

Список литературы

1. Shinkichi Yamada, Motaharu Tanaka // J. Inorg. Nucl. Chem.—1975.— V. 37.— № 2.— P. 587.
2. Hancock R. D., Marsicano F. // South African J. Chem.—1980.— V. 33.— № 3.— P. 77.
3. Полинг Д. Природа химической связи.— М., 1977.
4. Sanderson R. T. // J. Amer. Chem. Soc.—1983.— V. 105.— № 8.— P. 2259.
5. Sanderson R. T. // Org. Chem.—1982.— V. 47.— № 20.— P. 3835.
6. Бацанов С. С. Электроотрицательность и эффективные заряды атомов.— М., 1971.
7. Бацанов С. С. // Успехи химии.—1968.— Т. 37.— № 5.— С. 778.
8. Mudaliar A., Agraval G. K., Karur A. S. // Thermochim. Acta.—1977.— V. 19.— № 1.— P. 136.
9. Zhang Y. // Inorg. Chem.—1982.— V. 21.— № 11.— P. 3886.
10. Allred A. L. // J. Inorg. Nucl. Chem.—1961.— V. 17.— № 3/4.— P. 215.
11. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник.— М., 1974.
12. Пирсон Б. Дж. // Успехи химии.—1971.— Т. 40.— № 7.— С. 1269.
13. Глебов В. А. // Координац. химия.—1982.— Т. 8.— № 7.— С. 970.
14. Михайлов Ю. Н. // Химия платиновых и тяжелых металлов.— М.—1971.— С. 127.
15. Глебов В. А. // Координац. химия.—1981.— Т. 7.— № 7.— С. 1053.
16. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений.— М., 1951.

УДК 621.315.592.4+546.654 : 546.713 : 546 : 824

В. П. КОРОЛЕВ, И. Ф. КОНОНЮК

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ $\text{LaMnO}_3 - \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Электрические свойства исходных компонентов квазидвойной системы известны: LaMnO_3 представляет собой относительно низкоомный полупроводник с ромбически искаженной перовскитной структурой, электропроводность которого в значительной степени определяется концентрацией ионов Mn^{4+} [1—4]; $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ — диэлектрик с пирохлорной структурой [5]. Однако в определенных условиях образуется и нестехиометрический малостабильный перовскит $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ [6], поэтому в квазидвойной системе манганит — титанат лантана можно ожидать образования ограниченных твердых растворов и композиций с полупроводниковыми свойствами, пригодных для практического использования.

Экспериментальная часть

Образцы, приготовленные по стандартной керамической технологии из оксидов La_2O_3 марки «ЛаО», Mn_2O_3 — для полупроводников, TiO_2 — марки «осч», предварительно обжигали 4 ч при 1450 К; окончательный синтез осуществляли в брикетах при 1670 К в течение 5 ч.

Для некоторых составов проводили параллельный синтез из нитратов. Смесь нитратов La и Mn и оксид TiO_2 выдерживали при 1020 К до полного разложения нитратов, затем обжигали 4 ч при 1470 К с последующим синтезом при 1670 К в течение 5 ч.

Из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 5, 5 и толщиной 2 мм и бруски размером 30×4 , $5 \times 4,5$ мм, которые спекали при 1670 К в течение 4—6 ч на воздухе. Съемку для рентгенофазового анализа вели на дифрактометре ДРОН-3,0 с медным излучением.

Электрическое сопротивление измеряли по двухзондовой и четырехзондовой методикам. При двухзондовых измерениях на таблетки наносили серебряные контакты и вжигали при температуре 1020 К. Термо-э. д. с. определяли относительно серебряных контактов с последующим внесением поправок на термо-э. д. с. серебра. Разброс значений со-

противлений и термо-э. д. с. не превышал $\pm 10-15\%$. Коэффициент термического расширения определяли с помощью кварцевого dilatометра ДКВ-4.

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа, образцы $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ при $0 \leq x \leq 0,2$ являются однофазными и обладают перовскитной структурой. С увеличением содержания титана появляются линии пирохлора $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, и в области составов $0,3 \leq x \leq 0,8$ образуются две фазы — перовскита и пирохлора. В области составов $0,9 \leq x \leq 1,0$ рентгенофазовый анализ показал наличие только одной фазы пирохлора.

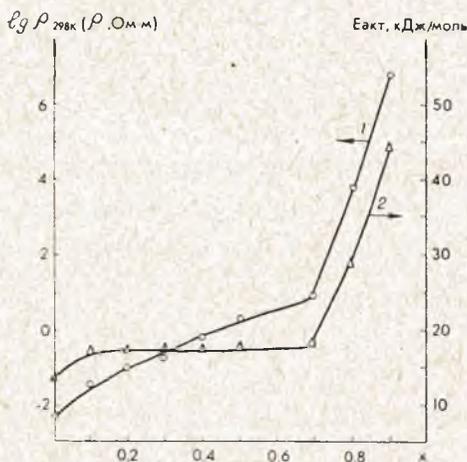


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного сопротивления при 298 К и энергии активации образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ от x :

1 — логарифм удельного сопротивления; 2 — энергия активации

Значения логарифма удельного сопротивления при комнатной температуре в зависимости от состава приведены на рис. 1 (кривая 1), а температурная зависимость удельных сопротивлений показана на рис. 2. Наиболее низкое сопротивление имеет чистый $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. При введении титана сопротивление образцов увеличивается. Как видно из рис. 2, в области исследуемых температур все составы обладают полупроводниковым характером проводимости.

