

Chlor(trifluorophosphan)gold(I), eine einfache flüchtige Goldverbindung

Chloro(trifluorophosphane)gold(I),
a Simple Volatile Gold Compound

Werner Fuß* und Martin Rühle

Max-Planck-Institut für Quantenoptik,
Postfach 1513, D-W-8046 Garching

Z. Naturforsch. **47b**, 591–593 (1992);
eingegangen am 4. Oktober/9. Dezember 1991

Laser Chemical Vapor Deposition,
Gold PF₃ Complex, Synthesis, IR Spectra,
NMR Spectra, Mass Spectra

(PF₃)AuCl was prepared from PF₃ and Au₂Cl₆ in SOCl₂ as a solvent. It is more stable than the analogous CO complex. It has a vapor pressure of about 10⁻⁴ mbar at room temperature. Its IR, NMR and mass spectra are reported.

Bei der photochemischen Gasphasenabscheidung [1–4] wird eine Oberfläche mit – gewöhnlich fokussiertem – Laserlicht beleuchtet. Eine metallorganische Verbindung, die sich in der Gasphase darüber oder (und) als adsorbierter Film darauf befindet, wird dabei photolysiert und das Metall scheidet sich im Idealfall nur an der beleuchteten Stelle ab. Man benötigt dafür Stoffe mit einem Dampfdruck von wenigstens 10⁻⁵ mbar. Für die Goldabscheidung sind Verbindungen vom Typ (CH₃)₂AuX (X = Acetylacetonat [5], Hexafluoracetylacetonat [6] oder Trimethylsilyloxy [7]), (CH₃)₃AuP(CH₃)₃ [8] und RAuCNR' [9] (R, R' sind organische Reste) benützt worden. In Abscheidungen von Metallen hat man jedoch oft Kohlenstoffverunreinigungen gefunden. Sie können durch Photolyse von primär entstehenden, langwellig absorbierenden Radikalen (z. B. Acetylacetonyl) entstehen. Eine Goldverbindung, bei der diese Gefahr nicht besteht, ist Au(CO)Cl [10–13]. Sie ist im CO-Strom flüchtig, zersetzt sich aber im Vakuum. Leider behindert der CO-Überschuß die Diffusion der abzuschheidenden Produkte, so daß sich das Gold nicht nur an der Oberfläche als Film abscheidet, sondern auch in der Gasphase als Staub. Da PF₃ mit schweren Übergangsmetallen der 6. bis 8. Nebengruppe stabilere Komplexe als CO bildet [14], haben wir Au(PF₃)Cl dargestellt. Ähnlich wie beim CO-Komplex [10, 11] benutzen wir dabei Thionylchlorid als Lösungsmittel. Die

Verbindung ist wahrscheinlich schon früher beim Überleiten von PF₃ über AuCl oder AuCl₃ erhalten worden [15], konnte jedoch nicht charakterisiert werden. Wegen seines einfachen Baus kann der Komplex auch Bedeutung gewinnen für die Zuordnung von IR- und NMR-Spektren von größeren PF₃-Komplexen.

In einem dickwandigen Glaskölbchen (50 cm³) mit Magnetrührer und PTFE-Ventil werden 2,50 mmol (1,0 g) HAuCl₄·3H₂O mit 20 cm³ SOCl₂ umgesetzt, bis die Entwicklung von HCl und SO₂ aufhört (2,5 h im Ultraschallbad) und die Orange-Farbe der Tetrachlorogoldsäure vollständig in die weinrote Farbe des schwer löslichen Au₂Cl₆ übergegangen ist. Dann kondensiert man 16 mmol (0,4 bar l) Trifluorophosphan darauf. Bei Zimmertemperatur und unter Lichtausschluß rührt man über Nacht oder behandelt 2,5 h mit Ultraschall. Aus der klaren, fast farblosen Lösung fallen bei –20 bis –80 °C perlmuttartig glänzende Kristallnadeln und -plättchen aus, die über eine kühlbare Fritte abfiltriert und mit 1 bis 2 cm³ SOCl₂ gewaschen werden. Rohausbeute 0,56 g (70%). Zur Analyse wurden 13 mg der noch Lösungsmittelfeuchten Verbindung in einem Kölbchen mit angeschlossener IR-Absorptionszelle durch Erhitzen mit einer Flamme zersetzt. Der Rückstand im Kölbchen wog 8,1 mg und enthielt nach Atomabsorptionsspektroskopie 7,1 mg (36 μmol) Au; in der Gasphase fanden wir IR-spektrometrisch 28,9 μmol PF₃ und 6,1 μmol POF₃, entsprechend einem PF₃-Gehalt von zusammen 35 μmol. (POF₃ entsteht durch Reaktion von PCl₂F₃ mit Glas. Das Schicksal der anderen 23–24 μmol Cl ist nicht bekannt, sie sind aber vielleicht in dem Au-haltigen Rückstand enthalten). Im Massenspektrum findet sich als stärkster Peak Au(PF₂)Cl⁺ neben Au(PF)Cl⁺, Au(P)Cl⁺, Au(PF)⁺, AuCl⁺, PF_n⁺ (n = 0–3), Cl⁺. Im Unterschied zu anderen PF₃-Komplexen (z. B. Fe(PF₃)₅ [16]) fehlt der Molekülpeak. Auch Au⁺ und Au(PF₃)⁺ wurden nicht gefunden.

