

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑭ Date de dépôt : 18.05.90.

⑮ Priorité :

⑯ Date de la mise à disposition du public de la demande : 22.11.91 Bulletin 91/47.

⑰ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑱ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑴ Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) — FR.

⑵ Inventeur(s) : Cassoux Patrick, Cocuad Nadine, Costes Jean-Pierre, Laurent Jean-Pierre et Legros Jean-Pierre.

⑶ Titulaire(s) :

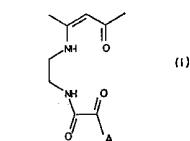
⑷ Mandataire : Cabinet Regimbeau Martin Schrimpf Warcoin Ahner.

⑸ Complexes hétéropolymétalliques, leur préparation et leur utilisation pour la préparation d'oxydes, notamment d'oxydes supraconducteurs.

⑹ L'invention concerne des complexes hétéropolymétalliques, leur préparation et leur utilisation pour la préparation d'oxydes, notamment d'oxydes supraconducteurs.

L'invention a pour objet l'utilisation de ligands H_2L^1 pour la formation de complexes hétéropolymétalliques.

Les ligands répondent à la formule générale (I)

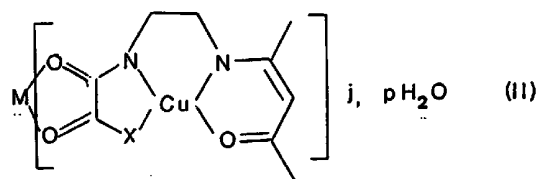


dans laquelle A représente un radical -OR ou -NH-R, -R représentant -H, -C_nH_{2n}-B, -B ou -B, avec -B

désignant -H, -OH, -COOH, -COO-C_nH_{2n+1} ou -N $\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}$

chaque substituant R₁ et R₂ représentant un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien R₁ et R₂ formant ensemble un hétérocycle azoté incorporant éventuellement un second hétéroatome tel que l'oxygène ou l'azote, n et m désignant chacun un nombre entier allant de 1 à 4.

Les complexes répondent à la formule générale (II)



dans laquelle

- M désigne un métal choisi parmi les métaux du groupe IIA, les métaux du groupe IIIB, et les terres rares,
- X désigne -O ou -NR, -R ayant la signification donnée précédemment,

- j désigne le degré d'oxydation maximal du métal M,

- et p est un nombre entier supérieur à 1.

Les complexes obtenus peuvent être utilisés pour la préparation d'oxydes trimétalliques, notamment pour la préparation d'oxydes trimétalliques supraconducteurs tels que YBa₂Cu₃O_{6+x}.



La présente invention concerne des complexes hétéropoly-métalliques, leur préparation et leur utilisation pour la préparation d'oxydes supraconducteurs.

Depuis la découverte des propriétés supraconductrices des
5 céramiques de type $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, de nombreux travaux ont été
consacrés à la diversification de leurs méthodes de préparation
dans le but d'améliorer les qualités du matériau ou de
faciliter sa mise en forme : les méthodes conventionnelles par
réaction à l'état solide telles que le chauffage de mélange
10 d'oxydes ou de précurseurs d'oxydes (nitrates, oxalates ou
citrate) ne confèrent pas à la céramique une homogénéité
optimale, malgré la pratique de broyages répétés. De plus,
elles sont mal adaptées à la réalisation de films minces ou de
fibres.

15 De nombreuses techniques de formation de films de l'oxyde
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ont été mises en oeuvre telles que par exemple :

- les méthodes de pulvérisation à plasma réactif
- la pulvérisation magnétron R-F
- les techniques d'évaporation et de co-évaporation sous
20 ultra-vide
- le procédé sol-gel
- le "dipping-process"
- la technique de dépôt en phase vapeur
- les techniques de dépôt basées sur la pyrolyse d'un
25 aérosol pulvérisé par voie ultrasonore.

La plupart de ces techniques font appel à des précurseurs
moléculaires ayant des propriétés spécifiques aux techniques de
mise en oeuvre.

