

УДК 541.49:546.65.562

© 1992 г.

ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ μ -МЕТОКСО (МЕДЬ, ИТТРИЙ ИЛИ ЛАНТАНОИД) АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ

Н.М. Самусь, М.В. Гандзий, В.И. Цапков

Нитраты меди(II), иттрия или лантаноида и ацетилацетон в абсолютном метаноле в присутствии пиперидина образуют гетерометаллические комплексы кубановой структуры, обладающие полупроводниковыми свойствами. Эти вещества могут быть использованы в качестве исходных продуктов для получения методом низкотемпературного пиролиза двойных оксидов, в том числе и перовскито-подобных.

Синтезу, изучению состава, строения и свойств гетероядерных β -дикетонатов переходных металлов посвящены работы [1,2]. Соединения этого класса находят применение в квантовой оптике и электронике [3,4], на их основе возможно получение полиметаллических неорганических материалов с точно заданным составом и свойствами [5].

Целью настоящей работы является синтез, изучение состава, строения, физико-химических и электрических свойств гетероядерных μ -метоксо (медь, иттрий или лантаноид) ацетилацетонатов и продуктов их пиролиза. Эксперимент показал, что при взаимодействии метанольных растворов нитратов меди, иттрия или лантаноида ($M = Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Yb$) и ацетилацетона в абсолютном метаноле в присутствии протоно-акцепторного реагента — пиперидина образуются мелкокристаллические вещества (I—XII).



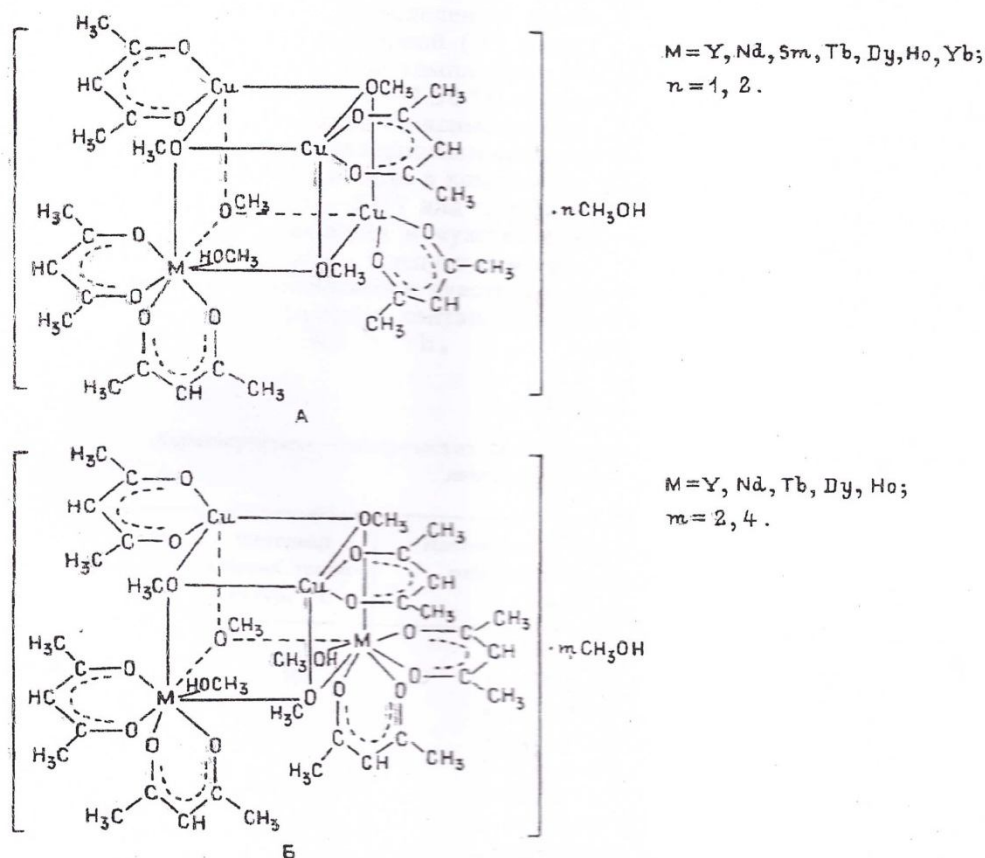
acac = $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O}^-)\text{CH}_3$, $M = Y$, $n = 2$ (I); $M = Nd$, $n = 2$ (II); $M = Sm$, $n = 2$ (III); $M = Tb$, $n = 3$ (IV); $M = Dy$, $n = 3$ (V); $M = Ho$, $n = 2$ (VI); $M = Yb$, $n = 3$ (VII); $M = Y$, $m = 2$ (VIII); $M = Nd$, $m = 2$ (IX); $M = Tb$, $m = 3$ (X); $M = Dy$, $m = 3$ (XI); $M = Ho$, $m = 3$ (XII).

