

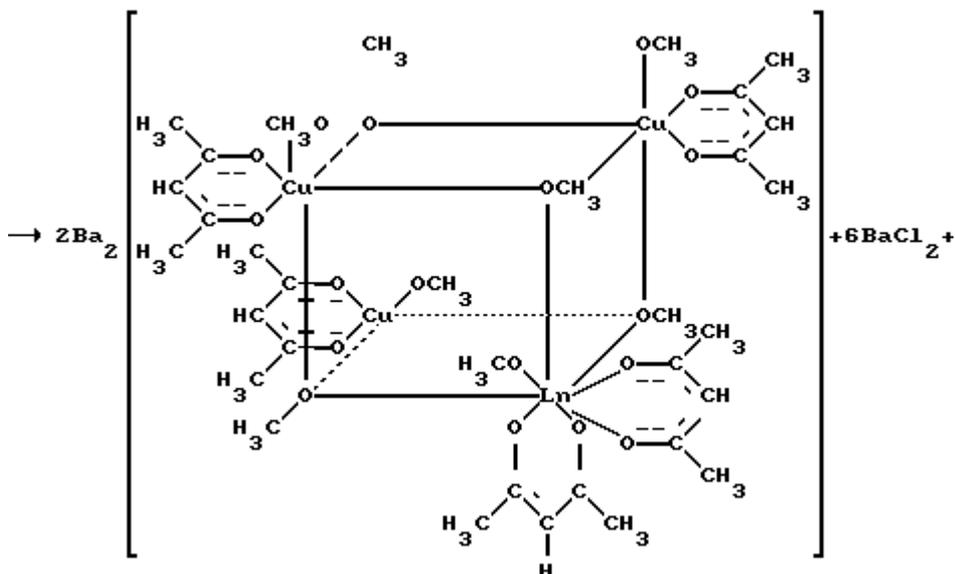
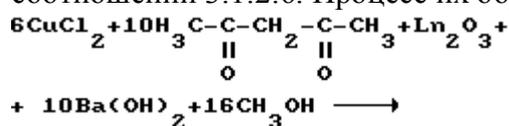
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАКИС- μ_3 - (МЕТОКСО)-(МЕТОКСО)- ПЕНТАКИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО) МЕДЬ (II) РЗЭ (III) БАРИЯ

Патент Российской Федерации

Суть изобретения:	Использование: в металлоорганической химии. Сущность изобретения: продукт: например тетракис- M_3 (метоксо)-(метоксо)пентакис(ацетилацетонато)медь (II), диспрозий (III) бария, БФ $Cu_3 Ba_2 Dy C_{34} H_{63} O_{19}$, эФ. МБ(298к) - 9,84; $T_{разлож.}$ 240°C. Реагент 1: нитрат меди - $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Реагент 2: нитрат R_{33} . Реагент 3: ацетилацетон. условия реакции: взаимодействие реагентов 1 и 2 в абсолютном метаноле в присутствии о-муравьиного эфира при нагревании на водяной бане с последующим добавлением реагента 3 при pH 8, создаваемом добавлением пиридина. 3 табл., 3 ил. Б11
Номер патента:	2063400
Класс(ы) патента:	C07C49/92, C07F1/08, C07F3/00, C07F5/00
Номер заявки:	5016991/04
Дата подачи заявки:	21.11.1991
Дата публикации:	10.07.1996
Заявитель(и):	Государственный университет Молдовы (MD)
Автор(ы):	Самусь Н.М.; Гандзий М.В.; Цапков В.И.; Хорошун И.В.; Сеница И.В.
Патентообладатель(и):	Государственный университет Молдовы (MD)
Описание изобретения:	Изобретение относится к способу получения гетерометаллических ацетилацетонатов, содержащих атомы меди, бария и одного из редкоземельных элементов (РЗЭ) в соотношении $Cu:Ba:РЗЭ$ 3:2:1. Эти вещества способны после низкотемпературного пиролиза и последующей термообработки образовывать поликристаллические керамики структуры перовскита, обладающие сверхпроводящими свойствами при температуре

выше $T_{\text{кип}}$ жидкого азота.

Известен способ получения многоядерных гетерометаллических ацетилацетонатов, содержащих атомы меди, бария и одного из редкоземельных элементов /56.1/, заключающийся во взаимодействии в течение 4-5 часов горячих (60°C) метанольных растворов безводного хлорида меди(II), оксида редкоземельного элемента, гидроксида бария и ацетилацетона, взятых в соотношении 3:1:2:6. Процесс их образования идет по схеме



ГДЕ $\text{Ln} = \text{Y, La, Eu, Tb, Ho}$.

