

三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)酸钌(III)的合成及性质

蔡宏中, 吴 霏, 安盈志, 常桥稳, 胡昌义, 刘伟平, 陈 力*

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要:以三氯化钌和2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮为原料,在甲醇中合成了 β -二酮前驱体—三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)酸钌(III)。通过元素分析、红外光谱、核磁共振谱、紫外-可见光谱等对其进行了表征,确定了配合物的结构组成。采用TG-DTA分析了配合物在空气和氮气中的热分解行为,为MOCVD镀钌和钌的氧化物薄膜工艺提供热力学数据与参考。

关键词:三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)酸钌(III);合成;结构特征

中图分类号: O614.82⁺¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0115-07

Synthesis and Characterization of Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) Ruthenium(III)

CAI Hongzhong, WU Fei, AN Yingzhi, CHANG Qiaowen, HU Changyi, LIU Weiping, CHEN Li*

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: A precursor, tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) ruthenium ($\text{Ru}(\text{thd})_3$) was synthesized from RuCl_3 and Hthd in methanol. The structure of $\text{Ru}(\text{thd})_3$ was characterized by element analysis, infrared spectroscopy, NMR spectroscopy and UV-vis spectrum. The thermal decomposition behavior was studied by TG-DTA analysis under air and nitrogen. The results provided the thermodynamic data and reference for preparing ruthenium and ruthenium oxide thin film by MOCVD from $\text{Ru}(\text{thd})_3$.

Key words: tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) ruthenium; synthesis ; chemical structure

钌是一种硬质的白色金属,作为铂族金属中的一员,化学稳定性非常好,可以耐受王水,硫酸,盐酸,氢氟酸和磷酸的腐蚀,是理想的电极材料。涂钌的钛阳极已代替了解析槽中的石墨阳极^[1]。二氧化钌作为钌的主要氧化物之一,是一种重要的半导体材料,用于微电子领域,作为电阻材料^[2]。目前在制备钌和钌的氧化物薄膜及涂层时广泛采用MOCVD的方法。MOCVD工艺具有操作温度低、沉积组分多元化、基体材料选择范围宽、生长易于控制和适于大面积均匀生长高纯度薄膜等优点,已在许多领域得到应用。MOCVD制备薄膜材料的关键技术之一为金属有机配合物前驱体的设计和合成,它直接关系到薄膜材料的性能和制备工艺^[3-5]。国外文献报道的MOCVD制备钌和钌的氧化物薄膜

的金属有机前驱体主要包括羰基类化合物、环戊二烯类化合物和 β -二酮类化合物等,其中 β -二酮类钌化合物是目前使用较多的一类。配位体为Hthd(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)是 β -二酮类钌化合物的一种,它挥发性优于乙酰丙酮钌,分解温度低,具有适合MOCVD工艺相关的理化性质^[6-11]。国外很多研究者对多种钌的金属有机化合物前驱体进行了MOCVD试验研究^[1, 12-13],其中采用 β -二酮类化合物作前驱体取得了较好的效果。国内关于MOCVD法制备钌和钌的氧化物薄膜的研究很少,对以 $\text{Ru}(\text{thd})_3$ 为前驱体制备钌和钌的氧化物薄膜MOCVD工艺的研究以及对前驱体的合成研究也未见报道。

本文在合成三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)酸钌

收稿日期: 2014-06-03

第一作者: 蔡宏中, 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属功能材料。E-mail: chz@ipm.com.cn

*通讯作者: 陈 力, 男, 研究员, 研究方向: 稀贵金属功能材料。E-mail: chenli@ipm.com.cn

(III)的基础上,采用元素分析、红外光谱(IR)、核磁共振谱(NMR)、紫外-可见光谱(UV-vis)等测定手段,表征了其化学结构及特征。用热重-差热分析(TG-DTA)研究了配合物空气及氮气气氛下的热分解行为,为MOCVD镀钌和钌的氧化物薄膜工艺提供热力学数据与参考。

1 实验部分

1.1 化合物的合成

称取 1.5 g 水合三氯化钌和 1.0 g 碳酸氢钠于三颈瓶中,量取 10 mL 的配体 Hthd 缓慢滴加到三颈瓶中。加热回流搅拌 8 h,温度控制在 140°C 左右。8 h 之后,称取 2.0 g 碳酸氢钠快速加入到三颈瓶中的溶液中,继续加热回流 10 h,温度控制在 230°C。此时得到黑色的溶液,将溶液在旋转蒸发仪上浓缩至干,加入四氯化碳溶解,过滤除去不溶物,将得到的滤液再浓缩至干,加入乙醇溶解,往乙醇溶液中加入适量的水,即出现大量的橙黄色沉淀,过滤沉淀,真空干燥 24 h,得黄色的粉末 2.323 g。