Les précurseurs les plus souvent utilisés, avec pour
30 finalité leur emploi en C.V.D., sont les β -dicétones. Si les
précurseurs du cuivre et de l'yttrium présentent une volatilité
satisfaisante, les précurseurs du baryum ont une volatilité
beaucoup moins bonne. De plus, leur composition se modifie au
cours du processus d'évaporation (formation d'oligomères).
35 Enfin, les dérivés fluorés des β -dicétones souvent employés en
raison de leur meilleure volatilité présentent l'inconvénient

de conduire à des films pollués par des résidus fluorés stables.

Une solution à ce problème résidait dans la synthèse de précurseurs hétéropolymétalliques contenant les éléments Y/Ba/Cu dans les proportions stoechiométriques 1/2/3 et se
5 prêtant à une des techniques de mise en forme précitées et conduisant à la céramique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ne contenant pas de résidu polluant. La première possibilité qui pouvait être envisagée était de modifier les β -dicétones. Mais déjà depuis longtemps
10 (1960), de nombreux travaux avaient été consacrés à l'étude des β -dicétones (synthèse, volatilité) et encore à l'heure actuelle, de nombreux chercheurs tentent de résoudre ce problème.

La présente invention a pour but la synthèse de complexes hétéropolymétalliques permettant d'obtenir des oxydes
15 supraconducteurs ne contenant pas de résidus polluants.

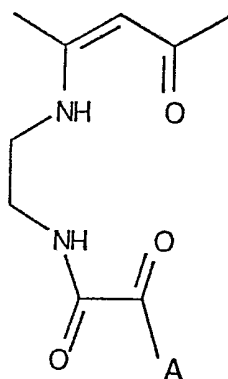
Ainsi, la présente invention a pour objet l'utilisation de ligands particuliers pour la préparation de complexes hétéropolymétalliques.

Elle a aussi pour objet les complexes hétéropolymétalliques obtenus.
20

Enfin, elle a pour objet l'utilisation des complexes hétéropolymétalliques obtenus pour la préparation d'oxydes supraconducteurs.

La présente invention a pour objet l'utilisation, pour la formation de complexes hétéropolymétalliques, de ligands H_2L^1
25 répondant à la formule générale (I)

30



35

dans laquelle A représente un radical -OR ou -NH-R, -R représentant -H, $-C_nH_{2n}-B$,  ou  B, avec -B

désignant -H, -OH, -COOH, $-COO-C_mH_{2m+1}$ ou $-N \begin{smallmatrix} R^1 \\ R^2 \end{smallmatrix}$,

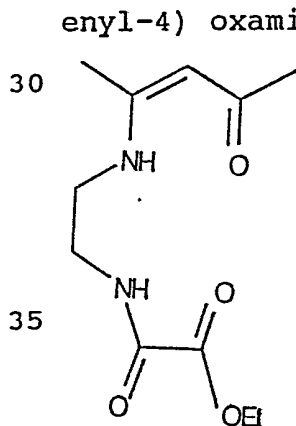
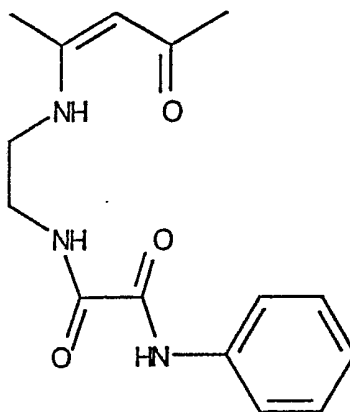
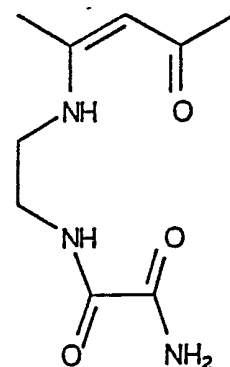
5 chaque substituant R_1 et R_2 représentant un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien R_1 et R_2 formant ensemble un hétérocycle azoté incorporant éventuellement un second hétéroatome tel que l'oxygène ou l'azote, n et m dési-
10 gnant chacun un nombre entier allant de 1 à 4.

