

文章编号: 1004-0609(2004)11-1969-08

乙酰丙酮铑(III) 的化学性质^①

梁 广¹, 刘伟平¹, 高文桂¹, 普绍平¹, 闫革新¹, 侯 英²

(1. 昆明贵金属研究所 国家贵金属材料工程技术研究中心, 昆明 650221;

2. 云南瑞升科技有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 合成了乙酰丙酮铑, 并采用紫外、红外、核磁和质谱等手段研究了乙酰丙酮铑(III) 的化学结构特征。结果表明: 乙酰丙酮铑属于低自旋的惰性配合物; 由于配合物中离域 π 键的形成, 配体羰基已不具备典型的羰基特征; 在快原子的轰击下, 乙酰丙酮铑的配位键逐一断裂, 释放出游离的乙酰丙酮, 最后形成 $^{103}\text{Rh}^+$, 同时伴随共价键的断裂与重排; 在磁场中, 由于 Rh^{3+} 的强吸电子效应以及螯合环的环电子流效应, H 核化学位移向低场移动。通过 TG-DTA 和 GC-MS 分析并探讨了乙酰丙酮铑的热分解行为, 为其应用提供了热学依据和理论参考, 并建议以 300 °C 作为以乙酰丙酮铑为前驱体的 CVD 铑沉积工艺的沉积温度。

关键词: 乙酰丙酮铑; 结构特征; 热分解; 化学气相沉积

中图分类号: O 627.8

文献标识码: A

Chemical properties of rhodium(III) acetylacetonate

LIANG Guang¹, LIU Weiping¹, GAO Wengui¹, PU Shaoping¹, YAN Gerxin¹, HOU Ying²

(1. National Engineering Research Center of Precious Metal,

Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, China;

2. Yunnan Reascend Science and Technology Co. LTD, Kunming 650221, China)

Abstract: Rhodium(III) acetylacetonate $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$, a precursor for preparing Rh layers by CVD technique, was prepared. Its spectroscopic properties were investigated via UV-vis, IR, ^1H NMR and MS and its thermal decomposition behavior via TG-DTA and GC-MS. The results show that, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ is a low spinning and inert coordination compound, the characteristics of carbonyls in the ligand disappear due to the formation of conjugate π bonds in $\text{Rh}^{3+}-\text{acac}^-$ chelating ring, after bombarded by fast atoms, the coordination bonds break and the organic covalent bonds are splitted with the formation of $^{103}\text{Rh}^+$, chemical shifts of H nuclei go downward to low field because of electron attraction of Rh^{3+} and electron-cyclic effect in the chelating rings, and it sublimates and decomposes at 247 °C and 245 °C in air and argon, respectively. Series of new complexes, different with the temperatures, appear in the course of the decomposition, according to which it is suggested that a better deposit temperature should be 300 °C when plating Rh layers via CVD technique with $\text{Rh}(\text{acac})_3$ as the precursor.

Key words: rhodium(III) acetylacetonate; chemical structure; thermal properties; CVD

以 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_3 等为配体的传统无机铂族金属化合物是铂族金属的重要应用形式之一^[1], 但它们自身固有的一些缺点, 如熔点高, 不易挥发, 不易分解, 原料中的硫、卤素、硝基等的存在易引

起铂族催化剂的中毒反应等, 降低了铂族金属的利用率。因此, 在当今以低维技术为特征的高技术领域中, 无机铂族金属化合物的应用受到极大限制^[2]。

① 基金项目: 国家院所技术开发资助项目(2004EG115047); 云南省院所技术开发资助项目(2003KFZX-15)

收稿日期: 2003-12-12; 修订日期: 2004-09-21

作者简介: 梁 广(1981-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 刘伟平, 研究员; 电话: 0871-5133648; E-mail: cui1iang1234@163.com

乙酰丙酮铑(III) [$\text{Rh}(\text{acac})_3$] 是一种新型的贵金属有机配位化合物。随着化学气相沉积技术(CVD)的日趋成熟,乙酰丙酮铑因其易挥发、易分解、易溶于多种有机溶剂等特点^[3],成为了理想的前驱体,通过CVD可制备低维的铑金属镀层、载体催化剂、膜催化剂以及纳米铑及铑合金^[4, 5],同时也是均相催化反应的重要催化剂^[6],在新材料和精细化工领域有着广泛的应用价值。

$\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的合成方法国外文献中已有报道^[7],但结构性质及热性质研究未见报道。由于 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 的结构特征对其应用具有重要的指导意义^[8],且热性质研究可以为乙酰丙酮铑作为CVD前驱体提供重要热学数据。因此,本文作者在合成 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的基础上,采用电子光谱(UV-vis)、红外光谱(IR)、核磁共振光谱(^1H NMR)、质谱(MS)及热重-差热(TG-DTA)、气-质联用(GC-MS)等现代分析手段,研究了其化学结构特征及热性质。

