



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 73690
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patenti- och Registerstyrelsen
Patentbalken 30 11 1987

(51) Kvik./Int CI⁴ C 07 F 3/00 // C 07 C 49/167

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	833282
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	14.09.83
(23) Aikupäivä - Giltighetsdag	14.09.83
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	16.03.84
(44) Nähtäväsipanon ja kuuljulkaisun pvm - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.87
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	15.09.82
USA(US) 418061 Toteennäytetty - Styrkt	

(71) Corning Glass Works, Corning, New York, USA(US)

(72) David Allen Thompson, Horseheads, New York, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Haihtuvia metallikomplekseja - Flyktiga metallkomplex

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on uudet β -diketonaattiyhdistelmät käsittäen tetrahydrofuraanilisäaineen, jolla on kaava $M(hfa)_2 \cdot nTHF$, jossa M on Mg tai Zn, ja n on välillä noin 1-4, ja joilla yhdistelmillä esiintyy erittäin korkeaa haihtuvuutta ja hyvää kemiallista stabiilisuutta haihtumislämpötiloissa.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser nya β -diketonatkomplex innefattande ett tetrahydrofuran tillsatsmedel med formeln $M(hfa)_2 \cdot nTHF$, i vilken M är Mg eller Zn, n är inom intervallet ca 1-4, och vilka komplex har mycket hög flyktighet och god kemisk stabilitet vid förångningstemperaturer.

Haihtuvia metallikomplekseja

Tämä keksintö koskee tiettyjä magnesiumin ja sinkin β -diketonaattikomplekseja, joilla esiintyy epätavallisen voimakasta haihtumista.

Haihtuvat metallikompleksit ovat kiinnostavia monenlaisissa käyttötarkoituksissa käsittäen polttoaineen lisäaineet, metallihöyryn lähteet ja kaasun kuljetusreagenssit. Hyödyllinen keskustelu β -diketonaattikomplekseista ja niiden käytöstä on esitetty julkaisussa R.E. Sievers et al., Science 201 (4352), sivut 217-223 (July 1978), jossa on mainittu lukuisia viittauksia näihin komplekseihin ja menetelmiin niiden valmistamiseksi.

Metallikompleksit tai -kelaatit, jotka on muodostettu heksafluoriasetyyliasetonin (1,1,1,5,5,5-heksafluori-2,4-pentaanidioni) anionin kanssa, jolla on kaava $(CF_3-CO-CH-CO-CF_3)^-$ ja jota tässä lyhennetään merkinnällä $(hfa)^-$, ovat olleet tutkistelun erityisinä kohteina. Esimerkiksi kompleksit $Cd(hfa)_2$, $Mg(hfa)_2$ ja $Zn(hfa)_2$ ovat tunnettuja, vaikkakin nämä kompleksit yleensä eristetään addukteina niiden liuottimien kanssa, joita käytetään niiden valmistuksessa, kuten H_2O :n ja NH_3 :n kanssa. Adduktikompleksit $Cd(hfa)_2 \cdot NH_3 \cdot H_2O$, $Cd(hfa)_2 \cdot 2H_2O$ ja $Zn(hfa)_2 \cdot 2H_2O$, jota jälkimmäistä on kutsuttu hydraatiksi, on valmistettu ja niistä on raportoitu teoksessa S.C. Chatteraj et al., J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966), sivut 1937-1943.

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat uudet magnesium- ja sinkkikompleksien adduktit, joilla esiintyy epätavallista stabiilisuutta ja haihtuvuutta. Keksinnön mukaiset adduktit ovat magnesium- ja sinkkiheksafluoriasetyyliasetonaattien tetrahydrofuraani (THF) addukteja, so. näiden metallien komplekseja 1,1,1,5,5,5-heksafluori-2,4-pentaanidionin kanssa, jotka on eristetty addukteina THF:n kanssa.

Keksinnön mukaisilla addukteilla on molekyylikaava $M(hfa)_2 \cdot nTHF$, jossa M on Zn tai Mg ja n on välillä noin 1-4. THF:n määrä eristetyssä adduktissa riippuu valitusta metallista ja menetelmästä, jota käytetään adduktin valmistamiseksi. Mg-kompleksien addukteissa n on tyypillisesti 2-4, kun taas Zn-kompleksien addukteissa n on välillä 1-2.

