

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 248685 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442624**

(22) Data zgłoszenia: **2022.10.25**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.04.29 BUP 18/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2026.01.12 WUP 02/2026**

(51) MKP:

**C07F 13/00** (2006.01)

**C07C 49/12** (2006.01)

**C07F 9/50** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA  
W TORUNIU, Toruń, PL  
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT  
METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL  
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL  
POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO  
ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL  
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL  
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL  
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT  
SPAŁALNICTWA, Gliwice, PL  
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT  
TECHNOLOGII EKSPLOATACJI, Radom, PL  
PLASMA SYSTEM SPÓŁKA AKCYJNA  
W RESTRUKTURYZACJI,  
Siemianowice Śląskie, PL  
KGHM POLSKA MIEDŹ SPÓŁKA AKCYJNA,  
Lubin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**EDWARD SZŁYK, Toruń, PL  
IWONA BARBARA SZYMAŃSKA, Toruń, PL  
PIOTR MADAJSKI, Łobżenica, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Magdalena Filipek-Marzec,  
Katowice, PL**

(54) Tytuł:

**$\beta$ -diketonianowo-chlorkowe kompleksy renu(III) z trifenylofosfanem**

**PL 248685 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są  $\beta$ -diketonianowo-chlorkowe kompleksy renu(III) z tryfenylofosfanem stosowane zwłaszcza jako źródło nośników metalu w fazie gazowej.

Najczęściej do tej pory stosowanymi prekursorami renu w metodzie osadzania par chemicznych (Chemical Vapour Deposition – CVD) były  $\text{ReF}_6$ ,  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  i  $\text{ReCl}_5$ . Filmy metalu wytwarzane z  $\text{ReF}_6$ , przez reakcję redukcji wodorem w zakresie od  $400^\circ\text{C}$  do  $1500^\circ\text{C}$ , miały grubość 2 mm. Jednak podczas osadzania renu z  $\text{ReF}_6$ , może powstawać osad w fazie gazowej, co powoduje o wiele większą kruchość powłoki, w porównaniu do otrzymywanej z  $\text{ReCl}_5$  lub na drodze metalurgii proszków. Jako prekursor badano również  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ , do wytwarzania powłok na podłożu ze stali lub C/SiC, w temperaturze od  $350^\circ\text{C}$  do  $500^\circ\text{C}$ , otrzymując produkt o grubości od  $3,3\ \mu\text{m}$  do  $7,8\ \mu\text{m}$ . Niestety ten prekursor powodował zanieczyszczenie warstwy węglem. Ponadto w ciągu ostatnich lat zbadano kilka związków metaloorganicznych takich, jak  $[\text{ReO}_3(\text{CH}_3)]$  i  $[\text{ReO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]$ . Reakcje z ich udziałem przebiegają w zakresie temperatur  $350\text{--}450^\circ\text{C}$ , jednak produktami są materiały złożone typu  $\text{ReO}_x$  i  $\text{ReC}_y$ . Ren wytwarzany na drodze pirolizy  $\text{ReCl}_5$  ma wyższą czystość i dobre właściwości mechaniczne. Jednak  $\text{ReCl}_5$  jest bardzo reaktywny w kontakcie z powietrzem i wodą. Dlatego w celu dostarczenia chlorku renu(V) najczęściej stosuje się chlorowanie in situ stałego renu. Metoda ta wymaga zastosowania wysokiej temperatury ( $1000\text{--}1150^\circ\text{C}$ ) oraz użycia chloru, jako gazu reakcyjnego, a także konstrukcji specjalnej aparatury (S. Yang, C. Tan, X. Yu, K. Liu, Z. Wang, Y. Wang, H. Ma, F. Wang, H. Cai, Surf. Coat. Technol., 265 (2015) 38–45; W. A. Herrmann, W. M. Wachter, F. E. Kühn, R. W. Fischer, J. Organomet. Chem., 553 (1998) 443–452).

