

УДК 541.49 : 546.65.562

© 1991 г.

ЦАПКОВ В. И., ГАНДЗИЙ М. В., САМУСЬ Н. М.

СМЕШАННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ И МЕДИ

Синтезированы гетероядерные иттрий-, лантан-, неодим- или самарийсодержащие ацетилацетонаты меди, для которых на основании данных элементного анализа, ИК спектроскопического, магнетохимического и термогравиметрического исследований установлен состав и высказано суждение о строении. Найдено, что в интервале температур 30—130° эти вещества обладают полупроводниковыми свойствами. Методом рентгенофазового анализа установлено, что продуктами их пиролиза являются двойные оксиды структуры перовскита.

В последние годы внимание исследователей привлекают работы, посвященные синтезу, изучению состава и строения гетероядерных β -дикетонатов переходных металлов [1—3]. Этот класс соединений находит все большее применение при решении теоретических и практических задач. Они являются удобными модельными системами для установления различных закономерностей магнитных, оптических, каталитических, электрических и других свойств химических соединений [4, 5]. Интерес к этому классу веществ обусловлен также возможностью получения на их основе полиметаллических неорганических материалов с точно заданным составом и свойствами. Поэтому поиск новых материалов, обладающих полезными свойствами, среди гетероядерных β -дикетонатов переходных металлов является одним из перспективных направлений современной химии.

В настоящей работе приведены экспериментальные данные по синтезу, изучению состава, строения, физико-химических и электрических свойств гетероядерных (лантаноид, медь)содержащих ацетилацетонатов и продуктов их пиролиза.

Эксперимент показал, что при взаимодействии горячих ($\sim 50^\circ$) растворов хлоридов лантаноида (Y, La, Nd, Sm), меди(II) и ацетилацетона (AA) в этаноле, взятых в соотношении 1 : 1 : 5, в присутствии протоноакцепторного реагента — водного раствора NH_3 — образуются мелкокристаллические вещества голубого цвета. На основании данных элементного анализа установлено, что независимо от природы лантаноида, во всех комплексах соотношение металлов равно 1 : 1 и они имеют состав $\text{CuY}(\text{AA})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{CuLa}(\text{AA})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{CuNd}(\text{AA})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III), $\text{CuSm}(\text{AA})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV).

Индивидуальность синтезированных соединений доказана рентгенофазовым анализом (табл. 1). Межплоскостные расстояния и интенсивности пиков (I) смешанных комплексов I—IV, а также ацетилацетонатов лантаноидов и меди не совпадают. Кроме того, дифрактограммы I—IV подобны, а это указывает на то, что комплексы изоструктурны.

Магнетохимическое исследование этих соединений (табл. 2) показало, что эффективные магнитные моменты комплексов I—IV при комнатной температуре значительно ниже чисто спинового значения для суммы соответствующих количеств неспаренных электронов меди и лантаноида. Это дает основание предположить для них полиядерное строение, при котором возможно возникновение как прямого, так и косвенного обменного взаимодействия. Значение эффективных магнитных моментов I и II соответствует одному неспаренному электрону (табл. 2), что указывает на отсутствие в них обменного взаимодействия между ионами меди(II).

В пользу полиядерного строения соединений I—IV говорят и результаты ИК спектроскопического исследования. Индивидуальные ацетилацетонаты меди и лантаноидов имеют ряд полос поглощения валентных коле-

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа $\text{Cu}(\text{AA})_2$, $\text{La}(\text{AA})_3$ и I—IV *

$\text{Cu}(\text{AA})_2$		$\text{La}(\text{AA})_3$		I		II		III		IV	
I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å
91	7,73	9	12,08	100	11,02	100	11,04	100	11,09	100	11,06
100	7,51	100	10,81	38	8,12	37	8,61	40	8,16	41	8,12
17	5,66	2	9,01	74	7,81	79	7,83	80	7,80	82	7,80
16	5,16	41	8,03	61	7,73	64	7,71	63	7,70	60	7,73
5	3,59	8	7,33	16	6,80	18	6,86	12	6,82	14	6,84
12	3,40	7	6,77	18	6,58	15	6,60	13	6,64	15	6,60
7	3,27	8	6,55	14	5,72	15	5,76	12	5,76	14	5,75
3	2,94	4	6,24	34	5,14	35	5,18	40	5,14	40	5,16
		4	5,72	11	4,92	9	4,96	10	4,96	10	4,95
		15	5,16	8	4,40	8	4,41	8	4,42	10	4,41
		4	4,76	6	4,25	5	4,29	4	4,29	6	4,30
		9	4,40	5	3,91	6	3,95	8	3,93	4	3,94

* Соединения предварительно выдерживали в сушильном шкафу при 105° до прекращения изменения массы.

