



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

C (45) Patentti ja Rekisteri
Patent Julkaistu 18.10.1989

(51) Kv.1k.4 - Int.cl.4

C 07F 3/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 854069

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 18.10.85

(24) Alkupäivä - Löpdag 18.10.85

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 20.04.86

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.10.89

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

19.10.84 US 662829

(71) Hakija - Sökande

1. Corning Glass Works, Corning, N.Y., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Fay, Robert Clinton, 318 Eastwood Avenue, Ithaca, N.Y., USA, (US)
2. Thompson, David Allen, 1259 Stoneybrook Road, Big Flats, N.Y., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Haihtuvia metallikomplekseja
Flyktiga metallkomplex

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Selitetään uusia magnesium- ja sinkki- β -diketonaattien addukteja kaksisakaraisen eetterin 1,2-dimetoksietaanin kanssa, joilla addukteilla on korkeat höyrynpaineet kohtuullisella lämmityksellä ja parantunut termisen hajoamisen vastustuskyky höyrystyslämpötiloissa.

Beskrives nya addukter av magnesium- och zink- β -diketonater med den bidentala etern 1,2-dimetoxietan, vilka uppvisar höga ångtryck vid måttlig upphettning och förbättrad motståndskraft mot termiskt sönderfall vid förångningstemperaturer.

Haihtuvia metallikomplekseja

Tämä keksintö koskee orgaanisia metalliyhdisteitä ja erityisesti se koskee magnesiumin ja sinkin β -diketonaattikomplekseja, joilla on suuren haihtuvuuden ja hyvän lämpöstabiilisuuden yhdistelmä.

Haihtuvilla metallikomplekseilla on mielenkiintoa useisiin eri sovellutuksiin, kuten polttoainelisiäineisiin, metallihöyrylähteisiin ja kaasunkuljetusreagensseihin. Hyödyllisen selostuksen β -diketonaattikomplekseista ja niiden käytöstä ovat laatineet R.E. Sievers et al., Science, 201 (4352) sivut 217-223 (heinäkuu 1978), jossa on mainittu lukuisia kirjallisuusviitteitä näistä komplekseista ja menetelmistä niiden valmistamiseksi.

Heksafluoriasetyyliasetonianionin (1,1,1,5,5,5-heksafluori-2,4-pentaanidioni) metallikompleksit tai -kelaatit, joissa anionilla on kaava $(\text{CF}_3\text{-CO-CH-CO-CF}_3)^-$ ja joka jäljempänä lyhennetään merkinällä $(\text{hfa})^-$, ovat olleet erikoistutkimuksen kohteena. Esimerkiksi kompleksit $\text{Cd}(\text{hfa})_2$, $\text{Mg}(\text{hfa})_2$ ja $\text{Zn}(\text{hfa})_2$ ovat tunnettuja, vaikka nämä kompleksit on useimmiten eristetty addukteina Lewis-emästen kanssa, jotka on liuotettu niiden valmistuksessa käytettyihin liuottimiin, kuten H_2O :hon ja NH_3 :een. Niinpä addukteista $\text{Cd}(\text{hfa})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ja $\text{Zn}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, joista jälkimmäiset on karakterisoitu hydraatteina, ovat ilmoittaneet S.C. Chatteraj et al.. J. Inorg. Nucl. Chem., 28, sivut 1937-1943 (1966).

Eurooppalaisessa patenttihakemuksessa EP 0103446 kuvataan metalliketonaattiaddukteja, joilla on kaava $\text{M}(\text{hfa})_2 \cdot n\text{THF}$, jossa M on Mg tai Zn ja n on 1-4, joilla addukteilla on hyvä lämpöstabiilisuus ja haihtuvuus. Kuten ko. hakemuksessa ilmoitettiin magnesiumkompleksi $\text{Mg}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{THF}$ voidaan haihduttaa hajottamatta 200°C :ssa. Kuitenkin yhä etsitään komplekseja, joilla on vielä suurempi haihtuvuus ja lämpöstabiilisuus.

Tämä keksintö kohdistuu uusiin magnesiumin tai sinkin komplekseihin, joilla on parantunut lämpöstabiilisuus ja haihtuvuus. Keksinnön kompleksit ovat magnesium- tai sinkkiheksafluoriasetyyliasetonaattien addukteja 1,2-dimetoksietaanin (1,2-DME) kanssa.

Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaaduilla komplekseilla on molekyylikaava: $M(hfa)_2 \cdot 1,2\text{-DME}$, jossa M on Zn tai Mg ja jossa 1,2-DME edustaa yhtä 1,2-dimetoksietaaniligandia, joka muodostaa 1:1-adduktin $M(hfa)_2$ -molekyylin kanssa. Näillä addukteilla ei ole vain parempaa lämpöstabiilisuutta kuin monilla tunnetuilla addukteilla, vaan myös suuri haihtuvuus ja matalampi sulamislämpötila. Tällaiset ominaisuudet lisäävät merkittävästi näiden kompleksien käyttökelpoisuutta lähdemateriaaleina kemiallisiin höyrykerrostusreaktioihin.

