

УДК 541.49:546(562:87):547.44.3

© 1993 г.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ μ -АЛКОКСО (МЕДЬ-, ВИСМУТ) СОДЕРЖАЩИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ

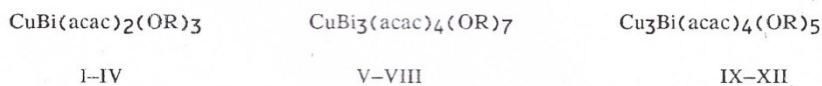
Н.М.Самусь, В.И.Цанков, М.В.Гандзий

При взаимодействии хлоридов меди(II), висмута(III) и ацетилацетона в абсолютном метаноле (этанол, пропанол, 2-пропанол) в присутствии пиперидина образуются гетерометаллические комплексы кубановой структуры. Эти вещества могут быть использованы для получения методом пиролиза Bi_2CuO_4 .

Из работы [1] известно, что Bi_2CuO_4 применяется на практике в качестве исходного материала при получении высокотемпературных сверхпроводящих керамик. Его синтезируют твердофазным спеканием ($700\text{--}750^\circ\text{C}$) оксидов соответствующих металлов в течение $100\text{--}120$ ч [2]. В последние годы [3—6] многие полиметаллические неорганические материалы с точно заданным составом и свойствами получают менее энергоемкими методами, используя в качестве исходных продуктов гетероядерные (d- и s-, p- или f-) элементсодержащие координационные соединения.

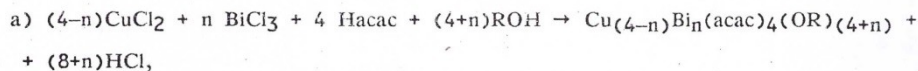
С целью поиска новых комплексов, способных методом пиролиза образовывать Bi_2CuO_4 , в настоящей работе проведено исследование условий синтеза, изучения состава, строения и физико-химических свойств гетерометаллических μ -алкоксомедь-, висмутсодержащих ацетилацетонатов и продуктов их пиролиза.

Эксперимент показал, что при взаимодействии спиртовых (метанол, этанол, 2-пропанол) растворов безводных хлоридов меди, висмута и ацетилацетона в зависимости от соотношения реагирующих компонентов 1:1:2, 1:3:4 или 3:1:4 в присутствии протонакцепторного реагента — пиперидина — образуются мелкокристаллические вещества (табл. 1), приведенные ниже.



acac = $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O}^-)\text{CH}_3$; R = CH_3 (I, V, IX), C_2H_5 (II, VI, X), C_3H_7 (III, VII, XI), *i*- C_3H_7 (IV, VIII, XII).

Процесс образования соединений может быть представлен следующими схемами:



где $n = 1\text{--}3$,

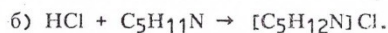


Таблица 1

Названия, выход и элементный анализ гетерометаллических μ -аллокс(медь-, висмут)содержащих ацетилацетонатов