Комплексы $\text{Ba}_2[\text{Cu}_3\text{La}(\text{OCH}_3)_8\text{La}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_5]$ и $\text{Ba}_2[\text{Cu}_3\text{Eu}(\text{OCH}_3)_8\text{Ce}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_5]$ ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ моноанион ацетилацетона после низкотемпературного пиролиза и последующей высокотемпературной термообработки образуют поликристаллические керамики структуры перовскита, которые переходят в сверхпроводящее состояние выше $T_{\text{кип}}$ жидкого азота. Недостатками известного способа получения вышеуказанных многоядерных гетерометаллических ацетилацетонатов являются:

1. Длительность процесса получения (4-5 часов).
2. Из-за выделения в ходе реакции воды возможность частичного или полного гидролиза конечного продукта.
3. Сложность очистки гетерометаллического ацетилацетоната от примесей непрореагировавшего Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Y, La, Eu, Tb, Ho}$), малорастворимого в метаноле BaCl_2 и продуктов гидролиза.
4. Известный способ относится только к пяти РЗЭ (Y, La, Eu, Tb, Ho).

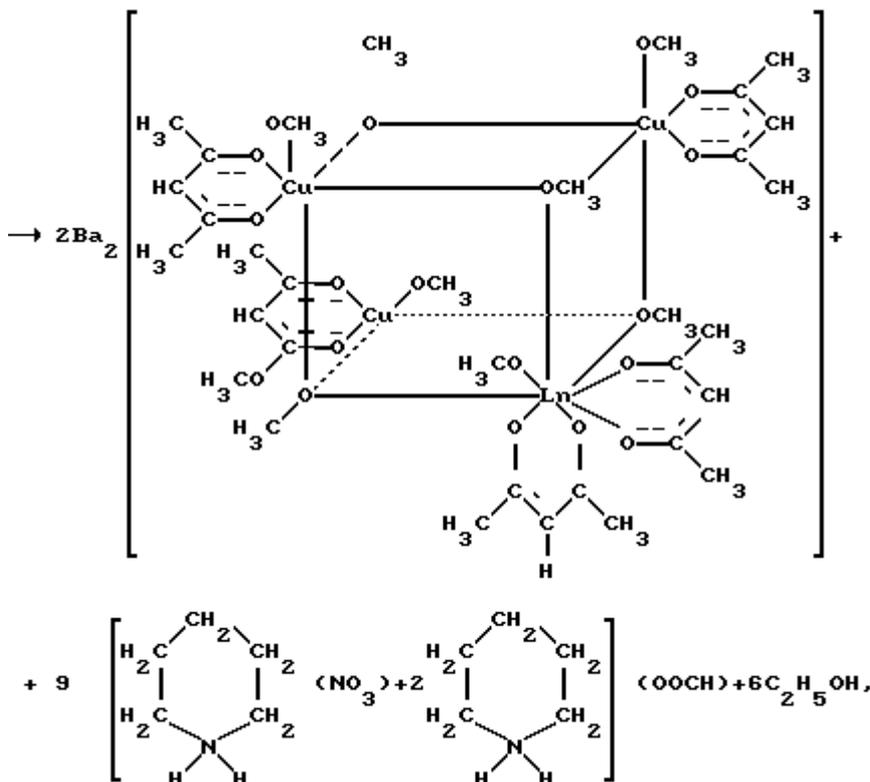
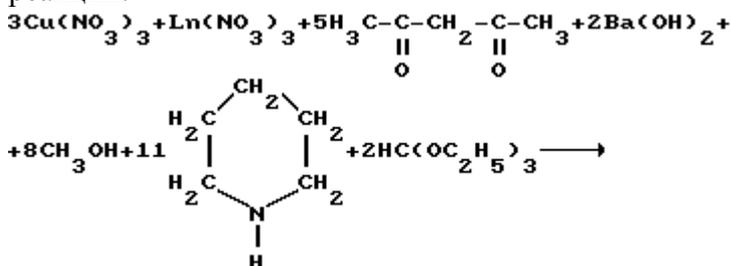
Поставленная задача согласно изобретению решается тем, что в способе получения гетерометаллических ацетилацетонатов, содержащих атомы меди, бария и одного из редкоземельных элементов в соотношении 3:2:1 синтез гетерометаллических координационных соединений происходит при взаимодействии метанольных растворов нитратов меди, редкоземельного элемента

(РЭЭ Y, La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb), гидроксида бария и ацетилацетона в присутствии ортомуравьиного эфира и пиперидина (рН~8).

Технический результат изобретения заключается в сокращении времени синтеза гетерометаллических ацетилацетонатов, исключении возможности загрязнения конечного продукта и расширении ряда вводимых РЭЭ в комплекс.

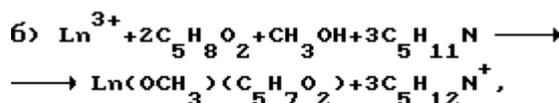
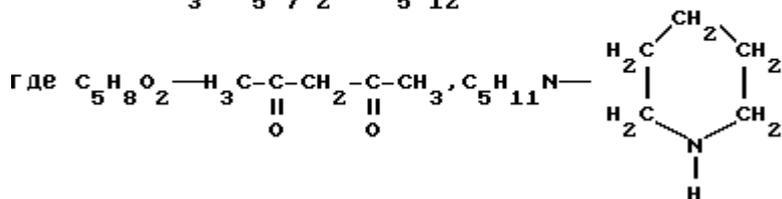
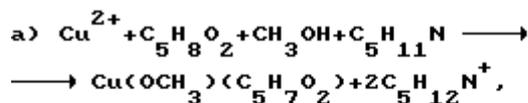
Сравнение заявляемого способа получения многоядерных гетерометаллических ацетилацетонатов с другими техническими решениями в этой области не позволило выявить использование в качестве исходных веществ нитратов меди и редкоземельных элементов, а также применение ортомуравьиного эфира и пиперидина. Следовательно, предложенное решение обладает новизной.

Процесс образования гетерометаллических ацетилацетонатов, содержащих атомы меди, бария и одного из редкоземельных элементов в заявляемом способе получения идет по следующей реакции:

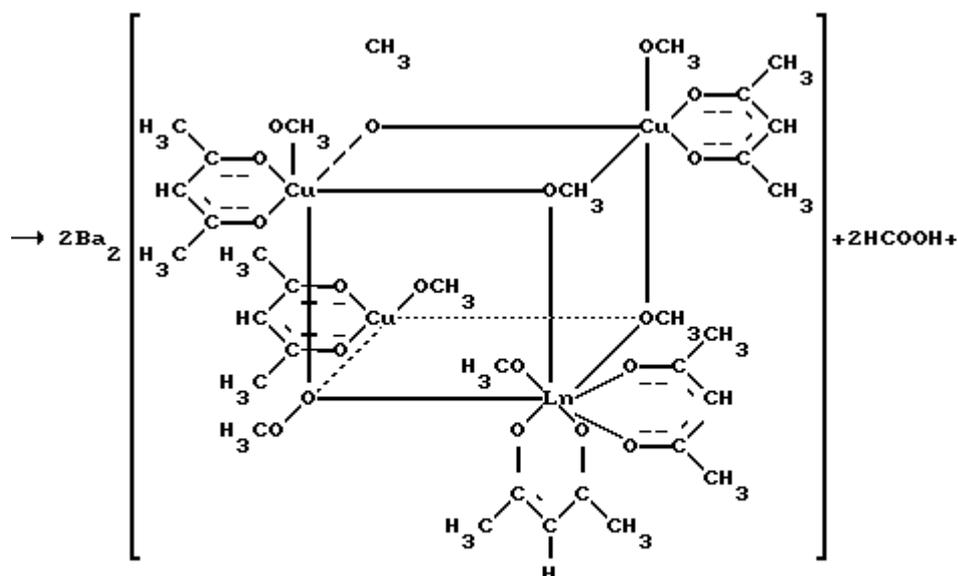
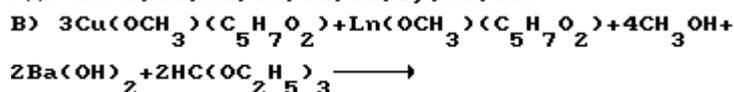


ГДЕ Ln=Y, La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb.

Предполагаемый механизм образования гетерометаллических комплексов можно представить схемой



ГДЕ Ln=Y, La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb.



I: Ln=Y; II: Ln=La; III: Ln=Nd; IV: Ln=Sm; V: Ln=Gd;
VI: Ln=Tb; VII: Ln=Dy; VIII: Ln=Ho; IX: Ln=Yb.