Keksintöä kuvataan seuraavassa lähemmin viittaamalla piirustuksiin, joissa:

kuvio 1 esittää termogravimetrisiä käyriä $Mg(hfa)_2$ -kompleksien addukteille;

kuvio 2 esittää höyrynpainepisteitä keksinnön mukaiselle $Mg(hfa)_2$ -kompleksin adduktille;

kuviot 3-4 ovat protoniydinmagneettisia resonanssispektrejä keksinnön mukaisille $Mg(hfa)_2 \cdot nTHF$ -komplekseille; ja

kuvio 5 esittää termogravimetrisiä käyriä $Zn(hfa)_2$ -kompleksien addukteille.

β -diketonaattimetallikompleksien haihtuvuus ei riipu ainoastaan kompleksin muodostamiseksi käytetystä diketonista, vaan myös siitä sisältääkö molekyyli adduktin ja myös tällaisen mahdollisen adduktin luonteesta. β -diketonaattikompleksien tiedetään muodostavan addukteja liuottimien kanssa, joita käytetään niiden valmistamisessa erityisesti, kun kompleksi ei ole koordinoivasti tyydyttynyt, ja liuotin on hyvä Lewis-emäs. Tuloksena olevat β -diketonaattikompleksiadduktit voivat olla jokseenkin stabiileja suhteessa esimerkiksi kompleksien hydraatteihin, ja niillä voi esiintyä riittävää stabiilisuutta ja haihtuvuutta käyttökelpoisten metallihöyrylähteitten muodostamiseksi. Esimerkkejä yhdisteistä, jotka muodostavat addukteja β -diketonaattien kanssa, ovat ammoniakki, vesi, eetteri, pyridiini, bipyridyyli, fenantroliini, tetrahydrofuraani ja dimetyyliformamidi. Nämä molekyylit kiinnittyvät kompleksiin lisäligandeina kuusinkertaisen tai korkeamman koordinaation saavuttamiseksi metalliytimen kanssa.

Esillä oleva keksintö perustuu siihen havaintoon että $Mg(hfa)_2$:n ja $Zn(hfa)_2$:n tietyillä tetrahydrofuraaniadukteilla on parempi stabiilisuus, alemmat sulamislämpötilat, ja jonkin verran korkeampi haihtuvuus kuin näiden kompleksien muilla addukteilla. Täten näitä THF-addukteja voidaan pitää ligandeina alemmissa lämpötiloissa, ja niitä voidaan haihduttaa nopeammin ja täydellisemmin, kuin vastaavia adduktoitumattomia komplekseja tai vastaavien kompleksien muita addukteja, tehden ne erityisen käyttökelpoisiksi esimerkiksi metallihöyryjen lähteinä höyryfaasireaktioihin. $Mg(hfa)_2$:n THF-addukti voidaan valmistaa diketonin ja emäksisen magnesiumkarbonaatin reaktion avulla eetterissä eetteri-vesiadduktin tuottamiseksi, kuten seuraavassa esimerkissä kuvataan.

Esimerkki 1

2,5 g näyte emäksistä magnesiumkarbonaattia $4 MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 6$) suspendoidaan 100 ml:aan dietyylietteriä sekoittaen typpiolosuhteissa. 10,41 g näyte puhdasta 3-diketonia (Hhfa) lisätään suspensioon ja seosta refluksoidaan kahden tunnin ajan. Eetteri erotetaan sitten kiinteästä jäännösfaasista suodattamalla, ja haihdutetaan kuiviin. Eetterifaasin haihduttamisen tuloksena jää jäljelle valkoinen pulverituote, joka identifioitiin magnesiumheksafluoriasetyyliasetonaatin eetteri-vesiadduktiksi $Mg(hfa)_2 \cdot 1,5Et_2O \cdot H_2O$.