Dotychczas nie otrzymano  $\beta$ -diketonianowo-chlorkowych związków renu(III)  $[\text{ReCl}_2(\text{thd})(\text{PPh}_3)_2]$  (thd = 2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodionian) i  $[\text{ReCl}_2(\text{pta})(\text{PPh}_3)_2]$  (pta = 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetylo-2,4-heksanodionian), gdzie stosunek liganda chlorkowego do  $\beta$ -diketonianu wynosi 2 : 1. Znane są jedynie kompleksy renu(III) z 2,4-pentanodionianem (acac)  $[\text{ReCl}(\text{acac})_2(\text{PPh}_3)]$  oraz  $[\text{ReCl}_2(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]$ , gdzie stosunek liganda chlorkowego do  $\beta$ -diketonianu wynosił odpowiednio 1 : 2 lub 2 : 1. Pierwszy produkt powstaje podczas bezpośredniego ogrzewania  $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$  z 2,4-pentanodionem, a drugi w reakcji tych samych substratów, ale prowadzonej, w roztworze benzenowym, w temperaturze wrzenia lub alternatywnie poprzez reakcję Hacac z  $[\text{ReCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ . Reakcję w środowisku benzenu wykorzystano również do uzyskania związków  $[\text{ReCl}_2(\beta\text{-diketonian})(\text{PPh}_3)_2]$ , gdzie  $\beta$ -diketonian = 1,1,1-trifluoropentano-2,4-dionian (tfac) lub 1,1,1,5,5,5-heksafluoropentano-2,4-dionian (hfac) (E. Grove, N. P. Johnson, C. J. L. Lock, G. Wilkinson, Journal of the Chemical Society, 1965, str. 490–494).

W publikacji naukowej (D. V. Drobot, M. A. Kurykin, A. I. Irtegov, V. N. Khrestalev, M. I. Buzin, L. V. Gumileva, Russian Journal of Coordination Chemistry, 38 (2012) str. 200–206) znajdują się również doniesienia na temat tworzenia się tlenku tryfenylofosfanu w trakcie powyższej opisanej reakcji prowadzonej w roztworze benzenowym, co skutkuje powstawaniem kompleksów typu  $[\text{ReCl}_2(\text{R}_f\text{COCHCOR}_f)(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$ , gdzie  $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_4\text{F}_9$  oraz  $\text{CF}_3\text{CFOC}_3\text{F}_7$  w miejsce oczekiwanych produktów zawierających jedynie tryfenylofosfan.

Kompleksy według wynalazku mogą stanowić źródło lotnych nośników metalu i znaleźć zastosowanie, jako tzw. prekursorzy w metodzie chemicznego osadzania z fazy gazowej (Chemical Vapor Deposition – CVD) oraz osadzania z fazy gazowej warstw atomowych (Atomic Layer Deposition – ALD). Ren posiada unikatową kombinację właściwości fizycznych i chemicznych: wyjątkowo wysoką temperaturę topnienia, wytrzymałość w podwyższonej temperaturze, dobrą ciągliwość i odporność na korozję, co czyni go idealnym materiałem do zastosowań w różnych dziedzinach nauki i technologii. Pierwiastek ten razem z jego stopami i związkami (tlenkami, siarczkami, renianami(VII)) znajdują zastosowanie w elektronice, elektrotechnice, do konstrukcji narzędzi i w roli katalizatorów w różnych procesach chemicznych. Do tej pory wykorzystanie renu było ograniczone, ponieważ jest jednym z najcięższych materiałów (gęstość  $21\ \text{g/cm}^3$ ), a ponadto jest bardzo kosztowny. Jednakże, osadzając ren na materiale węglowym można uzyskać części lżejsze i tańsze niż te z litego pierwiastka, a z zachowaniem pożądanych właściwości (N. V. Gelfond, N. B. Morozova, E. S. Filatov, S. A. Gromilov, I. K. Igumenov, J. Struct. Chem., 50 (2009) 1126–1133; Y. Tong, S. Bai, H. Zhang, Y. Ye, Appl. Surf. Sci., 261 (2012) 390–395). Natomiast, nanostruktury renu mogą być zastosowane w sensorach elektromechanicznych, emiterach polowych, a także do konstrukcji igieł do mikroskopu sił atomowych (AFM) (A. D. Dobrzańska-Danikiewicz, W. Wolany, Archives of Materials Science and Engineering, 82 (2016) 70–78).