1 实验

1.1 合成

取水合三氯化铑(铑含量不低于38%,云南贵研铂业股份有限公司提供)1.00 g,用50 mL水溶解,加4 mol/L的NaOH(分析纯)溶液10 mL沉淀出 $\text{Rh}(\text{OH})_3$,过滤、洗涤后用稀硝酸溶解,得到硝酸铑溶液,然后加入过量Hacac(上海化学试剂厂,分析纯)搅拌回流,析出黄色的 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 晶体,过滤收集后用水、乙醇洗涤,在70℃下烘干,得到1.16 g的产品,收率为76%。所得 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 样品的元素分析结果为C 45.00%、H 5.29%、Rh 25.44%,与 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 元素理论含量(C 45.01%、H 5.25%、Rh 25.72%)一致(C、H元素分析由中国科学院上海药物所检测中心测定,Rh含量由昆明贵研铂业公司分析中心测定)。

1.2 结构特性测试及热性质测试

将乙酰丙酮铑(III)样品溶于氯仿中,并以氯仿为参比,在岛津UV-2201型紫外可见分光光度计上测定其在200~600 nm范围内的电子光谱图,并计算确定其 λ_{max} 及相应 ϵ ;以氯仿为溶剂,用DRX500型核磁共振仪(瑞士)记录其 ^1H NMR谱;以甘油为基质,采用FAB⁺在Autospec 3000型高分辨质谱仪(英国)上测定其MS;其红外光谱采用KBr压片法在FTS-135型红外光谱仪(美国)上测定。

热重-差热分析所用仪器为日本理学电机株式会社生产的Thermoflex系列热分析装置的TG-DTA部分。乙酰丙酮铑在空气和氩气两种气氛条件下进行,升温速率都为10 K/min,都用开放氧化铝坩埚盛装样品,参比样品都为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末,气流流速都为50 mL/min。

为进一步研究 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的热分解行为,分别在惰性和空气两种气氛下进行气-质联用分析,检测出在不同温度下两种样品的主要分解产物。此分析所用仪器为CDS PYROPROBE 2000型热裂解仪及HP6890/MS5972型气-质联用分析仪(美国)。 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 样品设定的5个温度为250、300、400、500、600℃,连续升温到指定温度后保持10 s,然后裂解产物马上随载气(空气或氩气)进入气相色谱进行分离,再进入质谱进行检测。

2 结果与讨论

2.1 电子光谱

图1所示为 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 在氯仿溶液($5.80 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)中的紫外-可见吸收光谱。由图可知, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 在紫外-可见光区出现了两个强吸收峰与一个肩峰,根据郎伯-比耳定律吸光度计算公式 $A = \epsilon bc$ (其中 A 为吸光度; ϵ 为摩尔吸光系数; c 为溶液摩尔浓度; b 为光程长度,本实验中 b 值为1 cm),可计算出各吸收峰的摩尔吸光系数 ϵ_{max} 。

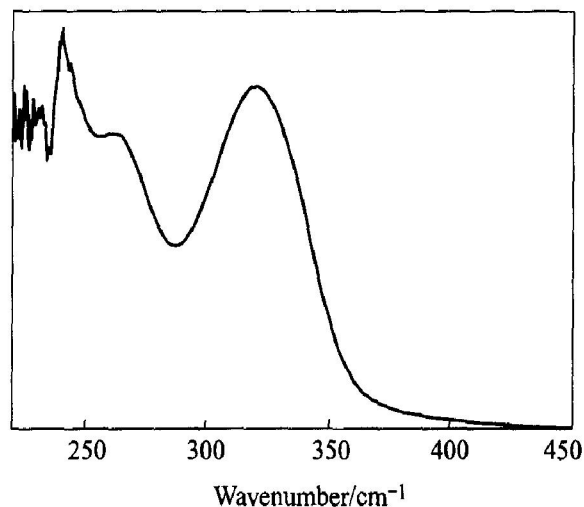


图1 乙酰丙酮铑在氯仿溶液中的紫外-可见吸收光谱

Fig. 1 UV-vis absorbance spectra for chloroform solution of $\text{Rh}(\text{acac})_3$

对于 λ_{max} 为320.3 nm (ϵ_{max} 为 $10\,602.9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)和240.6 nm (ϵ_{max} 为 $8\,758.6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)的吸收峰,从位置和吸收强度来

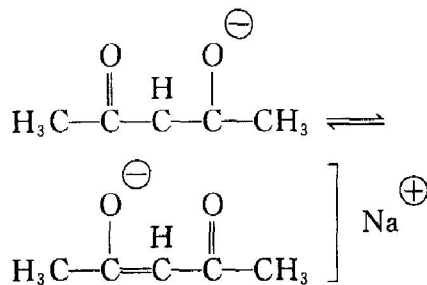
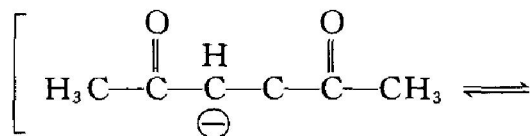
看, 应归属于中心离子的 $d \rightarrow d$ 跃迁。由于游离配体 $[\text{Na}(\text{acac})]$ 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁特征吸收峰在 $\lambda_{\max} = 261 \text{ nm}$ 处^[9], 因此, 在 $\lambda_{\max} = 262.9$ 处的肩峰也应该是由于配体乙酰丙酮的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的, 只是其强度不及中心离子电荷跃迁而被掩盖成为肩峰。

由于 Rh^{3+} 属于 d^6 电子构型^[8], 根据配体的强弱, 可以形成高自旋配合物或低自旋配合物。对于高自旋配合物, 其基谱项 5D 在八面体场的作用下分裂成为 $^5T_{2g}$ 和 5E_g , 前者能量低于后者, 电子光谱来自于 $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ 跃迁, 本来只有 1 个峰, 但由于 Jahn-Teller 畸变这个峰会出现分裂; 对于低自旋配合物, 则可能产生两个跃迁, 即 $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ 、 $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$, 从而产生两个独立的吸收峰^[10], 两种跃迁所需的能量都会随着配体场的能量增强而增强。因此, 从图 1 中得到 320.3 nm 和 240.6 nm 的两个独立的吸收峰可以看出, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 属于低自旋的配位化合物, 它在反应动力学上是惰性的, 属于较稳定的配合物。另外, 其配体场由于螯合环的形成而能量增强, 这在电子光谱上表现为 $d \rightarrow d$ 跃迁吸收峰的蓝移。

2.2 红外光谱

乙酰丙酮钠与乙酰丙酮铈的红外光谱见表 1。

乙酰丙酮钠又称 2,5-戊二酮钠, 在室温下存在如下共振互变结构, 并由于 π 电子云的离域, 其共振式中烯醇式的比例大大增加^[11]。



因此, 在 IR 光谱上, 出现两种类型的 $\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩振动吸收峰, 酮式 $\text{C}=\text{O}$ 和烯醇式 $\text{C}=\text{O}$, 前者为 $1668.98 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$, 后者因共轭体系而降低, 为 $1623.79 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 。

乙酰丙酮根与 Rh^{3+} 配位后, 形成了大 π 键, 环上电子云往中心离子的方向移动, 使得 $\text{C}=\text{O}$ 键减弱, 已不具备典型的羰基特征, 其伸缩振动吸收峰波数下降了约 100 cm^{-1} 。同时, 由于离域大 π 键的形成, 使得配体原共振式中两种不同的 $\text{C}=\text{O}$ 均一化, 在红外光谱上表现为 1569.39 cm^{-1} 的强吸收峰。 Acac^- 配位化合物的 $\nu_{\text{M}-\text{O}}$ 是相当重要的, 因为它们直接提供了有关 $\text{M}-\text{O}$ 键强度的信息。Nakamoto 等^[12] 利用金属同位素技术将乙酰丙酮基配位化合物的 MO 伸缩谱带的频率确定为: $\text{Cr}(\text{acac})_3$: $463.4, 358.4 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Fe}(\text{acac})_3$: $436.0, 300.5 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Cu}(\text{acac})_2$: $455.0, 290.5 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{py})_2$: $438.0, 270.8 \text{ cm}^{-1}$ 。

简正坐标计算和同位素位移研究都表明了 450 cm^{-1} 附近的谱带是 $\text{M}-\text{O}$ 与 $\text{C}-\text{CH}_3$ 弯曲振动模式耦合的, 而在低频区则是比较纯粹的 $\text{M}-\text{O}$ 伸缩振动谱带。限于实验条件(如红外光谱的频区限制、同位素研究等), 本研究只能从理论上将表 1 中的 465.96 cm^{-1} 谱峰归属为 $\text{Rh}-\text{O}$ 键伸缩振动与 $\text{C}-$

表 1 乙酰丙酮钠与乙酰丙酮铈的红外光谱

Table 1 Infrared spectrum of $\text{Na}(\text{acac})$ and $\text{Rh}(\text{acac})_3$ (cm^{-1})

$\text{Na}(\text{acac})$	$\text{Rh}(\text{acac})_3$	Corresponding	$\text{Na}(\text{acac})$	$\text{Rh}(\text{acac})_3$	Corresponding
3 073.89	3 077.15	$\nu(\text{CH})$	1 012.09	1 022.71	$\rho(\text{CH}_3)$
2 987.42	3 000.61	$\nu(\text{CH}_3)$	912.28	936.70	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$
2 954.65	2 967.81		767.63	792.19	$\pi(\text{CH})$
2 919.66	2 921.62			775.89	
1 668.98		$\nu(\text{C}=\text{O})$		700.31	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \text{Ring deformation}$
1 623.79	1 569.38	$\nu(\text{C}-\text{O})$		674.66	
1 510.09	1 518.64	$\nu(\text{C}-\text{C})$			$\pi \left[\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right]$
1 451.81		$\delta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	656.10	662.87	
1 409.85	1 383.36	$\delta(\text{CH}_3)$		647.50	Ring deformation + $\nu(\text{Rh}-\text{O})$
1 235.37	1 270.94	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$		465.96	$\nu(\text{Rh}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1 205.09	1 201.82	$\delta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$		434.84	Ring deformation