1.2 结构表征

化合物结构通过元素分析(Carlo-Ebra 型分析

仪)、红外光谱(FTS-35 型光谱仪, KBr 压片,扫描范围在 400~4000 cm^{-1})、核磁共振谱(BRUKER DRX500 型核磁共振仪,以氯仿为溶剂,化学位移 δ 以三甲基硅烷(TMS)为参照,扫描范围在 200~800 nm)、紫外-可见光谱(岛津 UV-2201 型紫外-可见分光光度仪,扫描范围在 200~800 nm)进行表征。

1.3 热重-差热分析(TG-DTA)

所用仪器为 NETZSCH STA 409 PG/PC,分别在空气和氮气气氛下进行,升温速率为 10°C/min,采用开放氧化铝坩埚盛放样品,参比样为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

元素分析测得配合物中 C 61.0%, H 8.6%, Ru 15.4%, $\text{Ru}(\text{thd})_3$ 的元素理论含量为 C 60.8%, H 8.9%, Ru 15.3%。由元素分析可以看出所得的结果与 $\text{RuC}_{33}\text{H}_{57}\text{O}_6$ 的分子式吻合较好,表明所制备的化合物为目标化合物。

2.2 红外光谱分析

图 1 为制备所得化合物的红外光谱图。

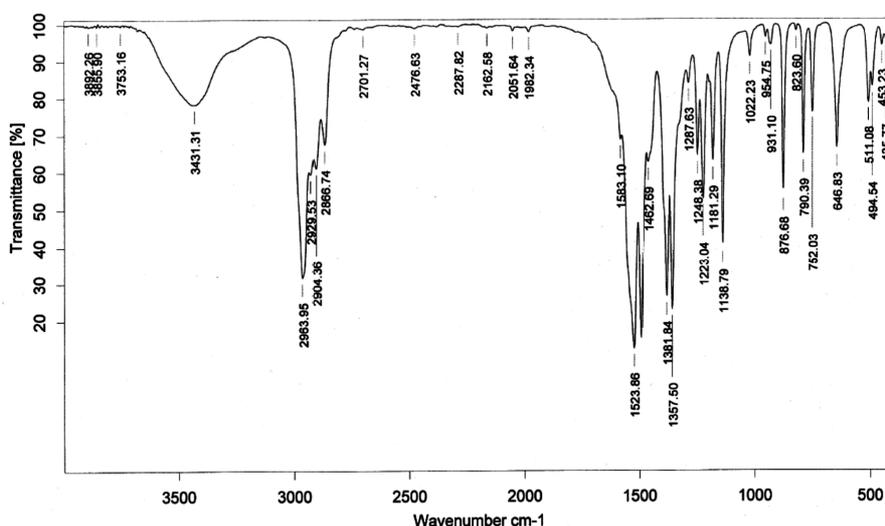


图 1 配合物 $\text{Ru}(\text{thd})_3$ 的红外光谱

Fig.1 IR spectrum of $\text{Ru}(\text{thd})_3$

通过与 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸的标准红外光谱图对比,图 1 中 $\text{Ru}(\text{thd})_3$ 样品的红外吸收峰归属如表 1 所示。 thd^- 与 Ru^{3+} 配位后,形成六元螯合环, Ru^{3+} 吸引螯合环上的 π 电子云向中心离子方向移动,体系能量由于离域大 π 键的形成和共轭作

用而降低,并通过电子诱导效应影响到与螯合环相连的所有键,特别是使得配体的 C=O 键的伸缩振动峰向低波数方向移动约 81 cm^{-1} 。从表 1 中 $\text{Ru}(\text{thd})_3$ 的吸收峰的归属可知,存在 $(\text{CH}_3)_3$ 、 CH_3 、 CH 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 等基团,同时在 452 cm^{-1} 出现一个中等强度的

