

1,5-环辛二烯(乙酰丙酮)铱(I)的合成及结构表征

侯文明, 李艳琼, 陈兴飞, 蒋 婧, 晏彩先*

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 在四氢呋喃介质中, 将 1,5-环辛二烯氯化铱(I)二聚体($[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$)与乙酰丙酮加热回流, 一步合成了 1,5-环辛二烯(乙酰丙酮)铱(I) $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})]$, 产率 88.6%。用元素分析、红外光谱(IR)和核磁共振(^1H -NMR、 ^{13}C -NMR)等分析, 结果表明产物为目标化合物。

关键词: 有机化学; 1,5-环辛二烯(乙酰丙酮)铱(I); 合成; 结构

中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0124-03

Synthesis and Characterization of (Acetylacetonato)(1,5-cyclooctadiene)iridium(I)

HOU Wenming, LI Yanqiong, CHEN Xingfei, JIANG Jing, YAN Caixian*

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ was synthesized in one-step process from $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in tetrahydrofuran by adding Hacac as the anion ligand. The yield was 88.6%. Structure of the complexes have been represented by the structural analytical methods like elemental analysis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, then their chemical construction were confirmed finally.

Key words: organic chemistry; (acetylacetonato)(1,5-cyclooctadiene)iridium(I); synthesis; structure

金属有机化学气相沉积(MOCVD)法是制备铱涂层较为有效的方法之一。研究表明, 以铱金属的卤化物进行沉积源制备铱膜的沉积效率很低^[1]。相比之下, Machin^[2]曾用 IrF_6 作为铱源进行沉积, IrF_6 是一个较为理想的沉积源, 可以制备 50 μm 的沉积层。但 IrF_6 在常温下不稳定, 沉积速度慢, 致使沉积层具有多孔结构, 呈现出与基体不相粘附的粉末状。近几年不断研究开发新的具有更好挥发性的铱金属有机前驱体, 如 Yan 等^[3]采用新的 β -二酮前驱体 $\text{Ir}(\text{thd})_3$ 作为铱源, 沉积温度为 350-500 $^\circ\text{C}$, 获得了致密的 Ir 薄膜。Morozova 等^[4]研究了 Ir(I)的可以做铱沉积源的前驱体化合物, 如 $\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{cod})$ 、 $\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 。通过相关热性质测试, 4 个化合物的升华温度为 $\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{cod})$ (168 $^\circ\text{C}$)> $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (213 $^\circ\text{C}$)> $\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2$ (229 $^\circ\text{C}$)

> $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ (283 $^\circ\text{C}$), 这些升华温度值均适宜做 MOCVD 前驱体化合物。这些铱前驱体的蒸汽压较高, 在蒸汽传送过程中非常稳定。但相关文献报道的合成产率较低, 技术难度大, 致使很难批量合成。所以研究产率高、合成工艺简单的合成方法非常有必要的。

1,5-环辛二烯(乙酰丙酮)铱(I) $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})]$ 是一种较为理想的 MOCVD 前驱体, 以其为铱涂层材料进行 MOCVD 镀膜, 具有很好的热稳定性、挥发性, 镀膜厚度均匀, 得到高品质的铱膜^[5]。因此, 发展 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ 低成本的合成新方法, 对促进其在 MOCVD 中的应用具有极其重要的学术价值和现实意义。

本文研究了一种合成 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ 的方法。以常用的化合物 1,5-环辛二烯氯化铱(I)二聚体

收稿日期: 2017-07-01

基金项目: 云南省基础研究计划项目(2017FD212)、云南省省院省校科技合作项目(2015IB019)、昆明市科技计划项目(2016-1-G-03331)。

第一作者: 侯文明, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属化学。E-mail: hwm@ipm.com.cn

*通讯作者: 晏彩先, 女, 工程师, 研究方向: 贵金属有机化合物的合成研究。E-mail: ycx19860706@163.com

($[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$)和乙酰丙酮(Hacac)为起始原料, 通过一步反应得到 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ 产品, 反应步骤少, 产率高, 得到的产品纯度高。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 二聚体为本实验室合成, 其余试剂均为国产分析纯试剂。

VARIO EL III 的元素分析仪(Elementar 公司); Bruker DRX-500 核磁共振仪(Bruker 公司), ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 以 CDCl_3 作溶剂, TMS 为内标; 采用 FTS-135 型红外光谱仪, 在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 区间进行扫描测定。

