

УДК 541.49:546.65:547.491

**ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ (ЛАНТАНОИД ИЛИ ИТТРИЙ,
p- ИЛИ d-ЭЛЕМЕНТ) СОДЕРЖАЩИЕ
N,N'-ЭТИЛЕН-бис-САЛИЦИЛИДЕНИМИНАТЫ**

© 1993 г. Н. М. Самусь, И. В. Хорошун, И. В. Сеница, М. В. Ганзий

Молдавский государственный университет
Институт прикладной физики АН Республики Молдова
Поступила в редакцию 06.01.93 г.

Разработаны методики синтеза (La, Sm или Y, p- или d-элемент)содержащих N,N'-этилен-бис-салицилидениминов, для которых на основании данных ИК, ЭПР спектроскопии, магнетохимии (293 К), термогравиметрии определены состав и вероятное распределение химических связей. Найдено, что N,N'-этилен-бис-салицилиденимин (H_2L) выступает в роли тетраденатного хелатирующего лиганда за счет атомов кислорода фенольной и азота азометинной групп. Установлено наличие обменного взаимодействия между ионами Cu(II) в гетероядерном комплексе $[LaL(HL)(CuCl_2)_2]$. Рассчитаны кинетические параметры первой стадии толохимической реакции – отщепления хлороводорода; выявлено, что природа льонисовской кислоты – MCl_n ($M = Sb(III), Bi(III), Ti(IV)$) – оказывает влияние на процесс дегидрогалогенирования комплекса. Показано, что эти соединения в интервале 20 - 140°C являются полупроводниками ($\rho = 10^7 - 10^8$ Ом см при 293 К).

Химия координационных соединений редкоземельных элементов (Ln) в последнее десятилетие получила широкое развитие. Это связано с тем, что соединения Ln нашли непосредственное применение в различных областях новой техники [1]. Особый интерес к ним продиктован также получением на их основе сложных оксидных систем, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП) [2]. Перспективным направлением в этом плане является применение гетерометаллических (Ln, p- или d-элемент)содержащих комплексов с органическими лигандами, которые могут служить исходными веществами для получения керамик, обладающих определенным составом, строением и электрическими свойствами (диэлектрическими, полупроводниковыми, токопроводящими, сверхпроводящими) [3 - 5].

Ранее [6] нами были синтезированы и исследованы многоядерные гетерометаллические (Y или Ln, Ba, Cu)содержащие ацетилацетонаты, в которых атомное отношение Cu : Ba : Ln = 3 : 2 : 1. Показано, что конечным продуктом пиролиза этих комплексов являются практически однофазные тройные ВТСП оксиды со структурой типа $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Представляло интерес дальнейшее исследование возможности синтеза гетероядерных лантаноидсодержащих координационных соединений с использованием органического лиганда – N,N'-этилен-бис-салицилиденимина (H_2L) и гетероатомов – хлоридов Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Cu(II), выступающих в роли кислот Льюиса [7]. Синтез комплексов проводили по следующим методикам.

$[LaL(HL)(CuCl_2)_2]$ (I). К суспензии 1,02 г (1,5 ммоль) $[LaL(HL)]$ [8] в хлороформе добавляли 0,40 г (3,0 ммоль) безводного хлорида меди(II) в 30 мл абсолютного метанола. При нагревании ($T = 45^\circ C$) и непрерывном перемешивании в течение 2 - 3 ч в реакционной смеси образовывался однородный продукт коричневого цвета, который охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали, промывали хлороформом и сушили в вакуум-экзикаторе над силикагелем.

$[SmL(HL)(CuCl_2)_2]$ (II) синтезировали по аналогичной методике.

При соотношении исходных компонентов 1 : 1 также образуются соединения I и II.

$[LaL(HL)BiCl_3]$ (III). Соединение желтого цвета получали по вышеописанной методике при взаимодействии хлороформных суспензий 1,40 г (2,0 ммоль) $[LaL(HL)]$ с 0,63 г (2,0 ммоль) хлорида висмута(III). Аналогично синтезировали $[LaL(HL)SbCl_3]$ (IV), $[LaL_2TiCl_3]$ (V) и $[YL(HL)BiCl_3]$ (VI).

Результаты элементного анализа и выход комплексов I - VI приведены в табл. 1.