Таблица 2

Некоторые физико-химические свойства гетероядерных ацетилацетонатов I—IV

Соединение	Брутто-формула	Выход, %	Содержание (найденно/вычислено), %		Мэф. М. Б. (294 К)	—ТКС при 343 К, %/К	В, К
			Cu	Ln			
I	$\text{CuYc}_{25}\text{H}_{37}\text{O}_{11}$	65	9,59	13,58	1,82	20,37	23 963
			9,61	13,36			
II	$\text{CuLaC}_{25}\text{H}_{41}\text{O}_{13}$	88	8,24	18,74	1,74	16,87	19 844
			8,51	18,48			
III	$\text{CuNdC}_{25}\text{H}_{43}\text{O}_{14}$	75	8,41	18,81	3,76	15,64	18 399
			8,26	18,58			
IV	$\text{CuSmC}_{25}\text{H}_{37}\text{O}_{11}$	80	8,61	20,86	2,34	14,41	16 597
			8,80	20,63			

баний связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ в области 1580—1550 cm^{-1} , характерных для моноядерных комплексов *d*-, *f*-элементов [6]. В спектрах синтезированных соединений эти полосы проявляются при 1605—1595 cm^{-1} (табл. 3), т. е. в области, характерной для ацетилацетонатов (кобальта, никеля, цинка и др.), имеющих по данным рентгеноструктурного анализа полиядерное строение [7]. В ИК спектрах I—IV наблюдаются полосы поглощения $\nu(\text{Ln}-\text{O})$, $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ в области 570—560 и 450—410 cm^{-1} соответственно, на которые накладываются деформационные колебания хелатных колец. Следует отметить, что в ИК спектрах синтезированных комплексов полосы поглощения ацетилацетонат-иона проявляются в областях, характерных для многоядерных ацетилацетонатов переходных металлов, в которых он выполняет роль мостикового лиганда, о чем свидетельствует расщепление и смещение на 70—30 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ в коротковолновую область по сравнению с положением этих полос в спектрах индивидуальных ацетилацетонатов меди(II) или лантаноидов. Подобные факты отмечались ранее в [8], где описан гетероядерный комплекс кобальта и европия с β -дикетоном, строение которого установлено рентгеноструктурным методом.

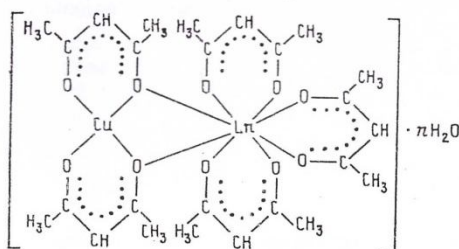
Термогравиметрическое исследование соединений I—IV показало, что их термолит протекает в две стадии: на дериватограммах комплексов I, II при 90°, III — при 100°, IV — при 105° наблюдается эндотермический

Некоторые частоты (см⁻¹) ИК спектров I—IV

Соединение	$\nu(\text{H—O—H})$	$\delta(\text{H—O—H})$	$\nu(\text{C}=\text{C}),$ $\nu(\text{C}=\text{O})+\nu(\text{C—CH}_3)$	$\nu(\text{C—O}),$ $\nu(\text{C}=\text{O})+\delta(\text{C—H})$	$\nu(\text{Ln—O}),$ $\nu(\text{Cu—O})$
I	3420	1610	1585 1270	1595 1588 1568 1465	565, 455, 410
II	3430	1615	1583 1265	1598 1590 1568 1464	570, 450, 410
III	3400	1600	1585 1265	1602 1590 1570 1465	565, 450, 410
IV	3420	1610	1583 1265	1605 1592 1570 1467	570, 450, 410

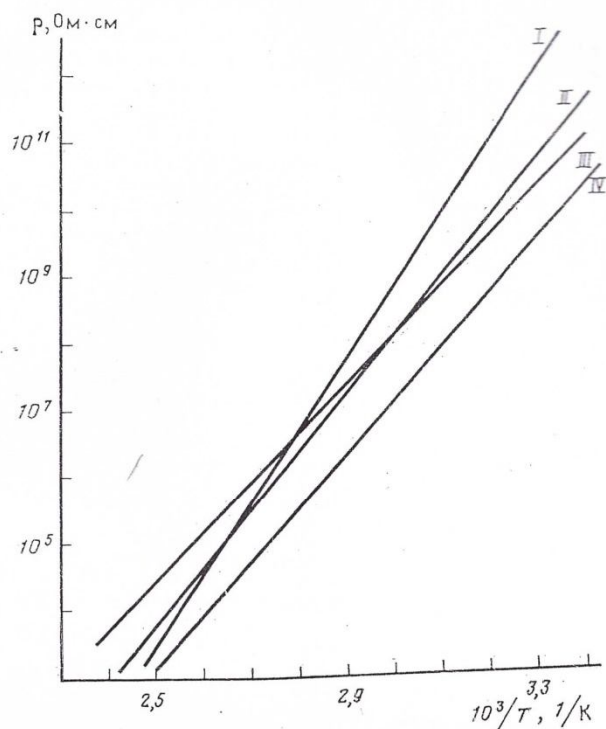
эффект с убылью массы, отвечающей отщеплению кристаллизационных молекул воды; при 360—410° происходит полное разложение комплексов. Температура разложения соединений уменьшается в ряду: I (410°) > II, III (390°) > IV (360°), т. е. зависит от природы лантаноида.