Celem wynalazku jest opracowanie takich kompleksów  $\beta$ -diketonianowo-chlorkowych renu(III) z tryfenylofosfanem, które pozwolą na transport renu w fazie gazowej w warunkach prowadzenia procesów CVD lub ALD.

Istotą wynalazku są  $\beta$ -diketonianowo-chlorkowe kompleksy renu(III) z tryfenylofosfanem, o wzorze ogólnym  $[\text{ReCl}_2(\beta\text{-diketonian})(\text{PPh}_3)_2]$ , gdzie  $\beta$ -diketonian to 2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodionian (thd) lub 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetylo-2,4-heksanodionian (pta).

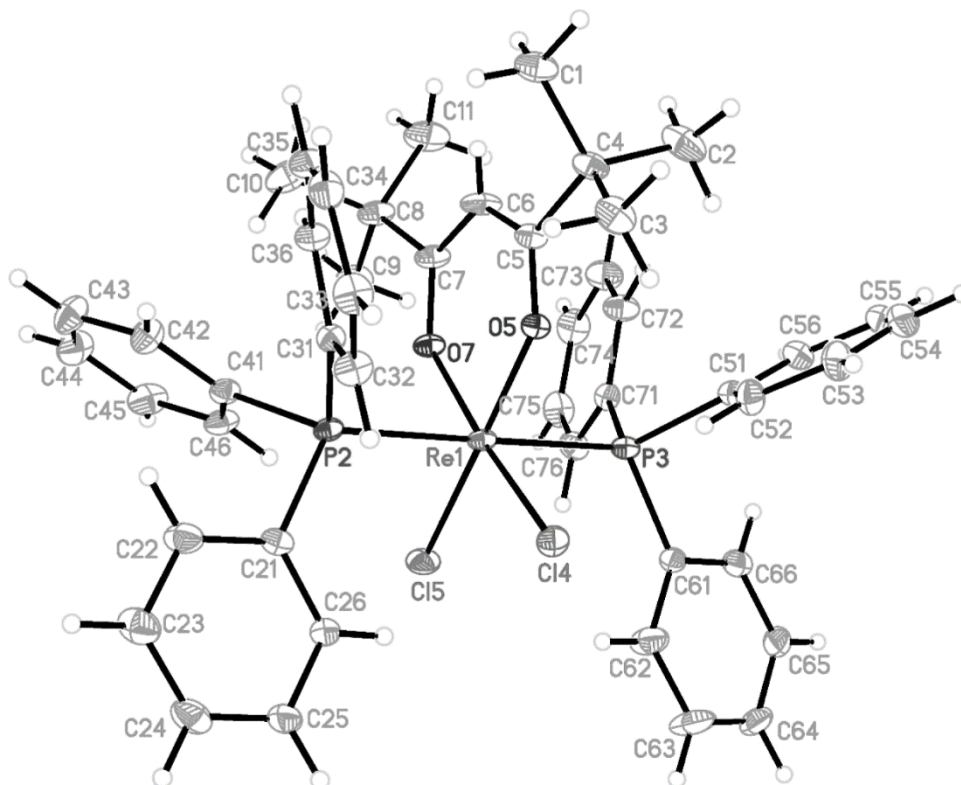
Związki otrzymano metodą polegającą na tym, że  $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$  poddaje się reakcji z  $\beta$ -diketonem: 2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodionem (Hthd) lub 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetylo-2,4-heksanodionem (Hpta), w fazie skondensowanej bez zastosowania rozpuszczalnika. Umożliwia to osiągnięcie wymaganej wyższej temperatury reakcji (powyżej  $130^\circ\text{C}$ ), wyeliminowanie szkodliwego benzenu oraz zmniejszenie objętości wykorzystywanych reagentów.

Przedmiot wynalazku został zilustrowany w poniższych przykładach jego wykonania.

#### Przykład I

Do kolby okrągłodennej wprowadzono 1,19 mmol  $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$  i dodano  $2\text{ cm}^3$  2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodionu. Mieszaninę ogrzewano w temperaturze  $130^\circ\text{C}$  przez godzinę pod chłodnicą zwrotną, następnie odsączono powstały osad i przemyto eterem dietylowym ( $3 \times 5\text{ cm}^3$ ).