吸收峰, 归属为 Ru-O 配位键的伸缩振动。

表 1 Ru(thd)₃ 样品的红外吸收峰归属

Tab.1 Analysis of IR spectrum of Hthd and Ru(thd)₃

Hthd	Ru(thd) ₂	谱带归属
3198	3431	$\nu(\text{CH})$
2968, 2909, 2672	2963, 2904, 2866	$\nu(\text{CH}_3)$
1604, 1481, 1463	1583, 1523	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$
1394, 1365	1381, 1357	$\delta(\text{CH}_3)$
1292, 1254	1223	$\nu(\text{C}-(\text{CH}_3)_3) + \nu(\text{C}=\text{C})$
1138	1138	$\delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-(\text{CH}_3)_3)$
1133	1022	$\rho(\text{CH}_3)$
968	790, 752	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{O})$
874	647	$\pi(\text{CH})$
797	611	$\nu(\text{C}-(\text{CH}_3)_3) + \nu(\text{Ru}-\text{O}) + \text{环变形}$
610	594	$\pi(\text{C}=\text{C}=\text{O})$
	452	$\nu(\text{Ru}-\text{O}) + \nu(\text{C}-(\text{CH}_3)_3)$
400	436	环变形

注: ν 代表伸缩振动, δ 代表变形振动, ρ 代表平面摇摆变形振动, π 代表共轭振动。

2.3 核磁共振谱分析

Ru(thd)₃ 样品的 ¹³C-NMR 和 ¹H-NMR 谱图分别见图 2 和图 3。

由图 2 可见, Ru(thd)₃ 的 ¹³C-NMR 谱图上除了溶剂峰外还存在 3 种位移的共振峰, 说明它们的有机基团中含有 3 种化学环境相同的碳核, 但是比对 thd⁻ 的结构式, 应该是 4 种不同环境的碳核, 都是因为 Ru³⁺ 的顺磁性的原因, Ru³⁺ 的价电子层是 4d⁵5s⁰, 4d 轨道的 5 个电子受激发之后只占据能量低的 3 个轨道, 其中 1 个含有孤电子, 然后空出的 2 个 4d 轨道与原来空的 1 个 5s 轨道组合成 d²sp³ 的杂化轨道, 容纳配体的孤对电子, 从而形成配位数为 6 的低自旋内轨配合物, 构型为正八面体。因此可能是受中心离子孤电子的影响, 配体的成键结构发生改变, 导致碳、氢环境发生改变。

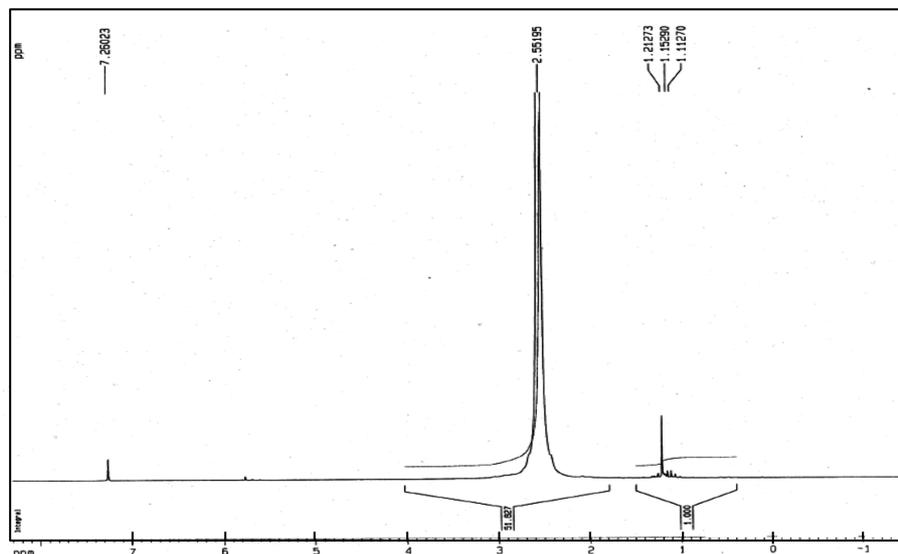


图 2 Ru(thd)₃ 的核磁共振碳谱

Fig.2 ¹³C-NMR spectrum of Ru(thd)₃

由图 3 可见, Ru(thd)₃ 的 ¹H-NMR 谱图上有 2 个共振峰 (除了溶剂峰), 说明它们的有机基团中含有 2 类化学环境不同的氢核。Ru(thd)₃ 的 ¹H-NMR 中化学位移 δ 为 2.55×10^{-6} 和 1.15×10^{-6} 的 2 个共振峰分别对应于配体 thd⁻ 中的 18 个甲基氢原子和一个

