

ГЕТЕРОЯДЕРНІ (КУПРУМ, ЛАНТАНОЇД)ВМІСНІ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТИ ЯК ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ДЛЯ СИНТЕЗУ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

Синтезовано гетероядерні (купрум, лантаноїд)вмісні ацетилацетонати загальної формули $CuLn(AA)_5 \cdot nH_2O$ ($Ln(III) = La, Nd, Sm, Gd$; $HAA = H_3C-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$; $n = 1-4$). Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що продуктами їх піролізу є подвійні оксиди Ln_2CuO_4 ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$) структури перовскіту.

Ключові слова: гетероядерні комплексні сполуки, купрум, лантаноїд, ацетилацетон, подвійні оксиди, структура перовскіту, наноматеріали.

Abstract

The synthesis of heteronuclear compounds (copper, lanthanide)-containing acetylacetonates of the general formula $CuLn(AA)_5 \cdot nH_2O$ ($Ln(III) = La, Nd, Sm, Gd$; $HAA = H_3C-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$; $n = 1-4$). The method of X-ray diffraction analysis showed that the products of their pyrolysis are the double oxides Ln_2CuO_4 ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$) of the perovskite structure.

Keywords: heteronuclear complex compounds, copper, lanthanide, acetylacetone, double oxides, perovskite structure, nanomaterials.

Вступ

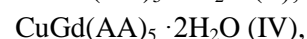
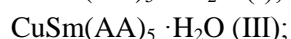
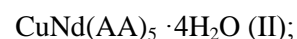
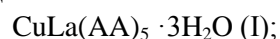
Подвійні оксиди структури перовскіту широко використовуються на практиці як матеріали, що володіють певними електричними властивостями [1], а також як катализатори окисно-відновних процесів [2]. В основному їх отримують твердофазним високотемпературним спіканням оксидів, карбонатів, гідроксидів або інших сполук відповідних металів впродовж тривалого часу з багатократним ретельним подрібненням вихідних речовин [3].

В останні роки подвійні оксиди структури перовскіту високого ступеня дисперсності, з точно заданим складом та властивостями отримують менш енергоємними методами, використовуючи як прекурсори гетероядерні (d- і s-, p- або f-)елементвмісні координаційні сполуки [4–12].

Метою даної роботи є синтез гетероядерних (купрум, лантаноїд)вмісних ацетилацетонатів та розробка технології отримання на їх основі подвійних оксидів структури перовскіту високого ступеня дисперсності.

Результати дослідження

Виявлено, що при взаємодії гарячих ($\sim 50^\circ C$) розчинів $LnCl_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$), купрум(II) хлориду, ацетилацетону в етанолі, взятих у співвідношенні 1:1:5, в присутності протонно-акцепторного реагента – водного розчину амоніаку утворюються дрібнокристалічні сполуки блакитного кольору. Для виділених сполук на основі даних елементного аналізу встановлено, що незалежно від природи лантаноїда у всіх комплексах реалізується співвідношення $Ln : Cu = 1 : 1$ і вони мають такий склад:

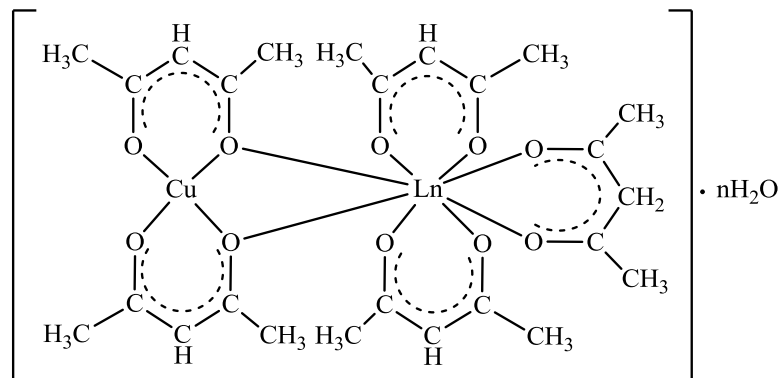


де $HAA = H_3C-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$.

Встановлено, що синтезовані комплекси розчинні в ДМФА і ДМСО, при нагріванні в етанолі, малорозчинні в хлороформі, практично нерозчинні в ацетоні, бензені, CCl_4 та руйнуються у воді. Практичний вихід виділених комплексних сполук складає 65 – 85 %.

На основі даних елементного, рентгенофазового аналізів, магнетохімічного, ІЧ-спектроскопічного і термогравіметричного досліджень встановлено індивідуальність та запропоновано вірогідну схему

розміщення хімічних зв'язків в I-IV:



де Ln(III) = La, Nd, Sm Gd; $n = 1 - 4$

З метою встановлення фазового складу продуктів піролізу виділених сполук I-IV було проведено їх низькотемпературне випалювання при температурі 400 – 450°C на газовому пальнику впродовж однієї години. Після цього піроліз продовжували в кварцевій трубці, у муфельній печі при температурі 800°C в атмосфері кисню впродовж 3 годин. При цьому спостерігали утворення полікристалічних порошків чорного кольору, елементний аналіз яких показав, що до їх складу входять атоми купруму(II) і лантанію(III) у співвідношенні 1:1.