Wyizolowano  $[\text{ReCl}_2(\text{thd})(\text{PPh}_3)_2]$  w formie krystalicznego osadu o jasno pomarańczowej barwie ( $W = 57\%$ ). Na podstawie analizy rentgenostrukturanej monokryształu stwierdzono, że otrzymany związek krystalizuje w grupie przestrzennej  $P(2)1/c$ , w układzie jednoskośnym. W strukturze otrzymanego kompleksu występują: jon renu(III), dwa ligandy fosfanowe znajdujące się w pozycjach aksjalnych, dwa monodonorowo skoordynowane aniony chlorkowe oraz anion  $\beta$ -diketonianowy związany chelatowo przez dwa atomy tlenu. Ren(III) posiada geometrię zdeformowanego oktaedru. Długości wiązań pomiędzy atomem renu a atomami chloru nie różnią się od siebie ( $2,3728(10)\text{ \AA}$  oraz  $2,3706(9)\text{ \AA}$ ). Podobnie jest w przypadku wiązań Re-P ( $2,4813(10)\text{ \AA}$  i  $2,4777(10)\text{ \AA}$ ). Natomiast, w przypadku  $\beta$ -diketonianu została zaobserwowana pewna asymetria, ponieważ odległości pomiędzy atomem renu, a poszczególnymi atomami tlenu różnią się znacznie bardziej ( $2,013(2)\text{ \AA}$  i  $2,024(2)\text{ \AA}$ ), co można zauważyć na rys. 1.



Rys. 1

Na podstawie analizy widm oscylacyjnych stwierdzono obecność pasm przy  $1526\text{ cm}^{-1}$  wynikających z nałożenia się drgań rozciągających grupy karbonylowej  $\nu(\text{CO})$  oraz wiązania węgiel-węgiel

$\nu(\text{CC})$ . Drgania rozciągające wiązania  $\nu(\text{Re-O})$  i  $\nu(\text{C-CH}_3)$  występują przy  $452\text{ cm}^{-1}$ . W widmie występuje również zestaw pasm poniżej  $3000\text{ cm}^{-1}$  odpowiadający drganiom rozciągającym grupy  $\text{CH}_3$  oraz pasmo o wartości  $3061\text{ cm}^{-1}$  charakterystyczne dla drgań  $\nu(\text{C-H})$  pierścienia benzenowego w tryfenylofosfanie. Widoczne są również pasma charakterystyczne dla drgań P-Ar in-plane oraz  $\nu(\text{P-C})$  które występują odpowiednio przy  $1433\text{ cm}^{-1}$  i  $999\text{ cm}^{-1}$ . W widmie spektrometrii mas ( $t = 186^\circ\text{C}$ ) zarejestrowano jony ( $m/z$ , R1%):  $[\text{tBu}]^+$  (57, 9),  $[\text{tBuCO}]^+$  (85, 2),  $[\text{PPh}_3]^+$  (262, 2),  $[\text{PPh}_3\text{H}]^+$  (263, 99),  $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{thd})_2]^+$  (880, 100).

