

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-324093

(43)公開日 平成7年(1995)12月12日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 07 F 15/00

A 9155-4H

C 01 G 55/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 3 頁)

(21)出願番号

特願平6-140995

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(22)出願日

平成6年(1994)5月31日

(72)発明者 大西 裕子

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(54)【発明の名称】 トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III) の製造方法

(57)【要約】

【目的】 収率及び純度向上し得るトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法を提供する。

【構成】 塩化ルテニウム(III)を溶媒に溶解し、この溶液にアセチルアセトンを加えて反応させ、この反応溶液に炭酸水素カリウムを加えて反応させ、ベンゼンで抽出した後、ベンゼン溶液を濃縮してろ取した後、洗浄し乾燥することにより、ルテニウムの沈殿を防止し、かつアセチルアセトンの投入量を減少可能とする。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ルテニウム(III)を溶媒に溶解し、この溶液にアセチルアセトンを加えて反応させ、この反応溶液に炭酸水素カリウムを加えて反応させ、ベンゼンで抽出した後、ベンゼン溶液を濃縮してろ取した後、洗浄し乾燥することを特徴とするトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法。

【請求項2】 塩化ルテニウム(III)を溶媒に溶解し、この溶液にアセチルアセトンを加えて反応させ、この反応溶液にアルカリを加えて中和した後反応させる操作を2~5回繰り返し、ベンゼンで抽出した後、ベンゼン溶液を濃縮してろ取した後、洗浄し乾燥することを特徴とするトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法。

【請求項3】 前記アルカリが、水酸化カリウム溶液または水酸化ナトリウム溶液であることを特徴とする請求項2記載のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(II)の製造方法。

【請求項4】 前記アルカリが、炭酸水素カリウム溶液または炭酸水素ナトリウムであることを特徴とする請求項2記載のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(II)の製造方法。

【請求項5】 前記各反応が、60~100℃の温度での還流であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法。

【請求項6】 前記各反応が、100℃の温度での還流であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)、 $[Ru(acac)_3]$; $[Ru(C_5H_7O_2)_3] = 398.40$ は、不齊合成用均一系触媒又はMO CVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 用原料として使用されており、従来、次のようにして製造されている。先ず、塩化ルテニウム(III) ($RuCl_3$) を溶媒に溶解し、この溶液に炭酸水素カリウム ($KHCO_3$) を加えて反応させ、この反応溶液にアセチルアセトンを加えて反応させた後、更に炭酸水素カリウムを加えて反応させる。次いで、上記反応溶液を濃縮後、ベンゼンで抽出してからろ過し、ベンゼン溶液を濃縮してろ取した後、洗浄し乾燥する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の

10

20

30

40

トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法では、塩化ルテニウム溶液に炭酸水素カリウムを一度に多量加えると、一部がルテニウムブラックとして沈殿してしまうので、収率が低下する不具合がある。又、収率を上げるためにルテニウムに対し10倍量のアセチルアセトンを投入しているので、過剰のアセチルアセトンが残り、これが化合物と一緒にベンゼンで抽出され、純度が低下する不具合がある。そこで、本発明は、収率及び純度を向上し得るトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法を提供すること目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するため、本発明の第1のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法は、塩化ルテニウム(III)を溶媒に溶解し、この溶液にアセチルアセトンを加えて反応させ、この反応溶液に炭酸水素カリウムを加えて反応させ、ベンゼンで抽出した後、ベンゼン溶液を濃縮してろ取した後、洗浄し乾燥することを特徴とする。又、第2のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法は、塩化ルテニウム(III)を溶媒に溶解し、この溶液にアセチルアセトンを加えて反応させ、この反応溶液にアルカリを加えて中和した後、反応させる操作を2~5回繰り返し、ベンゼンで抽出した後、ベンゼン溶液を濃縮してろ取した後、洗浄し乾燥することを特徴とする。前記アルカリは、水酸化カリウム溶液または水酸化ナトリウム溶液であることが好ましい。又、前記アルカリは、炭酸水素カリウム溶液または炭酸水素ナトリウム溶液であっても良い。前記各反応は、60~100℃の温度での還流であることが好ましい。又、前記各反応は、100℃の温度での還流であることがより好ましい。