Рентгенофазовий аналіз продукту піролізу сполуки $\text{CuLa}(\text{AA})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) показав, що в ньому міститься La_2CuO_4 орторомбічної перовскітоподібної модифікації з параметрами кристалічної решітки: $a = 5,408 \text{ \AA}$; $b = 5,348 \text{ \AA}$; $c = 13,250 \text{ \AA}$. Ці параметри практично співпадають з параметрами La_2CuO_4 отриманого традиційними методами твердофазного спікання суміші оксидів, гідроксидів або солей лантану(III) та купруму(II) [13]. Крім основної фази в порошок виявлено домішки купруму(II) оксиду.

За таких самих умов, з використанням методу рентгенофазового аналізу, проведено дослідження продуктів піролізу виділених сполук II-IV, яке показало утворення подвійних оксидів структури перовскіту складу Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), які є основною фазою та наявність домішки купруму(II) оксиду. Встановлено, що зміна температурних режимів процесу піролізу та складу атмосфери прожарювання суттєво впливає на фазовий склад, ступінь аморфності та розміри частинок продуктів піролізу гетероядерних (купрум, лантанію)вмісних ацетилацетонатів.

Висновки

Синтезовано гетероядерні (купрум, лантанію)вмісні ацетилацетонати і показано, що вони можуть бути використані як вихідні речовини для отримання досить простим і неенергоємним методом подвійних оксидів Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) структури перовскіту високого ступеня дисперсності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Лазарев В. Б. Электропроводность окисных систем и пленочных структур / В. Б. Лазарев, В. Г. Красов, И. С. Шапльгин. – М.: Наука. – 1978. – 168 с.
2. Yao Y.-F.Y. The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides. IV. Perovskite-type oxides // J. Catalysis. – 1975. – V. 36, № 3. – P. 226-275.
3. Редкоземельные полупроводники / Под ред. В. П. Жузе, И. А. Смирнова. Л.: Наука. – 1977. – 200 с.
4. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Т. І. Панченко, О. А. Гордієнко] // Укр. хім. журн. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 74-79.
5. Toward a General Strategy for the Synthesis of Heterobimetallic Coordination Complexes for Use as Precursors to Metal Oxide Materials: Synthesis, Characterization, and Thermal Decomposition of $\text{Bi}_2(\text{Hsal})_6 \cdot \text{M}(\text{Acac})_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}$) / [J. H. Thurston, D. Trahan, T. Ould-Ely, K. H. Whitmire] // Inorg. Chem. – 2004. – Т. 43, №10. – P. 3299–3505.
6. Гетероядерные комплексные соединения железа(III) и неодима(III) с оксикислотами как исходные вещества для синтеза наноматериалов / [И. В. Шабанова, Т. П. Стороженко, В. И. Зеленев и др.] // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2004. – №3. – С. 91–94.
7. Гетероядерные медь-, никель- или кобальтсодержащие ацетилацетонаты лантана как исходные вещества для получения двойных оксидов структуры перовскита / [Н. М. Самусь, М. В. Гандзий, В. И. Цапков и др.] // Коорд. химия. – 1991. – Т. 17, № 2. – С. 183-187.

8. Гетерометаллические (лантаноид или иттрий, р- или d-элемент)содержащие N,N'-этилен-бис-салицилидениминаты / [Н. М. Самусь, И. В. Хорошун, И. В. Сеница, М. В. Гандзий] // Коорд. химия. – 1993. – Т. 19, № 9. – С. 729-732.
9. Самусь Н. М. Гетероядерные μ -метоксо(медь-, иттрий) или лантаноид ацетилацетонаты / Н. М. Самусь, М. В. Гандзий, В. И. Цапков // Журнал общей химии. – 1992. – Т. 62, В. 3 – С.510-515.
10. Многоядерные гетерометаллические (Y или Ln, Ba, Cu) содержащие ацетилацетонаты как исходные вещества для получения ВТСП – оксидов $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$ / [И. В. Хорошун, Н. М. Самусь, М. В. Гандзий и др.] // Коорд. химия.– 1993. – Т.19, №7. – С. 548-552.
11. Синтез складних оксидів з гетероядерних β -дикетонатних комплексів 3d-4f-металів / [Л. І. Слюсарчук, Л. І. Железнова, Т. В. Павленко, С. В. Счастлівцев] // Тези доповіді на XX Українській конференції з неорганічної хімії. – м. Дніпро, 2018. – С.74.
12. Метансульфонати як перспективні органічні сполуки для одержання функціональних оксидних порошкових наноматеріалів [В. Г. Верещак, К. О. Сорочкіна, Д. В. Валєєв] // Тези доповіді на XX Українській конференції з неорганічної хімії. – м. Дніпро, 2018. – С.111.
13. Шапльгин И. С. Получение и свойства соединений Ln_2CuO_4 (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) и некоторых их твердых растворов / И. С. Шапльгин, Б. Г. Кахан, В. Б. Лазарев // Журнал норган. химии. – 1979. – Т. 24, №. 6 – С.1478-1484.

Марія Василівна Євсєєва – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: evseevamv359@gmail.com

Тетяна Іванівна Панченко – асистент кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, email: tpanchenko88@gmail.com

Maria V. Evseeva – Candidate of Chemical Sciences, Docent, Associate Professor at the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, email: evseevamv359@gmail.com

Tetiana I. Panchenko – Assistant at the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, email: tpanchenko88@gmail.com