

二甲基碘化金的合成与结构表征

雷 婧¹, 晏彩先², 常桥稳², 毛丽秋^{1*}, 刘伟平²

(1. 湖南师范大学 化学化工学院, 石化新材料与资源精细利用国家地方联合工程实验室, 长沙 410081;

2. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘 要:以甲基碘化镁和氯金酸钾为原料,在乙醚和正己烷混合溶液中合成一种制备有机金化合物的关键中间体—二甲基碘化金 $[(CH_3)_2AuI]_2$ 。通过元素分析、质谱、红外光谱、核磁共振氢谱和单晶 X 射线衍射测定和表征了其化学结构。二甲基碘化金为碘桥双核配合物,每个金原子与 2 个甲基和 2 个碘离子配位,形成四配位的平面正方形,2 个配位单元通过碘离子桥联,处于同一平面。

关键词:金属有机化学;二甲基碘化金;合成;表征

中图分类号:O627.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-0676(2015)01-0046-04

Synthesis and Characterization of Dimethylgold(III) Iodide

LEI Jing¹, YAN Caixian², CHANG Qiaowen², MAO Liqiu^{1*}, LIU Weiping²

(1. National & Local Joint Engineering Laboratory for New Petro-chemical Materials and Fine Utilization of Resources, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China;

2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Dimethylgold iodide, a key intermediates for organometallic compounds of gold, was prepared via the reaction of methyl-magnesium iodide and potassium tetrachloroaurate(III) in a mixture of ether and hexane. Its chemical structure was characterized by using elemental analysis, MS, IR, ¹H-NMR along with single X-ray diffraction. The results reveal that dimethylgold iodide is a iodide-bridged dimeric compound in which each gold atom is coordinated by two methyl groups and two iodide ions, forming a planner complex unit. Two complex units are bridged together by two iodides and share the same plane.

Key words: organometallic chemistry; dimethylgold(III) iodide; synthesis; characterization

二甲基金(III)是一类非常重要的有机金化合物,可以作金属有机化学气相沉积(MOCVD)前驱体,也是制备金纳米的重要原料,同时也是合成金的均相催化剂的重要中间体^[1-2]。这些化合物包括:β-二酮二甲基金(III)、羧酸二甲基金(III)、有机磷二甲基金(III)、水杨醛亚胺二甲基金(III)等^[3-6]。二甲基碘化金(III)是制备这类化合物的关键试剂^[7],其中以二甲基碘化金(III)最常用。

Brain 和 Gibson 首次报道二甲基碘化金及其合成方法^[8],随后又有一些国外化学家对该方法进行改进,但产率仍比较低,约在 25%~30%之间^[9-11]。近来 Paul M 等^[12]以四甲基锡为甲基化试剂、与氯

化金或氯金酸作用,制得二甲基碘化金(III),产率达到 40%~50%。但反应条件苛刻、原料及副产物均为剧毒物质。同时,二甲基碘化金问世至今一直未见系统的结构测定。为此,本文专门研究了二甲基碘化金(III)的合成,取得了较好的结果,并通过结构测定,较全面表征了其化学结构。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

氯金酸钾(贵研铂业有限公司);乙醚、正己烷、镁粉、碘甲烷均为分析纯。

收稿日期:2014-06-23

基金项目:国家院所技术开发专项(2013EG115008)、国家科技支撑计划项目(2012BAE06B08)、云南省院所技术开发专项(2012CF003)、云锡集团科技计划项目(2012-57A)。

第一作者:雷 婧,女,硕士,研究方向:应用有机化学。E-mail:leijing156@163.com

*通讯作者:毛丽秋,女,教授,研究方向:应用有机化学。E-mail:mlq1010@126.com

循环冷却泵(巩义予华仪器有限公司), 旋转蒸发仪(Buchi R-200)、恒温磁力搅拌器(IKA RCT Basic)、无水无氧合成装置(自制)、核磁共振仪(Bruker AM-400MHz)、元素分析仪(Carlo-Ebra 型分析仪)、红外光谱仪(Bruker TENSOR27)、质谱仪(Waters AutoSpec Premier P776)、单晶衍射仪(Bruker Apex II DUO)。