CH_3 弯曲振动的耦合, 将 434.84 cm^{-1} 谱峰归属为 Rh-acac 环的变形振动^[12]。

2.3 质谱

在快原子轰击(FAB^+)下, 乙酰丙酮铑出现了分子离子峰 M^+ , 相对强度 100%, 并接着分裂成质荷比(m/e)为 301(相对丰度 84%)、203(相对丰度 10%)和 259(相对丰度 5%)等碎片峰, 其裂解反应如图 2 所示。

可见, 在快原子轰击下, 键强相对较弱的配位键先断裂, 逐步释放出配体, 最后形成 $^{103}\text{Rh}^+$, 同时也伴随着有机共价键的断裂。

同时在 MS 上还出现了 m/e 为 493(相对丰度 3%)的离子峰, 可以解释为乙酰丙酮铑的分子与基质甘油分子($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)加合而成。在快原子的轰击下, Rh^{3+} 与 3 个乙酰丙酮中的其中 1 个以 $\text{Rh}-\text{C}^3$ 键配位^[13], 从而让出 1 个空轨道给甘油分子中的

氧原子配位(如图 3 所示)。

2.4 核磁共振氢谱

$\text{Rh}(\text{acac})_3$ 和 $\text{Na}(\text{acac})$ 的谱图^[8]上一样, 都有且仅有两个共振峰, 说明它们的分子结构中都含有两组化学环境不同的氢核, 且个数比都为 1:6。 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ ^1H NMR 中化学位移为 2.1606×10^{-6} 和 5.4928×10^{-6} 的峰分别对应于 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 中的 6 个甲基氢和 1 个次甲基氢。环上氢核的 δ 值如下:

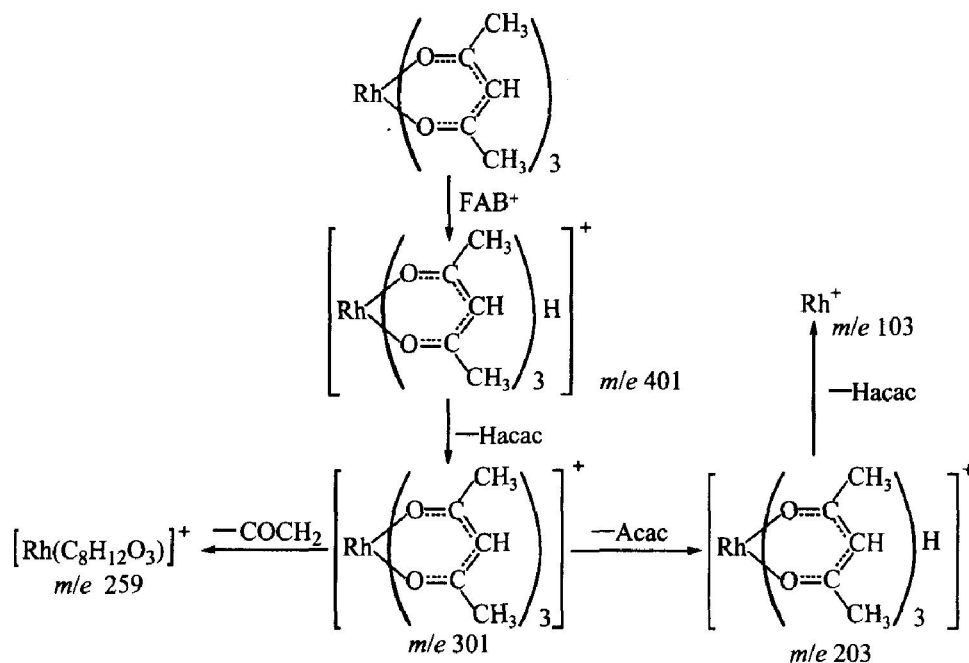
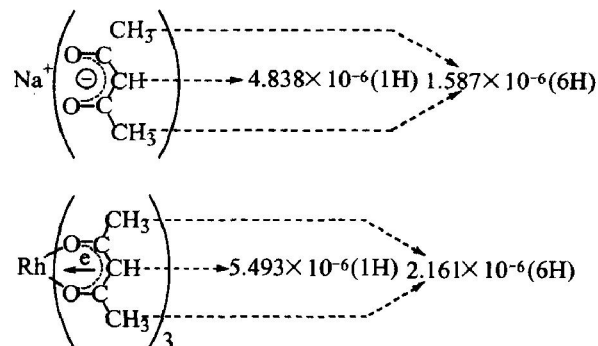


