

Descriere:

Invenția se referă la procedeul de obținere a ceramicii policristaline a cupratului de lantan La_2CuO_4 de modificare monoclinică utilizând un compus coordinativ din clasa o-oxiarilidensemicarbazidaților heterometalici. Invenția propusă poate fi utilizată în radioelectronică.

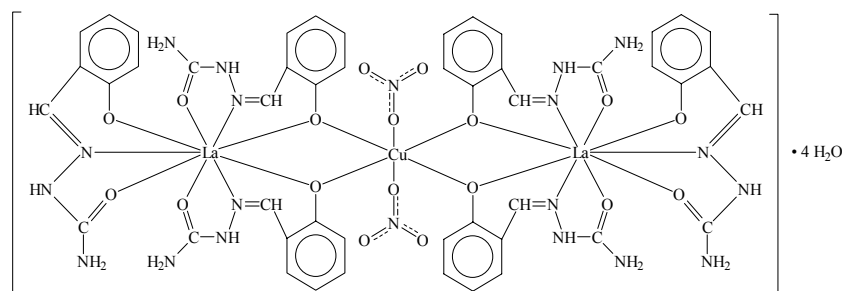
Compusul coordinativ declarat, proprietățile lui și procedeul de obținere din el a cupratului de lantan nu sunt descrise în literatură.

Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut (analogul proxim) este procedeul de obținere timp de 4 ore a cupratului de lantan prin calcinare la temperatură înaltă (800°C) prin tehnologia tradițională în fază solidă [1] a amestecului de oxizi, hidroxizi, nitrați sau carbonați de cupru și lantan.

Cupratul de lantan obținut în așa fel, se folosește în știință și tehnică în calitate de material, care posedă supraconductibilitate la temperaturi joase ($T \leq 30 \text{ K}$) și de asemenea ca precursor la obținerea supraconductorilor la temperaturi înalte ($T \geq 77 \text{ K}$) de compoziția $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (v. Răfănci R.Đ., Dădrăi A.Ĉ., Răfănci A.Đ. CĂOI č. A.Ĉ. ĘlĤalĤlĤr (Moscova, RU), 1989, Ń. 34, Āđđ. 4, Ń. 504-508).

Problema pe care o rezolvă invenția dată este sinteza unui nou compus coordinativ precursor, care în rezultatul pirolizei la temperatură joasă și prelucrării ulterioare la temperatură înaltă poate forma cuprat de lantan.

Esența invenției constă în obținerea cupratului de lantan prin piroliza compusului coordinativ de lantan-cupru, în care în calitate de precursor se utilizează complexul din clasa salicilidensemicarbazidaților heterometalici, și anume tetrahidratal de di[tris(salicilidensemicarbazidato)lantan]dinitratocupru, reprezentat prin formula:

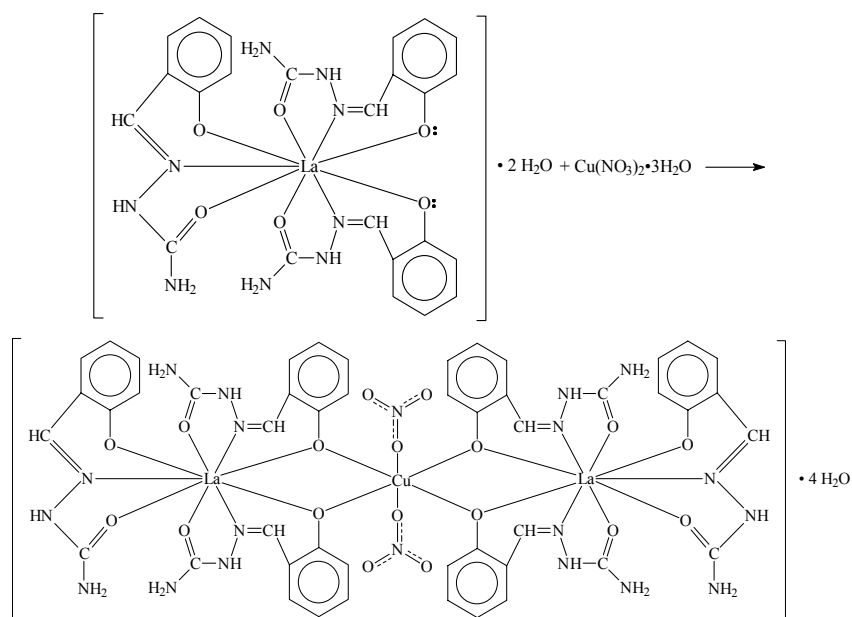


care a fost obținut la interacțiunea soluțiilor de cloroform-metanol (3:1) fierbinți de trihidrat al nitratalui de cupru și dihidrat de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan, luate în raportul molar de 1:2.

