

УДК 541.49 : 546.65 : 73.74.562

© 1991 г.

САМУСЬ Н. М., ГАНДЗИЙ М. В., ЦАПКОВ В. И.,
РЕБРОВА О. Н., БИЮШКИН В. Н.

ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ МЕДЬ-, НИКЕЛЬ- ИЛИ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ ЛАНТАНА КАК ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТА

Синтезированы гетероядерные медь-, никель- или кобальтсодержащие ацетилацетонаты лантана, для которых на основании данных элементного анализа, ИК спектроскопического исследования установлен состав и высказано суждение о строении. Найдено, что в интервале температур 40—130° эти вещества обладают полупроводниковыми свойствами. Методом рентгенофазового анализа установлено, что продуктами их пиролиза являются двойные оксиды структуры перовскита.

Двойные оксиды *d*- и *f*-элементов структуры перовскита широко применяются на практике в качестве материалов, обладающих определенными электрическими свойствами [1], а также в виде катализаторов ряда окислительно-восстановительных процессов [2, 3]. Как известно из литературы [4—6], их синтезируют твердофазным спеканием оксидов или гидроксидов соответствующих металлов. В последние годы двойные оксиды получают менее энергоемкими методами, используя в качестве исходных продуктов гетерометаллические (*3d*, *4f*)-элементсодержащие координационные соединения [7, 8]. С целью поиска новых многоядерных координационных соединений, способных методом пиролиза давать двойные оксиды структуры перовскита, в настоящей работе представлены результаты синтеза медь-, никель- или кобальтсодержащих ацетилацетонатов лантана, установления состава, строения полученных комплексов и продуктов их пиролиза, выявления влияния природы *d*-элемента на их электрические свойства.

При нагревании ($t \sim 50^\circ$) в течение 2—3 ч и постоянном перемешивании смеси гидроксида лантана, $M(OH)_2$ ($M = Cu, Ni, Co$) и ацетилацетона (молярное отношение 1 : 1 : 3) в этаноле происходит полное растворение исходных веществ. При охлаждении из раствора выпадают однородные мелкокристаллические вещества, для которых на основании данных элементного анализа (табл. 1) установлено соотношение $La : M = 1 : 1$ и предложен состав: $LaCu(AA)_3(OH)_2 \cdot 6H_2O$ (I), $LaNi(AA)_3(OH)_2 \cdot 7H_2O$ (II) и $LaCo(AA)_5 \cdot 5H_2O$ (III), где $AA = H_3C-C(O)CH=C(O^-)CH_3$. В зависимости от *d*-элемента комплексы имеют определенную окраску: I — сиренево-голубую, II — светло-зеленую, а III — светло-розовую. Выделенные соединения растворимы в алифатических спиртах, ДМФА, ДМСО, водой разрушаются. Определение молекулярной электропроводности I—III в диметилформамиде показало, что они являются неэлектролитами.

Значение $\mu_{эф}$ соединения I при комнатной температуре (табл. 1) соответствует чисто спиновому значению для одного неспаренного электрона, что указывает на отсутствие обменного взаимодействия между ионами меди(2+) в комплексе. В ЭПР спектре I при комнатной температуре наблюдается одиночный сигнал с $g_{эф} \sim 2,098$. Тот факт, что при $T = 120 K$ в области низких полей в ЭПР спектре появляется дополнительный сигнал, дает основание предположить наличие в I обменного взаимодействия между парамагнитными ионами, т. е. I не является мономером. Комплекс II парамагнитен, следовательно, ион никеля в нем находится в октаэдриче-

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства I—III

Соединение	Брутто-формула	Выход, %	Содержание (найдено/вычислено), %				$\mu_{эф}$ *, М. Б.
			М	La	C	H	
I	CuLaC ₁₅ H ₃₅ O ₁₄	78	9,84	21,73	28,15	5,39	1,71
			9,97	21,65	28,04	5,45	
II	NiLaC ₁₅ H ₃₇ O ₁₅	74	9,06	21,34	27,56	5,74	2,80
			9,01	21,22	27,48	5,65	
III	CoLaC ₂₅ H ₄₅ O ₁₅	56	7,48	17,92	38,40	5,70	5,04
			7,54	17,75	38,31	5,75	

* Магнитная восприимчивость определялась методом Гуи.