$Mg(hfa)_2$:n THF-adduktit voidaan valmistaa vesiadduktista lisäämällä 20 ml THF jäännökseen, joka koostuu noin 1-2 g materiaalista. Tätä seosta refluksoidaan yhden tunnin ajan.

Tuloksena oleva THF-liuos kuivataan pyörivällä haihduttimella valkoisen pulverijäännöksen aikaansaamiseksi, joka tunnustetaan protoniydinmagneettisen resonanssin avulla $Mg(hfa)_2 \cdot 4THF$:ksi.

Mg(hfa)₂.2THF-addukti voidaan valmistaa Mg(hfa)₂.4THF:sta sublimoimalla jälkimmäistä kuivaan jäällä kylmennettyyn viileään astiaan. Sublimoidulla tuotteella, joka myös on valkoinen pulveri, on sulamispiste noin 130 °C, ja neste voidaan haihduttaa jo 160 °C:ssa Mg-sisältävien höyryjen aikaansäämiseksi ilman merkittävää hajaantumista.

Vertailuesimerkit

Stabiilin Mg(hfa)₂.2THF-adduktin ominaisuuksien vertailu tämän hfa-kompleksin muihin addukteihin voidaan tehdä termogravimetrillä analyysillä. Muita addukteja voidaan valmistaa antamalla edellä esitetyn esimerkin 1 mukaisesti valmistetun Mg(hfa)₂-eetteri-vesiadduktin reagoida valikoidun ligandin L kanssa adduktikompleksien muodostamiseksi, joilla on kaava Mg(hfa)₂.xL, jossa L on valikoitu ligandi ja x on tuotteessa läsnä olevien ligandimolekyylien lukumäärä.

Jokainen addukti voidaan valmistaa menetelmällä, jossa 80 ml dietyylieetteriä laitetaan magneettisesti sekoitettuun astiaan ja 2 ml sopivaa ligandia lisätään eetteriin sekoittamalla. 2 g:n näyte Mg(hfa)₂.1.5Et₂O.H₂O:ta lisätään sitten sekoittaen ja sekoitusta jatketaan yön yli. Sekoittamisen jälkeen jokainen liuos haihdutetaan kuiviin, jolloin saadaan valkoinen pulveri tai öljy.

Esimerkkejä adduktikomplekseista, joita voidaan valmistaa kuten edellä on selitetty, on esitetty taulukossa 1. Kaikki on tuotettu pulverituotteina lukuunottamatta dimetyyliformamidi(DMF)adduktia, joka on eristetty öljynä, mutta kuivuu pulveriksi ilmassa. Kaikki tuotteet voidaan sublimoida tyhjässä taulukossa ilmoitetuissa lämpötiloissa. Jokaisessa kompleksissa läsnä olevien adduktiligandien määriä ei kuitenkaan ole määritetty (edellä mainitun x:n arvo); kuitenkin KBr-kiekkoihin sekoitetuista näytteistä saadut infrapunaspektrit välillä 4000-400 cm⁻¹ vahvistavat ligandin läsnäolon sublimoidussa näytteessä.

Taulukko I

Ligandi	Adduktikompleksi	Sublimoimislämpötila (tyhjö)
Pyridiini	$\text{Mg(hfa)}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$80^\circ - 120^\circ\text{C}$ (jäännös jäljellä)
Aseto- nitriili	$\text{Mg(hfa)}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$135^\circ - 155^\circ\text{C}$ (jäännös jäljellä)
PCl_3	$\text{Mg(hfa)}_2 \cdot \text{PCl}_3$	ei sublimoitumista alle 190°C
Dioksaani	$\text{Mg(hfa)}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$130^\circ - 160^\circ\text{C}$ (jäännös jäljellä)
Dimetyyli- formamidi	$\text{Mg(hfa)}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$	$100^\circ - 130^\circ\text{C}$ (ei jäännöstä)

Piirustuksen kuvio 1 esittää termogravimetrisiä analyysikäyriä, jotka ovat hyödyllisiä verrattaessa $\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 2\text{THF}$:n haihtuvuutta ja stabiilisuutta muihin addukteihin, joita on esitetty taulukossa I. Kaikki näiden käyrien tiedot on saatu käyttämällä adduktien sublimoituja näytteitä, lukuunottamatta PCl_3 -adduktia, joka ei helposti sublimoidu.