1.2 合成

1.2.1 甲基碘化镁的制备

在 100 mL 三口烧瓶中加入 1.6 g 镁粉和 10 mL 无水乙醚, 取 9.5 g 甲基碘溶于 40 mL 无水乙醚中, 搅拌下加入数毫升到三口烧瓶中引发反应, 反应引发后再调整滴加速度保持反应体系微沸, 滴加完毕反应 0.5 h, 停止搅拌, 静置, 取上层清液备用。

1.2.2 二甲基碘化金的合成

合成操作在惰性条件下采用标准 schlenk 技术进行, 试剂均除水处理。取 5 g 预先干燥的 KAuCl_4 置于 1000 mL 三口烧瓶中, 加入 150 mL 乙醚和 350 mL 正己烷。置于冰盐浴中反复抽真空、充入氩气, 在剧烈搅拌下加入 5 倍过量的新制甲基碘化镁, 滴加完毕后反应 1 h, 加入盐酸酸化的去离子水。停止反应后过滤, 分出有机层, 水洗 3 次, 旋蒸除去有机溶剂后, 在正己烷中重结晶得到无色透明晶状产物 1.48 g, 产率 31.5%(以 KAuCl_4 计)。

1.3 表征

(1) 元素分析: C、H 元素分析采用 Carlo-Ebra 元素分析仪测定。

(2) 质谱: 以水为底物, 采用 EI 源, 测定样品的质谱峰。

(3) 红外光谱: 以 KBr 压片, 测定样品在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 处的红外吸收光谱。

(4) 核磁共振: 以 CDCl_3 作溶剂, 测定其 $^1\text{H-NMR}$ 谱。

(5) 单晶结构: 采用溶剂挥发法, 通过多次试验, 成功制备出目标化合物单晶, 借助 X 射线衍射分析, 确定了二甲基碘化金的化学结构, 包括晶型、键长、键角、分子间的联接。

2 结果与讨论

2.1 二甲基碘化金的合成

1939 年 Brain 和 Gibson 报道采用甲基碘化镁与吡啶三氯化金低温下反应合成二甲基碘化金, 产率 23%。后续改进方法大致沿用这一思路, 改用不同的 3 价金如氯金酸钾^[9]与甲基碘化镁反应, 或不同

的甲基化试剂甲基锂与卤化金^[10]或氯金酸^[11]反应。吡啶三氯化金制备复杂, 反应时还需额外的干燥及溶解操作, 而采用甲基锂作为甲基化试剂, 文献[13]指出反应生成的产物为三甲基金, 只能在低温下乙醚溶液中存在, 温度升至 -40°C 左右就会分解, 大多作为反应中间产物存在, 而使用四甲基锡不得不考虑其极强的毒性。因此综合考虑, 采用甲基碘化镁做甲基化试剂。

甲基碘化镁是强有效的还原剂, 易将氯金酸钾还原成单质金, 在低温下进行反应可以有效抑制这一过程, 因此降低反应温度, 控制反应时间和试剂滴加速度都会影响最终产率。受实验条件的限制, 仅测试 -40°C 、 -30°C 、 -20°C 和 -10°C 这几个条件, 发现反应温度在 -40°C 到 -20°C 的条件下, 产率不会有太大变化, 维持在 30% 左右, 但是 -10°C 的条件下, 产率急剧降至 11.2%。反应时间在 1~2 h 间变化, 产率差别不大, 但是反应时间太短(10 min), 几乎得不到产品, 反应时间延长至 3 h, 产率稍稍下降。滴加速度对产率影响相较前 2 个条件不太明显。在反应温度 -25°C , 反应时间为 1~2 h 的条件下, 重复实验得到的最好结果是产率 31.5%。除去实验条件的影响, 后续提纯过程同样影响产率, 空气中常温下放置时间过长会导致产物分解严重。得到的粗品在正己烷中重结晶得到无色透明晶状产物。