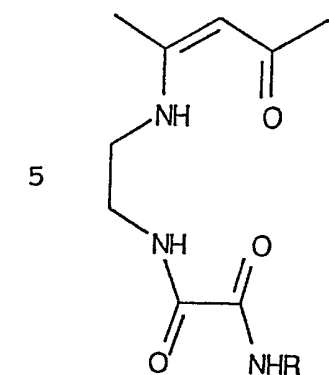
Les ligands utilisables pour l'invention sont des ligands polydentés comportant une "cage" susceptible de piéger le cuivre et des sites externes pouvant coordonner un second métal.

Dans le présent texte, le terme "ligand" désigne la
15 molécule protonée H_zL^i , z étant en général égal à 3, i représentant le numéro d'un ligand particulier. Le ligand anionique proprement dit est désigné par L^i .

Parmi ces ligands, on préfère ceux pour lesquels A
20 représente un radical alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe phénylamino, dans lequel le radical phényle porte éventuellement un substituant.

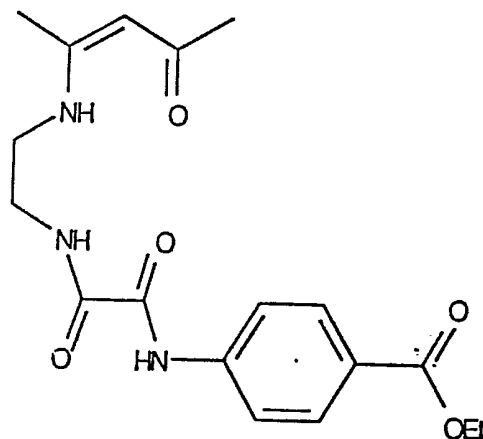
Parmi ces ligands, on peut citer le N-(méthyl-4 oxo-6
azohepta-3 enyl-4) oxamate d'éthyle (H_3L^1), le N-phényl N'-(
(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide (H_3L^2), le N-
25 (méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide (H_3L^3), le N-
(méthyl) N'-(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide (H_3L^4),
le N-(n butyl) N'(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide
(H_3L^5), le N-(benzoate d'éthyl-4) N'-(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3
enyl-4) oxamide (H_3L^6).

 H_3L^1  H_3L^2  H_3L^3



10

H_3L^4 (R=CH₃) et H_3L^5 (R= nBu)



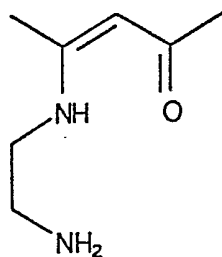
H_3L^6

15

Des ligands particulièrement préférés sont les ligands H_3L^1 et H_3L^2 pour lesquels A est respectivement -OEt et -HN-Ph.

Tous les ligands H_2L^i sont préparés à partir d'amino-7 méthyl-4 aza-5 heptène-3 one-2, désigné dans la suite AEH, 20 répondant à la formule (III),

25

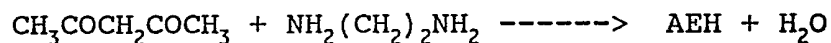


(III)

par réaction avec divers oxalates ou oxamates d'éthyle.

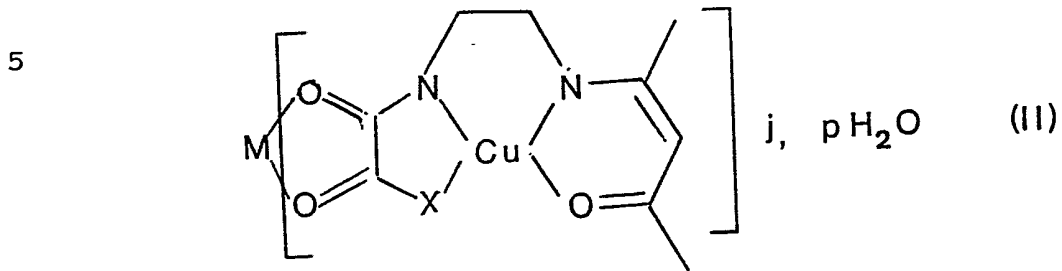
30

L'entité AEH est obtenue selon la réaction



35

Les complexes hétéropolymétalliques selon l'invention répondent à la formule générale (II)



10

dans laquelle

- M désigne un métal choisi parmi les métaux du groupe IIA, les métaux du groupe IIIB, et les terres rares,
- X désigne -O ou -NR, -R ayant la signification donnée précédemment,
- j désigne le degré d'oxydation maximal du métal M,
- et p est un nombre entier supérieur à 1.

