

ТЕРМОРЕЗИСТОРИ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОМЕТАЛЕВИХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ КУПРУМУ(II)

Вінницький національний технічний університет

Анотація

Синтезовано нові гетерометалеві ацетилацетонати купруму(II) загальної формули $Cu_3Sb(AA)_4(OR)_5(ROH)_3$ (HAA = $H_3C-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$; R = $-CH_3, -C_2H_5, -i-C_3H_7$), які володіють напівпровідниковими властивостями і можуть бути використані як напівпровідниковий матеріал для виготовлення терморезисторів.

Ключові слова: гетерометалеві комплексні сполуки, купрум(II), ацетилацетон, напівпровідники, терморезистори.

Abstract

New heterometal copper(II) acetylacetonates of the general formula $Cu_3Sb(AA)_4(OR)_5(ROH)_3$ (HAA = $H_3C-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$; R = $-CH_3, -C_2H_5, -i-C_3H_7$) have been synthesized. The synthesized compounds have semi-conducting properties and can be used as a semi-conductor material for the thermistors production.

Keywords: heterometal complex compounds, copper(II), acetylacetonone, semi-conductor, thermistors.

Вступ

Терморезистори знаходять широке застосування на практиці в наш час [1]. Резистивні елементи терморезисторів з від'ємним температурним коефіцієнтом опору (ТКО) виготовляють в основному методом порошкової металургії при тривалому спіканні оксидів перехідних металів. Вказаний метод є досить енергоємним, потребує тривалого і ретельного подрібнення вихідних компонентів і не завжди дає можливість отримати чисті кінцеві продукти.

Крім того, з літератури [2 – 4] відомо, що гетерометалеві координаційні сполуки володіють напівпровідниковим типом провідності, інтервал робочих температур яких залежить від природи центральних атомів, місткових лігандів, стереохімії метал-лігандного оточення, і можуть бути використані як напівпровідниковий матеріал для виготовлення терморезисторів [5].

З метою пошуку нових гетерометалевих координаційних сполук, які володіють напівпровідниковими властивостями була розроблена методика синтезу стибійвісних ацетилацетонатів купруму(II).

Результати дослідження

Експеримент показав, що при взаємодії метанольних розчинів безводних хлоридів міді(II) і стибію(III) з ацетилацетоном, взятих у співвідношенні 3 : 1 : 4 в присутності протонно-акцепторного реагенту – піперидину, утворюється мілкокристалічна речовина блакитного кольору (I). Аналогічно використовуючи як розчинник абсолютний етанол або ізопропанол отримали сполуки II, III, які також мають блакитне забарвлення. Процес утворення сполук I – III можна передати наступною схемою:



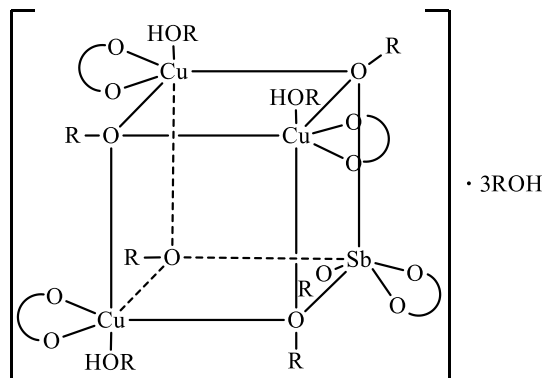
де HAA = $H_3C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$; R = $-CH_3, -C_2H_5, -i-C_3H_7$.

Встановлено, що синтезовані комплекси розчинні в суміші ДМФА з хлороформом, малорозчинні в ДМФА, ДМСО, хлороформі, нерозчинні в спиртах, бензені та руйнуються у воді. Практичний вихід виділених комплексних сполук складає 70 – 78 %.

Для отриманих сполук I – III на основі даних елементного аналізу запропонований склад $Cu_3Sb(AA)_4(OR)_5(ROH)_3$, де HAA = $H_3C-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$; R = $-CH_3, -C_2H_5, -i-C_3H_7$.

На основі даних елементного, ІЧ-спектроскопічного, магнетохімічного, термогравіметричного та

рентгенофазового аналізів встановлено склад, індивідуальність та вірогідну схему розміщення хімічних зв'язків для виділених сполук I – III.



де R = -CH₃, -C₂H₅, -i-C₃H₇.

Вивчення температурної (Т) залежності питомого опору (ρ) підготовлених таблетизованих зразків I – III в інтервалі температур 50 – 140 °С показало, що для них має місце пряmlinійна залежність між ρ і Т, типова для напівпровідникових матеріалів. Розраховані напівпровідникові характеристики (ТКО, В – чутливість) свідчать про те, що вони є високочутливими напівпровідниковими матеріалами в інтервалі робочих температур 50 – 140 °С і можуть бути використані для виготовлення резистивних елементів терморезисторів. Природа місткового ліганду μ-алкокс(купрум, стибій)вмісних ацетилацетонатів здійснює незначний вплив на їх напівпровідникові характеристики.

Висновки

Синтезовано нові гетерометалеві ацетилацетонати купруму(II). На основі даних елементного та рентгенофазового аналізів, ІЧ-спектроскопічного, магнетохімічного і термогравіметричного досліджень встановлено склад та будову синтезованих комплексних сполук. Досліджено температурну залежність питомого опору синтезованих сполук та встановлено, що вони мають властивості напівпровідникових матеріалів і можуть бути використані для виготовлення резистивних елементів терморезисторів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Шефтель И. Т. Терморезисторы. Электропроводность 3d-окислов. Параметры, характеристики и области применения / И. Т. Шефтель. – М.: Наука, 1973. – 416 с.
2. 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.
3. Panchenko T. Copper(II) and nickel(II) with N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide heterometal complex compounds / T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy // J. Chem. & Chem. Technology. – 2014. – V.8, № 3. – P. 243-248.
4. 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.
5. Пат. SU № 1806463 АЗ СРСР, С 07 F 1/08/. Гетероядерные μ-алкокс(медь, висмут)ацетилацетонаты как полупроводниковые материалы для изготовления термоуправляемых терморезисторов / Цапков В. И., Гандзий М. В., Хорошун И. В., Самусь Н. М.; заявитель и патентообладатель – Молдавский государственный университет – № 4911842/04 ; опубл. 15.02.91.

Аліна Миколаївна Чернега – студентка групи ЕКО-126, інститут екологічної безпеки та моніторингу довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця;

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

Марія Василівна Євсєєва – канд. хім. наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця.

Chernega Alina M. – Institute for Environmental Security and Environmental Monitoring, Vinnytsia;

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

Evseeva Maria V. – Cand. Sc. (Chem.), Assistant Professor of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia