

МНОГОЯДЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ (ZA, BA, CU) СОДЕРЖАЩИЕ N¹, N⁴ -БИС-(САЛИЦИЛИДЕН)ИЗОСЕМИКАРБАЗИДАТЫ КАК ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Патент Российской Федерации

Использование: в качестве исходных продуктов для получения поликристаллических керамик высокотемпературных сверхпроводящих материалов структуры перовскита. Сущность: синтез новой группы многоядерных N¹, N⁴ -бис-(салицилиден)изосемикарбазидатов, содержащих атомы меди, бария и одного из редкоземельных элементов в соотношении 4 : 2 : 1 формулы I, приведенной в тексте описания. Получение ведут реакцией ди[N¹, N⁴ -бис-(салицилиден)изосемикарбазидато]купрата (2) бария и гидроксида РЗЭ (РЗЭ Y, La, Sm, Dy, Yb), взятых в соотношении 2 : 1 в смеси хлороформа с этанолом (10 : 1) при нагревании (40 - 50°C) и непрерывном перемешивании в течение 1,5 - 2 ч. 1 ил., 3 табл.

Номер патента: 2058321

Класс(ы) патента: C07F11/00, C07F17/00

Номер заявки: 94028940/04

Дата подачи заявки: 02.08.1994

Дата публикации: 20.04.1996

Заявитель(и): Молдавский государственный университет (MD)

Автор(ы): Самусь Нина Михайловна[MD]; Гандзий Мария Васильевна[MD]; Хорошун Ирина Владимировна[MD]; Цапков Виктор Иванович[MD]; Киоссе Георгий Александрович[MD]

Патентообладатель(и): Молдавский государственный университет (MD)

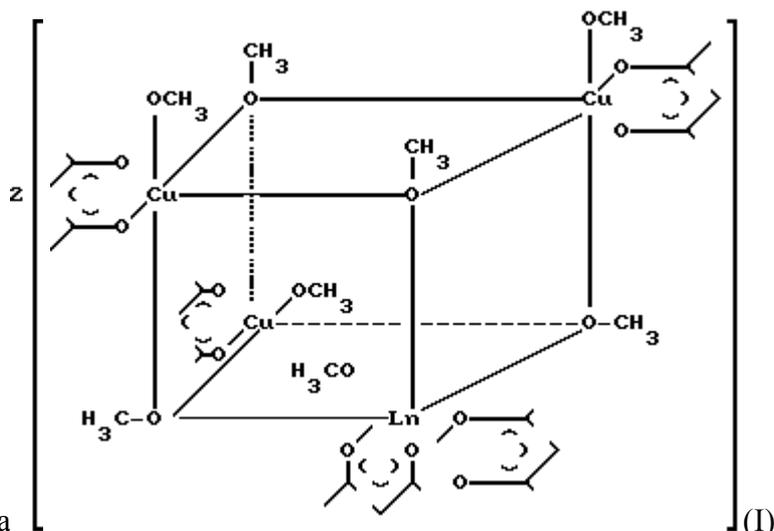
Изобретение относится к новым многоядерным координационным соединениям, содержащим одновременно атомы меди, бария и одного из редкоземельных элементов (РЗЭ) в соотношении Cu:Ba:РЗЭ 4:2:1 и N¹, N⁴-бис-(салицилиден)семикарбазид в качестве хелатирующего лиганда. Заявляемые многоядерные координационные соединения способны после низкотемпературного пиролиза и последующей непродолжительной термообработки

образовывать поликристаллические порошки сложных оксидов структуры перовскита, обладающие сверхпроводящими свойствами при температуре выше температуры кипения жидкого азота.

В качестве исходных веществ, применяемых на практике для получения сверхпроводящих материалов, служат оксиды бария, меди и одного из РЗЭ. Получение однородной поликристаллической фазы сверхпроводящего соединения по известному способу [1] заключается в том, что смесь указанных веществ, взятых в определенном соотношении, нагревают при температуре 950°C в течение суток, затем подвергают термической обработке в токе кислорода при температуре 700°C с последующим отжигом в токе водорода в течение нескольких часов при температуре 900°C.