Tätä keksintöä voidaan ymmärtää paremmin viittaamalla piirroksiin, joissa:

Kuvat 1 ja 2 sisältävät termogravimetriset käyrät tämän keksinnön mukaisesti aikaansaaduille komplekseille; kuvat 3 ja 4 sisältävät tämän keksinnön mukaisesti aikaansaatuisten kompleksien infrapunasäteilyn läpäisevyyspektrit. Kuvat 5 ja 6 ovat tämän keksinnön mukaisesti aikaansaatuisten kompleksien protoniydinmagneettiset resonanssispektrit.

Kuten tunnettua, metalli- β -diketonaattikompleksien haihtuvuus ei riipu vain sen diketonin valinnasta, jota käytetään kompleksin muodostukseen, vaan myös jokaisella mahdollisella diketonilla molekyylissä läsnä olevien lisäligandien (esim. Lewis-emästen) läsnäolosta tai puuttumisesta ja luonteesta. β -diketonaattikompleksien tiedetään muodostavan addukteja niiden valmistuksessa käytettyjen liuottimien kanssa erityisesti, kun kompleksi ei ole koordinaattisesti tyydytetty ja liuotin on hyvä Lewis-emäs. Nämä adduktit voivat olla suhteellisen stabiileja ja voivat olla haihtuvampia kuin itse β -diketonaatti. Esimerkkejä molekyyleistä, jotka voivat muodostaa addukteja metalli- β -diketonaattien kanssa, ovat ammoniakki, vesi, eetteri, pyridiini, bipyridiini,

fenantrolini, tetrahydrofuraani ja dimetyyliformamidi. Nämä molekyylit, joita nimitetään neutraaleiksi ligandeiksi, kiinnittyvät kompleksiin antaen metalliatomille kuusinkertaisen tai korkeamman koordinaation.

Metalli- β -diketonaattiadduktien stabiilisuus näyttää riippuvan sekä β -diketonaatin happamuudesta että lisätyn molekyylin emäsvahvuudesta. Kaksiarvoisen metallin β -diketonaattien kuten Zn(hfa)_2 keskusmetalliatomilla tiedetään olevan merkittävää elektroniaffiniteettia (Lewis-happamuutta) johtuen metalliatomin koosta ja fluoria sisältävien β -diketonaattiligandien läsnäolosta. Niinpä erittäin stabiileja addukteja voidaan muodostaa joidenkin vahvempien Lewis-emästen kanssa. Erityisen stabiileja ovat adduktit tiettyjen typpipitoisten emästen kanssa.

Valitettavasti pelkkä stabiilisuus on riittämätön kelpoisuudelle hyödylliseksi lähdemateriaaliksi. Kuten Izumi et al., Bull. Chem. Soc. Jap., 48 (11), 3188 (1975) ovat selostaneet tyyppiä sisältävät Lewis-emäkset, kuten pyridiini, 1,10-fenantrolini ja 2,2'-bipyridiini muodostavat erittäin stabiileja addukteja M(hfa)_2 - β -diketonaattien kanssa, mutta näiden adduktien sulamispisteet voivat olla merkittävästi korkeammat kuin joillakin tunnetuilla addukteilla. Korkea sulamispiste on epämieluisa metallilähdemateriaalissa. Alhainen sulamispiste ja suuri haihtuvuus ovat erittäin edullisia erityisesti, kun tarvitaan suuria massansiirtonopeuksia.

Tämä keksintö perustuu havaintoon, että Mg(hfa)_2 :n ja Zn(hfa)_2 :n 1,2-dimetoksietaaniaddukteilla on parantunut stabiilisuus ja alemmat sulamislämpötilat kuin näiden kompleksien aikaisemmin tunnetuilla addukteilla, mutta tinkimättä haihtuvuudesta. Niinpä nämä 1,2-DME-adduktit, $\text{M(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ voidaan haihduttaa nopeasti ja täydellisesti pienemmällä hajoamisriskillä kuin samojen diketonaattien peruskomplekseja tai muita M(hfa)_2 -addukteja, mikä tekee ne erityisen hyödyllisiksi esimerkiksi metallihöyryjen lähteiksi höyryfaasireaktioihin.

1,2-dimetoksietaaniyhdistettä ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$) on karakterisoitu eetteriksi, jonka kiehumispiste on n. 82°C . Tämän yhdisteen addukteja β -diketonaattien Mg(hfa)_2 ja Zn(hfa)_2 kanssa voidaan valmistaa syntetisoimalla β -diketonaatit hydraatteina ja antamalla sitten hydraattien reagoida kelatoivan kaksisakaraisen eetterin kanssa. Saatu eetteriaddukti voidaan sitten sublimoida tyhjiössä 1,2-DME-ligandin häviämättä.

Seuraava esimerkki kuvaa menettelyä, joka on hyödyllinen $\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ -adduktin synteesissä.

