

УДК 541.49 : 546.74 : 546.56

© 1991 г.

ГАНДЗИЙ М. В., ЦАПКОВ В. И., САМУСЬ Н. М.

СУРЬМУ- ИЛИ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ДИОКСИМАТЫ НИКЕЛЯ (II)
И МЕДИ (II)

Синтезированы сурьму- и висмутсодержащие диоксиматы никеля (II) и меди (II), для которых на основании данных элементного и рентгенофазового анализов, магнетохимического, ИК спектроскопического и термогравиметрического исследований установлен состав и высказано суждение о координации лигандов, стереохимии комплексов. Найденно, что в интервале 30–130°С эти вещества обладают полупроводниковыми свойствами, рассчитаны параметры – температурный коэффициент сопротивления (ТКС) и чувствительность (В). Найденно, что увеличение количества ионов сурьмы (3+) или висмута (3+) приводят к возрастанию ТКС и В.

В последние годы [1, 2] интенсивно исследуются многоядерные координационные соединения переходных металлов с различными хелатирующими и мостиковыми лигандами. Интерес к ним продиктован их научным и практическим применением в квантовой оптике и электронике [3, 4], в разработке технологий получения оксидных систем, обладающих определенными электрическими и каталитическими свойствами [5–7].

В настоящей работе приведены экспериментальные данные по синтезу, изучению состава, строения и свойств геотермометаллических сурьму- или висмутсодержащих диоксиматов никеля (2+) и меди (2+).

Установлено, что при взаимодействии диметил- или дифенилглиоксиматов никеля и меди с хлоридами сурьмы или висмута, взятыми в соотношении 1:1 или 1:2, образуются однородные мелкокристаллические вещества состава: $M(\text{Dioxim})$ (DioximH) $M'\text{Cl}_2$ и $M(\text{Dioxim})_2 \times (M'\text{Cl}_2)_2$, где $M = \text{Ni}$ (I, II, V, VI, IX, X, XIII, XIV), Cu (III, IV, VII, VIII, XI, XII, XV, XVI); $\text{DioximH}_2 = \text{H}_2\text{C} - \text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH}) - \text{CH}_3$ (I–IV, IX–XII), $\text{H}_2\text{C}_6 - \text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH}) - \text{C}_6\text{H}_5$ (V–VIII, XIII–XVI); $M' = \text{Sb}$ (I, III, V, VII, IX, XI, XIII, XV), Bi (II, IV, VI, VIII, X, XII, XIV, XVI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза $\text{Ni}(\text{DH})\text{D}(\text{SbCl}_2)$ (I) $(\text{DH}_2 = \text{H}_2\text{C} - \text{C}(\text{NOH})\text{C} - (\text{NOH}) - \text{CH}_3)$. Смесь 2,89 г (10 ммоль) бис-диметилглиоксимата никеля и 2,29 г (10 ммоль) хлорида сурьмы (III) обливали 60 мл хлороформа и при непрерывном перемешивании нагревали на водяной бане (50°С) до растворения исходных веществ. При этом образовался темного цвета раствор, из которого при охлаждении выпадал однородный мелкокристаллический осадок сиреневого цвета, который отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали небольшим количеством хлороформа и сушили в вакуум-экстракторе над силикагелем.

Комплекс IX получали аналогично при взаимодействии бис-диметилглиоксимата никеля и хлорида сурьмы (III), взятых в соотношении 1:2. Используя в качестве исходных веществ соответствующие $[M(\text{DioximH})_2]$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$), $\text{DioximH}_2 = \text{H}_2\text{C} - \text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH}) - \text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{C}_6 - \text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH}) - \text{C}_6\text{H}_5$ и SbCl_3 или BiCl_3 , синтезировали остальные сурьму- или висмутсодержащие диоксиматы никеля и меди (II–VIII, X–XVI).

Выделенные гетерометаллические координационные соединения практически нерастворимы в спиртах, ацетоне, бензоле, слабо растворимы в ДМФА и ДМСО, гидролизуются водой.