ИК спектры поглощения снимали на спектрометрах Perkin-Elmer-577 и Specord M-80 с использованием методики растирания образцов в вазелиновом и фторированном маслах. ЭПР спектры снимали на радиоспектрометре РЭ-1307. Дериватограммы образцов получали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей МОМ ОД-102 в температурных интервалах 20 - 500°C со скоростью 2,5 град/мин и 20 - 1000°C со скоростью 5 град/мин. Магнитную восприимчивость измеряли по методу Гуйи при комнатной температуре (ка-

лировка по $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$). Диамагнитные поправки учитывали согласно [9]. Зависимость электропроводности от температуры соединений на таблетированных образцах изучали с помощью установки, схема которой приведена в [10]. Измерения проводили в криостате в интервале температур 20 - 140°C. Значения постоянной B , характеризующей температурную чувствительность материала в интервале рабочих температур, и ТКС - температурного коэффициента сопротивления, рассчитывали согласно [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент показал, что при нагревании в среде хлороформа смеси $[\text{LnL}(\text{HL})]$ и MCl_3 ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Sm}, \text{Y}$; $\text{M} = \text{Sb}(\text{III}), \text{Bi}(\text{III}), \text{Ti}(\text{IV})$), взятых в соотношении 1 : 1, образуются однородные мелкокристаллические продукты, в которых реализуется атомное отношение $\text{Ln} : \text{M} = 1 : 1$ (табл. 1). Выделенные вещества не растворимы в эфире, бензоле, спирте, гексане; водой при нагревании разлагаются. В результате измерения мо-

Таблица 1. Результаты элементного анализа и выход соединений I - VI

| Соединение | Брутто-формула | Содержание (найдено/вычислено), % | | | | Выход, % |
|------------|--|-----------------------------------|-------|------|-------|----------|
| | | Ln | M | N | Cl | |
| I | $\text{LaCu}_2\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_4$ | 14.20 | 13.32 | 5.53 | 14.90 | 75 |
| | | 14.75 | 13.58 | 5.94 | 15.07 | |
| II | $\text{SmCu}_2\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_4$ | 15.36 | 13.21 | 5.58 | 14.76 | 72 |
| | | 15.73 | 13.43 | 5.87 | 14.90 | |
| III | $\text{LaBiC}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_3$ | 13.99 | 21.42 | 5.48 | 9.89 | 65 |
| | | 14.09 | 21.08 | 5.68 | 10.09 | |
| IV | $\text{LaSbC}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_3$ | 15.85 | 13.23 | 6.29 | 11.61 | 70 |
| | | 15.43 | 13.54 | 6.22 | 11.83 | |
| V | $\text{LaTiC}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_3$ | 18.51 | 6.20 | 6.37 | 13.74 | 72 |
| | | 18.83 | 5.81 | 6.78 | 14.29 | |
| VI | $\text{YBiC}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_3$ | 9.60 | 22.01 | 5.99 | 11.00 | 75 |
| | | 9.50 | 22.29 | 5.98 | 10.37 | |

Таблица 2. Результаты термогравиметрического анализа гетероядерных соединений I - VI

| Соединение | Номер пика по кривой ДТА | Характеристика пика по кривой ДТА | $T_{\text{нач}}$ | $T_{\text{макс}}$ | $T_{\text{кон}}$ | Δm (найд./вычч.), % | Выделившийся продукт (ДТТ) | T полного разложения, °C |
|--|--------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | | °C | | | | | |
| $[\text{LaL}(\text{HL})\text{SbCl}_3]$ | 1 | эндо | 60 | 95 | 110 | 4.0/4.1 | HCl | 450 |
| | 2 | экзо | 220 | 240 | 310 | | | |
| | 3 | экзо | 320 | 450 | 560 | | | |
| $[\text{LaL}(\text{HL})\text{BiCl}_3]$ | 1 | эндо | 80 | 140 | 170 | 4.0/3.7 | HCl | 440 |
| | 2 | экзо | 190 | 230 | 300 | | | |
| | 3 | экзо | 320 | 440 | 560 | | | |
| $[\text{YL}(\text{HL})\text{BiCl}_3]$ | 1 | эндо | 110 | 160 | 180 | 3.5/3.9 | HCl | 470 |
| | 2 | экзо | 200 | 240 | 300 | | | |
| | 3 | экзо | 430 | 470 | 560 | | | |
| $[\text{LaL}_2\text{TiCl}_3]$ | 1 + 2 | экзо | 80 | 480 | 610 | | | 480 |
| $[\text{LaL}(\text{HL})(\text{CuCl}_2)_2]$ | 1 | экзо | 170 | 190 | 230 | | | 580 |
| | 2 | экзо | | 280 | 400 | | | |
| | 3 | экзо | | 580 | 690 | | | |
| $[\text{SmL}(\text{HL})(\text{CuCl}_2)_2]$ | 1 | экзо | 150 | 190 | 240 | | | 520 |
| | 2 | экзо | | 290 | 360 | | | |
| | 3 | экзо | | 520 | 580 | | | |