Rezultatul tehnic al invenției constă în micșorarea temperaturii de piroliză a precursorului conținând raportul de metale necesar pentru obținerea ceramicii.

Rezultatul tehnic obținut este condiționat de următorii factori: formarea cupratului de lantan din complexul heterometalic revendicat decurge într-o treaptă și într-o perioadă de timp mai scurtă (2 ore).

Di[tris(salicilidensemicarbazidato)lantan]dinitratocuprul tetrahidrat se obține la interacțiunea soluțiilor cloroform-metanolice (3:1) fierbinți ($40...45^\circ\text{C}$) de trihidrat al nitratalui de cupru și dihidrat de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan, luate în raportul molar de 1:2. Procesul de formare a complexului declarat poate fi prezentat prin următoarea schemă:



Mecanismul prezentei reacții este legat cu adăugarea la trihidratul de nitrat de cupru coordinativ nesaturat a două molecule ale dihidratului de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan prin intermediul atomilor de oxigen fenolici deprotonizați, care au adăugător cupluri de electroni. În rezultatul acestui tip de interacțiune se realizează mecanismul donor-acceptor de formare a legăturii chimice, la care în calitate de donor de electroni servesc atomii de oxigen ai semicarbazonei aldehidei salicilice, iar ca acceptor - ionul de cupru($2+$). Ionul de lantan($3+$) în acest caz își păstrează numărul de coordinație egal cu 9, iar ionul de cupru($2+$) își mărește numărul de coordinație până la 6.

Procedul de obținere a compusului declarat este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile (v. Nfëónü Í.Ë., Áříăçcë Ę.Ă., Nćiçõř Ć.Ă., Öřďđđâ Ā.Ć. Ęňďđ. öçcë. 1992, N.18, Áűđ.1, N.116-120), randamentul constituie 89% de la cel teoretic calculat.

Exemplu de obținere a tetrahidratului de di[tris(salicilidensemicarbazidato)lantan]dinitratocupru. La suspensia fierbinte (40...45°C) a 10 mmol (7,09g) de dihidrat de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan în 30 mL de cloroform se adaugă în porții mici, în condiții de încălzire și agitare permanentă, cu ajutorul agitatorului magnetic, 5 mmol (1,21 g) Cu(NO₃)₂•3H₂O în 10 mL de metanol. După aceasta, amestecul reactant se refluxează 1,5...2 ore. În acest timp în amestecul reactant se formează o substanță omogenă de culoare verde-deschis, care se filtrează pe filtru de sticlă, se spală cu cloroform și se usucă la aer. Complexul obținut este insolubil în eter, benzen, hexan, puțin solubil în metanol, în contact cu apa se descompune.

Cercetarea vizuală cu ajutorul microscopului a complexului sintetizat a demonstrat că el este omogen. Pentru determinarea individualității compoziției și structurii lui s-au aplicat metode de analiză elementară, spectroscopie IR și termogravimetrie.

S-a determinat, %: Cu-3,79; La-17,78; N-17,62. Pentru C₄₈H₅₆CuLa₂N₂₀O₂₂ s-a calculat, %: Cu-3,98; La-17,31; N-17,43. Rezultatele spectroscopiei IR, cm⁻¹: ν_{as}(CH)=3065; ν_s(CH)=3020; ν(C=O)=1670; ν(C=N)=1580; ν(C⁻⁻⁻C)+δ(CCH)=1596; δ(NH)=1535; δ_{as}(CH)=1470; δ_s(CH)=1400; γ(CCH)=1240; ν(C-O)=1270, 1245, 1225, 1200; ν(C-C)=1040; γ(CCC)=645; ν(La-N)=540, 415; ν(M-O)=490, 475 (M=La, Cu); benzile grupei nitrat – ν₁(A₁) = 1290; ν₂(A₂) = 1025; ν₃(A₁) = 720; ν₄(B₁) = 1480; ν₅(B₁) = 710; ν₆(B₂) = 800.

