УДК 546.59:541.49

Л. В. Антонова, Т. Е. Бусыгина

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (II) С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Ключевые слова: комплексы золота (II); серосодержащие лиганды; метод ЭПР.

Показана возможность синтеза комплексов золота (II) путем восстановления $AuCl_4^-$ избытком серосодержащих лигандов. Результаты были подтверждены методом ЭПР.

Key words: gold (II) complexes; sulfur containing ligands; ESR method.

Possibility of gold (II) sulfur containing complexes synthesis has been shown through $AuCl_4^-$ reduction with sulfur containing ligands sulphurs. The results were verified by ESR investigations.

Введение

Как известно, соединения золота (II) с электронной конфигурацией $5d^9$ очень редки. Вероятно, они образуются в качестве интермедиатов при окислительно-восстановительных процессах с участием золота (I) и золота (III). [1,2] Золото во всех степенях окисления достаточно сильный окислитель, что видно из значений стандартных окислительных потенциалов:

$$Au^{3+} \xrightarrow{<1,288\ B} Au^{2+} \xrightarrow{1,288\ B} Au^{+} \xrightarrow{1,698\ B} Au^{0}.$$

Вследствие этого, соединения золота во всех степенях окисления малоустойчивы. Образование комплексов с участием d-элементов, как правило, понижает окислительные потенциалы комплексообразователя. Такая закономерность наблюдается и для золота.

Для стабилизации золота в комплексах необходимыми условиями являются подбор лигандов и растворителя, способных понизить окислительный потенциал системы. Особенно важными эти условия являются для стабилизации интермедиатов золота (II). Кроме того, подбор соответствующего окислителя или восстановителя для получения производных золота (II) из соединений золота (I) и золота (III) также представляется затруднительным.

В литературе известны комплексы золота (II) с макроциклическими молекулами фталоцианинового ряда [3], в которых атомы золота заключены в плоский цикл из атомов азота. Есть данные о двухъядерных комплексах золота (II) с азотсодержащими лигандами; рентгеноструктурный анализ которых, показывает расстояние Au-Au 2,4752(9) Å, что существенно короче, чем расстояние, наблюдаемое в металлическом золоте [4]. Однако более известны комплексы золота (II) с серосодержащими лигандами [5,6].

Устойчивое координационное число золота (III) и золота (II) в комплексах одинаково. Поэтому синтез комплексов золота (II), исходя из производных золота (III), можно осуществить подбором такого лиганда, который при координации одновременно вступает во внутрисферное окислительно-восстановительное взаимодействие с комплексообразователем.

Согласно теории мягких и жестких кислот и оснований Пирсона, ион Au^{2+} можно отнести к мягким кислотам. Следовательно, его соединения могут образоваться при взаимодействии Au^{2+} с лигандами – мягкими основаниями. К такому типу соединений относятся би- и полидентатные серосодержащие лиганды, имеющие свободные π-орбитали. К тому же лиганды этого типа могут исполнять роль мягких восстановителей и при координации приводить к делокализации B_{1g}-электрона центрального атома в плоско-квадратном окружении лигандов. В свою очередь, этот эффект способствует понижению окислительного потенциала системы и ее стабилизации.

Для проверки этого предположения было исследовано комплексообразование золота (III) с хелатирующими серосодержащими лигандами, способными образовывать металлоциклы разной членности.

Результаты и их обсуждение

В качестве лигандов, способных образовывать четырехчленные металлоциклы, были выбраны соединения, содержащие донорные атомы серы: диэтилдитиокарбамат натрия $(C_2H_5)_2NCS_2Na$ (ДТК), диэтилксантогенат калия $(C_2H_5)_2OCS_2K$ (ЭКГ) и диизопропилдитиофосфат натрия $(i\text{-}C_3H_7)_2PCS_2Na$ (ДТФ).

Из литературы известно, что при окислении диэтилдитиокарбаматного комплекса золота (I)тиурамдисульфидом (Et_2NCS_2) в хлороформе или бензоле реакция идет через образование интермедиата золота (II) [7]. Однако проведение такого синтеза в хлороформе и бензоле не позволило выделить промежуточную стадию образования интермедиата золота (II). Это оказалось возможным только в водно-этанольной среде при восстановлении $AuCl_4^-$ избытком лиганда. При этом образуется осадок зеленого цвета. Это вещество хорошо растворимо в бензоле, хлороформе с образованием в растворе темно-коричневого продукта.

Вероятно, на первой стадии происходит замещение хлорид-ионов в $AuCl_4^-$ на дитиокарбамат-ион с образованием соответствующего хелата золота (III), а при добавлении избытка дитиокарбамата полученное соединение вступает в окислительно-восстановительную реакцию с лигандом с образованием $Au(ДТК)_2$ с формальной степенью

окисления золота +2. Предполагается плоско-квадратное строение этого комплекса.