лярной электропроводности комплексов в диметилформамиде установлено, что они являются неэлектролитами. Обращает на себя внимание тот факт, что при проведении реакции синтеза гетерометаллического соединения V в присутствии $TiCl_4$ наблюдается выделение хлороводорода.

Термогравиметрический анализ комплексов показал, что на дериватограммах соединений III, IV и VI в области температур 60 - 160°C наблюдается эндотермический эффект, сопровождающийся убылью массы, которая соответствует удалению молекулы хлороводорода (табл. 2). Полное разложение этих веществ происходит в интервале 320 - 470°C. На термограмме $[LaL_2TiCl_3]$ (V) наблюдаются два последовательных перекрывающихся экзотермических эффекта, которые сопровождаются убылью массы, соответствующей сгоранию органической части молекулы с образованием суммы оксидов La(III) и Ti(IV).

Кинетические параметры первой стадии топохимического процесса - отщепления хлороводорода - были рассчитаны методом Хоровица-Мецгера с учетом дополнения Топора [11, 12]:

| Соединение | E^{\ddagger} , кДж/моль | $\lg Z$ |
|-------------------|---------------------------|---------|
| $[LaL(HL)BiCl_3]$ | 58.6 | 5.8 |
| $[LaL(HL)SbCl_3]$ | 60.5 | 6.2 |
| $[YL(HL)BiCl_3]$ | 74.6 | 7.7 |

На кинетические параметры топохимической реакции дегидрогалогенирования для одного и того же основания Льюиса оказывает влияние природа льюисовской кислоты: для соединения Sb энергия активации E^{\ddagger} и $\lg Z$ выше, чем для комплекса Bi, что согласуется с рядом пограничных льюисовских кислот [7].

С целью выяснения способа координации H_2L в изучаемых комплексах был проведен анализ ИК спектров $[LaL(HL)SbCl_3]$ и $[LaL(HL)BiCl_3]$ и установлено, что органический лиганд координирован лантаном через фенольные атомы кислорода и атомы азота азометиновой группы с образованием пяти- и шестичленного металлоциклов. В пользу этого свидетельствует наличие полос валентных колебаний $\nu(C=N)$ в области 1610 - 1600 cm^{-1} , $\nu(C=O)$ при 1360 - 1300 cm^{-1} , а также полос $\nu(La-N)$ и $\nu(M-O)$ в областях 510 - 505 и 480 - 430 cm^{-1} соответственно [13, 14]. Следует отметить, что полоса $\nu(C=O)$, наблюдаемая в спектре $[LaL(HL)]$ в виде одиночной линии при 1315 cm^{-1} , в спектрах гетероядерных (Ln, Bi или Sb) содержащих комплексов, расщепляется на три полосы: 1360 - 1350, 1345 - 1340, 1305 - 1300 cm^{-1} . Этот факт объясняется участием атома кислорода фенольной группы в образовании мостиковой связи с атомами различных металлов [15].

Для $[LnL(HL)(CuCl_2)_2]$ по результатам магнетохимического исследования был рассчитан эф-

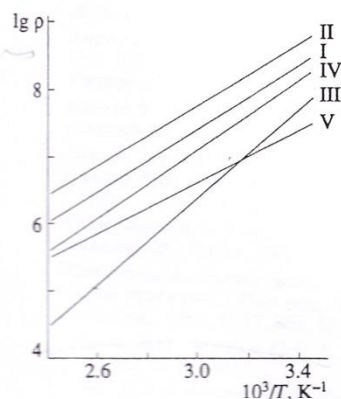
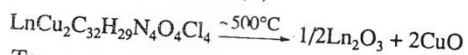


Рисунок. Зависимость удельного сопротивления от температуры для комплексов I - V: $B = 5857.9$ (I), 5159.0 (II), 7664.8 (III), 6266.8 (IV), 3719.9 К (V), $-TKC = 6.82$ (I), 6.00 (II), 8.93 (III), 7.30 (IV), 4.33%/K (V).