Kuvioon 1 viitaten, kompleksin hyvästä stabiilisuudesta on osoituksena nopea painonmenetyks näytteissä kapealla lämpötila-alueella lähes 100 %:n painonmenetykseen asti, eikä painonmenetystä esiinny sen jälkeen sangen korkeissakaan lämpötiloissa. Lämpötila, jossa puolet näytteistä on haihtunut ($T_{1/2}$), on hyvä osoitus adduktikompleksin haihtuvuudesta.

$\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 2\text{THF}$:n erinomainen stabiilisuus ja hyvä haihtuvuus verrattaessa muihin Mg(hfa)_2 -addukteihin voidaan nähdä kuvioista 1. THF-adduktin lämpöhajaantumista ei voida havaita, ja näyte osoittaa noin 99,5 %:n haihtumista 200°C :ssa. 50 %:n haihtumislämpötilat ($T_{1/2}$) eri addukteille on esitetty alla olevassa taulukossa II vastaten Lewis-emäksen kaavaa, joka

Lewis-emäs reagoi diketonaatin (Lewis-happo) kanssa muodostaen adduktin tai kompleksin.

Taulukko II

Adduktin haihtuvuus

Lewis-emäs	$T_{1/2}$ ($^{\circ}\text{C}$)
THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)	180
CH_3CN	200
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	212
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	235
$(\text{CH}_3)_3\text{NCOH}$	235
PCl_3	hajonnut

$\text{Mg}(\text{hfa})_2$:n stabiili THF-addukti osoittaa myös odottamattoman korkeata höyrynpainetta verrattaessa moniin muihin β -diketonaattien addukteihin. Piirustuksen kuvio 2 osoittaa tämän kompleksin höyrynpainetta lämpötilan funktiona lämpötilavälillä noin 80-175 $^{\circ}\text{C}$. Tämän kompleksin höyrynpaineet ovat välillä noin 4-200 mm Hg tällä lämpötilavälillä.

Piirustuksen kuviot 3 ja 4 ovat protoniydinmagneettisia resonnanssispektrejä yhdisteille $\text{Mg}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{THF}$ ja $\text{Mg}(\text{hfa})_2 \cdot 4\text{THF}$, jotka molemmat ovat CDCl_3 -liuotuksessa tetrametyylisilaanin (TMS) ollessa standardina. Kuvio 3 koskee 2THF-adduktia sublimoinnin jälkeen tyhjöissä, kun taas kuvio 4 koskee 4THF-adduktia valmistettuna esimerkin 1 mukaisesti enne sublimointia. Protoni-NMR:n tiedot ja alkuaineiden kemialliset analyysit osoittavat hyvin luotettavasti THF-adduktin määrien läsnäsnäoloa jokaisessa kompleksiyhdisteessä.

$\text{Zn}(\text{hfa})_2$:n vesiadduktin valmistaminen on kuvattu julkaisussa Chatteraj et al. J. Inorg. Nucl. Chem., supra. Sopivan menetelmän mukaan sinkkioksidi saatetaan reagoimaan Hhfa :n

kanssa veden läsnollessa. 10 g ZnO ja 35,2 ml Hhfa lisätään astiaan, jossa on jäädytin, magneettisekoitin ja lämmitysmantteli, sekoittaen ZnO:n dispergoimiseksi. 30 ml H₂O lisätään saaden aikaan Hhfa:n refluksoituminen lämmönkehityksen ansiosta. Sekoitusta jatketaan, kunnes kaikki todisteet reaktion jatkumisesta ovat hävinneet.

Sitten lisätään uusi erä 30 ml vettä ja 200 ml eetteriä, ja seosta refluksoidaan tunnin ajan. Jäähdyttämisen jälkeen ylimäärä ZnO poistetaan suodattamalla, eetterikerros erotetaan, ja kuivataan lisäämällä 4 Å molekyyliseuloja, ja eetteri haihdutetaan sitten 55 g raa'an Zn(hfa)₂·2H₂O-tuotteen saamiseksi.