Для одинаковых составов, синтезированных из оксидов и нитратов, кривые $\lg \rho - 1/T$ практически совпадают. На кривой 1 (рис. 1) можно выделить три участка. В первом (область составов $0 \leq x \leq 0,1$) происходит увеличение энергии активации от 13,5 до 17,4 кДж/моль и сравнительно быстрый рост удельного сопротивления.

Во втором ($0,1 < x \leq 0,7$) энергия активации проводимости практически не изменяется, оставаясь в пределах 17,4—18,3 кДж/моль, а логарифм удельного сопротивления линейно возрастает с увеличением содержания титана на два порядка. На третьем участке ($0,7 < x \leq 0,9$) наблюдается резкое повышение энергии активации проводимости (до 44,5 кДж/моль) и удельного сопротивления образцов (до 10^6 Ом·м) при комнатной температуре.

На рис. 3 показана температурная зависимость термо-э. д. с. для образцов с $0 \leq x \leq 0,4$. Все они являются полупроводниками p -типа. Для составов с $x > 0,4$ измерение термо-э. д. с. затруднено в связи с высоким сопротивлением образцов.

Как известно из [2], $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, синтезированный при 1670 К на воздухе, может содержать до 20% Mn^{4+} , чем и объясняется его довольно высокая электропроводность за счет обмена валентности между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . При введении титана в кристаллическую решетку LaMnO_3 ионы Ti^{4+} скорее всего замещают изовалентные ионы марганца, уменьшение концентрации которых и приводит к возрастанию сопротивления и энергии активации проводимости на первом участке до $x < 0,2$. Дальнейшее повышение содержания титана должно было бы привести к образованию ионов Mn^{2+} , как и в случае твердых растворов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [7]. Однако в условиях проведенных экспериментов этого не происходит: составы с $0,2 < x < 0,9$ становятся двухфазными и состоят из твердого раствора со структурой перовскита $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ и твердого раствора на основе пирохлора $\text{La}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_7$. Энергия активации проводимости в этой области не изменяется, и можно полагать, что основной вклад

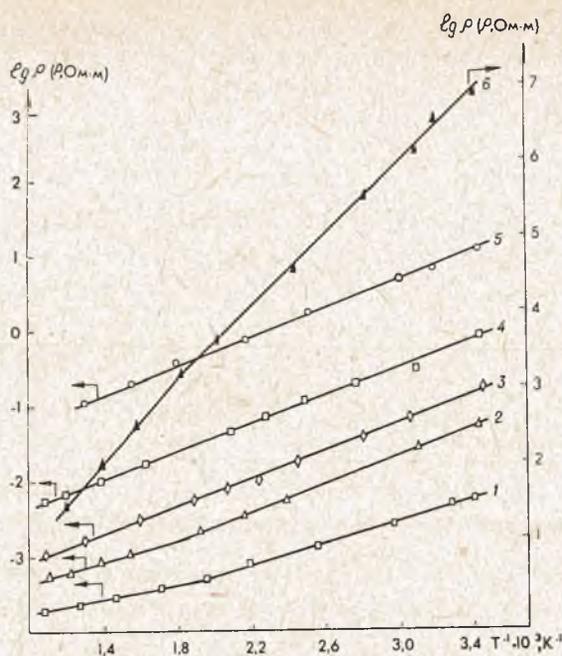


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного сопротивления образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ от обратной температуры:

1 — $x=0$; 2 — $x=0,1$; 3 — $x=0,2$; 4 — $x=0,4$; 5 — $x=0,7$; 6 — $x=0,9$

в проводимость вносит более проводящая фаза — твердый раствор на основе перовскита. Почти линейный рост логарифма удельного сопротивления от состава можно объяснить тем, что происходит «разбавление» более проводящей фазы перовскита менее проводящей пироклора.

Когда в области составов $x \geq 0,9$ система вновь становится монофазной, энергия активации и удельное сопротивление резко повышаются, так как единственной проводящей фазой становится твердый раствор на основе пироклора $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ — соединение с большим удельным сопротивлением [5].