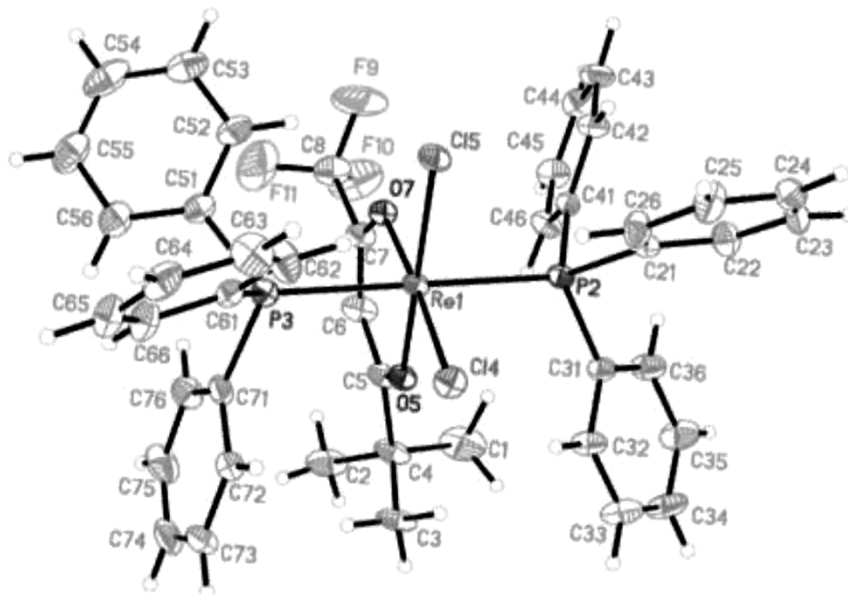
W widmach VT IR pierwsze pasma pochodzące od związków renu występujących w fazie gazowej pojawiają się w temperaturze  $240^\circ\text{C}$ . Sygnał związany z sprzężonymi drganiami  $\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})$  skoordynowanego  $\beta$ -diketonianu jest najsilniejszy w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ . W widmach występują również pasma charakterystyczne dla Hthd ( $1595\text{ cm}^{-1}$ ) oraz tryfenylofosfanu ( $3067\text{ cm}^{-1}$ ). Analiza termiczna w atmosferze azotu wykazała, że temperatura końcowa rozkładu związku  $[\text{ReCl}_2(\text{thd})(\text{PPh}_3)_2]$  wynosi  $532^\circ\text{C}$ , a produktem końcowym jest metaliczny ren.

W wyniku przykładu otrzymano związek koordynacyjny  $\beta$ -diketonianowo-chlorkowy renu(III) o wzorze ogólnym  $[\text{ReCl}_2(\text{thd})(\text{PPh}_3)_2]$ , będący źródłem nośników renu w fazie gazowej.

#### Przykład II

Do kolby okrągłodennej wprowadzono  $1,19\text{ mmol}$   $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$  i dodano  $1\text{ cm}^3$  1,1,1-trifluoro-5,5-dimetylo-2,4-heksanodionu (Hpta). Mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 5 min, następnie odsączono osad i przemyto eterem dietylowym ( $3 \times 5\text{ cm}^3$ ).

Wyizolowano  $[\text{ReCl}_2(\text{pta})(\text{PPh}_3)_2]$  w formie krystalicznego osadu o ciemnoczerwonej barwie ( $W = 51\%$ ). Na podstawie analizy rentgenostrukturalnej monokryształu stwierdzono, że otrzymany związek krystalizuje w grupie przestrzennej  $P(2)_1/c$ , w układzie jednoskośnym. W strukturze otrzymanego kompleksu występują jon renu(III), dwa ligandy fosfanowe znajdujące się w pozycjach aksjalnych, dwa monodonorowo skoordynowane aniony chlorkowe oraz anion  $\beta$ -diketonianowy związany chelatowo przez dwa atomy tlenu. Ren(III) posiada geometrię zdeformowanego oktaedru. Długości wiązań pomiędzy atomami renu a chloru nie różnią się od siebie ( $2,3590(11)\text{Å}$  oraz  $2,3628(12)\text{Å}$ ). Podobnie jest w przypadku wiązań Re-P ( $2,4930(13)\text{Å}$  i  $2,4898(13)\text{Å}$ ). Anion  $\beta$ -diketonianowy został przyłączony symetrycznie, a odległości pomiędzy atomem renu a poszczególnymi atomami tlenu wynoszą  $2,027(3)\text{Å}$  i  $2,022(3)\text{Å}$ , co można zauważyć na rys.2.