Полученные физико-химические данные позволяют предположить для исследуемых соединений следующее строение:



Из литературы [9] известно, что гетероядерные *d,d*-элементсодержащие координационные соединения обладают полупроводниковым типом проводимости, интервал рабочих температур которых зависит от природы центральных атомов, мостиковых лигандов и стереохимии металл-лигандного окружения. В связи с этим представляло интерес изучить электропроводящие свойства гетероядерных ацетилацетонатов I—IV. Изучение температурной (*T*) зависимости удельного сопротивления (ρ) таблетированных образцов I—IV показало, что в области температур 30—130° имеется типичная для полупроводниковых материалов прямолинейная зависимость между ρ и *T* (рисунок). На полупроводниковые характеристики — температурный коэффициент сопротивления (ТКС) и чувствительность полупроводникового материала (*B*), рассчитанные по формулам, приведенным в [10], уменьшаются в ряду: Y > La > Nd > Sm (табл. 2).

С целью выяснения электропроводящих свойств продукта пиролиза $\text{CuLa}(\text{AA})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ этот комплекс был подвергнут низкотемпературному пиролизу (~500° в течение 1 ч) с последующим обжигом в печи при температуре 820—830° в атмосфере кислорода в течение 5 ч. При этом наблюдалось образование поликристаллического порошка черного цвета, рент-



Температурная зависимость удельного сопротивления соединений I, II, III, IV, предварительно выдержанных при 378 К до постоянной массы

геофазовый анализ которого показал, что в нем содержится La_2CuO_4 орторомбической перовскитоподобной модификации с параметрами решетки $a = 5,408$, $b = 5,348$, $c = 13,250$ Å. Эти постоянные практически совпадают с параметрами La_2CuO_4 , синтезированного традиционным твердофазным методом [11]. Кроме основной фазы в порошке обнаружена примесь оксида меди(II). Для Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) выявлены аналогичные свойства.

Изучение электропроводящих свойств La_2CuO_4 , полученного пиролизом II, показало, что он имеет металлический тип проводимости с удельным сопротивлением при комнатной температуре $\rho = 9 \cdot 10^{-2}$ Ом·см. Выявленные электрические свойства также хорошо совпадают с аналогичными характеристиками La_2CuO_4 полученного традиционными методами.

Таким образом, синтезированные (лантаноид, медь) содержащие ацетил-ацетонаты могут служить исходными веществами для получения достаточно простым и неэнергоемким методом Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) структуры перовскита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{CuY}(\text{AA})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. К раствору, содержащему 3,04 г (10 ммоль) $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1,71 г (10 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в этаноле, прибавляли при перемешивании 7,87 мл (50 ммоль) 25%-ного водного раствора аммиака и 5,12 мл (50 ммоль) ацетилацетона. Полученную реакционную смесь нагревали при непрерывном перемешивании на водяной бане ($\sim 50^\circ$) в течение ~ 1 ч. При охлаждении из раствора выпадал мелкокристаллический осадок голубого цвета, который отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали небольшим количеством этанола, эфира и сушили на воздухе. Аналогично, используя хлориды лантана, неодима или самария

и меди, синтезировали II—IV. Все соединения растворимы в ДМФА, ДМСО, при нагревании в этаноле, слабо растворимы в хлорсформе, практически нерастворимы в ацетоне, бензоле, CCl_4 ; водой разрушаются.

Дериватограммы снимали на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей в температурном интервале $20-500^\circ$ со скоростью $2,5$ град/мин. Удельное сопротивление (ρ) измеряли в криостате в интервале температур $293-423$ К; температуру контролировали с помощью термометры медь — константан и потенциометра ПП-63. ИК спектры образцов в вазелиновом и фторированном маслах в области $4000-400$ cm^{-1} записывали на спектрофотометре UR-20. Магнитную восприимчивость ($\mu_{\text{эф}}$) определяли методом Гун, внутренний стандарт — $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banerjee A., Prasad P., Roy S. // J. Indian Chem. Soc. 1987. V. 64. No. 1. P. 9.
2. Lewis J., Oldham C. // J. Chem. Soc. 1966. A. No. 10. P. 1456.
3. Watson W. H., Chi-tsun Lin // Inorg. Chem. 1966. V. 5. No. 6. P. 1074.
4. Цукерблат Б. С., Белинский М. И. Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров. Кишинев: Штиинца, 1983.
5. Губин С. П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1967. С. 292.
7. Школьникова Л. М., Порай-Кошиц М. А. // Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов / Под ред. Спицына В. И. М.: Наука, 1985. С. 11.
8. Lindoy L. F., Lip H. C., Louie H. W. // Chem. Comm. 1977. No. 21. P. 778.
9. Самусь Н. М., Хорошун И. В., Юценко С. П. и др. // Ж. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 4. С. 892.
10. Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам / Под ред. Шалимовой К. В. М.: Высшая школа, 1968. С. 364.
11. Шаплигин И. С., Кахан В. Г., Лазарев В. В. // Ж. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 6. С. 1478.

Молдавский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
04.04.90