2.2 二甲基碘化金的化学结构

2.2.1 元素分析

元素分析测得化合物中 C 6.74%、H 1.73%, 与二甲基碘化金 $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$ 的元素分析理论含量(C 6.78%、H 1.69%)基本吻合。

2.2.2 质谱分析

二甲基碘化金质谱数据归属如表 1 所示。

表 1 化合物离子峰归属

Tab.1 Ion peak assignment for dimethylgold(III) iodide

m/z	离子峰	相对强度/%	m/z	离子峰	相对强度/%
128	HI^+	97.1	535	$\text{Au}_2\text{I}_2\text{CH}_2^+$	11.5
143	CH_3HI^+	22.9	551	$(\text{CH}_3)_2\text{Au}_2\text{I}^+$	20.1
254	I_2^+	100	648	Au_2I_2^+	100
324	AuI^+	15.9	663	$\text{Au}_2\text{I}_2\text{CH}_3^+$	37.6
339	AuICH_3^+	15.6	708	$[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2^+$	30.1
521	Au_2I_2^+	93.8	—	—	—

表 1 中, 在 $m/z=708$ 处出现相对强度为 30% 的分子离子峰。同时, 还出现与 $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$ 密切相关

的其他碎片峰,例如 Au_2I_2^+ 、 I_2^+ 、 HI^+ 等。

2.2.3 红外光谱分析

红外光谱图见图 1。各特征峰的归属: 1631 cm^{-1} 是 -OH 键的弯曲振动。 $3003\sim 2853\text{ cm}^{-1}$ 是甲基中 C-H

的反对称伸缩振动和对称伸缩振动及其振动偶合, $1453\sim 1339\text{ cm}^{-1}$ 、 $1215\sim 1187\text{ cm}^{-1}$ 是 C-H 的反对称弯曲振动和对称弯曲振动及其振动偶合, 800 cm^{-1} 是 C-H 的面内摇摆振动, 578 cm^{-1} 是 Au-C 的伸缩振动。

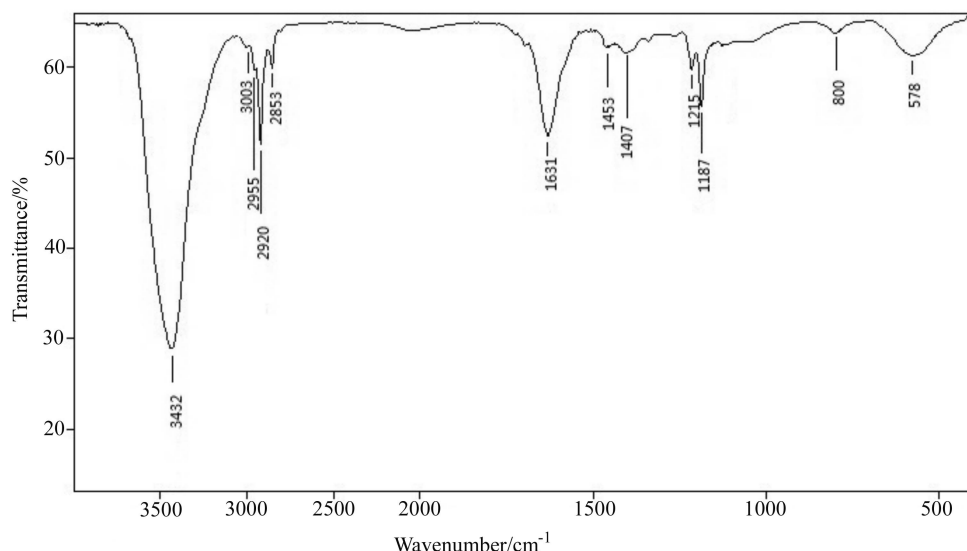


图 1 二甲基碘化金的红外光谱图

Fig.1 FT-IR of dimethylgold(III) iodide

2.3 ^1H -NMR 分析

^1H -NMR 图谱如图 2 所示, $\delta=7.24$ 为溶剂峰, $\delta=1.52$ 是样品中甲基的氢, 单峰表明 $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$ 中甲基配体是对称分布的。