Таблица 1

Результаты магнетохимического (294 К) и термогравиметрического исследования μ -метоксо(медь, иттрий или лантаноид)ацетилацетонатов

N ²	$\mu_{\text{эф.}}$, МБ (на одну молекулу)	Температура полного разложения комплекса, °С	N ²	$\mu_{\text{эф.}}$, МБ (на одну молекулу)	Температура полного разложения комплекса, °С
I	3.61	250	VIII	4.40	215
II	4.12	235	VIII	1.65	290
III	3.27	230	IX	3.56	280
IV	7.72	225	X	6.44	270
V	8.35	220	XI	8.01	265
VI	8.62	220	XII	7.94	250

Магнетохимическое исследование синтезированных соединений показало (табл. 1), что их эффективные магнитные моменты при комнатной температуре значительно ниже чисто спинового значения для суммы соответствующих количеств неспаренных электронов ионов меди (2+) и лантаноида (3+), что дает основание предположить для них полиядерное строение.



Для выяснения способа координации лигандов в комплексах (I—XII) было проведено ИК-спектроскопическое исследование, которое показало, что в областях $1605\text{—}1590$, $1280\text{—}1265$ и $1520\text{—}1500 \text{ см}^{-1}$ присутствует ряд полос, характеризующих $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ координированных молекул ацетилацетона [6]. Кроме того, в ИК спектрах комплексов присутствуют интенсивные полосы поглощения в областях $575\text{—}560$, $460\text{—}440$ и $1045\text{—}1020 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к $\nu(\text{M—O})$, $\nu(\text{Cu—O})$ и $\nu(\text{CH}_3\text{—O})$ соответственно. Такое положение полос, согласно литературным данным [7], указывает на то, что метоксигруппа является мостиковой. ИК спектры комплексов (I—XII) содержат также широкую полосу поглощения в области $3300\text{—}3150 \text{ см}^{-1}$, которая характеризует валентные колебания молекул метанола. Следует отметить, что ИК спектры поглощения полученных веществ подобны ИК спектрам алкоксикомплексов, для которых рентгеноструктурным методом [8] доказано тетрамерное кубановое строение. Этот факт дает основание предположить, что синтезированные вещества имеют аналогичное строение. Термический анализ комплексов (I—XII) показал (табл. 1), что их термолит протекает в две стадии: на дериватограммах комплексов в области $90\text{—}105^\circ\text{C}$ наблюдается эндотермический эффект с убылью массы,

соответствующей отщеплению кристаллизационных молекул метанола, при 215—290 °С происходит полное разложение комплексов. Как видно из табл. 1, на термическую устойчивость исследуемых соединений существенное влияние оказывает содержание меди и лантаноида. Так, температура полного разложения соединений (I—VII) на 35—40 °С выше, чем соединений (VIII—XII). Природа лантаноида также оказывает влияние на температуру полного разложения веществ и изменяется в ряду: $Y > Nd > Sm > Tb > Dy \geq Ho > Yb$.

Полученные физико-химические данные позволяют представить для исследуемых соединений распределение химических связей в виде схем А и Б.

Изучение температурной (Т) зависимости удельного сопротивления (ρ) таблетированных образцов комплексов (I—XII) показало (табл. 2), что у них в области температур 30—150 °С имеется типичная для полупроводниковых материалов прямолинейная зависимость между ρ и Т. Как видно из табл. 2, на полупроводниковые характеристики соединений (I—XII) оказывает влияние соотношение лантаноида и меди в комплексе. При переходе от комплексов (I—VII) к соединениям (VIII—XII) для одного и того же лантаноида температурный коэффициент сопротивления и чувствительность полупроводникового материала заметно уменьшаются. Следует отметить, что на величины температурного коэффициента сопротивления и чувствительности синтезированных соединений оказывает влияние и природа лантаноида. Они уменьшаются в ряду $Y > Nd > Sm > Tb > Dy > Ho > Yb$.