Приведенный механизм связан с первоначальным образованием в реакционной смеси в присутствии протоно-акцепторного реагента пиперидина координационноненасыщенных метоксо-ацетилацетонатов меди (II) и редкоземельного элемента (стадии а и б), которые реагируют между собой с образованием тетраакс-(метоксо)-метоксопентакис (ацетилацетонато)тримедь (II), РЗЭ (III)-аниона, отрицательный заряд которого нейтрализуется ионами бария. Вносимые в реакционную смесь вместе с исходными нитратами меди и РЗЭ кристаллизационные молекулы воды идут на гидролиз ортомуравьиного эфира: $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCOOH} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а образующаяся в результате этой реакции муравьиная кислота нейтрализуется пиперидином.

Заявляемый способ получения гетерометаллических ацетилацетонатов позволяет провести их синтез в течение 40-45 минут, он прост в исполнении, исходные вещества доступны, а получающиеся в результате реакции побочные продукты остаются

в маточном растворе. Кроме того, этот способ расширяет ряд РЗЭ, вводимых в комплекс.

Полученные заявляемым способом соединения имеют сиреневую окраску. Они нерастворимы в спиртах, бензоле, хлороформе, эфире, ацетонитриле, ацетоне, мало растворимы в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, водой разрушаются.

Пример 1. Получение тетраакис- μ_3 -метоксо(метоксо)пентакис(ацетилацетонато)медь (II), иттрий (III) бария.

К раствору, содержащему 3,63 г (15 ммоль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 1,92 г (5 ммоль) $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 60 мл абсолютного метанола добавляют 1,71 г (10 ммоль) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и 30 мл ортомуравьиного эфира. Полученную реакционную смесь нагревают на водяной бане ($\sim 60^\circ\text{C}$) с обратным холодильником в течение 30 минут. Затем в нее прибавляют 2,55 мл (25 ммоль) ацетилацетона и пиперидин до $\text{pH} \sim 8$, после чего содержимое колбы продолжают нагревать ($\sim 60^\circ\text{C}$) при постоянном перемешивании; из раствора выпадает однородный мелкокристаллический продукт сиреневого цвета, который отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают абсолютным метанолом, эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе над силикагелем.

По аналогичной методике, используя соответствующие нитраты редкоземельных элементов, получают II-IX.

В табл. 1 даны физико-химические свойства выделенных соединений, а в табл. 2 сведения о загрузке исходных, выходе конечных веществ и времени их синтеза.

Визуальное микроскопическое исследование синтезированных комплексов свидетельствует об их фазовой однородности. Они кристаллизуются в виде тонких призм (иголок), размеры которых не превышают $0,01 \times 0,01 \times 0,03$ мм.

Для установления индивидуальности веществ, их состава и исследования особенностей строения I-IX были использованы методы рентген-дифракционного анализа, ИК-, ЭПР-спектроскопии, магнетохимии и термогравиметрии.

Анализ рентгенограмм комплексов, полученных заявляемым способом и аналогичных по составу веществ, синтезированных известным способом, идентичны (рис. 1). Изменение природы катиона редкоземельного элемента Ln^{3+} вызывает лишь небольшие различия в интенсивностях рефлексов. Это говорит о том, что исследуемые гетероядерные ацетилацетонаты независимо от способа их получения образуют изоструктурный ряд с $\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$.

Следует отметить, что на дифрактограммах выделяется ряд отражений с большой интенсивностью и рефлексы с интенсивностями, незначительно превышающими фон. Группа интенсивных рефлексов проиндцирована в тетрагональной сингонии с параметрами субъчейки $a_{\text{суб}} 11,476 \text{ \AA}$, $c_{\text{суб}} 9,369 \text{ \AA}$, причем значения этих параметров практически не зависят от природы редкоземельного элемента.

Изоструктурность многоядерных гетерометаллических ацетилацетонатов, полученных известным и заявляемым

способами, находит дополнительное подтверждение и в сходстве их ИК спектров. Наличие полос поглощения в областях $1580-1570\text{ см}^{-1}$, $1560-1430\text{ см}^{-1}$ и $460-300\text{ см}^{-1}$, характеризующих соответственно валентные колебания $\nu_{(C-C)}, \nu_{(C-O)}$ ($M=Cu, Ln$)), свидетельствуют согласно литературным данным (Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. К. Мир, 1966 С. 411), о том, что в исследуемых гетероядерных комплексах ацетилацетон выступает как бидентатный хелатирующий лиганд и образует с ионами металлов шестичленные металлоциклы. Следует отметить, что в ИК спектрах всех комплексов присутствует интенсивная полоса поглощения при $1150-1020\text{ см}^{-1}$, относящаяся к $\nu_{(C-O)}$ метоксо-групп. Такое положение полосы согласно литературным данным /56.2/, указывает на то, что метоксо-группа в исследуемых гетероядерных ацетилацетонатах является мостиковой и объединяет атомы металла с образованием многоядерного соединения. Кроме того, ряд областей ИК-спектров поглощения этих комплексов и ИК-спектров метоксо-комплексов кубановой структуры подобны /56.3/, что дает основание предположить для них аналогичное тетрамерное кубановое строение.