Таблица 2

Характеристические частоты (см⁻¹) в ИК спектрах I—III

Соединение	$\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})$	$\nu(\text{C}\cdots\text{O})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{La}-\text{O}), \nu(\text{M}-\text{O})$
I	3430	1615	1580, 1275	1575, 1530, 1464	1020, 920, 760, 650	780	570, 455
II	3400	1600	1598, 1260	1588, 1514, 1450	1020, 960, 760, 670	770	565, 450
III	3420	1610	1601, 1280	1608, 1515, 1460	—	770	560, 425

ском окружении; для III значение $\mu_{эф}$ соответствует трем неспаренным электронам и степени окисления кобальта 2+.

Для выяснения способа координации лигандов центральными ионами проведен анализ ИК спектров (табл. 2), который показал, что координированный ацетилацетон имеет характеристические полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ в областях 1610—1580 и 1530—1450 см⁻¹ соответственно. Поскольку эти полосы имеются в ИК спектрах всех ацетилацетонатов *d*- и *f*-элементов [9], следовательно, в исследуемых соединениях ацетилацетон является бидентатным лигандом и образует с ионом лантана шестичленный металлоцикл. Об этом свидетельствует также присутствие в ИК спектрах I—III полос поглощения валентных колебаний связей La—O и M—O (M = Cu, Ni, Co) в областях 570—560 и 460—420 см⁻¹ соответственно. Анализ ИК спектров I, II показал, что в области 1100—600 см⁻¹ присутствует ряд полос поглощения, которые, согласно [10], можно отнести к деформационным колебаниям $\delta(\text{OH})$ оловых и диоловых мостиков. Полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ в спектрах этих соединений практически не изменяются по сравнению со спектром ацетилацетоната лантана [11]. Следовательно, три ацетилацетонат-иона в I, II координированы лантаном и связывание его с ионом *d*-элемента (Cu, Ni) происходит посредством оловых групп. Исследование ИК спектра LaCo(AA)₃·5H₂O показало, что в нем отсутствуют полосы поглощения гидроксогрупп, а полосы поглощения координированных ацетилацетонат-ионов проявляются в областях, характерных для многоядерных ацетилацетонатов, в которых ацетилацетон выполняет роль мостикового лиганда. Об этом говорит смещение $\nu(\text{C}=\text{O})$ в коротковолновую область. Подобные факты отмечены ранее в работе [12] для гетероядерного комплекса кобальта и европия с бетадикетонном, строение которого установлено рентгеноструктурным методом. Что касается молекул воды, то часть из них могут быть внутрисферными, а другая — кристаллизационными. В ИК спектрах I—III кроме полос поглощения $\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H}) \sim 3400$ и $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H}) \sim 1600$ см⁻¹ присутствует полоса в области $\sim 780-760$ см⁻¹, которую, согласно [13], можно отнести к $\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$. Наличие этой полосы в ИК спектрах I—III свидетельствует об участии молекул воды в координации с ионом металла.

Таблица 3

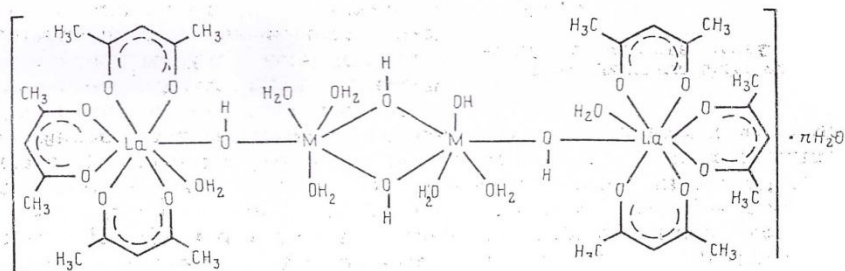
Результаты термогравиметрического исследования I—III

Соединение	Характеристика пика (ДТА)	ΔT , °C	Убыль массы, %			Температура полного разложения комплекса, °C
			найдено	вычислено	отвечает отрыву	
I	эндо	70—90	5,4	5,6	2H ₂ O	370
	эндо	110—140	10,8	11,2	4H ₂ O	
II	эндо	80—95	8,8	8,3	3H ₂ O	370
	эндо	120—150	10,7	11,0	4H ₂ O	
III	эндо	65—75	7,2	6,9	3H ₂ O	400
	эндо	140—160	4,3	4,6	2H ₂ O	