Таблица 2

Характеристики электрических свойств гетероядерных μ -метоксо(медь, иттрий или лантаноид)ацетилацетонатов

№ соединения ^а	Интервал рабочих температур, °С	Изменение ρ в интервале рабочих температур, Ом·см	-ТКС ^б при 30°С, %/град	V, ^в К
I	30-150	$7 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^5$	21.02	19294
II	30-150	$2 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^4$	20.36	18695
III	30-140	$4 \cdot 10^{11} - 7 \cdot 10^4$	19.28	17700
IV	30-140	$9 \cdot 10^{10} - 7 \cdot 10^4$	17.43	16003
V	30-150	$5 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^4$	16.67	15302
VI	30-150	$6 \cdot 10^{11} - 7 \cdot 10^5$	15.89	14591
VII	30-140	$8 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^5$	15.48	14213
VIII	30-130	$3 \cdot 10^8 - 2 \cdot 10^3$	15.85	14553
IX	30-130	$4 \cdot 10^9 - 8 \cdot 10^4$	14.39	13212
X	30-140	$8 \cdot 10^7 - 1 \cdot 10^3$	13.99	12844
XI	30-130	$3 \cdot 10^9 - 2 \cdot 10^5$	12.79	11742
XII	30-140	$7 \cdot 10^7 - 8 \cdot 10^3$	11.25	10326

Примечание. а) Соединения предварительно выдержаны при 105 °С в сушильном шкафу до прекращения изменения массы. б) Температурный коэффициент сопротивления. в) Чувствительность.

С целью выяснения фазового состава и электрических свойств продуктов пиролиза комплексы (I—XII) были подвергнуты низкотемпературному отжигу (-450 °С, в течение 1 ч) в последующим прокаливанием в печи при 800 °С (3 ч). При этом в случае соединений (VIII, X—XII) наблюдалось образование поликристаллических порошков при $M = Y$ темно-зеленого цвета, а при $M = Tb, Dy, Ho$ — черного. Рентгенофазовый анализ показал, что в них содержится $M_2Cu_2O_5$ ромбической сингонии с пространственной группой $R_{\text{пта}}$ и параметрами элементарной ячейки (Å), представленными ниже.

$Y_2Cu_2O_5$, а 10.784, b 3.490, с 12.448
 $Tb_2Cu_2O_5$, а 10.848, b 3.540, с 12.538
 $Dy_2Cu_2O_5$, а 10.836, b 3.524, с 12.470
 $Ho_2Cu_2O_5$, а 10.801, b 3.497, с 12.457

Пиролиз комплекса (IX) в этих же условиях приводит к образованию мелкокристаллического порошка черного цвета, который, по данным рентгенофазового анализа, содержит Nd_2CuO_4 тетрагональной перовскитоподобной модификации со следующими параметрами элементарной ячейки: а 3.938 и с 12.070 Å. Кроме основной фазы в продукте пиролиза этого соединения обнаружена примесь оксида меди (II). Полученные результаты рентгенофазового анализа практически совпадают с параметрами соответствующих двойных оксидов структуры перовскита, полученных традиционным твердофазным методом [9,10].

Изучение электрических свойств $M_2Cu_2O_5$ ($M = Y, Tb, Dy, Ho$) и Nd_2CuO_4 показало, что они являются полупроводниками с удельным сопротивлением при комнатной температуре: $\rho(Y_2Cu_2O_5) = 4 \cdot 10^5$, $\rho(Tb_2Cu_2O_5) = 5 \cdot 10^8$, $\rho(Dy_2Cu_2O_5) = 8 \cdot 10^7$, $\rho(Ho_2Cu_2O_5) = 7 \cdot 10^9$ и $\rho(Nd_2CuO_4) = 2 \cdot 10^2$ Ом·см. Выявленные электрические свойства $M_2Cu_2O_5$ ($M = Y, Tb, Dy, Ho$) и Nd_2CuO_4 близки к аналогичным характеристикам подобных материалов, приведенным в работах [11,12].