N ²	Название соединения	Выход, %	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
			C	H	Bi	Cu		C	H	Bi	Cu
I	Тетраakis- μ_3 -(метоксо)ди(метоксо)-тетраakis(ацетилацетонато)-димедь(II), дивисмут(III)	83	27.82	3.92	36.95	11.50	$C_{26}H_{46}Bi_2Cu_2O_{14}$	27.66	4.08	37.06	11.35
II	Тетраakis- μ_3 -(этоксо)ди(этоксо)-тетраakis(ацетилацетонато)димедь(II), дивисмут(III)	73	31.74	4.68	34.58	10.70	$C_{32}H_{58}Bi_2Cu_2O_{14}$	31.68	4.79	34.49	10.56
III	Тетраakis- μ_3 -(пропокс)ди(пропокс)тетраakis(ацетилацетонато)-димедь(II), дивисмут(III)	72	35.24	5.28	32.08	9.70	$C_{38}H_{70}Bi_2Cu_2O_{14}$	35.19	5.40	32.25	9.88
IV	Тетраakis- μ_3 -(изопропокс)ди(изопропокс)тетраakis(ацетилацетонато)димедь(II), дивисмут(III)	84	35.03	5.21	32.20	9.69	$C_{38}H_{70}Bi_2Cu_2O_{14}$	35.19	5.40	32.25	9.88
V	Тетраakis- μ_3 -(метоксо)три(метоксо)тетраakis(ацетилацетонато)-димедь(II), дивисмут(III)	80	24.90	3.65	47.84	4.96	$C_{27}H_{49}Bi_3CuO_{15}$	24.85	3.76	48.08	4.91
VI	Тетраakis- μ_3 -(этоксо)три(этоксо)-тетраakis(ацетилацетонато)-димедь(II), тривисмут(III)	70	2.25	4.65	44.65	4.62	$C_{34}H_{63}Bi_3CuO_{15}$	29.10	4.49	44.72	4.56
VII	Тетраakis- μ_3 -(пропокс)три(пропокс)тетраakis(ацетилацетонато)-димедь(II), тривисмут(III)	68	32.92	5.24	41.75	4.50	$C_{41}H_{77}Bi_3CuO_{15}$	32.80	5.13	41.80	4.27
VIII	Тетраakis- μ_3 -(изопропокс)три(изопропокс)тетраakis(ацетилацетонато)-димедь(II), тривисмут(III)	92	32.87	5.02	41.87	4.35	$C_{41}H_{77}Bi_3CuO_{15}$	32.80	5.13	41.80	4.27
IX	Тетраakis- μ_3 -(метоксо)(метоксо)-тетраakis(ацетилацетонато)три-медь(III), висмут(III)	88	31.40	4.38	22.15	19.94	$C_{25}H_{43}BiCu_3O_{13}$	31.51	4.52	21.95	20.17
X	Тетраakis- μ_3 -(этоксо)(этоксо)тетраakis(ацетилацетонато)тримедь(II), висмут(III)	80	35.04	5.24	20.74	18.70	$C_{30}H_{53}BiCu_3O_{13}$	35.23	5.19	20.45	18.79
XI	Тетраakis- μ_3 -(пропокс)тетраakis(ацетилацетонато)тримедь(II), висмут(III)	78	38.30	5.81	19.45	17.91	$C_{35}H_{63}BiCu_3O_{13}$	38.46	5.77	19.14	17.58
XII	Тетраakis- μ_3 -(изопропокс)(изопропокс)тетраakis(ацетилацетонато)тримедь(II), висмут(III)	95	38.48	5.70	19.02	17.67	$C_{35}H_{63}BiCu_3O_{13}$	38.46	5.77	19.14	17.58

Магнетохимическое исследование синтезированных соединений (табл. 2) показало, что значения эффективных магнитных моментов веществ (I—IV) и (IX—XII) при комнатной температуре значительно ниже чисто спинового значения для одного неспаренного электрона. Это дает основание предположить для этих комплексов полиядерное строение, при котором возможно возникновение как прямого, так и косвенного обменного взаимодействия. Значения эффективных магнитных моментов (V—VIII) соответствуют одному неспаренному электрону.

Таблица 2

Результаты магнетохимического (294 К) и термогравиметрического исследования гетерометаллических μ -алкоксомедь-, висмутсодержащих ацетилацетонатов

№	$\mu_{\text{эф.}}$, МБ (на 1 ион Cu^{2+})	Температура полного разложения комплекса, °С	№	$\mu_{\text{эф.}}$, МБ (на 1 ион Cu^{2+})	Температура полного разложения комплекса, °С
I	1.61	240	VII	2.14	220
II	1.60	240	VIII	2.03	225
III	1.53	230	IX	1.42	260
IV	1.59	230	X	1.45	250
V	1.92	230	XI	1.48	235
VI	1.78	220	XII	1.52	240

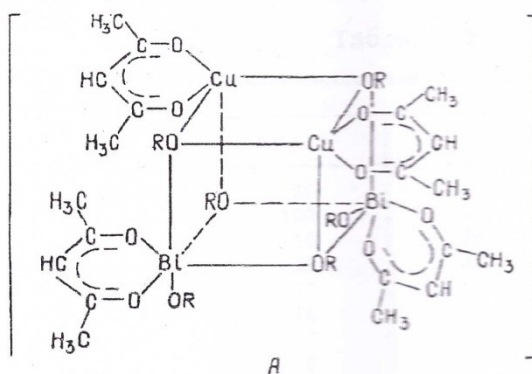
Для выяснения способа координации лигандов в соединениях (I—XII) проведено их ИК-спектроскопическое исследование.