Состав синтезированного комплекса был определен по дериватографическим данным. На ТГ кривой наблюдается потеря 4,5%, что составляет расчетное значение потери одной молекулы воды. Затем от 120 до 240 ^{0}C наблюдается потеря двух молекул лиганда. Комплекс разлагается до металлического золота.

В спектре ЭПР порошка $Au(ДТК)_2$ при 58 К наблюдается СТС от взаимодействия непарного электрона с ядром ^{197}Au.

Параметры спектров ЭПР (модель аксиальной симметрии): Q 1,2±0,5 мТл, $g_{\parallel}$2,113±0,001, $g_{\perp}$ 2,006±0,003, $A_{\parallel}$3,02±0,2, $A_{\perp}$ 2,8±0,7 мТл.

В случае комплексообразования золота (III) с диэтилксантогенатом и диизопропилдитиофосфатом и исследования их методом ЭПР парамагнитного интермедиата золота (II) не обнаружено. Очевидно, это объясняется влиянием заместителей при донорных атомах серы. Так, замена атома углерода на атом фосфора в случае диизопропилтиофосфата приводит к повышению восстановительных свойств координирующихся к золоту (III) атомов серы. Реакция, очевидно, протекает одностадийно с образованием конечного продукта – золота (I) или металлического золота.

В качестве лигандов способных образовывать пяти- и шестичленные металлоциклы были выбраны: дитиоксамид $NH_2C(S)C(S)NH_2$ (ДТА), диизопропилтиофосфорилтиомочевина ($i\text{-}C_3H_7O)_2PSNHCSNHPH_3$ (ТФТМ), бис[(диалкил)диариларсинотионо]метан $(C_2H_5)_2AsSCH_2AsS(C_2H_5)_2$ (БЭАТМ), содержащие донорные атомы серы.

При взаимодействии $HAuCl_4$ с дитиоксамидом в водно-этанольной среде образуется осадок коричневого цвета. Полученное соединение нерастворимо в воде, растворимо в метаноле, хлороформе. Наличие донорных атомов серы в молекуле дитиооксамида при координации способствует образованию хелатного металлоцикла. Образуется пятичленный металлоцикл предположительного состава $Au(ДТА)_2$. Наличие неподеленных электронных пар на амидо- и имидогруппах создает избыток электронной плотности на образовавшемся металлоцикле. И, очевидно, степень окисления золота в этом комплексе будет понижаться за счет частичного переноса электронной плотности с орбиталей серы на d-орбитали золота.

Методом ЭПР были обнаружены парамагнитные свойства синтезированного комплекса ΔH = 3 мТл, g = 2,011±0,001. СТС от ^{197}Au не наблюдалось. При дальнейшем понижении температуры происходит насыщение спектра.

Комплексообразование $HAuCl_4$ с диизопропилтиофосфорилтиомочевиной изучали в растворе хлороформа. Образовывался раствор темно-красного цвета, который на воздухе быстро светлел. Раствор хранили в жидком азоте.

Синтезированное соединение было исследовано методом ЭПР в растворе хлороформа. В спектре ЭПР при 19 К наблюдались четыре линии равной интенсивности g = 2,05; A = 1,4 мТл, которые можно отнести к взаимодействию непарного электрона с ядром ^{197}Au. Очевидно, в растворе образуется интермедиат золота (II). Лиганд ТФТМ обладает достаточно сильными восстановительными свойствами, поэтому образовавшийся интермедиат золота (II) крайне неустойчивый и даже при низкой температуре сигнал ЭПР быстро исчезает.

Комплексообразование золота (III) с БЭАТМ проводили при действии метанольного раствора $HAuCl_4$ на раствор лиганда в метаноле. Образующийся осадок темно-зеленого цвета хорошо растворялся в хлороформе, бензоле, раствор быстро светлел. Для выяснения электронного состояния золота в синтезированном комплексе были сняты спектры ЭПР.

В спектре ЭПР порошка исследованного комплекса $Au(БЭАТМ)_2$ при 21 К наблюдалась одиночная асимметричная линия ΔH = 14,8 мТл, g = 2,06. При 300 К линия не детектировалась. Возникновение парамагнитного центра может быть отнесено к наличию в исследуемом порошке интермедиата золота (II). Неразрешенная СТС в ЭПР спектре порошка исследуемого комплекса может быть объяснена сильным отклонением строения комплекса от аксиальной симметрии. Очевидно, это связано с особенностями структуры лиганда, где атом мышьяка заключен в центре тетраэдра, а атомы серы находятся в разных плоскостях.