图 2 乙酰丙酮铑质谱中主要碎片离子峰的形成

Fig. 2 Formation of main protonized peaks in MS of $\text{Rh}(\text{acac})_3$

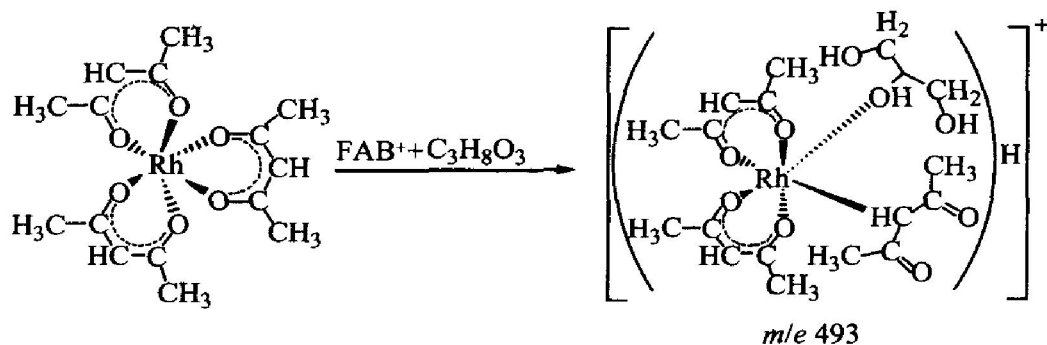
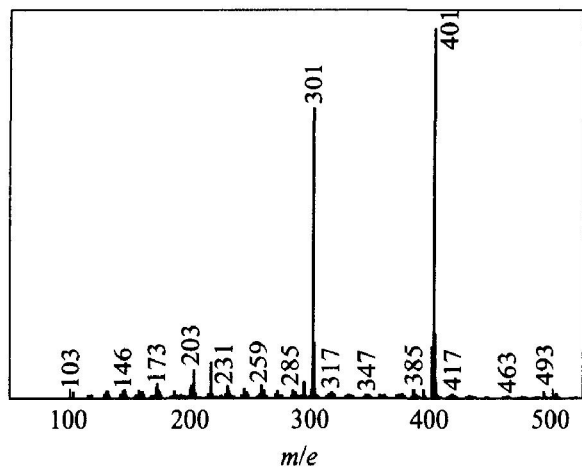
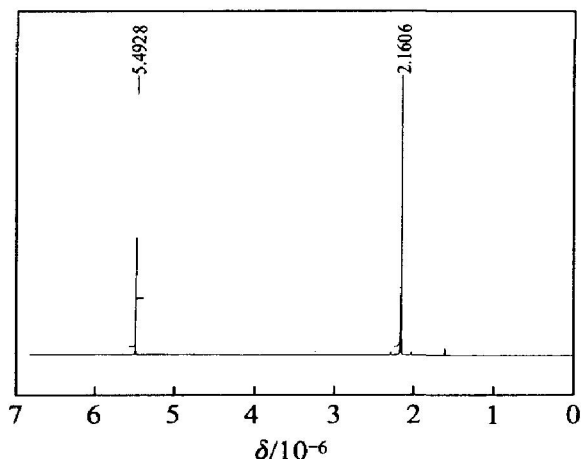


图 3 乙酰丙酮与铑的 $\text{Rh}-\text{C}$ 键配位示意图

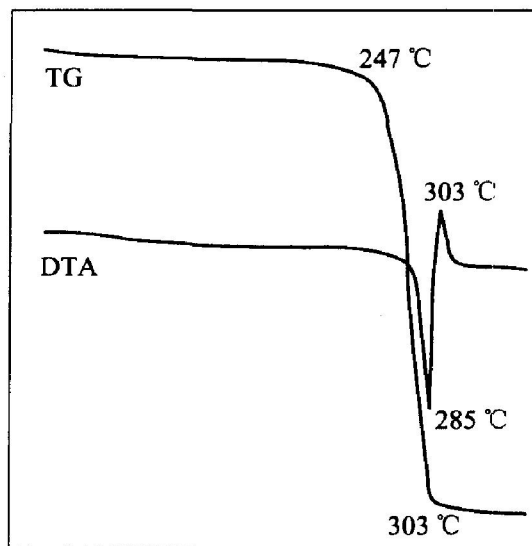
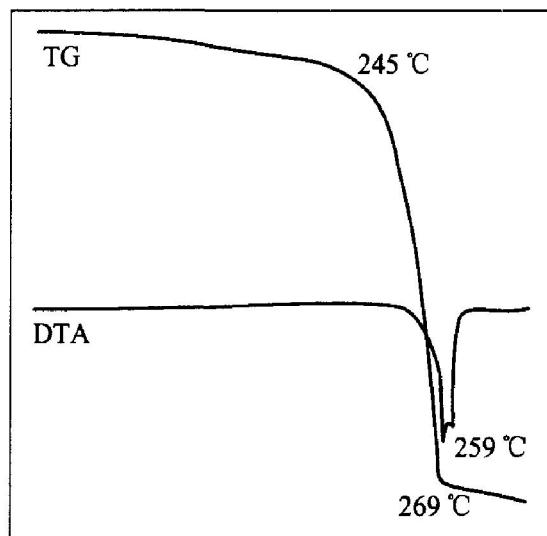
Fig. 3 Formation of $\text{Rh}-\text{C}$ bonded chelate