Rys. 2

Na podstawie analizy widm oscylacyjnych stwierdzono obecność pasm przy  $1551\text{ cm}^{-1}$  wynikających z nałożenia się sygnału drgań rozciągających grupy karbonylowej  $\nu(\text{CO})$  oraz wiązania węgiel-węgiel  $\nu(\text{CC})$ . Drgania rozciągające wiązania  $\nu(\text{Re-O})$  i  $\nu(\text{C-CH}_3)$  występują przy  $463\text{ cm}^{-1}$ . W widmie występuje również zestaw pasm poniżej  $3000\text{ cm}^{-1}$  odpowiadający drganiom rozciągającym

grupy CH<sub>3</sub> oraz pasmo o wartości 3056 cm<sup>-1</sup> charakterystyczne dla drgań ν(C-H) pierścienia benzenowego w tryfenylofosfanie. Widoczne są również pasma charakterystyczne dla drgań P-Ar in-plane oraz ν(P-C), które występują odpowiednio przy 1438 cm<sup>-1</sup> i 996 cm<sup>-1</sup>. W widmie obserwuje się charakterystyczny zestaw pasm związanych z występowaniem grupy CF<sub>3</sub> (1184–1121 cm<sup>-1</sup>). W widmie spektrometrii mas (t = 200°C) zarejestrowano jony (m/z, RI%): [Bu]<sup>+</sup> (57, 72), [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (69, 4), [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (77, 30), [ReCl<sub>3</sub>(pta)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (749, 1), [ReOCl<sub>3</sub>(pta)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (765, 2), [ReCl(pta)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (874, 1), [Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(pta)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> · (904, 36). W widmach VT IR nie zaobserwowano pasm przy około 1551 cm<sup>-1</sup> odpowiadających sprzężonym drganiom ν(CO) + ν(CC) β-diketonianu. Zaobserwowano natomiast pasmo przy 1596 cm<sup>-1</sup>, które jest charakterystyczne dla Hpta. Występują również stosunkowo intensywne pasma dla drgań rozciągających wiązania C-F (1218 cm<sup>-1</sup>), co jest związane z występowaniem w fazie gazowej 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetylo-2,4-heksanodionu. Pasma charakterystyczne dla tryfenylofosfanu (3056 cm<sup>-1</sup>) pojawiają się około 360°C.

Analiza termiczna w atmosferze azotu wykazała, że temperatura końcowa rozkładu związku – wynosi 647°C, a produktem końcowym jest metaliczny ren.

W wyniku przykładu otrzymano związek koordynacyjny β-diketonianowo-chlorkowy renu(III) o wzorze ogólnym [ReCl<sub>2</sub>(pta)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] będący źródłem nośników renu w fazie gazowej.

Wykaz literatury:

1. S. Yang, C. Tan, X. Yu, K. Liu, Z. Wang, Y. Wang, H. Ma, F. Wang, H. Cai, „A study of CVD growth kinetics and morphological evolution of rhenium from ReCl<sub>5</sub>”, Surf. Coat. Technol., 265 (2015) 38–45.
2. W. A. Herrmann, W. M. Wächter, F. E. Kühn, R. W. Fischer, „Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen: CLXVI. 1 Molekulare Organorhenium-Vorstufen für CVD-prozesse”, J. Organomet. Chem., 553 (1998) 443–452.
3. E. Grove, N. P. Johnson, C. J. L. Lock, G. Wilkinson, „β-Diketone Complexes of Rhenium”, Journal of the Chemical Society, 1965, 490–494.
4. D. V. Drobot, M. A. Kurykin, A. I. Irtegov, V. N. Khrustalev, M. I. Buzin, L. V. Gumileva, „New rhenium (III) complexes with fluorinated β-diketones”, Russian Journal of Coordination Chemistry, 38 (2012) 200–206.
5. N. V. Gelfond, N. B. Morozova, E. S. Filatov, S. A. Gromilov, I. K. Igumenov, „Structure of rhenium coatings obtained by CVD”, J. Struct. Chem., 50 (2009) 1126–1133.
6. Y. Tong, S. Bai, H. Zhang, Y. Ye, „Rhenium coating prepared on carbon substrate by chemical vapor deposition”, Appl. Surf. Sci., 261 (2012) 390–395.
7. A. D. Dobrzańska-Danikiewicz, W. Wolany, „A rhenium review-from discovery to novel applications”, Archives of Materials Science and Engineering, 82 (2016) 70–78.

### Zastrzeżenie patentowe

1. β-diketonianowo-chlorkowe kompleksy renu(III) z tryfenylofosfanem o wzorze ogólnym [ReCl<sub>2</sub>(β-diketonian)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], gdzie β-diketonian stanowi 2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodion lub 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetylo-2,4-heksanodionian.