Таким образом, можно заключить, что возможность образования устойчивых интермедиатов золота (II) зависит от природы заместителей при донорных атомах серы координорующегося серосодержащего лиганда и от величины образующегося металлоцикла Au-L. Наиболее устойчивы пяти- и шестичленные металлоциклы низкой симметрии, если при донорных атомах серы молекул лиганда находятся атомы углерода или атомы углерода и фосфора.

Экспериментальная часть

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ESR-230 на частоте 9.3 гГц. Частоту клистрона измеряли частомером ЧЗ-54 с приставкой ЯЗЧ-87. Индукцию магнитного поля регистрировали измерителем магнитной индукции Ш-1-1Ч. Измерения при комнатной температуре проводили в кварцевой ампуле диаметром 5 мм. Для исследования образцов при низких температурах применяли кварцевый сосуд Дьюара и температурную приставку. Температура ниже 77 К создавали испарением жидкого гелия.

Комплекс золота (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия

Навеску 0,05 г $HAuCl_4$ растворяли в этаноле. К раствору добавляли четырехкратный избыток водно-этанольного раствора диэтилдитиокарбамата. Образовывался коричневый осадок, который через несколько минут изменял цвет на темно-зеленый. Осадок быстро отделяли на стеклянном фильтре, промывали этанолом, водно-этанольной смесью и сушили в эксикаторе над $CaCl_2$ в атмосфере аргона.

Выход ≈ 60%. Найдено, %: C 23.47; H 4.21; Au 39.04; N 5.17; S 25.73. $C_{10}H_{22}AuN_2S_4$. Вычислено, %: C 23.47; H 4,34; Au 38.50; N 5.50; S 25.06

Комплекс золота (II) с дитиоксамидом

Навеску 0,05 г $HAuCl_4$ растворяли в 5 мл воды и добавляли 0,03 г лиганда, растворенного в 5 мл метанола. Образующийся осадок коричневого цвета отделяли на стеклянном фильтре, промывали этанолом и сушили в вакууме. Полученное соединение не растворимо в воде, растворимо в метаноле, хлороформе. Выход ≈ 60%. Найдено, %: C 11.00; H 1,23; Au 44.98; N 12.95; S 28.98. $C_4H_6AuN_4S_4$. Вычислено, %: C 11.04; H 1,39; Au 45.29; N 12.87; S 29.41

Комплекс золота (II) с бис[(диалкил)диариларсинотионо]метаном

Смешивали 0,08 г метанольного раствора $HAuCl_4$ и 0,05 г лиганда в растворе метанола. Образующийся осадок темно-зеленого цвета отделяли на стеклянном фильтре и сушили в атмосфере аргона. Полученный комплекс растворим в хлороформе, бензоле. Выход ≈ 60%. Найдено, %: C 24.9; H 4,3; Au 22.8; S 14.9; As 38.7 $C_{18}H_{42}AuAs_4S_4$. Вычислено, %: C 24.46; H 4,76; Au 22.31; S 14.54; As 33.93.

Комплекс золота (II) с тиофосфорилтиомочевиной

Навеску 0,05 г $HAuCl_4$ растворяли в 5 мл этанола и добавляли 0,08 г лиганда ТФТМ, растворенного в 2 мл метанола. Образовывался раствор темно-красного цвета, который на воздухе быстро темнел. Раствор помещали в ампулу из фторопласта. Хранили в жидком азоте. Комплекс в виде осадка не выделяли и изучали в растворе.

Литература

1. R.G. Raptis, L.C.Porter, R.J.Emrich, H.H.Murray, *Inorg Chem*, **29**,4408-4412 (1990)
2. Л.В. Шаповал, В.В. Горбунова, Т.Б. Бойцова, *ЖОХ*, **82,** 8, 1252-1257 (2012)
3. A, MacCragh, W.S. Koski, *J.Am.Chem.Soc,* **87**, 11, 2496-2498 (1965)
4. M.D. Irwin, H.E. Abdou, A.A. Mohamed, J.P. Fackler, *Chem.Commun*, 2882-2883, (2003)
5. A.H. Maki, *Inorg Chem*, **11**, 3, 638-639, (1972)
6. T.J. Bergendahi, H.J, Waters, *Inorg Chem*, **14**, 10, 2556-2558, (1975)
7. T.Vännangard, S. Äkerström, *Nature*, **184**, 18, 183-184, (1959)

© **Л. В. Антонова –** доц. каф. неорганической химии КНИТУ, lvant@yandex.ru; **Т. Е. Бусыгина –** доц. той же кафедры, bustmr@mail.ru.

© **L. V. Antonova -** associate professor KNRTU, lvant@yandex.ru; **T. E. Busygina -** associate professor KNRTU, bustmr@mail.ru.