【0005】

【作用】 本発明の第1のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法においては、塩化ルテニウム溶液とアセチルアセトンを反応させてからアルカリ性にして更に反応させることにより、ルテニウムの沈殿が防止され、かつアセチルアセトンの投入量を減少可能となる。又、第2のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法においては、塩化ルテニウム溶液とアセチルアセトンを反応させてからアルカリを少量ずつ加えて中性で反応を行うことにより、塩化ルテニウム(III)の分解が防止され、ルテニウムの沈殿が一層防止され、かつ中和と反応を繰り返すことによりアセチルアセトンの投入量を減少できると共に反応が着実に進行する。反応温度が、60℃未満であると、反応の進行が遅くなり、かつ収率が低下する。又、反応温度は、60~100℃で十分であるが、より温度の高い100℃であることが好ましい。

【0006】

【実施例】 以下、本発明の実施例について従来例と共に説明する。

【0007】

【実施例1】先ず、塩化ルテニウム(III) 5 g を水 250 mlに溶解し、この溶液にアセチルアセトン 7.5mlを加え、100℃の温度で2時間還流して反応させた。次いで、上記反応溶液に炭酸水素カリウム 8.8gを加え、100℃の温度で2時間還流して反応させた後、ベンゼンで抽出した。次に、ベンゼン溶液をNo. 5 Cの定量ろ紙を用いてろ過した後、エバボレーションして濃縮し、これをろ取してから洗浄し、減圧乾燥して赤色単斜晶系のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III) 7 g (收率80%)を得た。

【0008】

【実施例2】先ず、塩化ルテニウム(III) 5 g を水 250 mlに溶解し、この溶液にアセチルアセトン 7.5mlを加え、100℃の温度で2時間還流して反応させた。次いで、上記反応溶液を10%水酸化カリウム(KOH)溶液で中和してから100℃の温度で2時間還流して反応させた。この還流によって酸性になった反応溶液を10% KOH溶液で中和してから100℃の温度で2時間還流して反応させる操作を更に2回行った後、ベンゼンで抽出した。次に、ベンゼン溶液をNo. 5 Cの定量ろ紙を用いてろ過した後、エバボレーションして濃縮し、これをろ取してから洗浄し、減圧乾燥して赤色単斜晶系のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III) 7.7 g (收率88%)を得た。

【0009】

【実施例3】実施例2において10%水酸化カリウム溶液のかわりに10%水酸化ナトリウム溶液を用い、他は同様に処理を行った。

【0010】

【従来例】先ず、塩化ルテニウム(III) 5 g を水 250mlに溶解し、この溶液に炭酸水素カリウム15 gを少量ずつ加えてアルカリ性にした後、これにアセチルアセトン30 mlを加え、還流して反応させた。次いで、上記反応溶液に炭酸水素カリウム10 gを加え、更に還流して反応させた後、エバボレーションして150mlまで濃縮し、然る後にベンゼンで抽出した。次に、ベンゼン溶液をNo. 5 Cの定量ろ紙を用いてろ過した後、エバボレーションして濃縮し、これをろ取してから洗浄し、減圧乾燥して赤色単斜晶系のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(II) 4.3 g (收率49%)を得た。

【0011】

10

20

30

40

【従来例2】先ず、塩化ルテニウム(III) 5 g を水 250 mlに溶解し、この溶液に炭酸水素カリウム 8.8gを少量ずつ加えてアルカリ性にした後、これにアセチルアセトン7.5mlを加え、還流して反応させてからベンゼンで抽出した。次に、ベンゼン溶液をNo. 5 Cの定量ろ紙を用いてろ過した後、エバボレーションして濃縮し、これをろ取してから洗浄し、減圧乾燥して赤色単斜晶系のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III) 2.8 g (收率32%)を得た。

【0012】ここで、実施例1～3及び従来例1～2の炭素(C)及び水素(H)の含有率並びに純度をCHN分析を行ったところ、表1に示すようになった。

【0013】

【表1】

	C (%)	H (%)	純度 (%)
理論値	45.22	5.31	—
実施例1	45.48	5.38	99.4
実施例2	45.50	5.40	99.4
実施例3	45.43	5.36	99.5
従来例1	46.57	5.58	97.1
従来例2	45.63	5.4	99.1

【0014】前述した各例及び表1から本発明に係る方法によれば、従来に比して收率と純度を大幅に向上し得ることがわかる。なお、各実施例においては塩化ルテニウム(III)の溶媒を水とする場合について述べたが、溶媒を水とアルコールの混合物としてもよいものである。

【0015】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の第1のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法によれば、ルテニウムの沈殿が防止され、かつアセチルアセトンの投入量が可能となるので、従来に比して收率及び純度を大幅に向上することができる。又、第2のトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)の製造方法によれば、塩化ルテニウム(III)の分解が防止され、ルテニウムの沈殿が一層防止され、かつアセチルアセトンの投入量を減少できると共に反応が着実に進行するので、收率及び純度を一層大幅に向上することができる。