Zn(hfa)₂:n THF-addukti voidaan valmistaa tästä hydratoidusta kompleksista alla olevan esimerkin 2 mukaisen proseduurin mukaisesti.

Esimerkki 2

10 g Zn(hfa)₂·2H₂O-kompleksia, joka on valmistettu edellä kuvatun mukaisesti, liuotetaan THF:ään huoneen lämpötilassa. THF-liuotin haihdutetaan sitten, ja jäännös sublimoidaan 150°C:ssa tyhjössä kuivaan jäällä viilennettyyn kylmään astiaan. Protoni-NMR:n spektroskooppianalyysit sublimoidusta tuotteesta osoittavat, että se on Zn(hfa)₂:n THF-addukti, jolla on kaava Zn(hfa)₂·nTHF, jossa n on noin rajoissa 1-2. Yhdisteen sulamislämpötila on 165°C määritettynä differentiaalisella scanningkalorimetrialla atmosfäärissä paineessa. Yhdisteen stabiilisuus on sellainen, että erittäin heikkoa hajaantumista voidaan havaita 60 tunnin jälkeen sulamislämpötilassa, kuten valkoisen kompleksin heikko kaasunkehitys ja kohtalainen haalistuminen osoittaa.

Zn(hfa)₂:n THF-adduktin hyvä stabiilisuus ja haihtuvuus verrattaessa H₂O-adduktiin voidaan nähdä piirustuksen kuvio 5. Kuvio 5 esittää termogravimetrisiä analyysikäyriä

kahdelle adduktille atmosfäärissä paineessa argonissa. Käyrät osoittavat, että THF-addukti ei vain osoita täydellisempää haihtumista kuin vesiaddukti, vaan myös haihtuu matalammassa lämpötilassa kuvion esittäessä $T_{1/2}$ lämpötilaksi 150°C verrattaessa vesiadduktin 155°C :een.

Protoni-NMR-spektrit voidaan tuottaa sublimoidulle

$\text{Zn}(\text{hfa})_2$:n THF-adduktille, joka on tuotettu esimerkin 2 mukaisesti, käyttäen TMS-standardia. Siinä tapauksessa, että käytetään CDCl_3 -liuotinta analyysissä, käyrät esittävät molekyylikaavaa: $\text{Zn}(\text{hfa})_2 \cdot 1,5\text{THF}$. Kun d_6 -asetonia käytetään liuottimena analyysissä, käyrät esittävät molekyylikaavaa: $\text{Zn}(\text{hfa})_2 \cdot 1,8\text{THF}$.

Sublimoidun $\text{Zn}(\text{hfa})_2$:n THF-adduktin alkuaineiden kemialliset analyysit on tehty F, C ja Zn suhteen kompleksissa olevien ligandien lukumäärän vahvistamiseksi. Näiden analyysien tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa III. Taulukkoon III on sisällytetty C, F ja Zn lasketut prosenttiosuudet olettaen molekyylikaavaksi $\text{Zn}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{THF}$ (kaavan mukainen molekyylipaino on 634 g/moolia), ja kaikkien näiden alkuaineiden havaitut prosenttiosuudet.

Taulukko III

Kemiallinen analyysi $\text{Zn}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{THF}$:lle

<u>Alkuaine</u>	<u>% laskettu</u>	<u>% havaittu</u>
F	36,3	35,0 (34,9, 35,1)
C	34,6	34,4 (34,3, 32,8, 36,0)
Zn	10,5	10,4 (10,6, 10,2)

Ottaen huomioon lasketun ja havaitun arvon erinomainen yhteneväisyys taulukossa III ja rakenteellinen analogia

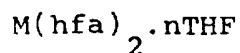
$\text{Zn}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:n kanssa, kaavaa $\text{Zn}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{THF}$ on pidettävä oikeana kaavana tälle adduktikompleksille.