Недостатком известного способа получения сверхпроводящих материалов является использование в качестве исходных веществ смеси, а не одного гетерометаллического индивидуального соединения, длительность получения (24-36 ч) и высокие температуры закаливания (950-1050°C).

Наиболее близкими к заявляемым соединениям по структуре и свойствам являются многоядерные гетерометаллические ацетилацетонаты, содержащие атомы меди, бария и РЗЭ [2] формулы I



I — Ba

где Ln Y, La, Eu, Tb, Ho.

Некоторые из этих веществ (Ln La, Eu) после низкотемпературного пиролиза и последующей высокотемпературной обработки образуют поликристаллические гетерометаллические оксиды $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$ структуры перовскита, которые переходят в сверхпроводящее состояние при температуре выше температуры кипения жидкого азота ($T_c > 77 \text{ K}$).

Недостатками указанных гетероядерных ацетилацетонатов являются:

проведение синтеза соединений в метаноле, являющемся ядовитым реагентом;

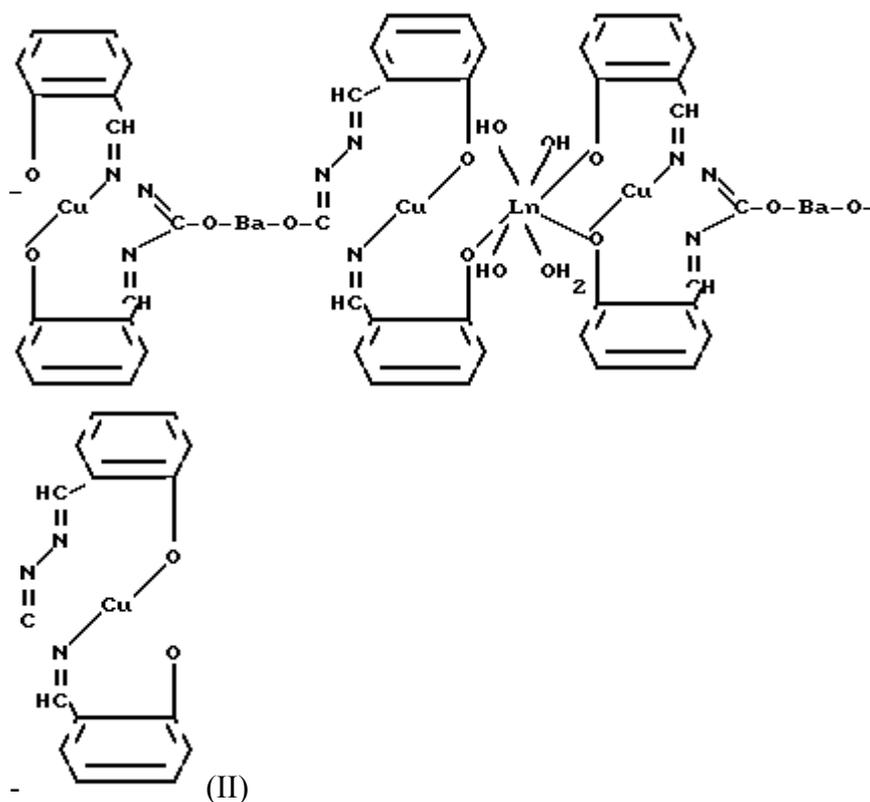
неустойчивость веществ на воздухе в виду присутствия в них метоксо-групп, способных легко гидролизироваться во влажной

воздушной атмосфере;

необходимость использования во время синтеза безводных исходных веществ, что требует дополнительного времени для их получения.