γ -H, 与化学结构式相一致。在 Ru(thd)₃ 中, thd⁻ 与中心 Ru³⁺ 配位后, Ru³⁺ 离子含有孤电子, 孤电子通过电子诱导效应影响到连接在螯合环上的六个甲基中的氢原子, 使得这 18 个化学环境相同的氢原子核外电子云的密度降低, 因此对核的屏蔽作用减少,

化学位移移向低场。同时离域大 π 键的电子云也受孤电子的影响, 电子云偏向 Ru^{3+} , $\gamma\text{-H}$ 的核外电子云密度随着降低, $\gamma\text{-H}$ 核受到的屏蔽作用减少, 所

以化学位移移向低场。但是 $\gamma\text{-H}$ 受到的影响较为小, 所以出现了甲基氢原子的 δ 值比 $\gamma\text{-H}$ 还要小的情况。

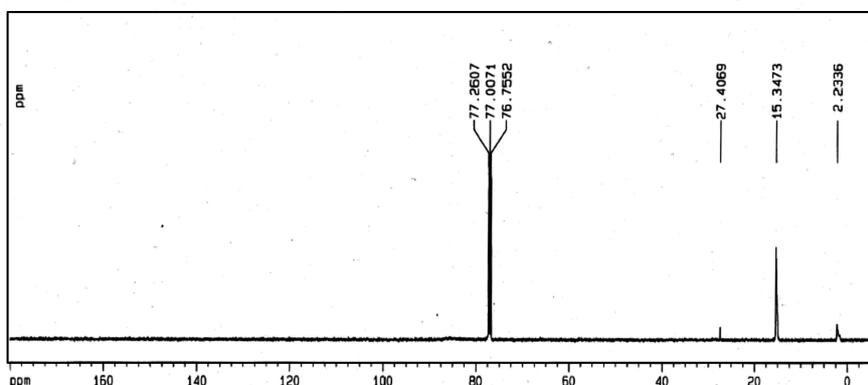


图 3 $\text{Ru}(\text{thd})_3$ 的核磁共振氢谱

Fig.3 ^1H NMR spectrum of $\text{Ru}(\text{thd})_3$

2.4 紫外-可见光谱分析

图 4 为配合物 $\text{Ru}(\text{thd})_3$ 在乙腈中的紫外-可见吸收光谱, 浓度为 0.06 mg/mL。

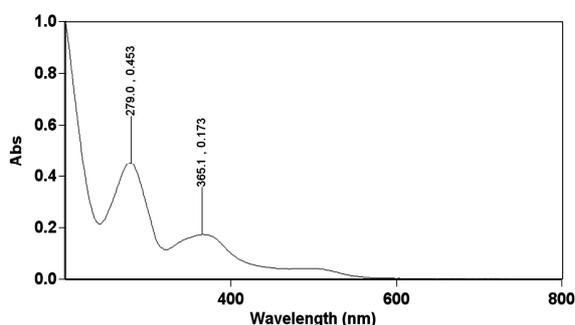


图 4 $\text{Ru}(\text{thd})_3$ 紫外-可见吸收光谱

Fig.4 UV-vis absorbance spectrum of $\text{Ru}(\text{thd})_3$

β -二酮类过渡金属配合物分子中可能存在 $\text{L} \rightarrow \text{M}$ 电荷跃迁、 $\text{M} \rightarrow \text{L}$ 电荷跃迁、配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和中心离子的 $\text{d} \rightarrow \text{d}$ 电子跃迁。由图 4 可知, $\text{Ru}(\text{thd})_3$ 在紫外-可见光区出现了 2 个强吸收峰和一个肩峰。根据朗伯-比耳定律吸光度的计算公式:

$$A = \epsilon bc$$

式中 A 代表吸光度; ϵ 代表摩尔吸光系数, 单位为 $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$; b 代表光程长度, 即吸收池透明石英壁内面之间的距离, 单位是 cm , 本实验中 b 值为 1 cm ; c 代表溶液的摩尔浓度, 单位为 mol/L 。可计算出各吸收峰的摩尔吸收系数 ϵ_{max} 。