Esimerkki 1 - $\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$

1,6 litraan juuri tislattua eetteriä (Et_2O) lisätään kolmikaulakolvissa 164 g puhdasta emäksistä magnesiumkarbonaattia. Magnesiumkarbonaatti on kaupallisesti saatavissa laatuna F.O. Optipur yhtiöltä E.M. Chemicals, Inc., Hawthorne, N.Y. Kolmikaulakolvi on varustettu mekaanisella sekoittajalla ja on huolehdittu siitä, että argonatmosfääri säilyy kolvissa olevien reagenssien yllä.

Heksafluoriasetyyliasetonia ($\text{CF}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CF}_3$) tislataan P_2O_5 :n yläpuolella ja 480 ml tislattua β -diketonia lisätään tipoittain kolvissa olevaan magnesiumkarbonaattiliuokseen sekoittaen seosta jatkuvasti. Tämän lisäyksen päätyttyä ja sen jälkeen, kun CO_2 :n kehitys reaktioseoksesta lakkaa, seosta refluksoidaan 18 tuntia, jäähdytetään ja suodatetaan. Eetteri poistetaan sitten kiertohaihdutuksella $\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -välituotehydraatin eristämiseksi.

Tämä välituotehydraatti liuotetaan seuraavaksi ylimäärin olevaan 1,2-dimetoksietaaniin ja saatua liuosta refluksoidaan varovasti 16 tuntia hydraatioveden korvaamisen aikaansaamiseksi 1,2-DME:llä. Tämän käsittelyn päätyttyä ylimääräinen 1,2-DME poistetaan haihduttamalla ja $\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ -tuote sublimoidaan tyhjiössä käyttäen vesijäähdytteistä sublimaattoria. Talteen saadaan 740 mg $\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$:a suunnilleen 77 %:n saannolla. Tuotteen sulamispiste on 70°C ja höyrynpaine 10 mmHg n. 120°C :ssa.

Yllä esitetyllä menettelyllä tuotettu $\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ on karakterisoitu kemiallisella analyysillä, termogravimetrisella analyysillä, Fourier-muuntoinfrapuna-analyysillä (FT-IR) ja ^1H ydinmagneettisella resonanssitutkimuksella (NMR). Tuotteen kemiallinen analyysi Mg-, C- ja H-atomien suhteen tuotti alla taulukossa I ilmoitetut tulokset. Taulukkoon sisältyvät näiden alkuaineiden kokeelliset (analysoidut) ja lasketut (teoreettiset) pitoisuudet ilmoitettuna painoprosentteina.

Taulukko I

$\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME:n}$ analyysi

<u>Alkuaine</u>	<u>Teoreettinen (%)</u>	<u>Analysoitu (%)</u>
Mg	4,6	4,82
C	31,8	31,1, 31,3
H	2,3	2,3, 2,3

Tuotteen termogravimetrinen analyysi (TGA) suoritettiin materiaalin 20 mg:n näytteellä, jota kuumennettiin nopeudella 10°C/min argonatmosfäärissä. Tästä tutkimuksesta saatu termogravimetrinen käyrä, jonka merkintä on "TGA- $\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ " on jäljennetty piirroksen kuvaan 1. TGA-käyrä osoittaa kompleksin nopeaa ja täydellistä haihtumista kapealla lämpötila-alueella, mikä osoittaa havaittavan hajoamisen puuttumista käytetyissä höyrystysolosuhteissa. Lämpötilan, jossa puolet näytteestä on haihdutettu ($T_{1/2}$), joka lämpötila on hyvä yhdisteen haihtuvuuden suhteellinen ilmaisin, arvioidaan TGA-käyrästä olevan n. 170°C . Tämä on edullisesti verrattavissa $\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 2\text{THF:n}$ $T_{1/2}$ -lämpötilaan 180°C .

Piirroksen kuva 3 koostuu $\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ -näytteen FT-IR-spektristä kaliumbromidissa. Spektri on samantapainen kuin puhtaalle yhdisteelle on saatu korkeammissa lämpötiloissa höyryfaasissa.

Piirroksen kuva 5 koostuu $\text{Mg(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ -näytteen ^1H -NMR-spektristä CD_2Cl_2 -liuottimessa, joka sisältää tetrametyylisilaani-

(TMS)-standardin. Spektri tuotettiin Varian-laitteella, malli EM36OL. 3,4 ppm:n (intensiteetti 6) ja 3,7 ppm:n (intensiteetti 4) kemikaalimuutosten resonanssihiikkit osoitetaan kuuluviksi 1,2-DME-ligandille, kun taas 6,05 ppm:n (intensiteetti 2) kohdalla oleva piikki osoitetaan kuuluvaksi β -diketonaatriligandin -CH-ryhmälle. Piikkien alle jäävien alueiden elektroninen integrointi tukee ehdotettua kemiallista kokoonpanoa, jossa on yksi DME-ligandi magnesiumatomia kohti.