Сущность изобретения заключается в синтезе новой группы многоядерных N^1, N^4 -бис-(салицилиден)изосемикарбазидатов, содержащих атомы меди, бария и одного из редкоземельных элементов в соотношении 4: 2:1 общей формулы II

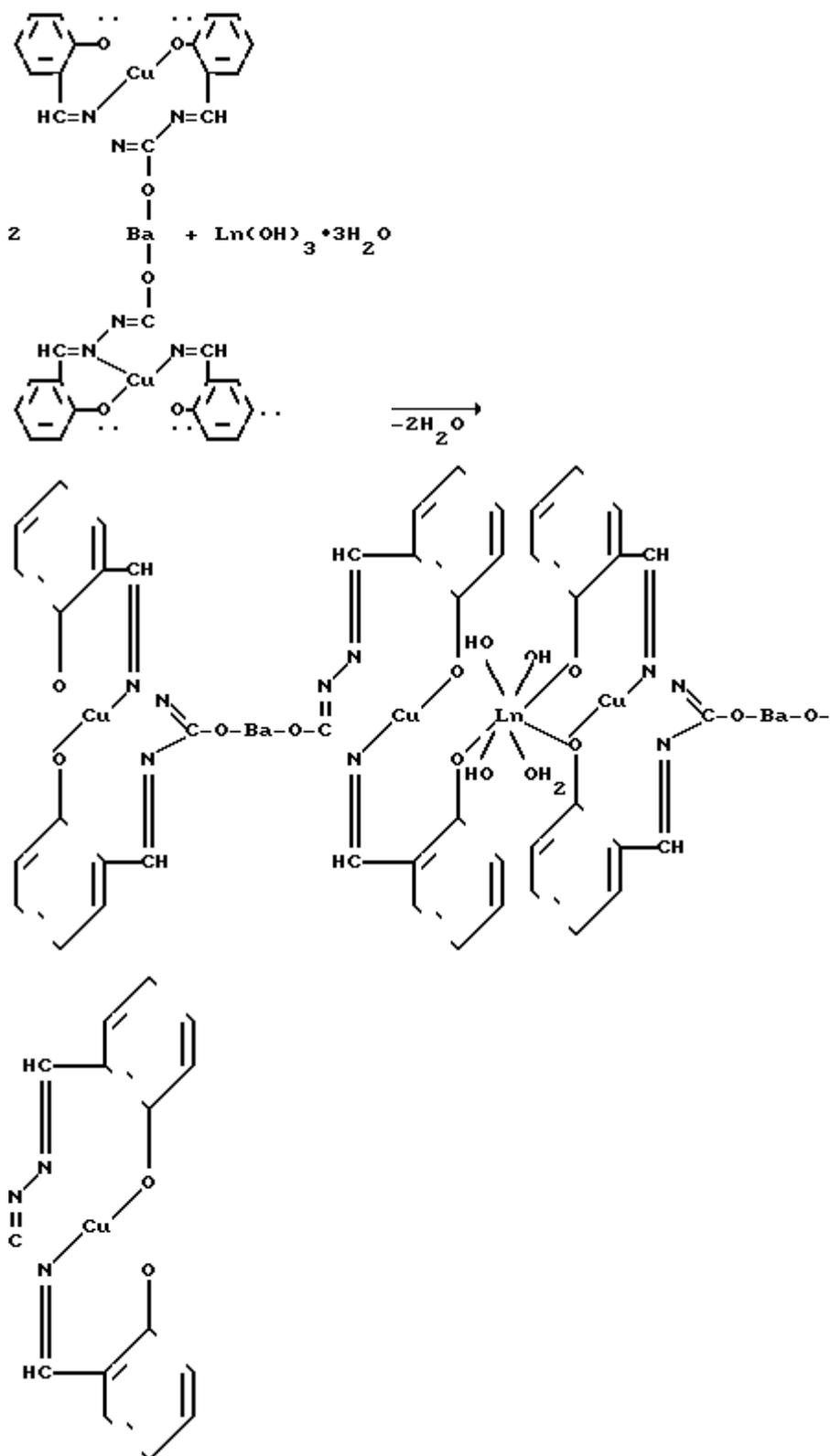
II



Ln Y(а), La(б), Sm(в), Dy(г), Yb(д)

Их получают взаимодействием ди[N^1, N^4 -бис-(салицилиден)изосемикарбазидато]купрата (II)} бария и гидроксида РЗЭ (РЗЭ Y, La, Sm, Dy, Yb), взятых в соотношении 2:1 в смеси хлороформа с этанолом (10: 1) при нагревании (40-50°C) и непрерывном перемешивании в течение 1,5-2 ч.