Таким образом, синтезированные гетероядерные μ -метоксо (медь, иттрий или лантаноид) ацетилацетонаты могут быть использованы в качестве исходных веществ для получения достаточно простым и неэнергоемким методом двойных оксидов, в том числе и перовскитоподобных.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений регистрировали на спектрофотометре Spexord IR-75 в виде паст в вазелиновом и фторированном маслах. Магнитную восприимчивость при комнатной температуре измеряли методом Гуи. Дериватограммы комплексов снимали на дериватографе ОД-102 в интервале температур 20—500 °С в атмосфере воздуха. Электрические свойства соединений на образцах в виде таблеток изучали с помощью электрометра ИТН-7, вольтметра электронного цифрового ВК7-10. Характеристики полупроводниковых материалов рассчитывали по формулам, приведенным в работе [13]. Дифрактограммы комплексов (I—XII) снимали на дифрактометре УРС-50И (неотфильтрованное Co -излучение) с автоматической записью кривой интенсивностей дифракционных максимумов.

Тетраakis- μ_3 - (метоксо) (метанол) - пентакис (ацетил - ацетонато) тримедь (II), иттрий (III) метанол (I). Раствор 1.92 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ и 3.63 г $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ в 30 мл абсолютного метанола, содержащего 25 мл ортомуравьиного эфира, выдерживали 8 ч при комнатной температуре. Затем в реакционную смесь прибавляли 2.6 мл ацетилацетона и пиперидин до pH -8, после чего смесь нагревали на водяной бане (-50 °С) в течение 1 ч. При охлаждении из раствора выпадал мелкокристаллический осадок голубого цвета, который отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали абсолютным метанолом, эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе над силикагелем.

По аналогичной методике, используя соответствующие $M(NO_3)_3 \cdot n H_2O$ ($M = Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Yb, n = 4-6$), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ и ацетилацетон, взятые в соотношении 1:3:5, получали комплексы (II—VII). Если исходные вещества взяты в соотношении 1:1:3, то из раствора выделяли продукты состава (VIII—XII). Все синтезированные соединения слабо растворимы в диметилформамиде, лучше — в диметилсульфоксиде, практически нерастворимы в спиртах, хлороформе, бензоле, ацетоне; водой разрушаются.

Названия комплексов (I—XII), их выход и данные элементного анализа представлены в табл. 3.

Таблица 3

Названия, выход и элементный анализ гетероядерных μ -метоксо(медь, иттрий или лантанонд)ацетилацетонатов

№	Название соединения	Выход, %	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
			C	H	М ^a	Cu		C	H	М ^a	Cu
I	Тетраakis- μ_3 - (метоксо) (метанол) пентаkis-(ацетилацетонато) тримедь(II), иттрий(III) метанол	65	38.40	5.65	9.14	19.98	$C_{31}H_{55}Cu_3O_{16}Y$	38.59	5.71	9.23	19.92
II	Тетраakis- μ_3 - (метоксо) (метанол) пентаkis-(ацетилацетонато) тримедь(II), неодим(III) метанол	70	36.70	5.53	14.05	19.07	$C_{31}H_{55}Cu_3NdO_{16}$	36.51	5.40	14.13	18.84
III	Тетраakis- μ_3 - (метоксо) (метанол) пентаkis-(ацетилацетонато) тримедь(II), самарий(III) метанол	74	36.17	5.29	14.74	18.90	$C_{31}H_{55}Cu_3O_{16}Sm$	36.29	5.37	14.63	18.73
IV	Тетраakis- μ_3 - (метоксо) (метанол) пентаkis-(ацетилацетонато) тримедь(II), тербий(III) диметанол	68	35.88	5.41	15.04	18.23	$C_{32}H_{59}Cu_3O_{17}Tb$	36.02	5.53	14.92	18.01
V	Тетраakis- μ_3 - (метоксо) (метанол) пентаkis-(ацетилацетонато) тримедь(II), диспрозий(III) диметанол	72	35.96	5.63	15.08	18.17	$C_{32}H_{59}Cu_3DyO_{17}$	35.89	5.51	15.23	17.94
VI	Тетраakis- μ_3 - (метоксо) (метанол) пентаkis-(ацетилацетонато) тримедь(II), гольмий(III) метанол	64	35.84	5.04	15.71	18.54	$C_{31}H_{55}Cu_3HoO_{16}$	35.77	5.29	15.87	18.46
VII	Тетраakis- μ_3 - (метоксо) (метанол) пентаkis-(ацетилацетонато) тримедь(II), иттербий(III) диметанол	78	35.68	5.29	15.87	17.83	$C_{32}H_{59}Cu_3O_{17}Yb$	35.56	5.46	16.02	17.78
VIII	Тетраakis- μ_3 - (метоксо) ди(метанол) гексаkis-(ацетилацетонато) димедь(II), дииттрий(III) диметанол	60	39.41	5.84	15.63	11.04	$C_{36}H_{62}Cu_2O_{18}Y_2$	39.58	6.08	15.45	11.11
IX	Тетраakis- μ_3 - (метоксо) ди(метанол) гексаkis-(ацетилацетонато) димедь(II), дисодин(III) диметанол	65	36.19	5.50	23.04	10.28	$C_{36}H_{62}Cu_2NdO_{18}$	36.13	5.55	22.82	10.14