Как известно из литературы [7], ацетилацетон, координированный с ионом металла, имеет характерные полосы $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ и $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ в области 1600—1580, 1275—1260, 1530—1500 см^{-1} соответственно. Поскольку эти полосы имеются в ИК спектрах веществ (I—XII), то, следовательно, в них ацетилацетон является бидентантным лигандом и образует с центральным ионом шестичленный металлоцикл. Следует отметить, что в ИК спектрах всех комплексов присутствуют интенсивные полосы поглощения в областях 470—440 см^{-1} , относящиеся к $\nu(\text{M}-\text{O})$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Bi}$) и 1050—1020 см^{-1} — к $\nu(\text{CO})$ алкоксигрупп. Такое положение полос, согласно данным [8], указывает на то, что алкоксигруппа в соединениях (I—XII) является мостиковой и объединяет атомы металла с образованием многоядерного соединения. Обращает на себя внимание тот факт, что ИК спектры синтезированных медь-, висмутсодержащих ацетилацетонатов и алкоксикомплексов кубановой структуры [9] подобны, а это дает основание предположить для синтезированных μ -алкоксомедь-, висмутсодержащих ацетилацетонатов тетрамерное кубановое строение.

Термогравиметрическое исследование соединений (I—XII) показало (табл. 2), что их полное разложение происходит при 220—260 °С, причем увеличение количества висмута в комплексе приводит к понижению на 20—10 °С термической устойчивости. Природа мостикового лиганда — алкоксигруппы — практически не влияет на температуру полного разложения комплекса.

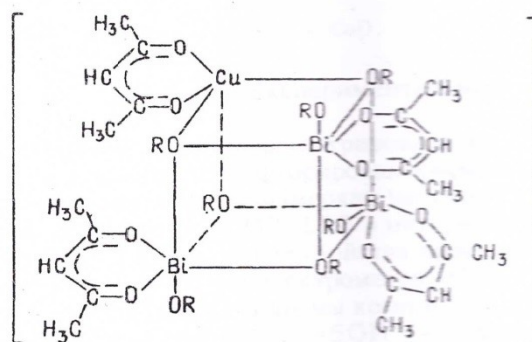
Полученные физико-химические данные позволяют представить для исследуемых соединений распределение химических связей в виде схем А, Б и В.

С целью выяснения фазового состава и электрических свойств продуктов пиролиза комплексы (I—XII) подвергнуты низкотемпературному пиролизу (~450 °С в течение 1 ч) с последующим отжигом в печи при температуре 750 °С в течение 2 ч. При этом во всех случаях наблюдалось образование поликристаллических порошков черного цвета, рентгенофазовый анализ которых показал (табл. 3), что в них содержится Bi_2CuO_4 (тетрагональная сингония, пространственная группа $\text{P}_{4/\text{ncs}}, Z 4$) с параметрами ячейки: $a 8.498$, $c 5.816$ Å, которые совпадают с литературными данными [2,10]. Кроме Bi_2CuO_4 в по-



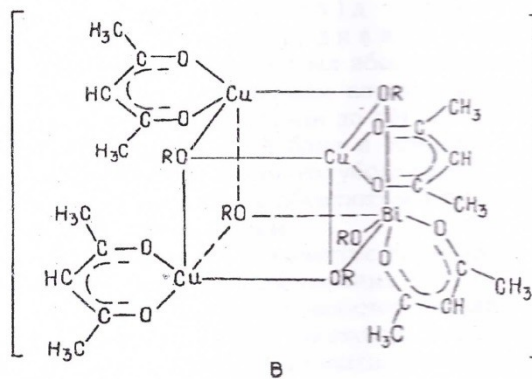
R = CH₃ (I), C₂H₅ (II), C₃H₇ (III),
i-C₃H₇ (IV).

A



R = CH₃ (V), C₂H₅ (VI), C₃H₇ (VII),
i-C₃H₇ (VIII).

B



R = CH₃ (IX), C₂H₅ (X), C₃H₇ (XI),
i-C₃H₇ (XII).

B

рошках (I—IV) и (IX—XII) обнаружен CuO, который в случае соединений (I—IV) является примесью, а в (IX—XII) — основной фазой. В продукте пиролиза (V—VIII) кроме основной фазы Bi₂CuO₄ имеется примесь Bi₂O₃.

Изучение электрических свойств продукта пиролиза (I) показало, что для него имеется полупроводниковый тип проводимости с удельным сопротивлением при комнатной температуре, равным $\rho \cdot 10^8$ Ом·см. Аналогичные характеристики получены и в случае продукта пиролиза (V) ($\rho \cdot 10^8$ Ом·см). Выявленные для продуктов пиролиза электрические свойства близки к аналогичным характеристикам Bi₂CuO₄, синтезированного традиционным методом ($\rho \cdot 10^9$ Ом·см) [2].