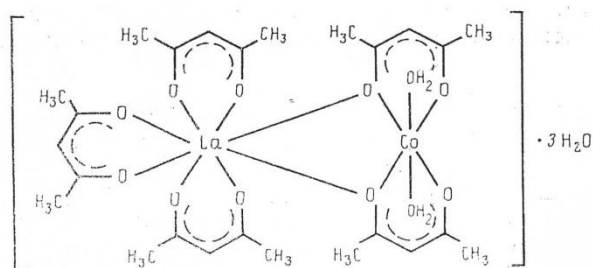
Термогравиметрическое исследование I—III показало (табл. 3), что их термолит протекает через ряд стадий: на дериватограммах всех комплексов наблюдаются два эндозффекта (65—95° и 110—160°), сопровождающихся убылью массы, соответствующей ступенчатому отрыву молекул воды. Последний эндотермический эффект, отвечающий отрыву четырех (I, II) и двух (III) молекул воды, наблюдается при сравнительно высоких температурах. Это подтверждает, что они являются внутрисферными, следовательно, в III центральный ион (Co²⁺) находится в октаэдрическом лигандном окружении.

Полное термическое разложение I—III происходит при 370—400°, причем природа *d*-элемента не влияет на температуру полного разложения соединения. Увеличение количества ацетилацетона в комплексе (при переходе от I, II к III) повышает его $T_{\text{разл}}$ на ~30°.

Полученные физико-химические данные позволяют предположить для I—III следующие структурные формулы:



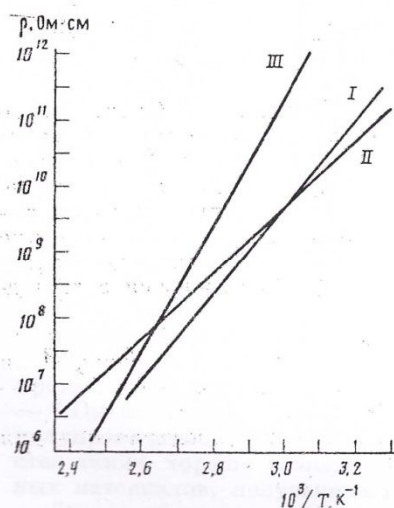
I: M=Cu, n=4; II: M=Ni, n=6



III

Представленные структуры, возможно, являются фрагментами многоядерных соединений.

Из литературы [14] известно, что гетерометаллические (*d, d*)-элементы содержащие координационные соединения обладают полупроводниковым типом проводимости, интервал рабочих температур которых зависит от природы центральных атомов, мостиковых лигандов и стереохимии лигандного окружения. В связи с этим представляло интерес изучить электрические свойства синтезированных гетерометаллических медь-, никель- или кобальтсодержащих ацетилацетонатов лантана. Изучение температурной зависимости удельного сопротивления (ρ) таблетированных образцов



Температурная зависимость удельного сопротивления I—III

I—III показало, что у них в области температур 40—130° имеется типичная для полупроводниковых материалов прямолинейная зависимость между ρ и T (рисунок). На полупроводниковые свойства I—III оказывает влияние состав комплекса: при переходе от I, II к III интервал рабочих температур уменьшается, но при этом возрастают чувствительность полупроводникового материала (B) и его температурный коэффициент сопротивления (ТКС) (табл. 4).

С целью выяснения электрических свойств продуктов пиролиза синтезированных соединений последние были подвергнуты низкотемпературному пиролизу (~500° в течение 1 ч) с последующим отжигом в печи при температуре 850° в атмосфере кислорода в течение 5 ч. При этом наблюдалось образование поликристаллических порошков черного цвета, элементный анализ которых показал, что в их состав входят лантан и *d*-элемент в соотношении 1 : 1. На основании рентгенофазового анализа полученных образцов (табл. 5) установлено, что продукт пиролиза I содержит La_2CuO_4 , который имеет орторомбическую решетку типа K_2NiF_4 с параметрами $a = 5,402$, $b = 5,354$, $c = 13,16$ Å. Кроме основной фазы в порошке обнаружена примесь CuO . Продуктами пиролиза II и III являются LaNiO_3 и LaCoO_3 соответственно, которые имеют гексагонально-искаженную решетку типа перовскита с параметрами: $a = 5,456$, $c = 6,561$ Å — для первого и $a = 5,424$, $c = 13,068$ Å — для второго. Полученные результаты рентгенофазового анализа практически совпадают с параметрами соответствующих двойных перовскитоподобных оксидов, полученных традиционным твердофазным методом [16].