图 4 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的 FAB^+ 质谱Fig. 4 FAB^+ mass spectrum of $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 图 5 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的核磁共振氢谱Fig. 5 ^1H NMR of $\text{Rh}(\text{acac})_3$

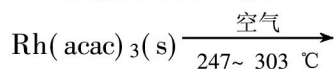
乙酰丙酮根与铑配位后, 形成了离域大 π 键, π 键上的电子云向中心离子移动, 使氢核尤其是环上次甲基氢核的电子云密度明显降低, 屏蔽效应减小, 化学位移增大, 环上的氢核 δ 值增加了 0.733×10^{-6} , 并通过诱导效应影响到环外的甲基 H。另外, 在 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 分子中, 乙酰丙酮分子两个氧与铑配位而形成六元螯合环, 在这个环中, 由于离域 π 电子的存在而产生环电流效应。螯合环与外磁场方向垂直时, 环电流产生的磁力线方向在环上、下方与外磁场磁力线方向相反; 但在环侧面, 二者的方向则相同, 即环电流磁场增强了外磁场, 在环侧面的六个甲基氢核被去屏蔽, 共振谱峰位置移向低场, δ 值较 $\text{Na}(\text{acac})$ 增大了 0.855。

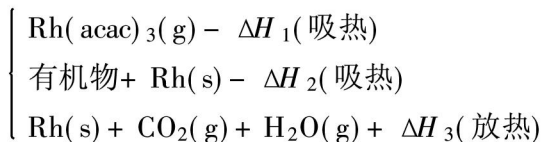
2.5 乙酰丙酮铑的 TG- DTA 分析

图 6, 7 所示分别为乙酰丙酮铑在空气气氛和氩气气氛中的 TG- DTA 曲线。

图 6 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 在空气中的 TG- DTA 曲线Fig. 6 TG- DTA curves of $\text{Rh}(\text{acac})_3$ in air图 7 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 在氩气中的 TG- DTA 曲线Fig. 7 TG- DTA curves of $\text{Rh}(\text{acac})_3$ in argon

从图 6 中的 TG 曲线可知, 在空气气氛下, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的外推起始温度为 247 °C, 此时它开始吸热升华, 质量逐渐损失, TG 曲线下降, 直到 303 °C 时质量损失终止, 曲线又趋于平稳, 说明已生成了稳定的新相; 同时观察差热曲线发现, DTA 曲线在温度升高的同时由于越来越剧烈的升华和配体分解吸热, 在 285 °C 出现吸热峰顶。同时, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 分解出的有机配体在空气中氧化燃烧, 燃烧放出的热量将 DTA 曲线的升华、分解吸热峰抵消、掩盖并拉扯成放热峰, 在 303 °C 达到放热峰顶温度, 此后 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的热重和差热曲线都趋于平稳, 在坩埚中剩下分解产生的稳定相金属铑, 质量损失率为 88.8%。其热学方程式为

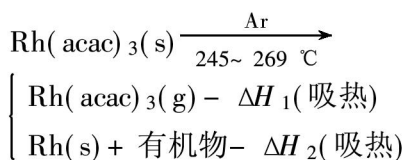




$$\Delta H_3 > \Delta H_1 > \Delta H_2$$

式中 ΔH 表示热量。

在图 7 中的氩气气氛下, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 从 245 °C 开始缓慢吸热升华, 质量逐渐损失, 同时伴随着配合物的分解以及分解后产生的有机配体的再分解, 导致 DTA 曲线出现明显的强吸热峰, 并在 259 °C 达到吸热峰顶。与在氧气气氛下不同的是, 乙酰丙酮铑在惰性气氛下不能氧化燃烧, 只能随着温度的升高而加快升华与裂解, 不会出现放热的过程, 因而在 DTA 曲线上只出现吸热峰而没有放热峰。在外推终了温度 269 °C 之后, TG 与 DTA 曲线都趋向平稳, 说明也生成了稳定的新相, 整个过程质量损失率 91.6%, 可见其在惰性气氛中升华更充分, 质量损失更完全。其热学方程式为:



2.6 GC-MS 行为及其分析

$\text{Rh}(\text{acac})_3$ 在空气和氩气中不同温度下的热裂解产物分别列于表 2 和表 3 中。

由表 2 可以看出, 在所考察的温度范围内, 空气气氛下, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的分解产物主要是其配体 2,4-戊二酮。实验结果说明: 受热后键强较弱的配位键首先断裂生成配体 2,4-戊二酮基, 同时发生了分子内氧化还原反应, 配体失去电子^[14], 中心离子 Rh^{3+} 被还原成金属 Rh, 然后 2,4-戊二酮基中的有机共价键进一步断裂, 生成大大小小的自由基碎片, 这些碎片再重组为其他化合物, 如壬醛、苯甲