1.2 化合物的合成

将 2.0 g (1.5 mmol) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 、5.0 g (59.5 mmol) NaHCO_3 和 10 g (100.0 mmol) Hacac 加入 500 mL 圆底烧瓶中, 加入 120 mL 四氢呋喃(THF)溶剂。反应在 Schlenk 真空线条件下进行, 加热至 80°C 回流反应 2 h, 溶液颜色由砖红色变为黄色。停止反应后, 冷却至室温, 过滤, 滤液旋转蒸发除去 THF 溶剂。随后加入冰乙醇, 并放入冰箱中静置一段时间, 有淡黄色晶体析出。过滤, 并用少量乙醇洗涤 2 次, 真空干燥。产物为黄色蓬松粉末, 称重 2.1 g, 产率为 88.6%。

2 结果与讨论

2.1 合成方法

以 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 为原料, 通过使氯桥断裂, 乙酰丙酮取代氯原子合成 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ 。参考文献[6]以 $[\text{Ir}(\text{cot})_2\text{Cl}]_2$ 为反应原料的合成方法, 并进行优化, 缩短了反应时间, 反应条件温和, 产率稳定。合成路线如图 1 所示。

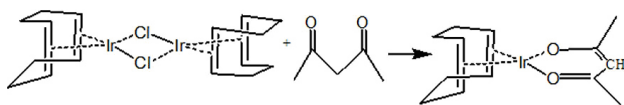


图 1 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ 的合成路线

Fig.1 Synthetic scheme of the complex $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$

2.2 配合物的结构表征

2.2.1 元素分析

样品的元素分析数据如表 1 所列。

表 1 样品的元素分析(质量分数)

Tab.1 Element analysis of sample(mass fraction) /%

元素	C	H	Ir
理论值	24.18	2.02	55.34
测定值	24.19	2.01	55.32

表 1 中组成样品的 3 种元素 C、H、Ir 的质量分数与按化学式($\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{IrO}_2$)计算的理论值基本相同, 可判定合成产物为 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ 。

2.2.2 红外光谱

用红外光谱仪对产物进行了分析, 其谱图如图 2 所示。将红外光谱图与 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 的红外光谱图^[7]对比, 产物主要红外吸收峰归属列于表 2。

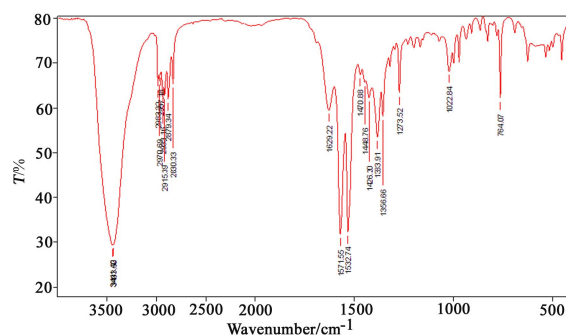


图 2 合成产物的红外谱图

Fig.2 IR spectrum of synthesized product

表 2 合成产物的红外吸收峰归属

Tab.2 IR absorption bands of synthesized product

红外吸收峰/ cm^{-1}	谱带归属*
3441	$\nu(\text{C-H})$
2983, 2970	$\nu(\text{C-H})$ COD
2879, 2830, 2630, 2579	$\nu(\text{-CH}_2\text{-})$ COD
1690, 1629	$\nu(\text{C=C})$ COD
1571, 1532, 1470, 1448, 1426	$\nu(\text{C=O})+\nu(\text{C=C})$
1383, 1356, 1321	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1296, 1273	$\nu(\text{C-CH}_3)+\nu(\text{C=C})$
1199	$\delta(\text{CH})+\nu(\text{C-CH}_3)$
1168, 1155	$\delta(\text{C-H})$ COD
1022	$\rho(\text{CH}_3)$
936	$\nu(\text{C=C})+\nu(\text{C=O})$
667, 656	$\nu(\text{C-CH}_3)+\nu(\text{Ir-O})+\text{环变形}$
626	$\pi(\text{C=C=O})$
535	$\nu(\text{Ir-O})$
454	$\nu(\text{Ir-O})+\nu(\text{C-CH}_3)$
417	$\nu(\text{Ir-C})$ COD

*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。

由表 2 红外光谱图归属分析可知, 分子中存在 CH_3 、 CH 、 CH_2 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 等基团, 同时在 455 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属为 $\text{Ir}-\text{O}$ 的伸缩振动, 在 417 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属为 $\text{Ir}-\text{C}$ 的伸缩振动。以上红外光谱特征均与 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ 相符。

2.2.3 核磁共振谱

用核磁共振仪测试了产物的 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR, 谱图如图 3、4 所示。