Процесс образования гетерометаллических N^1, N^4 -бис-(салицилиден)изосемикарбазидатов, содержащих атомы меди, бария и одного из РЗЭ можно представить схемой:



где Ln Y, La, Sm, Dy, Yb.

Механизм приведенной реакции связан с присоединением гидроксида РЗЭ к ди{[N¹,N⁴-бис-(салицилиден)изосемикарбазидато]купрату (II)} бария по месту депротонированных фенольных атомов кислорода, имеющих дополнительные неподеленные электронные пары. В результате такого взаимодействия реализуется донорно-акцепторный механизм

образования химической связи, при котором донором электронов служат атомы кислорода ди{[N¹,N⁴-бис-(салицилиден)изосемикарбазидато]купрата (II)} бария, а акцептором гидроксид лантана. Последний за счет такого взаимодействия насыщает свою координационную емкость с образованием комплекса, в котором к.ч. РЗЭ равно 8.

Способ получения II прост в исполнении, исходные вещества доступны [3] в результате реакции практически не образуется побочных продуктов, поэтому выход целевого вещества высокий (90-96%).

Полученные заявляемым способом соединения II имеют коричневую с различными оттенками окраску. Они устойчивы на воздухе, не растворимы в спиртах, бензоле, хлороформе, эфире, ацетонитриле, ацетоне, мало растворимы в диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

Техническим результатом изобретения является создание новой группы многоядерных гетерометаллических координационных соединений, содержащих атомы меди, бария и одного из РЗЭ в соотношении 4:2:1 и бис-(салицилиден)семикарбазид в качестве хелатирующего лиганда. Эти вещества могут быть использованы в качестве исходных продуктов для получения поликристаллических керамик высокотемпературных сверхпроводящих материалов структуры перовскита.

Достоинством заявляемых соединений по сравнению с известными, близкими по структуре, является то, что их синтез проводится в нетоксичном растворителе смеси хлороформа с этанолом, взятых в соотношении 10:1, отсутствует необходимость применения предварительно осушенных безводных исходных продуктов, образующиеся гетерометаллические комплексы устойчивы на воздухе.

Пример 1. Получение ди{ди-[N¹,N⁴-бис-(салицилиден)изосемикарбазидато]ку- прата (II) бария} акватригидроксииттрия.

Реакционную смесь, состоящую из 1,65 г (2 ммоль) ди-[N¹, N⁴-бис-(салицилиден)изосемикарбазидато]купрата (II) бария и 0,14 г (1 ммоль) гидроксида иттрия, в 150 мл смеси хлороформа и этанола (10:1) нагревали на водяной бане ($\approx 50^{\circ}\text{C}$) с обратным холодильником в течение 1 ч. По истечении этого времени наблюдали образование однородного мелкокристаллического продукта красно-коричневого цвета, который отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали хлороформом, эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе над силикагелем.

По аналогичной методике, используя соответствующие гидроксиды редкоземельных элементов, получают соединения IIб-д.

В табл.1 даны физико-химические свойства выделенных комплексов, в табл.2 сведения о загрузке исходных веществ в синтезе целевых продуктов и выходе заявляемых соединений. Визуальное микроскопическое исследование комплексов IIа-д

свидетельствует об их фазовой однородности. Они кристаллизуются в виде мелких призм, размеры которых не превышают 0,01x0,01x0,03 мм.

Для установления индивидуальности веществ, их состава и исследования особенностей строения Па-д были использованы методы рентген-дифракционного анализа (РДА), ИК-спектроскопии, магнетохимии и термогравиметрии.

Дифракционные картины всех исследованных образцов комплексов подобны как по положениям (углы дифракции 2Θ), так и по распределениям интенсивностей характерных дифракционных линий. Все образцы имеют дифракционную линию самой большой относительной интенсивности на $2\Theta \approx 6,8^\circ$, соответственно $d/n 13,0 \text{ \AA}$. Данные РДА позволяют предполагать, что все исследованные образцы представляют собой индивидуального состава изоструктурные кристаллические продукты. В табл. 3 приведены относительные интенсивности дифракционных пиков $I_{\text{отн}}$ и межплоскостные расстояния для соединения Пд. Замещение атомов Yb в этом комплексе на Y, La, Dy, Sm приводит лишь к незначительным перераспределениям интенсивностей рефлексов и небольшим изменениям межплоскостных расстояний.

Изоструктурность многоядерных гетерометаллических (Ln, Ba, Cu) содержащих N^1, N^4 -бис-(салицилиден)изосемикарбазидатов дополнительно подтверждается сходством их ИК-спектров. Следует отметить, что в спектрах Па-д, как и в ИК-спектрах исходного ди{[N^1, N^4 -бис-(салицилиден)изосемикарбазидато]купрата(II)} бария отсутствует поглощение в области валентных колебаний ν (NH) (3400-3200), а полоса ν (C=N) смещена на $30-25 \text{ cm}^{-1}$ в низкочастотную область по сравнению с аналогичной полосой поглощения семикарбазона салицилового альдегида. Другие полосы поглощения (ν (CH) 3070-3060, 3020-3015, ν ($C^{\ddot{}}-C^{\ddot{}}$) + δ (CCH) 1595-1590, 1500-1495, δ (CH) 1470-1465, 1395-1385, δ (CCH) 1245-1240, ν (C-C) 1040-1035, γ (CCC) 648-645, ν (Cu-N) 540-520, 420-405, ν (Cu-O) 490-460 cm^{-1}) проявляются практически в тех же областях, что и в исходном соединении. Этот экспериментальный факт указывает на сохранение способа координации N^1, N^4 -бис-(салицилиден)изосемикарбазидата с ионом меди (2+). Существенное изменение спектров заявляемых веществ по сравнению с исходным комплексом наблюдается только в области $1275-1200 \text{ cm}^{-1}$, где проявляется полоса поглощения ν (C-O). Если в спектре ди{[N^1, N^4 -бис-(салицилиден)изосемикарбазидато]купрата(II)} бария она проявляется в виде одиночной линии при $1225-1220 \text{ cm}^{-1}$, то в Па-д ν (C-O) расщепляется на четыре компоненты ($1275-1270$, $1250-1245$, $1225-1220$ и $1210-1200 \text{ cm}^{-1}$). Подобный факт отмечался ранее в работах [4,5] и объяснялся участием кислородов фенольных групп в образовании полиядерных

координационных соединений.

Магнетохимическое исследование Па-д при комнатной температуре показало, что все они парамагнитны. Полученные экспериментальные значения эффективных магнитных моментов в расчете на молекулу (Cu, Ba, Ln)-содержащих N¹,N⁴-бис-(салицилиден)изосемикарбазидатов близки к суммарному спиновому значению для соответствующих количеств неспаренных электронов.

Термогравиметрический анализ Па-д выявил для всех комплексов практически одинаковый ход термических превращений: при 120-180°C на дериватограммах наблюдается эндотермический эффект, сопровождающийся потерей в массе, соответствующей отщеплению молекул воды; при 300-330°C экзотермическим эффектом происходит термоокислительная деструкция органической части молекулы комплекса.

Фазовый состав продуктов низкотемпературного (400°C) пиролиза Па-д по данным РДА идентифицируется в виде однотипных смесей веществ CuO, BaCO₃ и Ln₂O₃.

