1,496 и 1,543 Å,  $\text{C}-\text{F}_{\text{cp}} = 1,348$  Å. Молекула комплекса (за исключением концевых радикалов) с точностью  $\pm 0,026$  Å плоская, угол перегиба хелатного металлоцикла по линии  $\text{N}\dots\text{O}$  составляет  $2,9^\circ$ . Молекулы комплексов упакованы в бесконечные стопки вдоль кратчайшего направления с расстояниями  $\text{Au}\dots\text{Au}$  3,416 Å (см. рис. 4, *б*). Плоскости координационных квадратов в стопке практически перпендикулярны оси стопки. В аксиальных

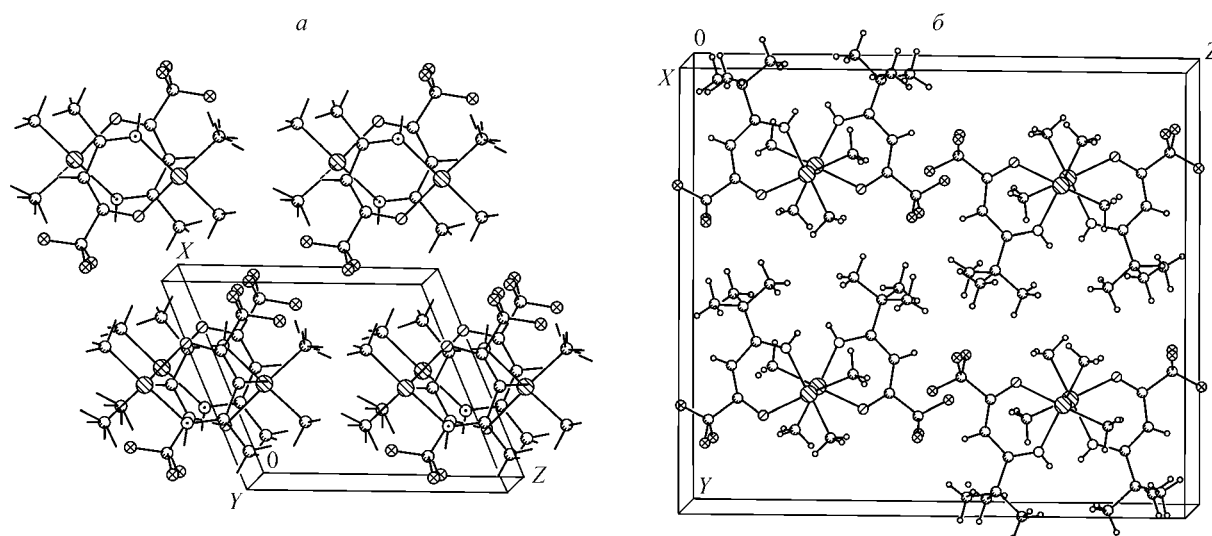


Рис. 5. Проекция структуры комплексов:  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-tfa})$  вдоль оси  $Y$  — *a*,  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{k-pta})$  вдоль оси  $X$  — *б*

положениях по отношению к центральному атому Au расположены атомы золота соседних комплексов из стопки (Au...Au 3,416 Å).

Общий вид кристаллической структуры вдоль оси *X* показан на рис. 5, б. Стопки комплексов связаны между собой только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Расстояния Au...Au между стопками >9,2 Å. Кратчайшие межмолекулярные контакты F...F, H...F и H...H в кристалле имеют оценки 3,19, 2,71 и 2,41 Å.

Таким образом, в настоящей работе впервые исследованы структуры трех комплексов диметилзолота с β-иминокетонами. В основе структур исследуемых соединений лежат мономерные комплексы. Атомы золота имеют слегка искаженную плоско-квадратную координацию, образованную атомами кислорода и азота лиганда и двумя метильными группами, реализуется координационный узел AuONC<sub>2</sub>. Геометрические характеристики координационных узлов: длины связей Au—C<sub>Me</sub> лежат в пределах 2,008—2,050 Å; средние расстояния Au—O и Au—N равны 2,094 и 2,068 Å соответственно. В структуре (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Au(k-acac) комплексы золота объединены водородными связями, образуя бесконечные цепочки с расстоянием Au...Au 5,396 Å. Молекулы комплексов в кристаллах фторированных соединений образуют бесконечные стопки копланарных молекул. Кратчайшее расстояние Au—Au в стопках, равное 3,416 Å, наблюдается для фторированного комплекса (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Au(k-pta), где вторым заместителем в лиганде является группа C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Именно этот комплекс обладает наибольшей термической устойчивостью из соединений, исследованных в данной работе. Ранее при структурном исследовании серии β-дикетонатов диметилзолота подобная закономерность была отмечена нами для комплекса (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Au(dpm) с *трет*-бутильными заместителями в лиганде [9]. Полученные структурные данные могут быть использованы для расчета характеристик летучести этих практически важных комплексов золота(III).

В заключение авторы выражают благодарность Н.В. Куратьевой за помощь получения экспериментальных данных при проведении рентгеноструктурного эксперимента.

#### 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., Земсков С.В. // Там же. – 1988. – 14, № 10. – С. 1362 – 1367.
3. Краденов К.И., Колесов Б.А., Жаркова Г.И., Тюкалевская Н.М. // Изв. СО РАН. Сер. хим. наук. – 1989. – 5, № 1. – С. 57 – 64.
4. Жаркова Г.И., Тюкалевская Н.М., Игуменов И.К., Земсков С.В. // Там же. – 1988. – 5, № 17. – С. 145 – 149.
5. Семянников П.П., Жаркова Г.И., Гранкин В.М. и др. // Металлоорган. химия. – 1988. – 1, № 5. – С. 1105 – 1112.
6. Semyannikov P.P., Grankin V.M., Igumenov I.K., Zharkova G.I. // J. Phys. IV. – 1995. – 5. – C5-213 – C5-220.
7. Ueno K., Kovanaschi H., Yoshida I. // Mem. Fac. Eng. Kyushu Unit. – 1978. – 38, N 1. – P. 83 – 87.
8. Sheldrik G.M. // SHLX-97-1. – University of Gottingen, 1997.
9. Жаркова Г.И., Байдина И.А., Игуменов И.К. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, № 6. – С. 1128 – 1136.