Таблица 1

Выходы, данные элементного анализа и некоторые физико-химические свойства сурьму- или висмутсодержащих диоксиматов никеля (2+) и меди (2+)

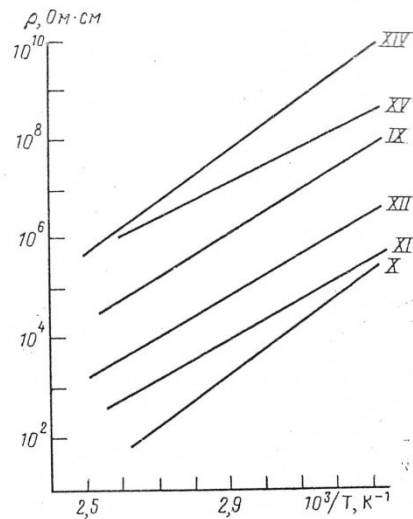
Соединение Брутто-формула	Выход, %	Содержание (найдено) (вычислено), %						μэфф. М. В. (298 К)	t разл. °С
		Ni (Cu)	Sb (Bi)	N	Cl	C	H		
I	80	12,11	25,63	11,80	14,49	19,80	2,73	2,22	440
NiSbC ₈ H ₁₃ N ₄ O ₄ Cl ₂		12,27	25,36	11,64	14,67	19,96	2,70		
II	84	10,21	36,65	9,95	12,74	16,84	2,36	2,40	400
NiBiC ₈ H ₁₃ N ₄ O ₄ Cl ₂		10,39	36,80	9,86	12,50	16,90	2,29		
III	90	13,37	25,31	11,34	14,82	19,80	2,55	1,57	370
CuSbC ₈ H ₁₃ N ₄ O ₄ Cl ₂		13,17	25,10	11,52	14,61	19,75	2,67		
IV	95	10,89	36,24	9,59	12,54	16,64	2,35	1,62	340
CuBiC ₈ H ₁₃ N ₄ O ₄ Cl ₂		11,17	36,47	9,77	12,39	16,75	2,27		
V	82	7,92	16,56	7,85	9,90	45,87	2,70	2,57	380
NiSbC ₂₈ H ₂₁ N ₄ O ₄ Cl ₂		8,09	16,74	7,68	9,74	46,09	2,88		
VI	85	6,98	25,84	6,92	8,54	41,34	2,43	2,27	360
NiBiC ₂₈ H ₂₁ N ₄ O ₄ Cl ₂		7,23	25,61	6,86	8,70	41,18	2,57		
VII	92	8,64	16,80	7,51	9,72	45,84	2,91	1,55	350
CuSbC ₂₈ H ₂₁ N ₄ O ₄ Cl ₂		8,72	16,62	7,63	9,67	45,78	2,86		
VIII	90	7,71	25,21	6,74	8,41	41,05	2,51	1,60	320
CuBiC ₂₈ H ₂₁ N ₄ O ₄ Cl ₂		7,80	25,46	6,82	8,65	40,93	2,56		
IX	70	8,65	36,43	8,54	20,97	14,35	1,84	2,34	480
NiSb ₂ C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₄ Cl ₄		8,77	36,26	8,32	21,40	14,26	1,78		
X	87	6,80	49,09	6,70	16,89	11,41	1,60	2,15	460
NiBi ₂ C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₄ Cl ₄		6,97	49,35	6,61	16,77	11,33	1,42		
XI	80	9,42	35,80	8,50	21,03	14,21	1,84	1,50	420
CuSb ₂ C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₄ Cl ₄		9,44	35,99	8,26	20,94	14,16	1,77		
XII	76	7,63	48,87	6,14	16,80	11,38	1,29	1,59	410
CuBi ₂ C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₄ Cl ₄		7,51	49,06	6,57	16,67	11,27	1,41		
XIII	78	6,73	26,30	6,24	15,53	36,54	2,24	2,48	450
NiSb ₂ C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O ₄ Cl ₄		6,41	26,49	6,08	15,42	36,48	2,17		
XIV	84	5,48	38,35	4,94	13,12	30,77	1,97	2,55	440
NiBi ₂ C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O ₄ Cl ₄		5,38	38,17	5,11	12,97	30,68	1,83		
XV	80	7,08	26,47	5,89	15,47	36,32	2,05	1,48	380
CuSb ₂ C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O ₄ Cl ₄		6,91	26,35	6,05	15,33	36,29	2,16		
XVI	78	5,73	38,14	5,24	12,80	30,60	1,90	1,58	340
CuBi ₂ C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O ₄ Cl ₄		5,82	38,00	5,09	12,91	30,55	1,82		

Сведения о практическом выходе синтезированных соединений, данные их элементного анализа, магнетохимического и термогравиметрического исследований приведены в табл. 1. Их индивидуальность и изоструктурность между собой в рамках соответствующих диоксиматных серий доказаны рентгенофазовым анализом.