Изучение электрических свойств двойных оксидов, полученных пиролизом I—III, показало, что при комнатной температуре их удельное со-

Таблица 4

Характеристики полупроводниковых свойств I—III *

Соединение **	Интервал рабочих температур, К ***	Изменение ρ в интервале рабочих температур, Ом·см	ТКС при 343 К, %/К	B , К
I	343—393	$2 \cdot 10^{11}$ — $7 \cdot 10^6$	12,50	14 710
II	343—393	$8 \cdot 10^{10}$ — $3 \cdot 10^7$	10,60	12 472
III	343—403	$4 \cdot 10^{10}$ — $5 \cdot 10^6$	14,68	17 268

* ТКС и B рассчитаны по формулам, приведенным в работе [15].

** I—III предварительно выдержаны при 378 К в сушильном шкафу до прекращения изменения массы.

*** Измерения проводили в криостате в интервале температур 303—423 К; температуру контролировали с помощью термпары медь-константы и потенциометра ПИИ-63.

Таблица 5

Результаты рентгенофазового анализа продуктов пиролиза I-III

I			II			III		
hkl	d, Å	I, %	hkl	d, Å	I, %	hkl	d, Å	I, %
111	3,65	30	100	3,82	15	012	3,82	20
040	3,28	20	110	2,72	100	*	2,85	5
131	2,87	100	012	2,69	75	100	2,71	100
200	2,70	55	021	2,22	20	104	2,68	100
002	2,68	55	003	2,19	10	*	2,43	10
060	2,19	15	202	1,92	45	202	2,21	30
151	2,16	30	122	1,57	40	006	2,18	10
240	2,09	25	104	1,55	30	024	1,91	75
042	2,08	25				122	1,72	10
202	1,90	40				116	1,70	10
260	1,70	10				214	1,56	60
171	1,69	20				018	1,54	30
242	1,65	15				*	1,43	5
331	1,59	30				220	1,36	20
133	1,58	30				208	1,34	20
262	1,43	15				036	1,27	10
280	1,40	10				134	1,21	20
						128	1,20	20

* Отнести к известной фазе не удалось.

противление составляет: $\rho_{\text{La}_2\text{CuO}_4} = 8 \cdot 10^{-2}$, $\rho_{\text{LaNiO}_3} = 9 \cdot 10^{-3}$, $\rho_{\text{LaCoO}_3} \sim 1$ Ом·см, причем La_2CuO_4 и LaNiO_3 имеют металлический, а LaCoO_3 — полупроводниковый тип проводимости. Выявленные электрические свойства также хорошо совпадают с аналогичными характеристиками подобных материалов, полученными традиционными методами.

Таким образом, синтезированные гетерометаллические медь-, никель- или кобальтосодержащие ацетилацетонаты лантана могут служить исходными веществами для получения достаточно простым и неэнергоемким способом двойных оксидов структуры перовскита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплевский И. С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979.
2. Yu-Yao Y. F. // J. Catalysis. 1975. V. 36. No. 3. P. 266.
3. Sorenson S. C., Wronkiewicz J. A., Sis L. B. // Amer. Ceram. Bull. 1974. V. 53. No. 5. P. 446.
4. Недилько С. А., Ермакова М. Н., Ляшко Д. Д. и др. // Ж. неорганической химии. 1979. Т. 24. № 5. С. 1395.
5. Demazeau G., Marbeuf A., Pouchard M. // J. Solid State Chem. 1971. V. 3. No. 4. P. 582.
6. Тимофеева Н. И., Романович И. В. // Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 11. С. 2104.
7. Spasi P., Plostinaru S., Patron L. // Rev. Roum. Chim. 1987. V. 32. No. 9. P. 877.
8. Spasi P., Patron L., Plostinaru S. // Rev. Roum. Chim. 1987. V. 32. No. 3. P. 249.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1967. С. 411.
10. Бурков К. А., Коноплева Л. В., Лилич Л. С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. № 2. С. 183.
11. Грибов Л. А., Золотов Ю. А., Носкова М. П. // Ж. структурной химии. 1968. Т. 9. № 3. С. 448.
12. Lindoy L. F., Lip H. C., Louie H. W. // Chem. Comm. 1977. No. 21. P. 778.
13. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. С. 137.
14. Самусь Н. М., Хорошун И. В., Ющенко С. П. и др. // Ж. неорганической химии. 1989. Т. 35. № 4. С. 892.
15. Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам / Под ред. Шалимовой К. В. М.: Высш. шк. 1968. С. 364.
16. Недилько С. А., Васягина Р. Д., Сидорик Л. С. и др. // Укр. хим. ж. 1980. Т. 46. № 3. С. 251.

Молдавский государственный университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
21.09.89