$Mg(hfa)_2 \cdot 1,2\text{-DME}$:n termistä stabiilisuutta eivät todista vain kuvassa 1 esitetyt TGA-tulokset, vaan myös tutkimukset koskien $Mg(hfa)_2 \cdot 1,2\text{-DME}$:n hajoamisen määrää ja luonnetta pitkän kuumennuksen jälkeen 100-200°C:n lämpötila-alueella. DME-adduktin erinomainen termien stabiilisuus osoitettiin kuumentamalla DME-adduktin ja THF-adduktin näytteitä erillisissä tyhjiön vedetyissä ampulleissa 200°C:ssa 24 tunnin ajan ja toteamalla jäännöspaine ampulleissa jäähtymisen jälkeen huoneen lämpötilaan ja mahdollinen tapahtunut näytteen värjäytyminen. DME-adduktilla on alhaisempi jäännöspaine tällaisen käsittelyn jälkeen kuin vastaavalla bis-THF-adduktilla ja myös vähäisempi värjäytyminen.

Vastaava sinkkiaddukti kaksisakaraisten eetterin kanssa, $Zn(hfa)_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ voidaan valmistaa samalla tavoin kuin käytettiin esimerkin 1 mukaisen magnesiumadduktin valmistukseen. Seuraava esimerkki kuvaa tällaista menettelyä.

Esimerkki 2 - $Zn(hfa)_2 \cdot 1,2\text{-DME}$

12 litran reaktioastiaan, joka on varustettu sekoittajalla, jäähdyttimellä, lämmitysvaipalla ja argon-huuhtelumahdollisuudella, lisätään 233 g puhdasta (99,999 %) sinkkioksidia ja 800 ml kaksoistislattua vettä. Argonatmosfäärissä lisätään hitaasti 760 ml 1,1,1,5,5,5-heksafluoriaasetyyliasetonia tislattuna kuten esimerkissä 1 jatkuvasti sekoittaen. Tämä lisäys saadaan päätökseen n. 30 minuutissa.

Seuraavaksi astiaan lisätään kaksi litraa dietyylieetteriä ja saatua seosta lämmitetään varovasti 80 tunnin ajan. Tämän jälkeen astian ja sisällön annetaan jäähtyä, ylimäärin oleva ZnO poistetaan suodattamalla ja eetterikerros, joka sisältää liuenneen $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -välituotteen, erotetaan vesikerroksesta erotussuppilossa. Tämän eetteriliuoksen haihdutus tuottaa hydratoidun sinkki- β -diketonaattivälituotteen, $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Välituotehydraatti liuotetaan seuraavaksi ylimäärin olevaan kuumaan 1,2-dimetoksietaaniin ja saatua liuosta refluksoidaan 16 tuntia 68°C :ssa hydraatioveden korvaamiseksi 1,2-DME:llä. Tämän käsittelyn päätyttyä jäljellä oleva ylimääräinen 1,2-DME poistetaan kiertohaihdutuksella ja osa $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ -tuotteesta sublimoidaan vesijäähdytteisellä sublimaattorilla liittymättömän DME:n pienen jäännösjakeen poistamiseksi ennen tuotteen karakterisointia.

Yllä kuvattu prosessi tuottaa n. 763 g $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$:a, n. 56 %:n saannon. Sublimoidun $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ -tuotteen sulamispiste on n. 125°C ja tämän kompleksin höyrynpaine on n. 16 mmHg 125°C :ssa.

Yllä kuvatun menettelyn mukaisesti tuotettu $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ analysoitiin sinkin, hiilen ja vedyn pitoisuuden suhteen taulukossa II ilmoitetuin tuloksin. Taulukkoon II sisältyvät näiden alkuaineiden kokeelliset (analysoidut) ja lasketut (teoreettiset) pitoisuudet painoprosentteina ilmoitettuna.

Taulukko II
 $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$:n analyysi

<u>Alkuaine</u>	<u>Teoreettinen (%)</u>	<u>Analysoitu (%)</u>
Zn	11,5	11,1
C	29,5	29,3
H	2,1	2,0

$\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ -tuotteen sublimoidun 20 mg:n näytteen termogravimetrinen analyysi kuumennettuna nopeudella 10°C/min argonissa johti piirroksen kuvassa 2 esitettyyn TGA-käyrään. Kuten magnesiumkompleksin tapauksessa sinkkikompleksilla on nopea ja täydellinen haihtuminen kapealla lämpötila-alueella, eikä se osoita mitään havaittavaa termistä hajoamista haihtumisen kulussa. Sinkkikompleksin arvioitu $T_{1/2}$ -lämpötila näissä olosuhteissa on 162°C , mikä on vain hieman korkeampi kuin $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 2\text{THF}$:n $T_{1/2}$ -lämpötila määritettynä samoissa olosuhteissa.

Piirroksen kuva 4 koostuu FT-IR-spektristä, jota $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$:n näyte osoittaa suolalevyjen välissä. Spektri on samanlainen kuin spektrit, jotka on saatu haihdutetusta $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$:stä korkeammissa lämpötiloissa.