15

Lorsque M représente un métal du groupe IIA, $j=2$.

Lorsque M représente un métal du groupe IIIB ou un lanthanide, $j=3$.

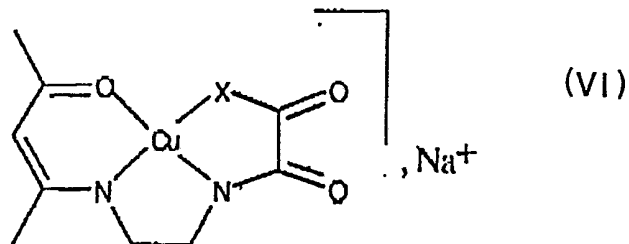
20

Les complexes selon l'invention résultent de la coordination des ligands anioniques L^i aux atomes de cuivre d'une part, aux atomes d'un métal M d'autre part. La synthèse comporte plusieurs étapes :

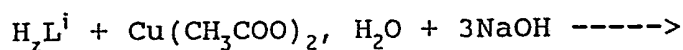
25

Dans une première étape, on forme un complexe $NaCuL^i, 1,33 H_2O$ répondant à la formule (VI),

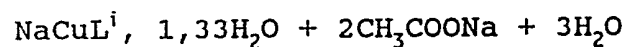
30



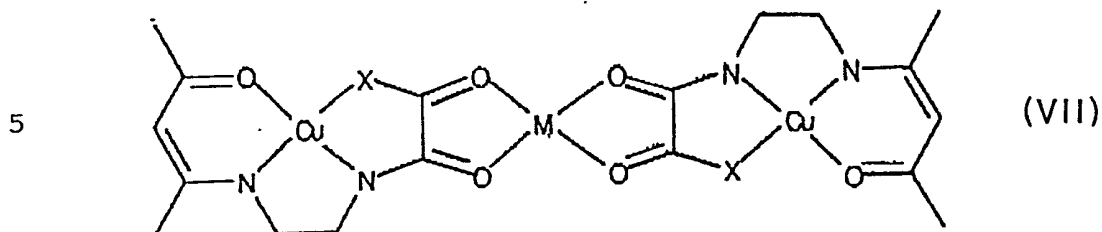
suivant le schéma réactionnel



35

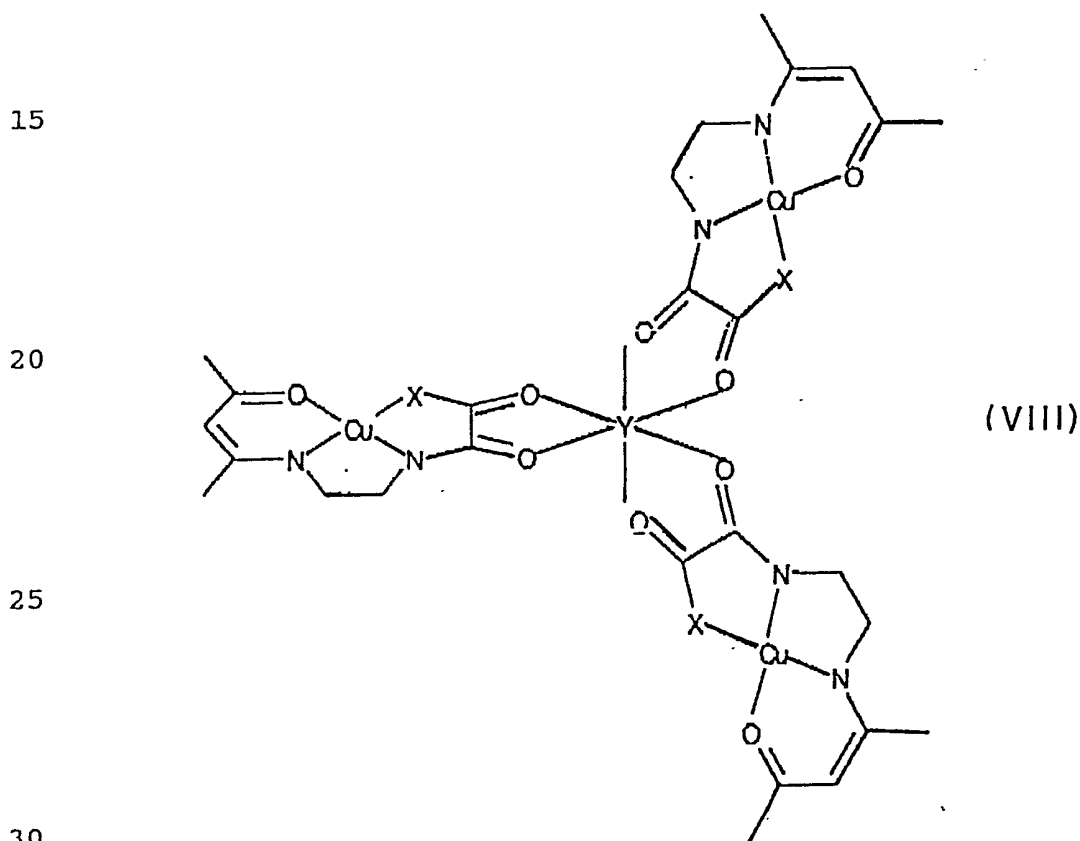


Dans une deuxième étape, on forme un complexe $(\text{CuL}^i)_2\text{M}$, $x\text{H}_2\text{O}$ répondant à la formule (VII)



en faisant réagir le complexe NaCuL^i , $1,33\text{H}_2\text{O}$ (VI) avec un
10 précurseur d'un métal M du groupe IIA.

Dans une éventuelle troisième étape, on forme le complexe $(\text{CuL}^i)_3\text{M}'$, $x\text{H}_2\text{O}$, répondant à la formule (VIII)



en faisant réagir le complexe $(\text{CuL}^i)_2\text{M}'$, $x\text{H}_2\text{O}$ avec un
précurseur d'un métal M' du groupe IIIB ou de lanthanide.

Parmi les complexes polymétalliques de l'invention, on
35 peut citer ceux pour lesquels M est Ba, Mg, Y, La ou Gd. En