После дополнительного обжига твердых растворов с $x=0$; 0,1; 0,2 в течение 10 ч в кислороде при 1270 К относительное увеличение массы образцов невелико: не более 0,2 %. Удельное сопротивление образцов также изменяется незначительно (в пределах до 10 %), и характер зависимости логарифма удельного сопротивления от температуры остается прежним, что может служить подтверждением незначительного влияния обжига в кислороде на степень отклонения от стехиометрии образцов твердых растворов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

Как видно из рис. 3, зависимость коэффициента термо-э. д. с. от обратной температуры носит линейный характер. Но в области температур 570—620 К, как и на кривых температурной зависимости сопротивления перовскитных твердых растворов (рис. 2, кривые 1, 2), наблюда-

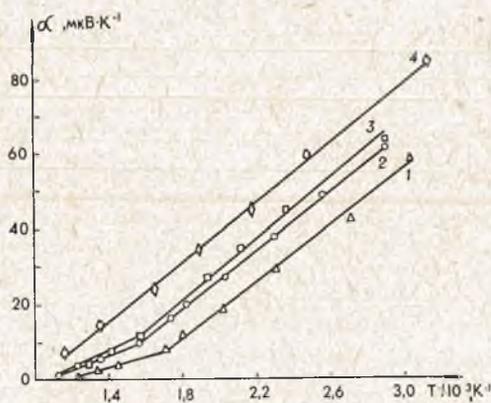


Рис. 3. Зависимость коэффициента термо-э. д. с. образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ от обратной температуры:

1 — $x=0$; 2 — $x=0,1$; 3 — $x=0,2$; 4 — $x=0,4$

ются изломы, связанные, видимо, с фазовыми переходами от орторомбической к ромбоэдрической модификации [2]. Энергия активации, рассчитанная по данным измерения термо-э. д. с., составляет около 4 кДж/моль. Это в 3,5—4,5 раза меньше энергии активации, рассчитанной из измерений удельного сопротивления, что свидетельствует о малом вкладе теплового возбуждения носителей заряда и служит подтверждением полярного механизма проводимости [8].

Коэффициент температурного расширения образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в области 320—1000 К мало зависит от состава. Его величина уменьшается от $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $x=0$ до $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $x=0,9$.

Список литературы

1. Wollan E. O., Koehler W. C. // Phys Rev.—1955.—V. 100.—№ 2.—P. 545.
2. Wold A., Arnett J. // J. Phys. Chem. Sol.—1959.—V. 9.—P. 176.
3. Богущ А. К., Павлов В. И., Башкиров Л. А., Балыко Л. В. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1982.—№ 1.—С. 5.
4. Павлов В. И., Богущ А. К., Бычков Г. Л. // Изв. АН СССР. Неорг. матер.—1984.—Т. 20.—№ 5.—С. 863.
5. MacChesney J. B., Sauer H. A. // J. Amer. Cer. Soc.—1962.—V. 45.—№ 9.—P. 416.
6. Ненашева Е. А., Картенко Н. Ф., Ротенберг Б. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер.—1980.—Т. 16.—№ 11.—С. 1999.
7. Bahadur O., Parkash O. // J. Sol. State Chem.—1983.—V. 46.—№ 2.—P. 197.
8. Gerthsen P., Hardtl K. H. // Z. Naturforsch.—1962.—B. 17a.—S. 514.

УДК 547.822.3

Г. В. ПШЕНИЧНЫЙ, В. А. МАШЕНКОВ, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ 2-ОКСОФУРО[2, 3-с]ПИПЕРИДИНОВ НА ОСНОВЕ 3ε-ГИДРОКСИ-4-ПИПЕРИДОНА

Соединения, в которых лактонный цикл конденсирован с пиперидиновым, представляют большой интерес в связи с их биологической активностью [1], возможностью синтеза из них природных веществ [2], а также как аналоги 8-азастероидов [3].

С целью синтеза новых пиперидинкарболактонов для последующих испытаний на биологическую активность нами с помощью метода синтеза α -ацетил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов на основе α -кетолов [4] взаимодействием 3ε-гидрокси-1ε, 3α-диметил-6ε-фенил-4-пиперидона (I) [5] с дикетеном получен пиперидинкарболактон II и исследованы некоторые его превращения. Так, взаимодействие лактона II с метилмагниййодидом протекает преимущественно по ацетильной группе с образованием соединения III, замещением гидроксильной группы которого на хлор под действием треххлористого фосфора и последующим дегидрохлорированием получен лактон V. Следует отметить, что при взаимодействии ацетиллактона II с метилмагниййодидом в присутствии кислорода идет процесс дегидрирования и с выходом до 15 % образуется лактон VI. Лактон VI получен с высоким выходом разработанным нами методом окислительного дегидрирования ацетиллактона II перекисью водорода в присутствии ацетата марганца.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными ПМР, ИК и масс-спектров, а также данными элементного анализа. Колебания лактонной карбонильной группы в ИК спектрах соединений II, IV и V проявляются в области $1760\text{—}1765 \text{ см}^{-1}$, что характерно для ненасыщенных γ -лактонов [6]. Образование внутримолекулярной водородной связи в лактоне III и дополнительное сопряжение карбонильной группы в лактоне VI приводит к сдвигу этих колебаний в низкочастотную область. В спектрах ПМР соединений II—V протоны пиперидино-