Piirroksen kuva 6 koostuu $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$:n näytteen $^1\text{H-NMR}$ -spektristä, joka näyte oli liuotettu CDCl_3 -liuotteeseen, joka sisälsi TMS-standardin. Resonanssipeikit 3,43 ja 3,65 ppm:n kemikaalimuutosten kohdalla standardista osoitetaan kuuluviksi 1,2-DME-ligandille, kun taas piikki 5,95 ppm:n kemikaalimuutoksen kohdalla osoitetaan kuuluvaksi β -diketonaattiligandissa olevalle -CH-ryhmälle. Pieni merkki 7,12 ppm:n kohdalla on CHCl_3 -epäpuhtaus deuteriumpitoisessa kloroformissa. Jälleen piikkien alla olevien alueiden elektroninen integrointi osoittaa yhtä DME-ligandia sinkkiatomia kohti.

Kuten magnesiumkompleksin tapauksessa $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$:n termistä stabiilisuutta ei todista vain havaittu nopea ja täydellinen kuvassa 2 esitetty TGA-haihtumiskäyttäytyminen, vaan myös jäännöskaasunpaineen mittaaminen sen jälkeen, kun materiaalin näytettä on kuumennettu suljetussa ampullissa 200°C :ssa 24 tuntia. Jätteen 1,2-DME-adduktilla on pienempi jäännöspaine ja vähemmän värjäytymistä tämän kokeen jälkeen kuin analogisella THF-adduktilla.

Tämän keksinnön $\text{M(hfa)}_2 \cdot 1,2\text{-DME}$ -kompleksien osoittama haihtuvuuden ja termisen stabiilisuuden yhdistelmä osoittautuu ainut-

laatuiseksi. Yritykset tuottaa stabiileja komplekseja muiden kaksisakaraisten eetterien, kuten 1,1-dimetoksietaanin ja 2,2-dimetoksipropanin kanssa eivät tuottaneet stabiileja tuotteita. Edelleen additiokomplekseilla vahvasti koordinoivien typpiemästen 1,10-fenantroliinin ja 2,2'-bipyridiinin kanssa, jotka on helppo muodostaa, ei onnistuttu saamaan parempia ominaisuuksia kuin 1,2-DME-adduktilla.

Alla olevassa taulukossa III, esitetään 1,2-DME- ja typpiemäs-adduktien vertailevat sulamispiste- ja $T_{1/2}$ -haihtuvuustulokset.

Taulukko III

Addukti	Sulamispiste, °C	$T_{1/2}$, °C
Mg(hfa) ₂ ·1,10-fenantroliini	246	295
Zn(hfa) ₂ ·1,10-fenantroliini	272	310
Zn(hfa) ₂ ·2,2'-bipyridiini	266	295
Mg(hfa) ₂ ·1,2-DME	70	170
Zn(hfa) ₂ ·1,2-DME	125	162

Nämä tulokset osoittavat dramaattista eroa haihtuvuudessa DME-adduktien ja niiden adduktien välillä, jotka on muodostettu vahvasti koordinoivien typpiemästen ja magnesium- ja sinkki-heksafluoriasetyyliasetonaattien kanssa, ja osoittavat, miksi typpiadduktit, vaikka ovatkin stabiileja, eivät ole hyviä ehdokkaita käytettäväksi metallihöyryn lähdemateriaaleina.

Patenttivaatimukset

1. Kompleksi $M(hfa)_2 \cdot 1,2-DME$, tunnettu siitä, että M on Mg tai Zn, hfa on 1,1,1,5,5,5-heksafluori-2,4-pentaanidionaatti ja 1,2-DME on neutraali 1,2-dimetoksietaaniligandi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kompleksi, tunnettu siitä, että M on Mg.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kompleksi, tunnettu siitä, että M on Zn.
4. Menetelmä kemiallisen kompleksin valmistamiseksi, jolla on kaava $M(hfa)_2 \cdot 1,2-DME$, jossa M on Mg tai Zn, hfa on 1,1,1,5,5,5-heksafluori-2,4-pentaanidionaatti ja 1,2-DME on neutraali 1,2-dimetoksietaaniligandi, tunnettu siitä, että annetaan beta-diketonaattihydraatin $M(hfa)_2 \cdot H_2O$ reagoida nestemäisen 1,2-DME:n kanssa.

Patentkrav

1. Komplex $M(hfa)_2 \cdot 1,2-DME$, kännetecknat av att M är Mg eller Zn, hfa är 1,1,1,5,5,5-hexafluor-2,4-pentandionat och 1,2-DME är en neutral 1,2-dimetoxietanligand.
2. Komplex enligt patentkravet 1, kännetecknat av att M är Mg.
3. Komplex enligt patentkravet 1, kännetecknat av att M är Zn.
4. Förfarande för framställning av ett kemiskt komplex med formeln $M(hfa)_2 \cdot 1,2-DME$, vari M är Mg eller Zn, hfa är 1,1,1,5,5,5-hexafluor-2,4-pentandionat och 1,2-DME är en neutral 1,2-dimetoxietanligand, kännetecknat av att beta-diketonathydrat $M(hfa)_2 \cdot H_2O$ omsättes med vätskeformig 1,2-DME.