Mit SOCl₂ als Lösungsmittel beobachtet man in der F- und P-Kernresonanz ein Dublett bei –34,9 ppm gegen externes CCl₃F bzw. ein Quartett bei +112,1 ppm gegen externes H₃PO₄ (85%) mit J_{PF} = 1361 Hz. Für PF₃ in SOCl₂ sind die entsprechenden Werte –31,1 ppm, +104,3 ppm und 1403 Hz. Au(PF₃)Cl ist damit der erste Komplex, dessen F-Resonanz gegenüber freiem PF₃ zu höherem Feld verschoben ist. Die Tieffeldverschiebung der P-Resonanz ist kleiner als bei anderen Komplexen [16, 17], abgesehen von einzelnen anionischen Beispielen. Beides deutet auf einen großen diamagnetischen Beitrag des Goldes [18], der so-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Fuß.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932–0776/92/0400–0591/\$ 01.00/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

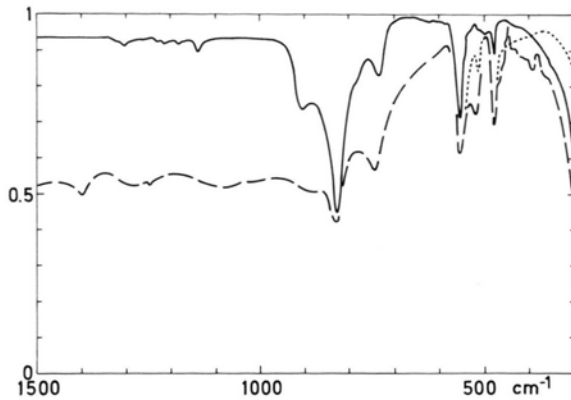


Abb. IR-Spektrum von $(\text{PF}_3)_\text{AuCl}$ in KCl (durchgezogene Linie) und seiner Zersetzungsprodukte in KCl (lang gestrichelt) und KBr (kurz gestrichelt).

gar den Effekt der π -Rückbindung überkompensiert. Die π -Bindung verschiebt wegen ihres paramagnetischen Charakters die Signale zu tiefem Feld [18]. Die P-F-Kopplungskonstante ist größer als bei anderen Komplexen [17]. Das deutet auf einen stärkeren Elektronenabzug durch Gold hin [17]. Eine Kopplung mit ^{197}Au wurde nicht beobachtet.

Die durchgezogene Linie in der Abbildung zeigt das IR-Spektrum in KCl. Es ist fast unverändert in KBr, in dem wahrscheinlich $(\text{PF}_3)_\text{AuBr}$ vorliegt. Die zugehörigen Wellenzahlen sind in der Tabelle angegeben. Die Zuordnung der beiden PF-Streckschwingungen bereitet keine Schwierigkeit, da sie im Vergleich zu denen von freiem PF_3 (Tabelle) nur wenig verschoben sind. Auffällig ist das Fehlen starker Absorptionen zwischen 450 und 280 cm^{-1} . Sowohl die AuCl- als auch die AuP-Streckschwingung wird im Bereich von $320\text{--}380\text{ cm}^{-1}$ erwartet (Zusammenstellung in [20, 21]).

Tab. Wellenzahlen (cm^{-1}) der stärksten IR-Absorptionen von $(\text{PF}_3)_\text{AuCl}$ und seiner Zersetzungsprodukte in KCl und KBr und von PF_3 ([19], Band 1) und POF_3 ([19], Band 2) in Gasphase. KF ist eine Verunreinigung mit Kaliumfluorid.