outre, des complexes particulièrement préférés sont ceux pour

lesquels X représente un biradical >N-Ph. Ces complexes sont solubles dans la plupart des solvants organiques.

Les complexes de la présente invention peuvent être avantageusement utilisés pour la préparation d'oxydes trimétalliques, notamment pour la préparation d'oxydes trimétalliques supraconducteurs tels que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

Les oxydes trimétalliques sont obtenus en faisant subir une pyrolyse à un complexe bimétallique selon l'invention, en présence d'un précurseur du troisième métal de l'oxyde trimétallique.

On utilise de préférence un complexe selon l'invention du type $\text{M}(\text{CuL}^i)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, M étant choisi parmi les éléments de la colonne IIIB ou les lanthanides. De tels complexes, lorsque $\text{M}=\text{Y}$ par exemple, permettent d'obtenir l'oxyde trimétallique avec les proportions stoechiométriques, par pyrolyse en présence d'un précurseur du troisième métal de l'oxyde trimétallique. Si l'on utilise un complexe du type $\text{M}(\text{CuL}^i)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, il est nécessaire d'ajouter, pour la pyrolyse, outre un précurseur du troisième métal de l'oxyde trimétallique, une quantité appropriée d'un précurseur du métal M, pour obtenir la stoechiométrie souhaitée.