79711

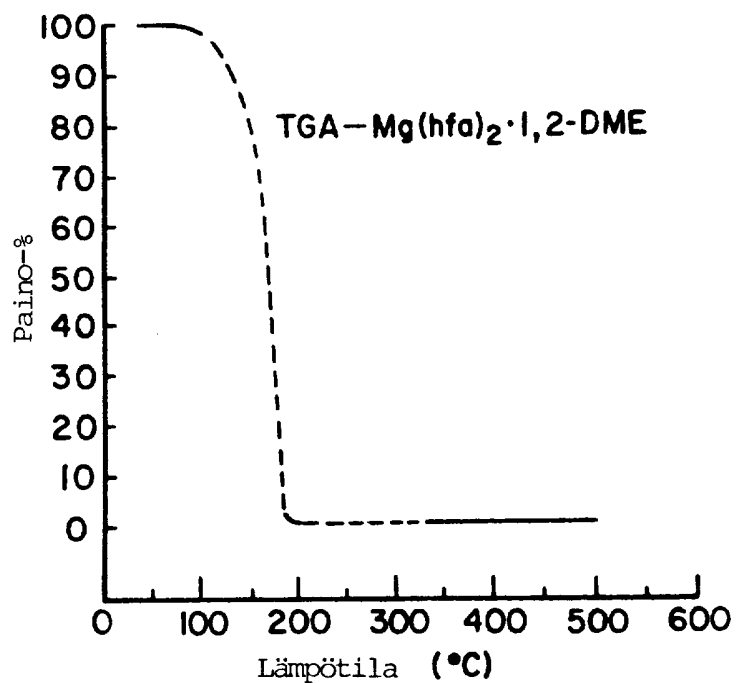


Fig. 1

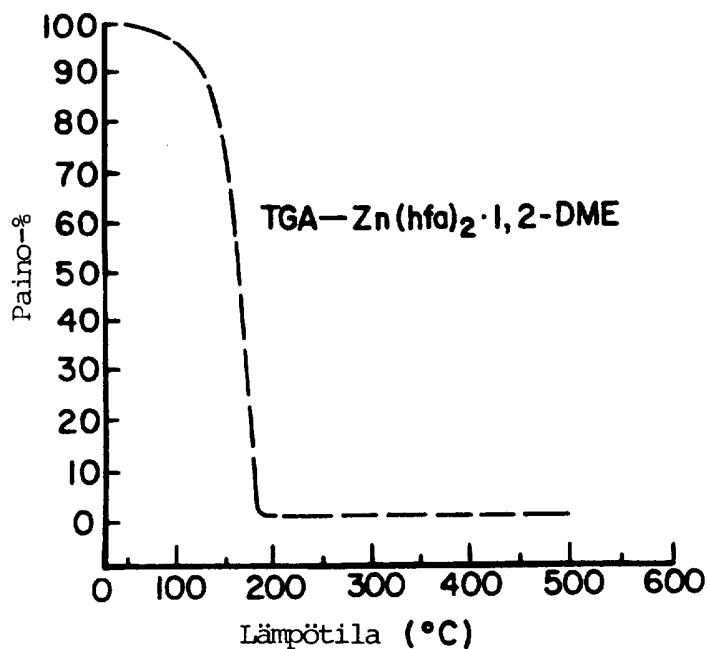