73690

$\text{Mg}(\text{hfa})_2$:n ja $\text{Zn}(\text{hfa})_2$:n THF-adduktien erittäin hyvä haihtuvuus ja stabiilisuus, kuten edellä on kuvattu, tekee ne erityisen sopiviksi tarkoituksiin, joissa näiden pääryhmän metallien suuresti haihtuvia metallikomplekseja halutaan. Tällaisiin käyttöaloihin sisältyvät yhdisteiden käyttö metallilähteinä höyryfaasireaktioissa, joissa vaaditaan metallien kuljetusta suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa.

Patenttivaatimukset

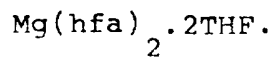
1. 1,1,1,5,5,5-heksafluori-2,4-pentaanidionin (hfa) β -diketonaatti-metallikompleksin, jossa metalli on Mg tai Zn, ja tetrahydrofuraanin (THF) addukti, **tunnettu** siitä, että adduktilla on molekyylikaava



jossa M on Mg tai Zn ja n:llä on arvo noin 1-4.

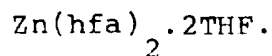
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen addukti, **tunnettu** siitä, että M on Mg ja n:llä on arvo 2-4.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen addukti **tunnettu** siitä, että sillä on kaava



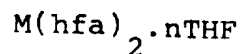
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen addukti, **tunnettu** siitä, että M on Zn ja n:llä on arvo 1-2.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen addukti **tunnettu** siitä, että sillä on kaava



Patentkrav

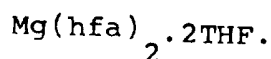
1. Addukt av ett β -diketonat-metallkomplex av 1,1,1,5,5,5-hexafluor-2,4-pentandion (hfa), vari metallen är Mg eller Zn, med tetrahydrofuran (THF), **kännetecknad** av att addukten har molekylformeln



vari M är Mg eller Zn och n har ett värde av ca. 1-4.

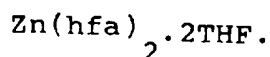
2. Addukt enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att M är Mg och n har ett värde av 2-4.