Typ	PF_3	POF_3	$(\text{PF}_3)_\text{AuCl}$ KCl	KBr	Zers.- prod.
a_1 -PO		1417			
a_1 -PF	892	873	909	904	~895
a_1 -FPF	487	472	556	559	515
e-PF	860	991	829	826	826
e-FPF	344	482	478	480	480
(KF)			738	742	744

Falls jedoch beide Wellenfunktionen sich mit der der symmetrischen FPF-Deformation überlagern – z. B. in der Weise, daß die PF_3 -Gruppe als Ganzes gegen den Rest schwingt –, dann sollten beide bis unter 280 cm^{-1} verschoben werden. Die a_1 -FPF-Schwingung wandert entsprechend kurzwellig. Dementsprechend haben wir sie der 556-cm^{-1} -Bande zugeordnet. Für die e-FPF-Schwingung bleibt dann die Absorption bei 478 cm^{-1} , bei ähnlicher Wellenzahl wie in POF_3 [19]. Die Absorption bei 740 cm^{-1} halten wir für eine geringe Verunreinigung durch KF, das sehr stark absorbiert und das sich leicht aus KCl und P^{V} -F-Verbindungen (Zersetzungsprodukte des Komplexes) bildet. Man kann ausschließen, daß es sich um eine Aufspaltung der e-PF-Schwingung durch Störung der C_{3v} -Symmetrie handelt, da die entsprechende Deformationsschwingung nicht aufgespalten ist.

Die kurzwellige Verschiebung der symmetrischen PF-Streckschwingung ist bei anderen PF_3 -Komplexen als Zeichen einer verstärkten F_3P -Metall- π -Bindung gedeutet worden [14]. Angesichts der erniedrigten Frequenz der antisymmetrischen PF-Streckschwingung ist aber zu vermuten, daß die Hauptursache eine Aufweitung des FPF-Winkels ist, für die man eine größere Aufspaltung zwischen a_1 - und e-Schwingungen erwartet. (Vergleiche den FPF-Winkel von 96° in freiem PF_3 gegenüber 99° in F_3PBH_3). Auch die CO-Frequenz von $(\text{CO})_\text{AuCl}$ zeigt keinerlei Anzeichen einer π -Rückbindung [12, 13].

Bei einer Konzentration, bei der als Spektrum die durchgezogene Linie der Abbildung erhalten wurde, zersetzt sich die Verbindung in einer halben Stunde, bei etwa 10-mal höherer Konzentration in wenigen Minuten, und zeigt dann das in Abb. 1 gestrichelte Spektrum. Dieses bleibt dann über mehr als zwei Jahre unverändert, wenn der KCl-Preßling bei Zimmertemperatur an Luft aufbewahrt wird. Die Absorptionen im AuCl-Bereich, die in KCl um 390 cm^{-1} beobachtet werden, aber in KBr fehlen, zeigen, daß in letzterem ein Halogenaustausch stattgefunden hat. Die von 5000 bis 1000 cm^{-1} fast konstante Absorption deutet auf feinteilige ($\leq 10\text{ }\mu\text{m}$; die langwellige Grenze hängt von der ursprünglichen Konzentration ab) Metallpartikel. Langwellig von 1000 cm^{-1} ändert sich das Spektrum kaum gegenüber dem ursprünglichen $(\text{PF}_3)_\text{AuCl}$. Offenbar disproportioniert $(\text{PF}_3)_\text{AuCl}$ unter Goldabscheidung zu einem anderen PF_3 -Komplex, vermutlich $(\text{PF}_3)_\text{Au}^{\text{I}}\text{ClAu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$, in Analogie zu dem Zwischenprodukt der Bildung und Zersetzung des CO-Komplexes [12, 13].

Um den Dampfdruck grob zu bestimmen, rührten wir eine Probe 5 min lang in einem 6,5-l-Kol-

ben mit 10 mbar Trägergas (CO_2). Das Gemisch kondensierten wir dann schnell (3 s) in ein Kölbchen (65 cm^3) um, erhitzen es dort mit der Flamme kurz und bestimmten das abgeschiedene Gold durch Atomabsorption. Wir fanden 10^{-4} mbar bei 295 K. Bei Zimmertemperatur sublimiert die Verbindung unzersetzt (Trockeneiskühler) im Vakuum. Sie dissoziiert also offenbar nicht so leicht wie der CO-Komplex. Bei 310 K beobachtet man in einer IR-Gaszelle eine PF_3 -Bildung, die vermutlich in den ersten 10 bis 20 Minuten teilweise reversibel ist. Erst nach dieser Zeit entsteht auch POF_3 (15–20% von PF_3) und die Verbindung wird zunächst rot und dann goldfarben. Wie (CO)AuCl ist die Verbindung sehr feuchtigkeitsempfindlich. In Glasgefäßen zersetzt sie sich in einigen Wochen, vermutlich wegen Restfeuchtigkeit. Bei -10°C hält sie sich jedoch mehr als 6 Monate. In einem