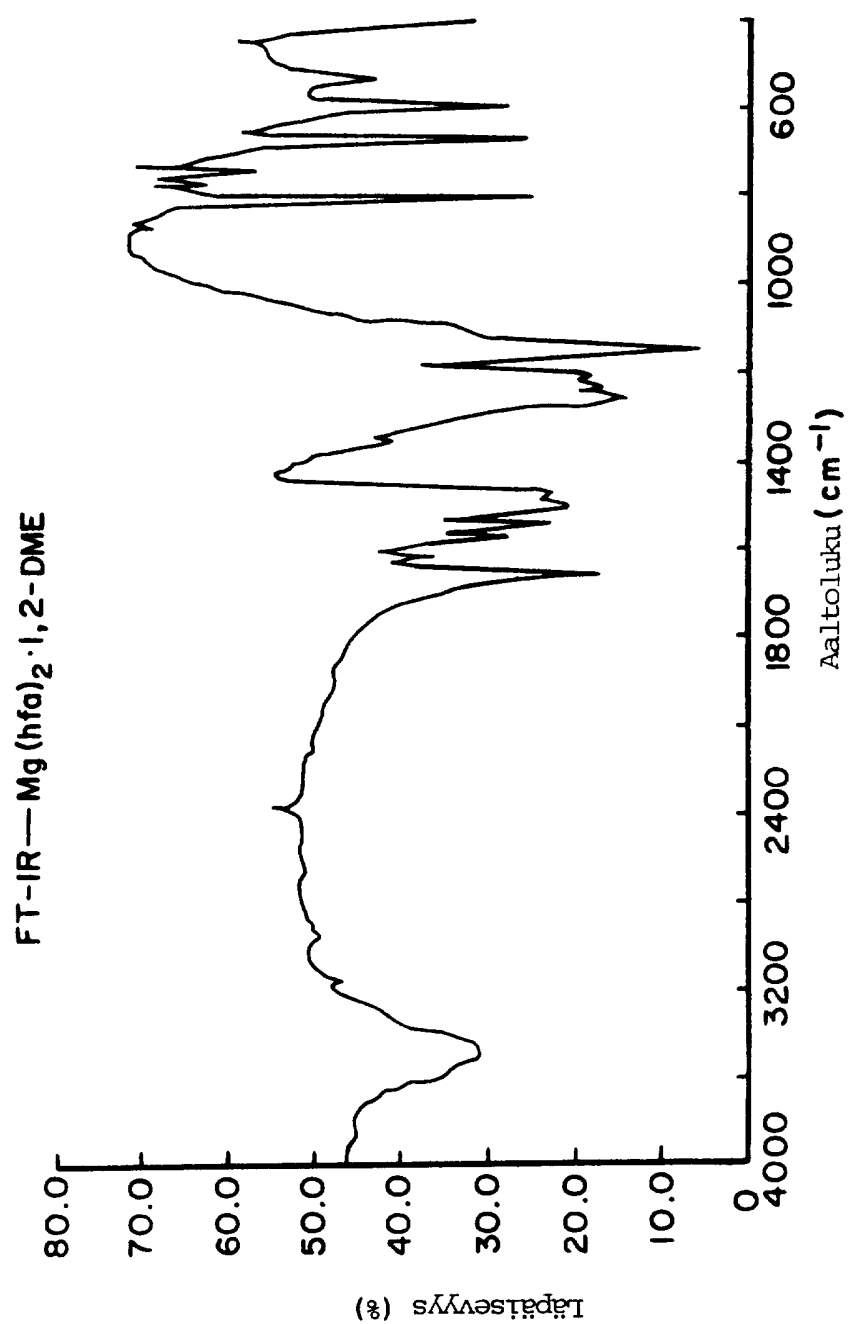
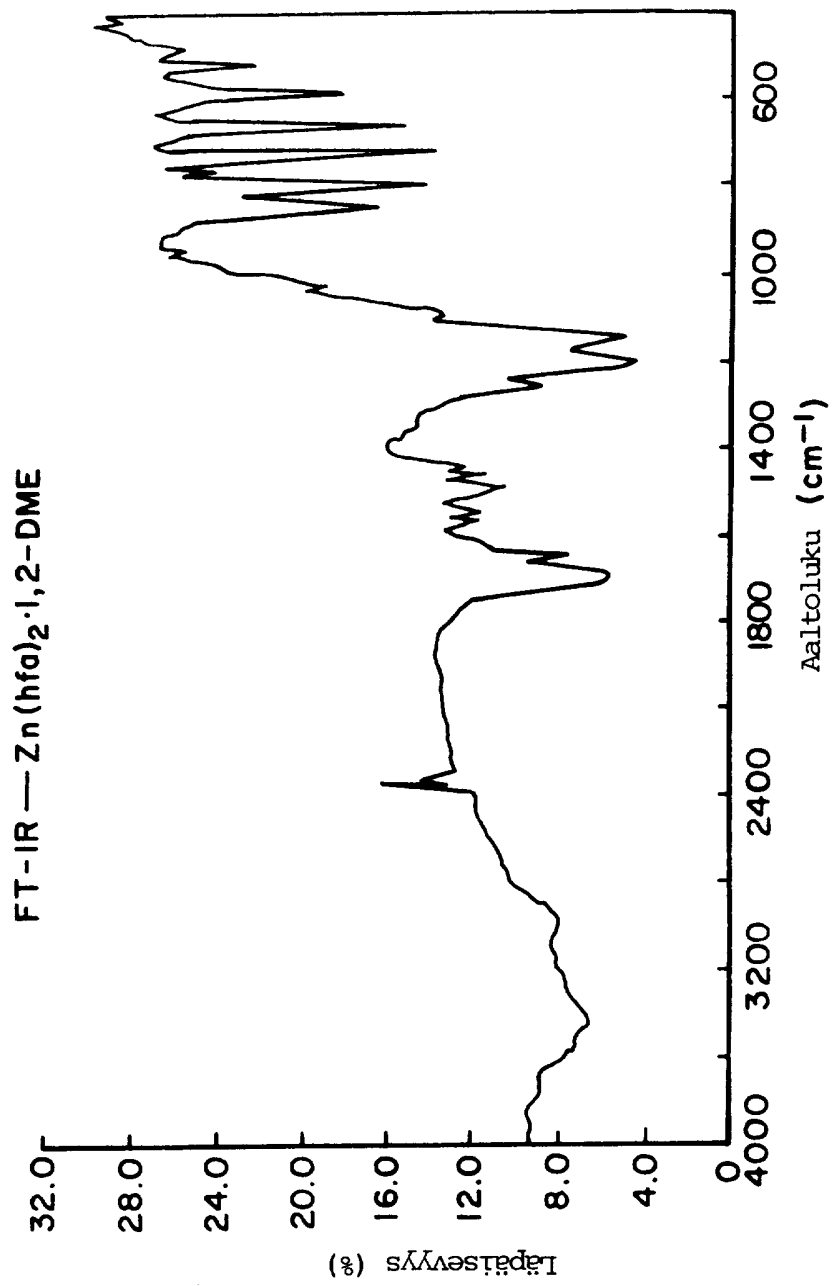
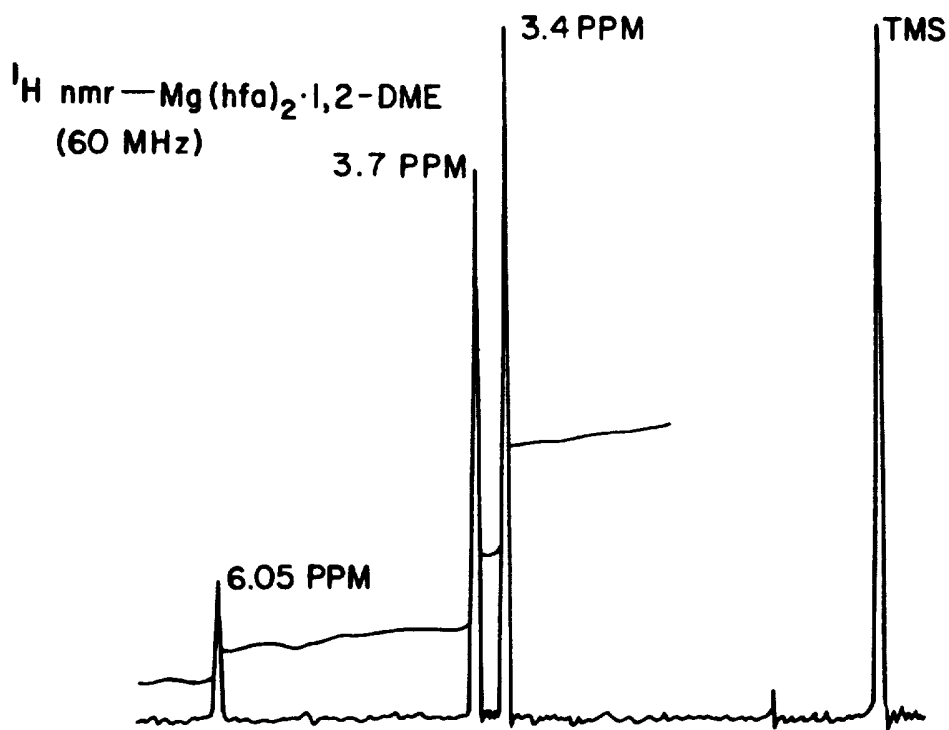