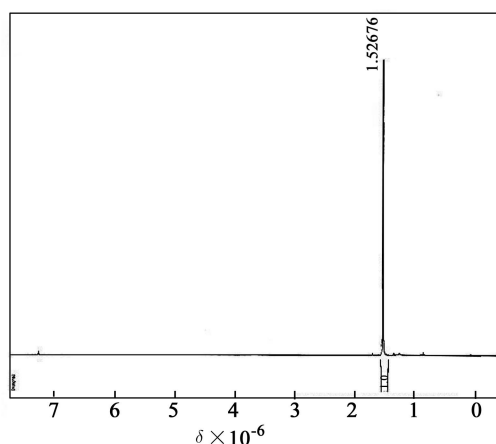


图 2 二甲基碘化金的 ^1H 核磁共振图

Fig.2 ^1H -NMR of dimethylgold(III) iodide

2.4 单晶 X 射线衍射分析

从正己烷中重结晶的化合物中选取适合单晶置于 Bruker SMART APEX II CCD 型单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 MoK α 射线($\lambda=0.071073\text{ nm}$), 在 100 K 温度下, 以 ω 扫描方式收集衍射数

据, 化合物在 $\theta=3.12^\circ\sim 30.10^\circ$ 范围内收集到 4065 个衍射点, 1286 个独立衍射点, 其中 $I>2\sigma(I)$ 的 1187 个可观察衍射点用于结构修正。采用 SHELXTL 程序^[14]计算, 用直接法进行结构解析, 用全矩阵最小二乘法对结构进行修正。二甲基碘化金晶体结构见图 3。

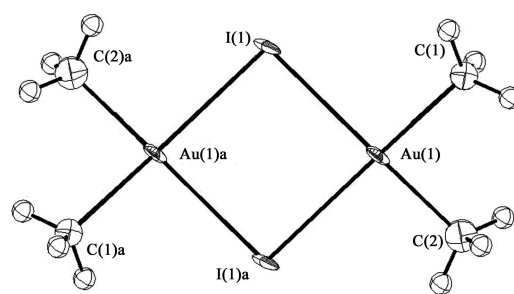


图 3 二甲基碘化金的单晶结构

Fig.3 Structure of dimethylgold(III) iodide

图 3 中, 金原子与 2 个桥联碘原子及 2 个甲基的碳原子配位, 除氢原子外其他原子均在同一平面内。二聚体中 Au-I 平均键长是 0.2719 nm , I-Au-I 键角 87.65° , Au-I-Au 键角 92.35° , Au-C 平均键长 0.2043 nm , C-Au-C 键角 86.2° , Au-Au 间距离是 0.3924 nm 。化合物晶体数据和主要实验条件见表 2。