Таблица 3 (продолжение)

№	Название соединения	Выход, %	Найдено, %			
			С	Н	М ^а	Сu
X	Тетраakis-μ ₃ -(метоксо)ди(метанол)гексаakis-(ацетилацетонато)димедь(II), дитербий(III) тетраметанол	64	35.19	5.81	23.35	9.57
XI	Тетраakis-μ ₃ -(метоксо)ди(метанол)гексаakis-(ацетилацетонато)димедь(II), дидиспрозий(III) тетраметанол	75	35.38	5.64	23.71	9.49
XII	Тетраakis-μ ₃ -(метоксо)ди(метанол)гексаakis-(ацетилацетонато)димедь(II), дигольмий(III) тетраметанол	70	35.17	5.84	24.03	9.28

Таблица 3 (продолжение)

№	Название соединения	Формула	Вычислено, %			
			С	Н	М ^а	Сu
X	Тетраakis-μ ₃ -(метоксо)ди(метанол)гексаakis-(ацетилацетонато)димедь(II), дитербий(III) тетраметанол	C ₃₇ H ₆₉ Cu ₂ O ₁₉ Tb ₂	35.40	5.75	23.45	9.44
XI	Тетраakis-μ ₃ -(метоксо)ди(метанол)гексаakis-(ацетилацетонато)димедь(II), дидиспрозий(III) тетраметанол	C ₃₇ H ₆₉ Cu ₂ Dy ₂ O ₁₉	35.19	5.72	23.90	9.38
XII	Тетраakis-μ ₃ -(метоксо)ди(метанол)гексаakis-(ацетилацетонато)димедь(II), дигольмий(III) тетраметанол	C ₃₇ H ₆₉ Cu ₂ Ho ₂ O ₁₉	35.09	5.70	24.12	9.36

Примечание. а) М – итрий или лантаноид.

Список литературы

- [1] Lindoy L.F., Lip H.C., Louie H.W. // Chem. Commun. 1977. N 21. P. 778–780.
- [2] Burns J.H., Danford M.D. // Inorg. Chem. 1969. Vol. 8. N 8. P. 1780–1784.
- [3] Металлоорганические соединения в электронике / Под ред. Г.А.Разуваева. М.: Наука, 1972. 480 с.
- [4] Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Под ред. Г.А.Разуваева. М.: Наука, 1981. 322 с.
- [5] Корзо В.Ф., Курочкин В.А., Демин В.П. Пленки из элементоорганических соединений в радиоэлектронике. М.: Энергия, 1973. 190 с.
- [6] Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1967. С. 292–298.
- [7] Borraclough C.G., Bradley D.C., Lewis J., Thomas I.M. // J. Chem. Soc. 1961. N 7. P. 2601–2605.
- [8] Симонов Ю.А., Матузенко Г.С., Ботошанский М.М., Ямпольская М.А., Гэрбэлэу Н.В., Малиновский Т.И. // ЖНХ. 1982. Т. 27. Вып. 2. С. 407–412.
- [9] Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Двойные системы / Под ред. Ф.Я.Галахова. Л.: Наука, 1987. Вып. 5. Ч. 3. С. 119–122.
- [10] Клинова Л.А., Сойкина И.В., Зверькова И.И., Зверьков С.А., Шевченко С.А., Ганович Н.И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1989. Т. 25. № 12. С. 2037–2041.
- [11] Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаптыгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979. С. 75–76.
- [12] Порошников Н.В., Петров К.И., Асанов Б.У., Оликов И.И. // ЖНХ. 1984. Т. 29. Вып. 9. С. 2226–2229.
- [13] Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам / Под ред. К.В.Шалимовой. М.: Высшая школа, 1968. С. 364.

Молдавский государственный университет. Кишинев
Поступило в Редакцию 5 июня 1991 г.