Дифрактограммы комплексов I–XVI снимали на дифрактометре УРС-50И (неотфильтрованные Co-излучения) с автоматической записью кривой интенсивностей дифракционных максимумов. ИК спектры соединений регистрировали на спектрофотометре Specord 75IR в виде паст в вазелиновом и фторированном маслах. Магнитную восприимчивость при комнатной температуре измеряли методом Гуи. Дериватограммы синтезированных веществ снимали на дериватографе OD102 в интервале 20–500°С в атмосфере воздуха.

Полупроводниковые свойства комплексов I–XVI изучали в криостате в интервале 20–150°С (293–423 К). Температуру при этом контролировали с помощью термопары медь – константан и потенциометра ПП-63.

Температурная зависимость
удельного сопротивления IX-
XII и XIV, XV



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Магнетохимическое изучение синтезированных соединений (табл. 1) свидетельствует о том, что внедрение во внутреннюю координационную сферу диметил- или дифенилглиоксимата меди(2+) кислоты Льюиса (SbCl_3 и BiCl_3) приводит к уменьшению значения эффективного магнитного момента по сравнению с чисто спиновым значением для одного неспаренного электрона ($\mu_{\text{эфф}} = 1,48-1,62$ М. Б.), что указывает на наличие обменного взаимодействия между ионами меди(2+). Введение кислоты Льюиса в диоксиматы никеля(2+) приводит к появлению у них парамагнитных свойств, связанных с октаэдрическим лигандным окружением центрального иона.

ИК спектроскопическое исследование комплексов I—XVI показало, что в областях $1640-1575$, $1245-1095$, $685-670$ и $540-410$ cm^{-1} присутствует ряд полос, характеризующих, согласно [8, 9], валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{NO})$, $\nu(\text{M}'-\text{O})$ ($\text{M}'=\text{Sb}, \text{Bi}$) и $\nu(\text{M}-\text{N})$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$) соответственно координированных молекул диметил- или дифенилглиоксима и однозначно свидетельствующих о сохранении в гетерометаллических

Таблица 2

Характеристики полупроводниковых свойств сурьму- или висмутсодержащих диоксиматов никеля(2+) и меди(2+)

Соединение	Интервал рабочих температур, °C	Изменение удельного сопротивления в интервале рабочих температур, Ом·см	-ТКС*, при 70° C, %/K	В*. К
I	30-130	$9 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^4$	6,34	7 460
II	30-130	$9 \cdot 10^7 - 6 \cdot 10^4$	7,59	8 930
III	30-130	$2 \cdot 10^7 - 6 \cdot 10^4$	6,03	7 090
IV	30-130	$2 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^4$	6,22	7 316
V	30-120	$8 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^4$	5,96	7 010
VI	30-100	$7 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^3$	6,14	7 220
VII	30-100	$4 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^3$	5,37	6 316
VIII	30-130	$7 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^4$	5,66	6 658
IX	30-110	$8 \cdot 10^7 - 8 \cdot 10^4$	8,52	10 020
X	30-100	$4 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^2$	10,43	12 272
XI	30-110	$5 \cdot 10^5 - 9 \cdot 10^2$	7,79	9 168
XII	30-120	$5 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^3$	8,02	9 435
XIII	30-100	$8 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^5$	8,22	9 674
XIV	30-120	$8 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^6$	10,11	11 891
XV	30-110	$5 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^6$	6,30	7 421
XVI	30-130	$6 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^4$	6,64	7 811

* ТКС и В рассчитаны по формулам, приведенным в работе [12].