表 2 空气气氛下 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的热分解主要产物

Table 2 Thermolytic products of $\text{Rh}(\text{acac})_3$ in air at different temperatures

Rh(acac) ₃ in air	Percentage of peak area at different temperatures/ %				
	250 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
2,4-pentanedione	82.70	96.91	93.7	92.3	79.50
Nonanal	3.19	0.31	0.39	0.39	0.69
Benzyl benzoate	2.19	0.38	0.21		
3-acetyl-2,5-dimethyl furan		0.66	0.39	1.53	0.28
Rh(acac) ₃	10.67	0.35	4.62	2.53	2.43

表 3 氩气气氛下 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的热分解主要产物

Table 3 Thermolytic products of $\text{Rh}(\text{acac})_3$ in argon at different temperatures

Product	Percentage of peak area at different temperatures/ %				
	250 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
2,4-pentanedione	50.28	62.96	53.15	52.55	46.66
1-propen-2-ol acetate	34.56	35.38	42.57	40.76	40.33
3-buten-2-one			2.10	3.80	5.68
3-penten-2-one			0.28	0.18	1.58
2-butanone			0.97	0.88	2.29
Furan			0.55	0.42	0.63
Hexa-2,4-diene, enol				0.37	1.78

酸苯酯、2,5-二甲基-3-乙酰基呋喃等复杂产物。这些复杂产物的含量都比较微小, 不与温度成线形关系, 这是由于裂解后的自由基碰撞结合都是随机发生的, 对于每一种裂解产物, 其生成反应也不限于一种碰撞结合方式, 但总的来说, 参与反应的自由基越多, 其碰撞组合生成某种特定产物的几率就越小。因而, 作者认为, 如果在相同的条件(温度、气氛)下重复实验, 所生成的含量微小的挥发性组分的种类和含量都可能会不同。事实上, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的裂解产物实际上远不止表中这几种, 更多的产物由于含量相当微小而未被列出或者未被检测到, 但主要化合物分解产物 2,4-戊二酮尚有一定的规律, 它随着温度的升高, 含量在 300 °C 时达到最大值 (96.91%), 然后随温度升高而降低; 同时还有未分解的乙酰丙酮铑剩余, 也是在 300 °C 时其剩余量最小 (0.35%), 这说明, 250 °C 时乙酰丙酮铑尚未达到完全分解的温度, 这与 TG-DTA 中得到的其分解吸热峰顶温度为 285 °C 一致; 300 °C 后, 随着温度升高, 2,4-戊二酮裂解成自由基的程度加深。

另外, 在空气气氛下 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的裂解产物中没有发现二氧化碳, 而一般情况下有机物在空气中温度越高会越容易燃烧, 也就越容易生成二氧化碳, 但实验结果却不是如此, 这可能与实验条件有关。在热裂解过程中, 热裂解仪在升温保温过程中都是密闭的, 空气量不大, 氧气含量更少, 且裂解过程中少部分氧气在高温下解离, 参与自由基组合反应, 以致裂解室处于高温和缺氧状态, 氧化燃烧生成的少量二氧化碳可能与分解产生的碳单质反应生成一氧化碳, 而一氧化碳由于其质荷比太小而不能被仪器检测到; 也可能其氧化本身就不完全, 只

能到生成一氧化碳的阶段。

从表 3 中的数据可以看出: 惰性气氛下, 在所考查的温度范围内, 2, 4-戊二酮虽仍是主要分解产物, 但其含量较空气气氛中已大为减少, 可能是氧或氮的存在会抑制 2, 4-戊二酮裂解成自由基碎片, 但其机理尚不可知; 随着温度的提高, 碎片重组为结构越来越复杂, 种类越来越繁多的其他化合物, 如 400 °C 后 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 裂解后的主要产物还包括乙酸-2-丙烯醇酯、3-丁烯-2-酮、3-戊烯-2-酮、2-丁酮、4-羟基-3-己烯-2-酮和呋喃等, 也可以明显地看出温度对 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 配体裂解程度的影响。

可以看出: 两种气氛下, 只有在 300 °C 时, 乙酰丙酮铑分解产物最简单, 2, 4-戊二酮等稳定的挥发性产物含量高, 原样剩余量小; 在以乙酰丙酮铑作为前驱体制备铑镀层时, 这个温度可以较好地避免由于高温下有机组分分解而引起的碳共沉积^[15], 又能最大程度分解乙酰丙酮铑, 可以作为 CVD 镀铑的合适沉积温度。

当然, CVD 工艺过程的沉积纯度、沉积质量和沉积速率还受到如物理化学反应、表面动力反应、基体材料及加热方式等条件的影响。本文仅在其前驱体的热化学分析上得出以上结论, 为具体的 CVD 镀铑工艺参数优化提供参考。