3. Addukt enligt patentkravet 2, **kännetecknad** av att den har formeln



4. Addukt enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att M är Zn och n har ett värde av 1-2.

5. Addukt enligt patentkravet 4, **kännetecknad** av att den har formeln



Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—

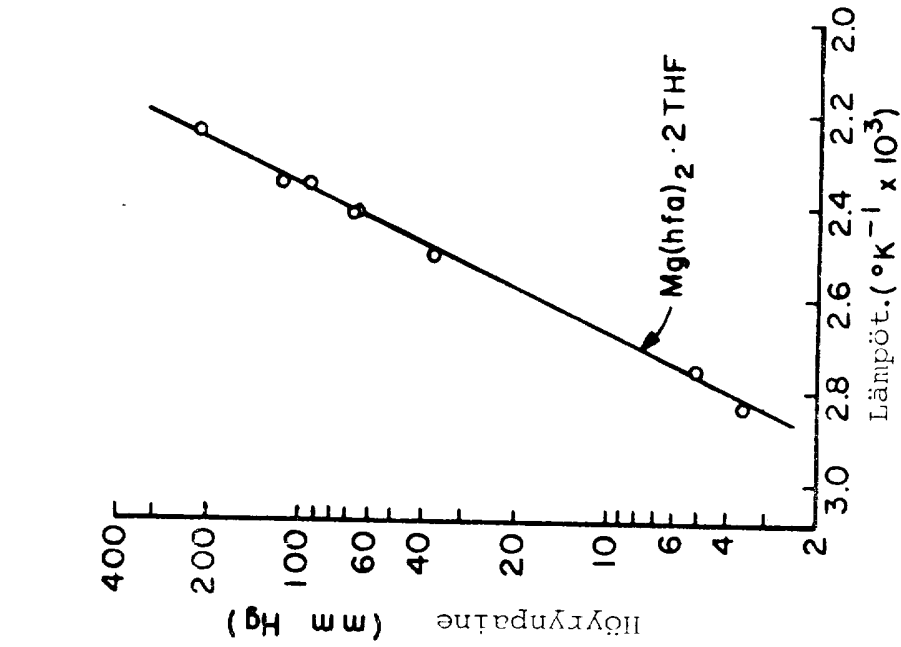


Fig. 2

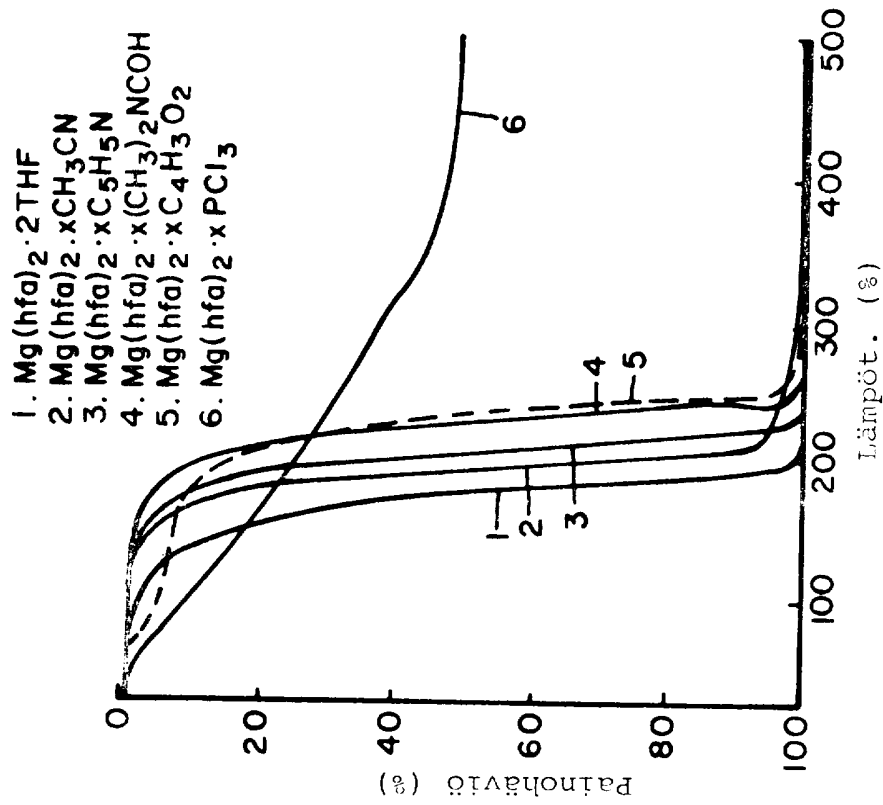
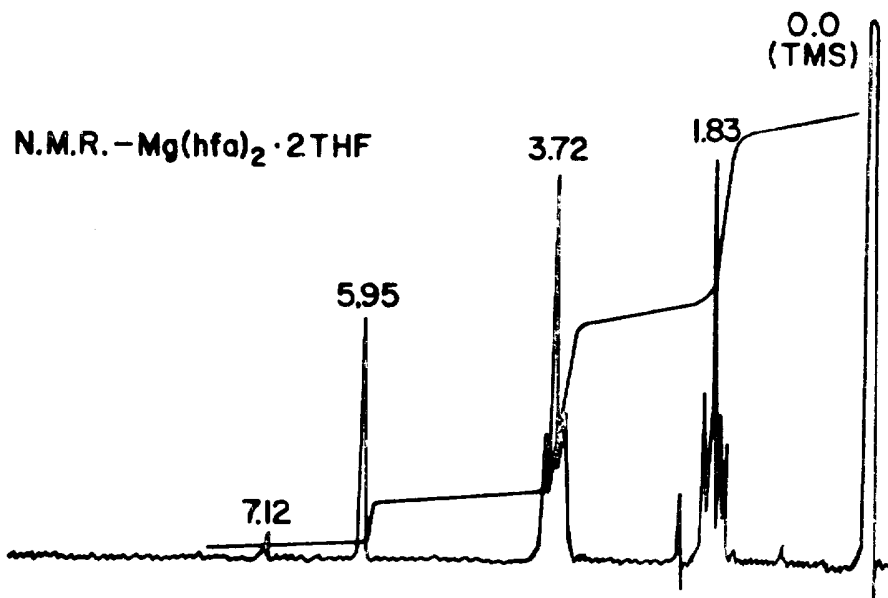
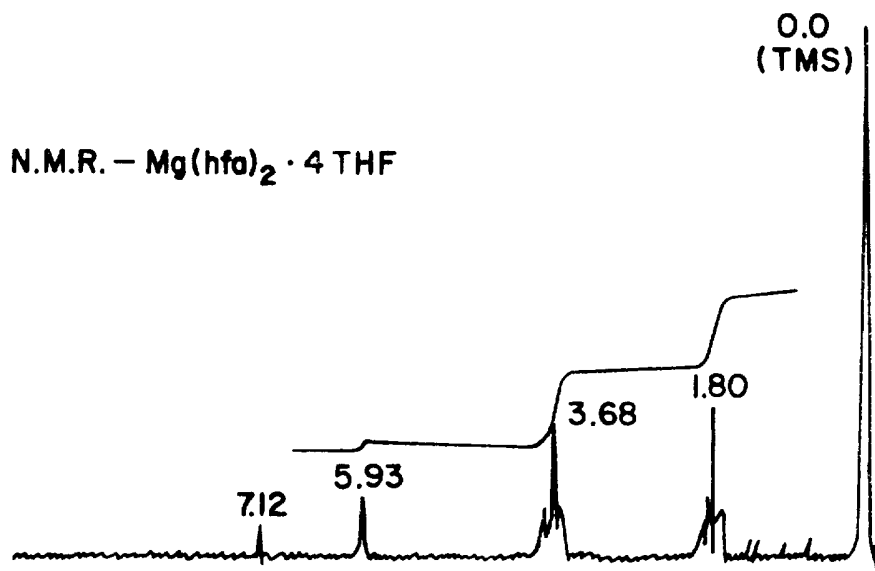