фективный магнитный момент при комнатной температуре. Он оказался ниже чисто спинового значения для суммы двух неспаренных электронов, что позволяет предположить наличие в исследуемом комплексе обменного взаимодействия. Подтверждением этого служат данные ЭПР спектров поликристаллического образца I, состоящих из двух линий при 293 и 150 К. В низких полях ($H \approx 200$ мТл) наблюдается малоинтенсивный сигнал с $g_{эф} = 4.157$ (293 К) и 4.162 (150 К), что характерно для систем с $S > 1$. Наличие низкополевой линии в спектре ЭПР, а также заниженные значения $\mu_{эф}$ при комнатной температуре позволяют предположить, что в исследуемом комплексе осуществляется обменное взаимодействие антиферромагнитного типа [16, 17]. Сигнал в области 180 - 360 мТл характеризуется g-факторами: $g_1 = 2.171$; $g_2 = 2.029$ (293 К) и $g_1 = 2.176$; $g_2 = 2.031$ (150 К). Ширина линии мало меняется с понижением температуры, т.е. это сигнал от одиночного центра Cu^{2+} либо от концевых центров Cu^{2+} в цепочечной структуре.

Наличие в ИК спектре (Sm, Cu)содержащего соединения II характеристических полос валентных колебаний $\nu(C=N)$, $\nu(C=O)$, $\nu(Sm-N)$, $\nu(Cu-O)$ в областях 1600, 1365 - 1310, 580, 520 cm^{-1} соответственно свидетельствует в пользу тетраэдрической координации органического лиганда через атомы кислорода фенольной и азота азометиновой групп. Так же как и в случае (La, Bi)- и (La, Sb)содержащих комплексов III и IV, в спектре соединения II наблюдается расщепление полосы $\nu(C=O)$: 1365, 1340, 1310 cm^{-1} . Это дает основание предположить, что в II фенольный атом кислорода также принимает участие в образовании мостиковой связи с гетероатомом металла.

На дериватограммах комплексов I и II (табл. 2) наблюдаются три последовательных перекрывающихся экзотермических эффекта, сопровождающихся убылью массы, соответствующей сгоранию органической части молекулы и образованию оксидов Ln(III) и Cu(II):



Температура полного разложения соединений составляет 520 и 580°C для Ln = Sm и La соответственно.

Изучение электрических свойств синтезированных гетероядерных комплексов показало, что все они являются низкоомными ($\rho \approx 10^7 - 10^8$ Ом см при комнатной температуре) полупроводниками (рисунок) с малой чувствительностью в интервале рабочих температур 20 - 140°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия комплексных соединений РЗЭ / Под ред. Яцимирского К.Б. Киев: Наук. думка, 1966. С. 449.
2. Головашкин А.И. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 152. № 4. С. 553.
3. Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. Спицына В.И., Мартыненко Л.И. М.: Изд-во МГУ, 1974. С. 168.
4. Lempicki A., Samelson H. // Phys. Lett. 1963. V. 4. No. 2. P. 133.
5. Редкоземельные полупроводники / Под ред. Жузе В.П., Смирнова И.А. Л.: Наука, 1977. С. 205.
6. Хорошун И.В., Самусь Н.М., Гандзий М.В. и др. // Тез. XIII Укр. конф. по неорганической химии. Ужгород, 1992. Ч. 1. С. 46.
7. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. С. 592.
8. Самусь Н.М., Гандзий М.В., Саница И.В., Цапков В.И. // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 1. С. 107.
9. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. М.: Наука, 1980. С. 302.
10. Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам / Под ред. Шалимовой К.В. М.: Высш. шк., 1968. С. 17, 365, 367, 369.
11. Horovitz H.H., Metzger G.A. // Analyt. Chem. 1963. V. 35. No. 10. P. 1464.
12. Топор Н.Д. // Вестн. МГУ. Геология. 1967. № 1. С. 84.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 411.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: ИЛ, 1957. С. 92.
15. Хорошун И.В., Тарасевич С.Я., Самусь Н.М. // Ж. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 10. С. 2503.
16. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 2. М.: Наука, 1981. С. 449.
17. Тарасевич С.Я., Хорошун И.В. // Координационные и полимерные соединения / Под ред. Барба Н.А. Кишинев: Штиинца, 1991. С. 35.