3 结论

以三氯化铑为初始原料, 合成了 CVD 技术制备铑低维材料的前驱体乙酰丙酮铑(III), 产率为 76%。通过电子光谱、IR、MS、¹H NMR, 研究了乙酰丙酮铑的化学结构特征, 并采用 TG-DTA 与 GC-MS 研究了其热分解行为。结构特征研究表明: 乙酰丙酮铑属于低自旋的惰性配合物, 在配位取代反应动力学上是稳定的; 在 IR 中, 由于配合物中离域 π 键的形成, 配体羰基已不具备典型的羰基特征, $\text{Rh}-\text{O}$ 伸缩振动位于 465.98 cm^{-1} ; 在快原子的轰击下, 乙酰丙酮铑的配位键逐一断裂, 释放出游离的乙酰丙酮, 最后形成 $^{103}\text{Rh}^+$, 同时伴随着共价键的断裂; 在磁场中, 由于 Rh^{3+} 的强吸电子效应以及螯合环的环电子流效应, H 核的屏蔽减小, 化学位移向低场移动, 示意乙酰丙酮与金属离子形成配位螯合环是其具有强大配位能力的主要原因。热分析结果表明: 在空气和氩气气氛下, 乙酰丙酮铑分别在 247 °C 与 245 °C 时开始升华分解并伴随着氧化燃烧、分解及自由基重组, 氧化燃烧释放的热量大于升华和分解所需的热量; 乙酰丙酮铑在

空气和氩气中的主要分解产物都是 2, 4-戊二酮, 但空气中由于氧的存在, 出现不饱和度更大的产物; 300 °C 时, 乙酰丙酮铑分解产物最简单, 2, 4-戊二酮等稳定的挥发性产物含量高, 原样剩余量小, 可以较好地避免由于高温下有机组分分解而引起的碳共沉积, 可以作为 CVD 镀铑的沉积温度。

REFERENCES

- [1] Hartley F R. The Chemistry of Platinum and Palladium [M]. London: Applied Science Publishers Ltd, 1973. 10 - 12.
- [2] 刘 春, 梅建庭, 金子林. 铑催化高碳稀烃氢甲酰化合成高碳醇进展[J]. 化工进展, 2000, 19(1): 28 - 31.
LIU Chun, MEI Jian-ting, JIN Zi-lin. A review on hydroformylation of higher olefins to higher alcohol over rhodium catalysts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2000, 19(1): 28 - 31.
- [3] Pyah H, Kencehisov B. Saturated vapor pressure of β -diketonates of iridium(III) and rhodium(III) [J]. Koord Khim, 1985, 11(10): 794 - 804.
- [4] Belosludov R V, Igumenov I K. Dynamical and thermodynamical properties of the acetylacetonates of copper, aluminium, indium and rhodium [J]. Molecular Physics, 1994, 82(1): 51 - 66.
- [5] Lewis F D, Salvi G D. Platinum(II) bis(β -diketonates) as photoactivated hydrosilation catalysts [J]. Inorg Chem, 1995, 34(12): 3182 - 3189.
- [6] Ramsay J, Lintonbon R M. Partition characteristics of metal acac between sodium dodecyl sulfate micelles and water [J]. Chem Lett, 1994, 82(1): 51 - 59.
- [7] Belyaev A V, Venediktov A B. Study of rhodium(III) chlorides with acetylacetone [J]. Koord Khim, 1985, 11(6): 794 - 804.
- [8] 闫革新, 刘伟平. 三(2, 4-戊二酮)合铱(III)的热分解行为[J]. 化学学报, 2004, 62(19): 1901 - 1906.
YAN Ge-xin, LIU Wei-ping. Thermal decomposition behavior of tris(2, 4-pentanedione-O, O') iridium(III) [J]. Acta Chimica Sinica, 2004, 62(19): 1901 - 1906.
- [9] 陈 景. 原子态与金属态贵金属化学稳定性的差异 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 288 - 293.
CHEN Jing. Chemical stability differences between atom- and metal-state precious metals [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 288 - 293.
- [10] 张祥麟, 康 衡. 配位化学 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986. 601 - 604.
ZHANG Xiang-lin, KANG Heng. Coordination Chem-

- istry[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1986. 601 - 604.
- [11] 梁 广, 刘伟平. 乙酰丙酮钯(II) 的合成和结构表征[J]. 贵金属, 2004, 25(4): 14 - 18.
- LIANG Guang, LIU Weiping. Preparation and structural determination of palladium (II) acetylacetonate [J]. Precious Metals, 2004, 25(4): 14 - 18.
- [12] Nakamoto K, Udovich C, Takemoto J. Metal isotope effect on metal ligand vibrations (IV): Metal complexes of acetylacetone[J]. J Am Chem Soc, 1970, 92(13): 3973 - 3976.
- [13] Sugiura C. X-ray spectroscopic investigation of valence bands of PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{ac})_2$ and $\text{Pd}(\text{acac})_2$ [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1991, 30(12A): 3432 - 3436.
- [14] Yeung K L, Christiansen S C. Relationships between plating kinetics, film microstructure and membrane performance[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 159(1): 107 - 111.
- [15] Xomeritakis G, Lin Y S. Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapor deposition[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 120(2): 261 - 269.
- (编辑 陈爱华)