Таблица 3

Результаты рентгеновского анализа продукта пиролиза (I)

hkl	d, Å	I/I ₀ , %	hkl	d, Å	I/I ₀ , %
200	4.22	35	212	2.31	9
211	3.18	100	400	2.11	4
220	2.98	18	222	2.07	2
002	2.89	33	330	1.97	20
102	2.74	10	411	1.94	73
310	2.68	46	420	1.89	11
112	2.60	17	a	1.86	2
a	2.52	8	213	1.72	39
311	2.42	3	a	1.70	10
202	2.39	34	332	1.65	35

Примечание. а) Линии относятся к CuO.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений регистрировали на спектрофотометре Specord 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 продуктов пиролиза изучали на образцах в виде таблеток с помощью электрометра ИТН-7, вольтметра электронного цифрового ВК7-10. Дифрактограммы комплексов (I—XII) и продуктов их пиролиза снимали на дифрактометре УРС-50И (неотфильтрованное Co-излучение) с автоматической записью кривой интенсивностей дифракционных максимумов.

Тетраakis-μ₃-(метоксо)д и (метоксо)тетраakis (ацетилацетонато)димедь (II), дивисмут (III) (I). К смеси 1.35 г CuCl₂ и 3.16 г BiCl₃ прибавили 80 мл абсолютного метанола, содержащего 2.04 мл ацетилацетона. При постоянном перемешивании в реакционную смесь вводили небольшими порциями пипедрин до pH 8. После чего содержимое колбы нагревали (~50 °С) на водяной бане в течение 2 ч. При охлаждении образуется мелкокристаллический осадок голубого цвета, который отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали абсолютным метанолом, эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе над силикагелем.

Аналогично используя в качестве растворителя абсолютный этанол, пропанол или 2-пропанол, получали соединения (II—IV). Соединения (V—VIII) и (IX—XII) синтезировали по вышеописанной методике при взаимодействии абсолютных спиртовых (метанол, этанол, пропанол, 2-пропанол) растворов безводных хлоридов меди, висмута и ацетилацетоната, взятых в соотношении 1:3:4 (V—VIII) и 3:1:4 (IX—XII), в присутствии пипедрина. Все синтезированные соединения растворимы в смеси ДМФА—хлороформ, 1:1, мало растворимы в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, хлороформе, практически нерастворимы в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, хлороформе, практически нерастворимы в спиртах, эфире, бензоле; водой разрушаются.

Список литературы

- [1] Beltran D., Caldes M., Ibanez R., Martinez E., Eschriwa E., Beltran A., Munoz V., Martinez J. // J. Less. Common Metals. (C). 1989. Vol. 150. P. 247-251.
- [2] Кахан Б.Г., Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. // ЖНХ. 1979. Т. 24. № 6. С. 1663-1668.
- [3] Beltran-Porter D., Martinez-Tanayo E., Ibanez R., Beltran-Porter A., Folgado J.V., Eschria E., Munoz V., Segura A., Cantaro A. // Mat. Res. Bull. 1988. Vol. 23. N 7. P. 987-992.

- [4] *Ilie I., Brezeanu M., Patron L., Segal E., Filoti G.* // Rev. roum. chim. 1988. Vol. 33. N 9-10. P. 885-891.
- [5] *Ravindanathan P., Mahesh G.V., Patil K.C.* // J. Sol. State Chem. 1987. Vol. 66. N 1. P. 20-25
- [6] *Spachu P., Plostinaru S., Patron L., Contescu A., Crisan D., Stanica N.* // Rev. roum. chim. 1987 Vol. 32. N 9-10. P. 877-881.
- [7] *Накамато К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М. Мир, 1967. С. 292-298.
- [8] *Borraclough C.G., Bradly D.C., Lewis J., Thomas I.* // J. Chem. Soc. 1961. N 7. P. 2601-2605
- [9] *Симонов Ю.А., Матузенко Г.С., Ботошанский М.М., Ямпольская М.А., Гэрбэлэу Н.В. Малиновский Т.И.* // ЖНХ. 1982. Т. 27. № 2. С. 407-412.
- [10] *Boivin J.C., Thomas D., Tridot G.* // Compt. Rend. Acad. Sci. 1973. Vol. 276. N 13. P. 1105 1107.

Молдавский государственный университет. Кишинев
Поступило в Редакцию 3 апреля 1992 г.