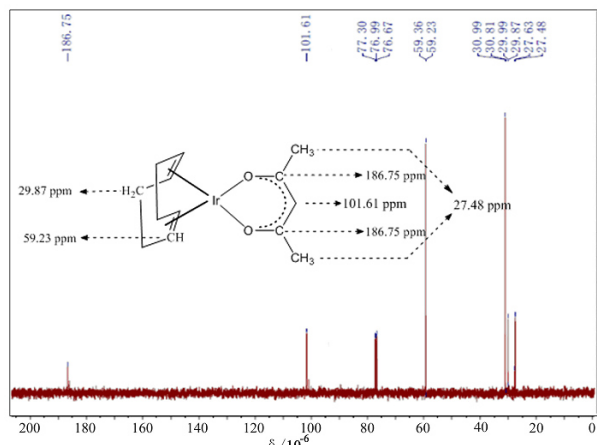


图 3 合成产物的 ^{13}C -NMR 谱

Fig.3 ^{13}C NMR spectrum of synthesized product

从图 3 可知, 在 ^{13}C 化学位移 $\delta/(10^{-6})$ 为 77 的 3 重峰归属于氘代氯仿溶剂峰。 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ 中, 1,5-环辛二烯上有 2 组化学环境不同的碳, δ 为 59 和 29.87~30.99 分别对应 1,5-环辛二烯上的双键碳和单键碳。其余 3 组共振峰, δ 为 27.48、101.61 和 186.75 分别归属于甲基碳、次甲基碳和乙酰丙酮基团中的变形羰基碳, 与 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ 理论化学式一致。

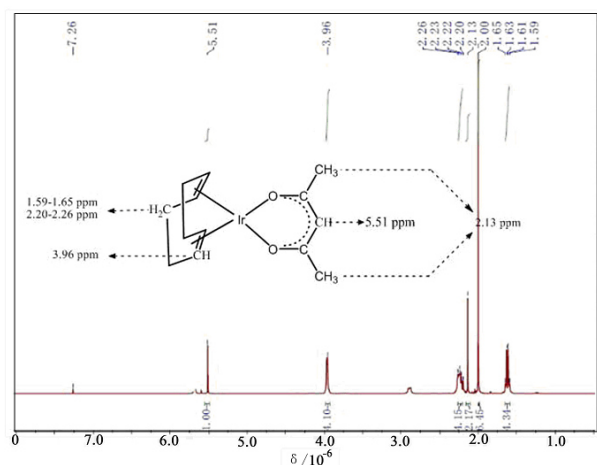


图 4 合成产物的 ^1H -NMR 谱

Fig.4 ^1H NMR spectra of synthesized product

图 4 中 ^1H 化学位移 $\delta/(10^{-6})$ 为 7.26 处的共振峰为氘代氯仿溶剂峰。结合谱图数据, δ 为 1.59~1.65 和 2.20~2.26 处的共振峰归属为 1,5-环辛二烯上 $-\text{CH}_2$ 氢原子共振峰。 δ 为 3.96 处的共振峰归属为 $=\text{CH}$ 上氢原子的共振峰。其余还有 2 个共振峰为 (acac) 的氢原子, 5.51 和 2.13 处的共振峰对应于配体 (acac) 的 1 个 γ -H 和 2 个甲基上氢原子。以 γ -H 的积分面积为 1, 则 $\gamma\text{-H}:\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_3$ 的积分面积比为 1:8:4:6, 与 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ 化学结构式一致。

3 结论

通过对合成原料比例的调整以及合成方法的优化, 获得了步骤简单、产率高的合成 1,5-环辛二烯 (乙酰丙酮) 铱(I) $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})]$ 的方法, 产率大于 88%。元素分析、红外光谱分析和核磁共振谱表确认了合成产物的分子结构。

参考文献:

- [1] PHILIP SERP, ROSELYNE FEURER, PHILIP KALCK, et al. A new MOCVD iridium precursor for thin films deposition[J]. Chemical Vapor Deposition, 2001, 7(2): 59-62.
- [2] MACHIN B A, LEMAR P A. Development methods of depositing iridium coating on graphite[M]. 1968: 67-82
- [3] CHEN Y L, LIU C S, CHI Y, et al. Deposition of iridium thin films using new IrI CVD precursors[J]. Chemical vapor deposition, 2002, 8(1): 17-20.
- [4] MOROZOVA N B, SEMYANNIKOV P P, TRUBIN S V, et al. Vapor pressure of some volatile iridium(I) compounds with carbonyl, acetylacetonate and cyclopentadienyl ligands[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2009, 96(1): 261-266.
- [5] GARCIA J R V, GOTO T. Chemical vapor deposition of iridium, platinum, rhodium and palladium[J]. Materials transactions, 2003, 44(9): 1717-1728.
- [6] BÖTTCHER H C, GRAF M, SÜNKEL K, et al. $[\text{Ir}(\text{acac})(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2]$: A precursor in the synthesis of cyclometalated iridium(III) complexes[J]. Inorganica chimica acta, 2011, 365(1): 103-107.
- [7] 闫格新, 刘伟平, 高文桂, 等. 三(乙酰丙酮)合铱(III)的谱学性质研究[J]. 贵金属, 2004, 25(2): 24-27.