Fig. 1

*Fig. 3**Fig. 4*

73690

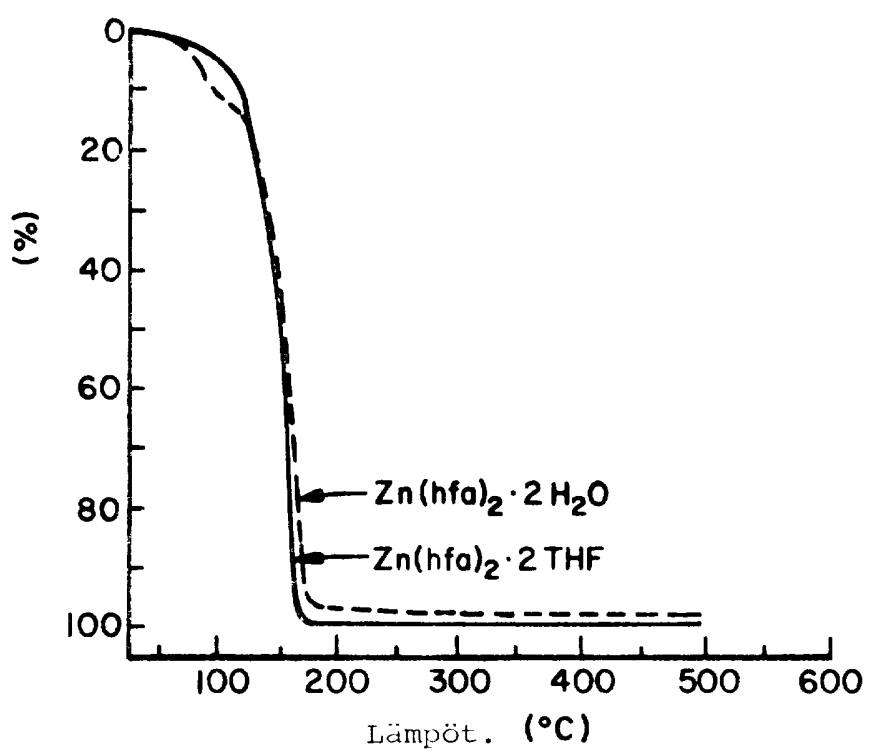


Fig. 5