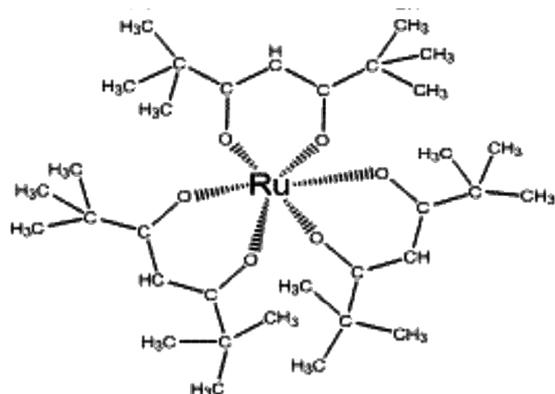
对于 λ_{max} 为 279.0nm 的吸收峰, 从最大波长吸

收及吸收强度来看, 该吸收带应该是由电荷跃迁引起的, 其吸收过程可用公式 $\text{Ru-thd} \rightarrow \text{Ru}^+ \text{-thd}^-$ 来表示, 即属于 $\text{M} \rightarrow \text{L}$ 跃迁。之所以采取此种方式的跃迁是因为中心离子 Ru^{3+} 的价电子层为 d^5 电子组态, 其反轨道 π^* 轨道充满了 5 个电子, 只能接受由配体 π 轨道跃迁来的电子, 但是多余的电子可以跃迁到配体的 π 轨道上。

对于 λ_{max} 为 365.1 nm 的吸收峰, 根据其对大吸收波长及吸收强度可知该吸收带应该是配体 thd^- 中的共轭 π 电子的跃迁引起的, 属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

在可见光区 ($> 400 \text{ nm}$) 形成的肩峰是被强的紫外吸收带掩盖了的可见光区吸收峰。根据晶体场理论, $\text{Ru}(\text{thd})_3$ 的几何构型是正八面体, 当很强的配体 thd^- 与中心离子 Ru^{3+} 配位时, 中心离子 Ru^{3+} 的 d 轨道在正八面体场中发生能级分裂, 当所吸收的光子能量等于分裂能 Δ 时, 中心 Ru^{3+} 的 d 电子就会从能量较低的 $\text{t}_{2\text{g}}$ 轨道跃迁至能量较高的 e_{g} 轨道, 与电荷迁移跃迁相比, 这种跃迁所需要的能量较小, 通常发生在可见光区, 同时它属于受自旋禁阻的 d-d 电子跃迁, 摩尔吸收系数小, 吸收强度弱。因此, 在可见光区形成的肩峰是由配位场跃迁中的 d-d 跃迁引起的^[14-16]。

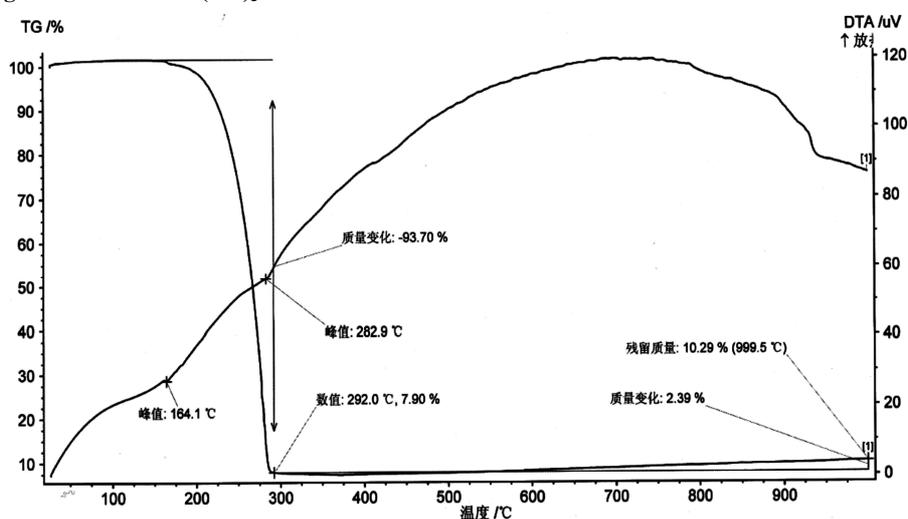
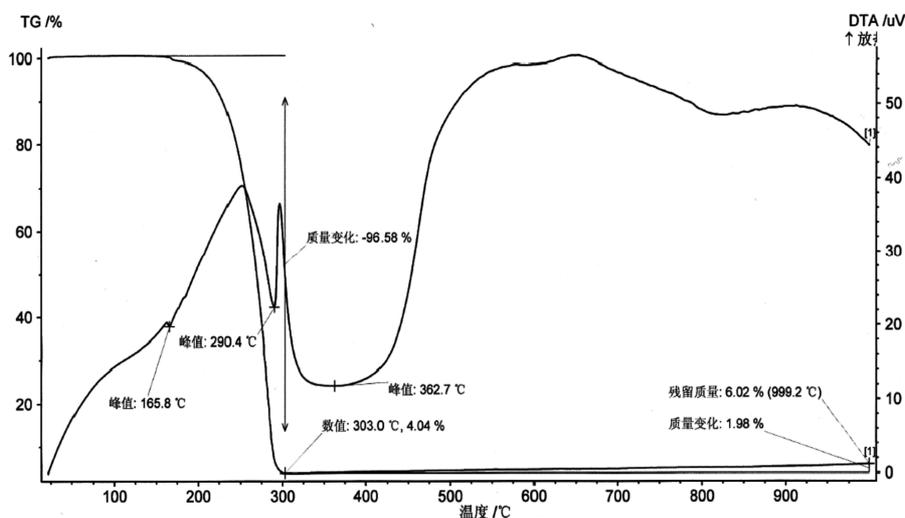
综合以上的元素分析、核磁共振、红外光谱和紫外-可见吸收光谱分析的结果, 可以确定合成的配合物即为目标化合物三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)酸钌(III), 其结构式见图 5。