Магнетохимическое исследование комплексов I-IX при комнатной температуре показало, что все они парамагнитны (табл. 1).

Полученные экспериментальные значения эффективных магнитных моментов ($\mu_{\text{эф}}$) в расчете на молекулу (Cu, Ba, Y)- и (Cu, Ba, La)-содержащих ацетилацетонатов при комнатной температуре равны 3,10 и 3,21 М.Б. соответственно.

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости для (Cu_3Ba_2La) -содержащего комплекса показало, что при понижении температуры магнитная восприимчивость монотонно возрастает от $\chi_M' \cdot 10^6$ 5196,8 $\text{см}^3/\text{моль}$ (при T 298 К) до $\chi_M' \cdot 10^6$ 8556,8 $\text{см}^3/\text{моль}$ (при T 106 К), при этом $\mu_{\text{эф}}$ уменьшается от 3,21 М.Б. до 2,60 М.Б. что свидетельствует о наличии обменного взаимодействия между ионами меди (II) в комплексе. Данные ЭПР спектроскопии подтверждают выводы, сделанные на основании магнитных измерений: для всех комплексов спектры имеют подобный вид и состоят из одиночного синглета с $g_{\text{эф}}$, 2,1 в области 2970-3120 Э, ширина которого практически не зависит от температуры. Таким образом, на основании вышеприведенных физико-химических методов исследования можно сделать вывод, что синтезированные соединения изоструктурны и имеют кубановое строение.

Термогравиметрический анализ I-IX выявил для всех комплексов практически одинаковый ход термических превращений: при 220-230°C с экзотермическим эффектом начинается, а при 380-400°C заканчивается термоокислительная деструкция органической части молекулы комплекса. Температура максимальной скорости этого процесса лежит в интервале 230-265°C (табл. 1) и уменьшается при переходе от I к IX.

Фазовый состав продуктов низкотемпературного ($\sim 400^\circ\text{C}$) пиролиза I-IX по данным рентген-дифракционного анализа

идентифицируется в виде однотипных смесей веществ CuO , Ln_2O_3 и BaCO_3 (рис. 2). Элементный химический анализ этих смесей свидетельствует о сохранении стехиометрии $\text{Cu}:\text{Ba}:\text{Ln}$ 3:2:1.

Для получения фазы 3:2:1 ромбической модификации продукты низкотемпературного пиролиза II и VII отжигали в токе кислорода при температуре 920°C в течение 2-х часов с последующим охлаждением до комнатной температуры. Рентгенофазовый анализ конечных продуктов установил наличие ромбической модификации $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (рис. 3).

Температура сверхпроводящего перехода мелкодисперсного порошка $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ определялась с помощью СКВИД-магнитометра и установлено, что в сверхпроводящее состояние он начинает переходить при 94 К.

Таким образом, предлагаемый способ получения гетерометаллических ацетилацетонатов, содержащих атомы меди, бария и одного из редкоземельных элементов в 6-7,5 раза сокращает время их синтеза и исключает возможность загрязнения, кроме того, при этом увеличивается их выход (в 1,05-1,15 раза) и расширяется ряд вводимых в комплекс РЗЭ (с 5 до 9). Для одного из не описанных в литературе комплексов ($\text{Cu}_3\text{Ba}_2\text{DyC}_{34}\text{H}_{63}\text{O}_{19}$) разработана методика получения поликристаллической керамики структуры перовскита, переходящей в сверхпроводящее состояние при 94 К. ТТТ1 ТТТ2

Формула изобретения:

1. Способ получения тетраakis- μ_3 -(метоксо)-(метоксо)-пентаkis(ацетилацетонато) медь (II) РЗЭ (III) бария, где РЗЭY, La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, отличающийся тем, что нитрат меди подвергают взаимодействию с нитратом соответствующего редкоземельного элемента в среде абсолютного метанола в присутствии ортомуравьиного эфира, при кипении с последующим добавлением в реакционную массу ацетилацетона при pH среды ~ 8 .
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что pH среды ~ 8 достигают путем добавления в реакционную массу пиперидина.