1. În baza analizei comparate a spectrelor IR ale complexului revendicat și semicarbazonei aldehidei salicilice (L) s-a determinat că L în el, ca și în dihidratul de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan La(L-H)₃•2H₂O inițial, se comportă ca un ligand-O,N,O tridentat. Ca confirmare a celor spuse o dovedește prezența în spectrul compusului coordinativ heterometalic a benzilor de adsorbție ν(C=O), ν(C=N), ν(La-N) și ν(La-O). Dar trebuie de menționat că dacă la complexul inițial La(L-H)₃•2H₂O banda ν(C-O) se manifestă în spectru ca o singură linie la 1230 cm⁻¹, atunci în spectrul substanței declarate ea se scindează în patru benzi: 1270, 1245, 1225 și 1200 cm⁻¹. Așa schimbare a poziției de ν(C-O), cum este cunoscută din literatură (v. Ęřđđ Ā.Ř., Ęóęđâ Ā.Ă. Ęňďđ. öçcë. 1993, N.19, Áűđ.6, c. 476-486), poate fi explicată prin participarea atomilor de oxigen ai grupelor fenolice la formarea legăturii de punte cu atomii diferitelor metale. În favoarea acestui fapt indică și apariția în spectrul IR al complexului unei benzi noi la 475 cm⁻¹, condiționate de ν(Cu-O). În afară de aceasta, cum a demonstrat analiza spectrului compusului studiat, în el sunt prezente toate benzile posibile pentru nitrat-grupa coordinată. Confruntarea maximelor benzilor de adsorbție determinate cu cele descrise în literatură (v. Öřďđňňđđ Ĥ.Ĭ., Ĥđřřđđ Ę.Ć., Đęđđđ Ā.Ĺ., Đđđđđ Ā.Ă. Ć.đđđđđ öçcëç. 1965, N.10, Áűđ.4, c. 741-744), dovedește că grupa nitrat în compusul cercetat este monodentată (coincidentă de intervale ale principalelor frecvențe de oscilație: ν₁(A₁) = 1295...1250; ν₂(A₁) = 1035...970; ν₄(B₁) = 1530...1480; ν₆(B₂) = 800...780 cm⁻¹ și prezența a două benzi slabe de adsorbție la 1780 și 1720 cm⁻¹).

Cercetarea magnetochimică la temperatura camerei a substanței cercetate a demonstrat că valoarea calculată a momentului magnetic eficient este apropiată de valoarea de spin pentru un electron necuplat și alcătuiește 1,86 μ_B. Deci, în complex în condițiile efectuării măsurărilor nu se realizează interacțiunea de schimb între ionii de cupru(2+) paramagnetici.

Analiza termică a complexului sintetizat decurge în două etape: în intervalul de temperaturi 85...95°C pe derivatograma lui are loc efectul endotermic, care după scăderea de masă corespunde ruperii moleculelor de apă de cristalizare (deshidratare), iar la 350°C decurge distrucția termooxidativă completă a liganzilor L chelatanți. În calitate de reziduu în acest moment se formează amestecul de cristale mărunte, în care conform rezultatelor de analiză prin difracția razelor X, se află oxizii de lantan și cupru(2+).

Exemplu de obținere a cupratului de lantan. Pentru obținerea La₂CuO₄ produsul de piroliză la temperatură joasă (380...400°C) a complexului precursor a fost călit în cuptor la temperatura 800°C timp de 2 ore, cu răcirea ulterioară (4...6 grad/min) până la temperatura camerei. Produsul final al acestui procedeu prezintă un praf omogen policristalin de culoare neagră, identificarea căruia cu ajutorul difracției razelor X, denotă în el numai La₂CuO₄ de modificare monoclinică cu următorii parametri ai celulei elementare: a=3,80±0,01, b=3,80±0,01, c=13,16±0,03 Å. Parametrii stabiliți coincid cu datele din literatură [1] pentru La₂CuO₄, obținut prin tehnologia tradițională de sinteză în fază solidă.

Astfel, di[tris(salicilidensemicarbazidato)lantan]dinitratocupru tetrahidrat poate servi ca precursor pentru obținerea cupratului de lantan de modificare monoclinică. Formarea La₂CuO₄ în acest caz are loc într-o treaptă și în timp mai scurt (de două ori) decât folosind tehnologia tradițională.