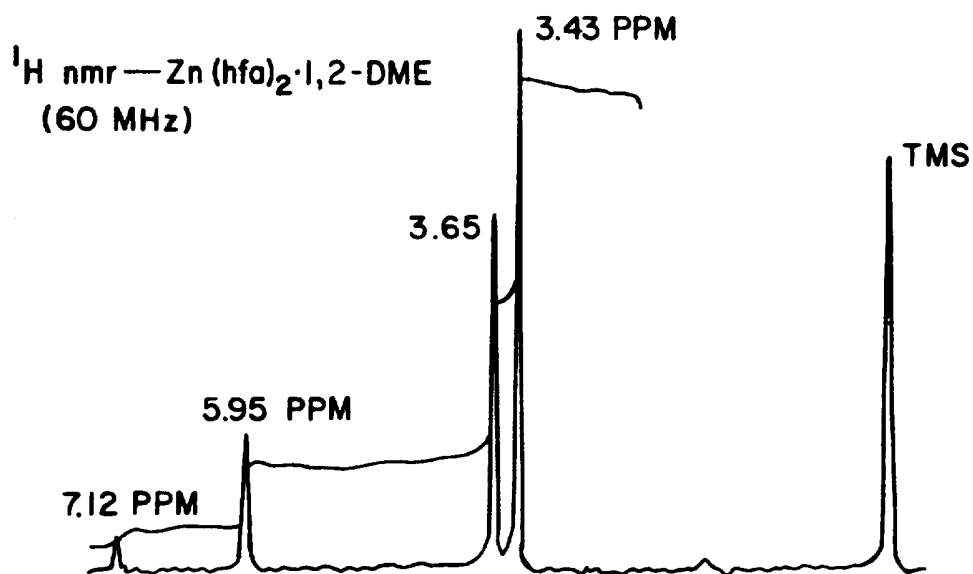


Fig. 2

**Fig. 3**

**Fig. 4**

*Fig. 5**Fig. 6*