PTFE-Gefäß unter Argon dauert es sogar bei Zimmertemperatur mehrere Monate, bis sich die Verbindung gelb färbt. Zersetzung beobachtet man auch bei Kontakt mit Metall oder im Tageslicht. In einem Versuch wurde eine Probe auf den Boden einer UV-Absorptionszelle gelegt. Nach Evakuieren wurde der Gasraum darüber mit einem KrF-Laser (248 nm) bestrahlt, ohne die feste Probe zu treffen. Am Eintrittsfenster schied sich schon beim ersten Laserpuls Gold ab. Offenbar ist Chloro(trifluorphosphan)gold(I) also eine einigermaßen handhabbare Verbindung, die sich zur photochemischen Goldabscheidung aus der Gasphase eignet.

Wir danken Dr. J. Ganz für das Massenspektrum und die KrF-Laserbestrahlung, Herrn E. Mayer für die NMR-Spektren und Frau B. Wehner für die Atomabsorptionsmessungen.

- [1] D. J. Ehrlich und J. Y. Tsao, *J. Vac. Sci. Technol.* **B1**, 969 (1983).
- [2] R. M. Osgood, S. R. J. Brueck, H. R. Schlossberg, Laser diagnostics and photochemical processing for semiconductor devices, Material Research Soc. Symposia Proceedings, Vol. 17, North-Holland, New York (1983).
- [3] D. Bäuerle, Chemical processing with lasers, Springer series in material science, Springer, Berlin (1986); D. Bäuerle, K. L. Kompa und L. Laude, Laser processing and diagnostics 2, Proc. of the Spring Meeting of the Eur. Mat. Res. Soc., Strasbourg (1986); Editions de Physique, Les Ulis Cédex (1986); L. Laude, D. Bäuerle und M. Wautelet, Interfaces under laser irradiation, Proc. NATO Adv. Study Inst., Erice (1986); Nijhoff Publ., Dordrecht (1987).
- [4] K. L. Kompa, *Angew. Chem.* **100**, 1287 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1314 (1988).
- [5] Th. H. Baum, E. E. Marinero und C. R. Jones, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1213 (1986); Th. H. Baum und C. R. Jones, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 538 (1985); *J. Vac. Sci. Technol.* **B4**, 1187 (1986).
- [6] P. B. Comita und T. T. Kodas, *J. Appl. Phys.* **62**, 2280 (1987); *Appl. Phys. Lett.* **51**, 2059 (1987); T. T. Kodas, T. H. Baum und P. B. Comita, *J. Appl. Phys.* **62**, 281 (1987).
- [7] H. Schmidbaur und M. Bergfeld, *Inorg. Chem.* **5**, 2069 (1966).
- [8] M. R. Aylett, *Chemtronics* **1**, 146 (1986).
- [9] R. J. Puddephatt und I. Treurnicht, *J. Organomet. Chem.* **319**, 129 (1987).
- [10] D. Belli Dell'Amico und F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Ital.* **103**, 1099 (1973).
- [11] F. Calderazzo, *Pure Appl. Chem.* **50**, 49 (1978).
- [12] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo und F. Marchetti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1829.
- [13] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo und G. Belli Dell'Amico, *Gazz. Chim. Ital.* **107**, 101 (1977).
- [14] Th. Kruck, *Angew. Chem.* **79**, 27 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 53 (1967).
- [15] J. Chatt und A. A. Williams, *J. Chem. Soc. (London)* **1951**, 3061.
- [16] Th. Kruck und A. Prasch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **356**, 118 (1968).
- [17] J. F. Nixon und A. Pidcock, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **2**, 345 (1969).
- [18] M. Hesse, H. Meier und B. Zech, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart (1987).
- [19] T. Shimanouchi, Tables of vibrational frequencies, NRSDS-NBS 39, Nat. Bur. of Standards, 1978 (vol. 1) und 1978 (vol. 2), Washington.
- [20] R. J. Puddephatt, *The chemistry of gold*, Elsevier, Amsterdam (1978).
- [21] H. Schmidbaur, Organogold compounds, in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band Au-B, Springer, Berlin (1980).