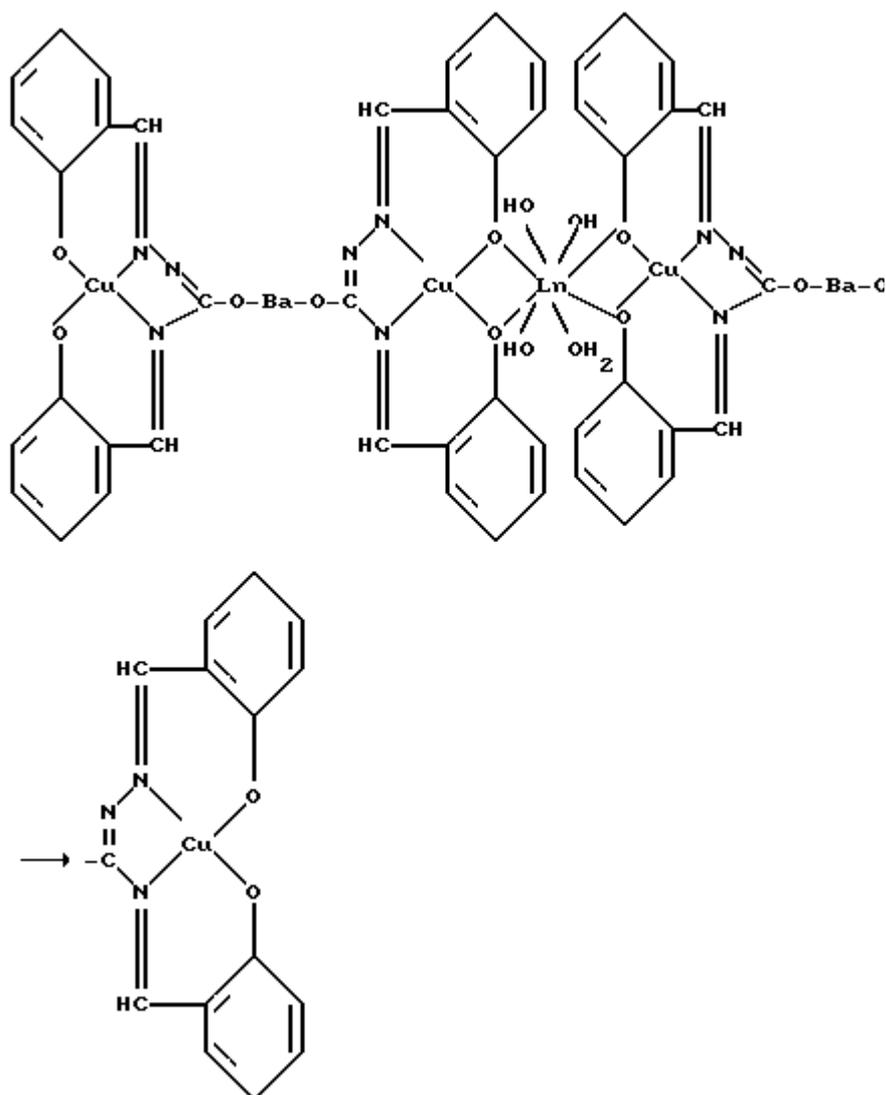
Для получения фазы 3:2:1 ромбической модификации продукты низкотемпературного пиролиза Пб и Пг отжигали в токе кислорода при 945°C в течение 2 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Рентгенофазовый анализ конечных продуктов установил наличие фаз LaBa₂Cu₃O₇₋₆ и DyBa₂Cu₃O₇₋₆ ромбической модификации (см. чертеж).

Температура сверхпроводящего перехода определилась с помощью СКВИД магнетометра и для мелкодисперсного порошка DyBa₂Cu₃O₇₋₆ установлено, что в сверхпроводящее состояние он начинает переходить при 94 К.

Формула изобретения:

Многоядерные гетерометаллические (Za, Ba, Cu) содержащие N¹,N⁴ -бис-(салицилиден)изосемикарбазиды общей формулы



где Ln Y, La, Sm, Dy, Yb,
 как исходные вещества для получения сверхпроводящих
 материалов.