表 2 二甲基碘化金的晶体数据和结构精修

Tab.2 Crystal data and structure refinement for dimethyl-gold(III) iodide

项目	指标
分子式	$C_4H_{12}Au_2I_2$
相对分子质量	707.87
T/K	100(2)
λ/nm	0.071073
晶系, 空间群	单斜, $P 2_1/n$
晶胞参数/ $nm, (^{\circ})$	$a=0.8473(3), \alpha=90$ $b=0.6484(2), \beta=91.961(4)$ $c=0.9831(3), \gamma=90$
体积/ nm^3	0.5398(3)
Z	2
晶体密度/ $(g \cdot cm^{-3})$	4.355
线性吸收系数/ mm^{-1}	32.795
$F(000)$	600
晶体尺寸/ mm^3	$1.33 \times 0.36 \times 0.17$
收集数据 θ 范围	$3.12^{\circ} \sim 28.00^{\circ}$
最大和最小	$-11 \leq h \leq 11$ $-8 \leq k \leq 8$
衍射指标	$-12 \leq l \leq 12$
收集衍射点数目	4065
独立衍射点数目	1286 [$R(int) = 0.0589$]
最大和最小透过率	0.0717, 0.0113
精修方法	Full-matrix least-squares on F^2
精修衍射点数目	1286
几何限制数目	24
参数数目	40
GOF on F^2	1.111
R 值($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.0930, wR_2=0.2426$
R 值(全部)	$R_1=0.0950, wR_2=0.2463$

3 结论

以甲基碘化镁和氯金酸钾为原料, 在乙醚和正己烷混合溶液中合成二甲基碘化金($[(CH_3)_2AuI]_2$), 在优化的合成条件下, 产率达到 31.5%。通过质谱、红外光谱、核磁共振氢谱和单晶 X 射线衍射对其结构进行表征。确认二甲基碘化金为平面四元环二聚体结构, 金原子与 2 个桥联碘原子及 2 个甲基的碳原子配位, 形成一个类似平面正方形的四元环。

参考文献:

[1] Sherman A. Chemical Vapor Deposition for Micro-electronics[M]. New Jersey: Noyes Publications, 1987.

- [2] Oren M, Choudhury A N M M. Interconnect metalization technique for GaAs digital IC's[J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(3): 750-752.
- [3] Semyannikov P P, Moroz B L, Trubin S V, et al. Chemical vapor infiltration method for deposition of gold nanoparticles on porous alumina supports[J]. J Struct Chem, 2006, 47(3): 458-464.
- [4] Bessonov A A, Morozova N B, Gelfond N V, et al. Dimethylgold(III) carboxylates as new precursors for gold CVD[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(22): 9099-9103.
- [5] Jubber M, Wilson J I B, Davidson J L, et al. Laser writing of high purity gold tracks[J]. Appl Surf Sci, 1989, 43(1): 74-80.
- [6] Bessonov A A, Morozova N B, Gelfond N V, et al. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of dimethylgold(III) derivatives of salicylaldehyde Schiff bases—Novel precursors for gold MOCVD applications [J]. J Organomet Chem, 2008, 693(15): 2572-2578.
- [7] Parkhomenko R G, Morozova N B, Zharkova G I, et al. Deposition of Au thin films and nanoparticles by MOCVD[J]. Chem Vap Deposition, 2012, 18(10/12): 336-342.
- [8] Brain F H, Gibson G S. The organic compounds of gold. Part VII. Methyl and ethyl compounds[J]. J Chem Soc, 1939: 762-767.
- [9] Bessonov A A, Baidina I A, Morozova N B, et al. Synthesis, crystal structure, and thermal behavior of dimethylgold (III) acetate[J]. J Struct Chem, 2007, 48(2): 282-288.
- [10] Gilman H, Woods L A. Trimethylgold Ia[J]. J Am Chem Soc, 1948, 70(2): 550-552.
- [11] Schmidbaur H, Shiotani A. Organogold-chemie, VI Darstellung komplexer organogold-verbindungen durch liganden-substitutionsreaktionen[J]. Chem Ber, 1971, 104(9): 2821- 2830.
- [12] Paul M, Schmidbaur H. A new synthesis the dimethyl-gold(III) chloride using tetramethyltin[J]. Z Naturforsch, A: Phys Sci, 1994, 49(5): 647-649.
- [13] Armer B, Schmidbaur H. Organogold chemistry[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1970, 9(2): 101-113.
- [14] Sheldrick G M. Shelxl97 and shelxs97[CP]. Germany: University of Goettingen, 1997.