图 5 Ru(thd)₃ 的结构式Fig.5 Structure of Ru(thd)₃

2.5 TG-DTA 结果与分析

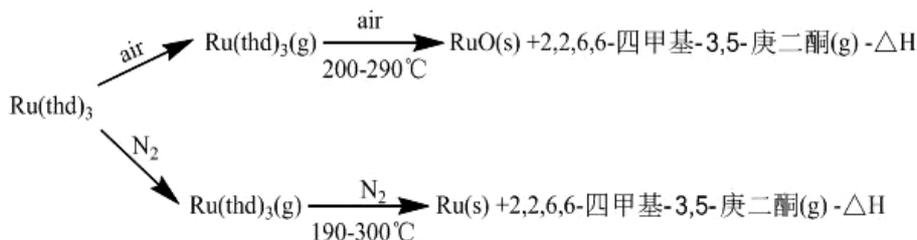
图 6 和图 7 分别是 Ru(thd)₃ 在空气和氮气气氛下的 TG-DTA 曲线。

从图 6 中的 TG-DTA 曲线可知,在空气气氛下, Ru(thd)₃ 开始时随着温度的升高缓慢吸热升华,失重较慢,DTA 曲线稳定,没有明显的差热吸热峰。直到 210℃时 TG 曲线急剧下降,开始大量失重,同时 DTA 曲线出现小的放热峰,说明此时配体开始燃烧并大量放热。从 210℃到 290℃,配合物的失重率为 96.58%。300℃以后,燃烧结束 TG 曲线趋于平稳,说明生成了稳定的新相,可能是金属钌或者氧化钌和燃烧配体生成的炭固态物等。

图 6 Ru(thd)₃ 在空气气氛下的 TG-DTAFig.6 TG-DTA curves of Ru(thd)₃ in air environment图 7 Ru(thd)₃ 在氮气气氛下的 TG-DTAFig. 7 TG-DTA curves of Ru(thd)₃ in nitrogen environment

从图 7 中的 TG-DTA 曲线可知,在氮气气氛下, $\text{Ru}(\text{thd})_3$ 从 180°C 开始升华失重, DTA 曲线没有明显的差热吸热峰,这是因为 $\text{Ru}(\text{thd})_3$ 在惰性气氛中没有燃烧,它只是随着温度的升高加快升华。直到升华点 291°C ,失重率为 93.70%,没有在空气中失重那么完全。随着温度的继续升高,在 292°C 到 700°C

的温度区间内,出现较大的 DTA 放热曲线,这说明在这温度区内,大量的配体发生热分解反应,生成许多稳定的新化合物,高于 700°C 后,两个曲线都趋于平稳,没有什么质量和热变化。化合物在两种气氛下的热分解方程式为:



3 结论

(1) 以三氯化钌和 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮为原料,在甲醇中合成了 β -二酮前驱体—三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)酸钌(III)。采用元素分析、红外光谱、核磁共振谱、紫外-可见光谱等对其进行了表征,确定了化合物的结构组成。