комплексах диоксиматной MN_4 -группировки ($M=Sn, Ni$). Полоса в области 1290 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям N—O-группы в молекуле свободного α -диоксима, в ИК спектрах исследуемых соединений сдвигается в низкочастотную область и расщепляется на две полосы $1245\text{--}1235$ и $1220\text{--}1190\text{ см}^{-1}$, что указывает на мостиковый характер оксимных групп [10]. Подтверждением этому является отсутствие в комплексах IX—XVI полосы в области $1780\text{--}1760\text{ см}^{-1}$, относящейся к $\delta(OH...O)$ внутримолекулярных водородных связей диметил- или дифенилглиоксиматов никеля(2+) и меди(2+) [9].

Экспериментальные данные по термогравиметрическому исследованию I—XVI представлены в табл. 1, из которой видно, что введение в диоксимат никеля(2+) или меди(2+) одного фрагмента $M'Cl_2$ ($M'=Sb, Bi$) повышает его температуру полного разложения на $30\text{--}120^\circ\text{C}$, а второго — на $100\text{--}160^\circ\text{C}$. На термическую устойчивость исследуемых комплексов существенное влияние оказывает природа d -элемента: замена иона никеля(2+) на медь(2+) в аналогичных по составу соединениях приводит к понижению температуры полного разложения комплекса на $30\text{--}100^\circ\text{C}$. Кроме того, сурьмусодержащие диоксиматы никеля(2+) и меди(2+) разлагаются при более высокой температуре, чем аналогичные по составу соединения висмута. Природа α -диоксима также сказывается на термической устойчивости комплексов: при переходе от диметил- к дифенилглиоксиматным соединениям температура их полного разложения уменьшается на $20\text{--}70^\circ\text{C}$.

Изучение температурной зависимости удельного сопротивления (ρ) сурьму- или висмутсодержащих диоксиматов никеля(2+) и меди(2+) показало, что подобно другим гетерометаллическим диоксиматам [11], в которых ионы металлов связаны оксимными мостиковыми лигандами, имеет место прямолинейная зависимость между ρ и T , типичная для полупроводниковых материалов (рисунок). Экспериментальные данные этих испытаний приведены в табл. 2, из которой видно, что на параметры полупроводникового материала (ТКС — температурный коэффициент сопротивления и B — чувствительность) оказывает влияние природа центрального атома, гетерометалла и α -диоксима: замена иона никеля(2+) на медь(2+), иона висмута(3+) на сурьму(3+), а также диметил- на дифенилглиоксим приводит к понижению ТКС и B . Количество кислоты Льюиса в комплексе влияет на полупроводниковые характеристики соединения: увеличение количества ионов сурьмы(3+) или висмута(3+) приводит к возрастанию ТКС и B , т. е. последние соединения являются более чувствительными к изменению температуры.

Вышеприведенные экспериментальные данные по изучению электрических свойств синтезированных комплексов указывают на их перспективность.

Список литературы

1. Цукерблат Б. С., Белинский М. И. Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров. Кишинев: Штиинца, 1983. 280 с.
2. Лихтенштейн Г. И. Многоядерные окислительно-восстановительные металлоферменты. М.: Наука, 1979. 323 с.
3. Металлоорганические соединения в электронике/Под ред. Разуваева Г. А. М.: Наука, 1972. 480 с.
4. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений/Под ред. Разуваева Г. А. М.: Наука, 1981. 322 с.
5. Spacu P., Plostinaru S., Patron L. et al. // Rev. Roum. Chim. 1987. V. 32. № 9—10. P. 877.
6. Spacu P., Patron L., Plostinaru S. et al. // Rev. Roum. Chim. 1987. V. 32. № 3. P. 249.
7. Spacu P., Patron L., Plostinaru S. et al. // Rev. Roum. Chim. 1989. V. 34. № 5. P. 1275.
8. Bigotto A., Costa G., Golasso V. et al. // Spectrochim. Acta. 1970. V. 26A. № 9. P. 1939.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1967. С. 265.
10. Самусь Н. М., Хорошун И. В. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 12. С. 3053.
11. Самусь Н. М., Ющенко С. П., Хорошун И. В. и др. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 4. С. 892.
12. Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам/Под ред. Шалимовой К. В. М.: Высш. шк., 1968. С. 364.

Молдавский государственный университет

Поступила в редакцию
28.02.91