(2) TG-DTA 结果表明:所合成化合物易挥发,大约在 200°C 左右开始挥发, 300°C 左右就开始基本分解完全。在氮气和空气两种气氛的不同温度下,化合物的热分解行为差异不大,只是空气气氛下温度还没有达到升华点,化合物的有机配体就开始燃烧,而在氮气气氛下化合物不会燃烧,它随着温度的升高升华加快,直到升华点,能更充分的升华,失重更加完全,升华点和燃烧点的温度窗口大。惰性气体更适合做为化合物 MOCVD 工艺的载气。

参考文献:

- [1] Hierso J C, Serp P, Feurer R, et al. MOCVD of rhodium, palladium and platinum complexes on fluidized divided substrates: Novel process for one-step preparation of noble-metal catalysts[J]. *Applide Organometallic Chemistry*, 1998, 12(1): 161-163.
- [2] Hierso J C, Feurer R, Kalck P. Platinum, palladium and rhodium complexes as volatile precursors for depositing materials[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, 178(23): 1811-1834.
- [3] 文尚胜, 廖常俊, 范广涵, 等. 现代 MOCVD 技术的发展与展望[J]. *华南师范大学学报: 自然科学版*, 1999(3): 99-107.
- [4] 阎鑫, 张秋禹, 卢锦花, 等. 铱金属及其氧化物薄膜的制备与应用研究进展[J]. *稀有金属*, 2004, 28(4): 756-761.
- [5] 胡昌义, 戴娇燕, 陈松, 等. 贵金属化学气相沉积的研究进展[J]. *贵金属*, 2005, 26(2): 57-63.
- [6] Hu C, Dai J, Chen S, et al. Progress of chemical vapor deposition of precious metals[J]. *Precious Metals*, 2005, 26(2): 57-63.
- [7] Thurier C, Doppelt P. Platinum OMCVD processes and precursor chemistry[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2008, 252(1): 155-169.
- [8] Gozum J E, Pollina D M, Jensen J A, et al. "Tailored" organometallics as precursors for the chemical vapor deposition of high-purity palladium and platinum thin films[J]. *J Am Chem Soc*, 1988, 110(33): 2688-2689.
- [9] Bousman K S, Toscano P J, Welch J T. The effect of sulfur on CVD performance of Pd(II) β -diketonate precursors and the completion of a structural *trans*-influence series: synthesis and structural characterization of Pd(*S,S*-tmhd)₂[J]. *Inorganica Chimica acta*, 2004, 357(13): 3871-3876.
- [9] McLellan W R, Hoehn H H, Cripps H N. π -Allyl

- derivatives of transition metals[J]. *J Am Chem Soc*, 1961, 83(15): 1601-1607.
- [10] Lashdaf M, Hatanpaa T, Tiitta M. Volatile β -diketonato complexes of ruthenium, palladium and platinum. Preparation and thermal characterization[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 64(3): 1171-1182.
- [11] Nandurkar N S, Bhanushali M J, Bhor M D, et al. Palladium bis (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate): an efficient catalyst for regioselective C-2 arylation of heterocycles[J]. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49(6): 1045-1048.
- [12] Henc B, Jolly P W, Salz R, et al. Transition metal allyls: III. The (η^3 -allyl) 2M complexes of nickel, palladium and platinum: structural considerations[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1980, 191(2): 425-448.
- [13] Dossi C, Psaro R, Sordelli L, et al. Chemical vapor of platinum hexafluoro acetylacetonate inside HL zeolite: role of metal-proton interactions[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 159(3): 435-440.
- [14] Morozova N B, Zherikova K V, Semyannikov P P, et al. Study of temperature dependencies of saturated vapor pressure of ruthenium(III) beta-diketonateterivatives[J]. *Journal of Thermanal Calorim*, 2009, 98: 395-399.
- [15] Koiwa T, Masuda Y, Shono J, et al. Synthesis, characterization, and detailed electrochemistry of binuclear ruthenium(III) complexes bridged by bisacetyl- acetonate. crystal and molecular structures of [$\{Ru(acac)_2\}_2(tae)](acac=2,4\text{-Pentanedionate Ion, } tae=1,1,2,2\text{-tetraacetylethanate dianion})$][J]. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43(20): 6215-6223.
- [16] Abrams M J, Fricker S P, Murrer B A, et al. Pharmaceutical compositions comprising metal complexes: US, 5,824,673[P]. 1998-10-20.