Les complexes hétéropolymétalliques de l'invention présentent de nombreux avantages. Leur synthèse s'effectue à partir de produits commercialisés et peu coûteux. Ils sont stables à l'air. Les températures nécessaires pour la pyrolyse en vue de l'obtention d'oxydes trimétalliques sont en général moins élevées que lors de la préparation desdits oxydes trimétalliques à partir d'un mélange de trois oxydes. En outre, la durée de pyrolyse est en général plus courte.

Enfin, certains complexes, et notamment les complexes $(\text{CuL}^2)_3\text{M}$, sont solubles dans les solvants organiques usuels (dichlorométhane, acétone...). Cette propriété de solubilité peut être mise à profit pour une mise en forme de la céramique : formation de films minces par exemple par un procédé tel que le "dipping process" ou par une technique de dépôt basée sur la pyrolyse d'un aérosol pulvérisé par voie ultrasonore et contenant les précurseurs.

La présente invention est décrite plus en détails à l'aide des exemples suivants donnés à titre illustratif, non limitatif.

Parmi ces exemples, les exemples 1 à 6 concernent la
5 préparation de ligands H_3L^1 .

Cette molécule peut être synthétisée selon le mode opératoire suivant :

A une solution d'éthylènediamine (0,1 mole) dans le chloroforme (100 cm^3), on ajoute goutte à goutte une solution
10 chloroformique d'acétylacétone (0,1 mole) dans 50 cm^3 de $CHCl_3$, tout en agitant.

Au bout de quelques heures, le mélange réactionnel présente deux phases, une phase organique et une phase aqueuse. La phase organique est séparée puis évaporée : le composé AEH
15 est ainsi obtenu dans un état de pureté satisfaisant sous forme d'une huile jaune. Il peut être purifié par distillation (Eb : $103^\circ\text{C}/2\text{ Torr}$), mais au prix d'une forte baisse de rendement due à une décomposition du produit.

Caractérisation : Les spectres de RMN¹H et ¹³C (solvant $CDCl_3$)
20 confirment l'existence de la forme tautomère répondant à la formule (III)

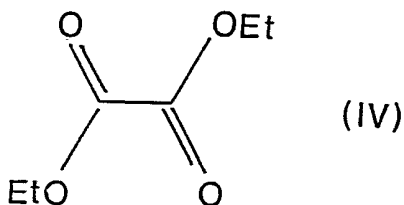
RMN¹H: 1,27(2H, large, NH_2); 1,90(3H, s, CH_3CO); 1,94(3H, s, CH_3CN); 2,87(2H, t, CH_2NH_2 , $J = 5,5\text{ Hz}$); 3,27(2H, q, CH_2NH , $J = 5,5\text{ Hz}$); 4,94(1H, s, CH); 10,80(1H, t, NH , $J = 5,5\text{ Hz}$).

25 RMN ¹³C (découplé ¹H): 17,5(CH_3CN); 27,4(CH_3CO); 40,8(CH_2NH_2); 45,5(CH_2NH); 94,0(CH); 162,1(CN); 193,1(CO).

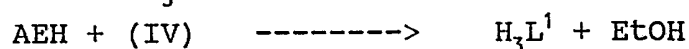
EXEMPLE 1

Ligand N-(méthyl-4 oxo-6 azohepta-3 enyl-4) oxamate d'éthyle : H_3L^1

30 L'entité AEH réagit avec l'oxalate de diéthyle (IV)



35 pour donner H_3L^1 selon la réaction :



conformément à : J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989, p.17
Mode opératoire :

A une solution d'oxalate de diéthyle (15g, 0,1 mole) dans l'éther éthylique (100 cm³) sont ajoutés 5 g de AEH (0,035 mole). Un précipité blanc apparaît en quelques minutes. Il est séparé par filtration et dissous dans CH₂Cl₂ (200 cm³); la solution résultante est filtrée et conduit après évaporation du solvant à une poudre blanche de H₃L¹ (7 g, rendement : 82%).

Analyse : calculé pour C₁₁H₁₈N₂O₄ : C, 54,5 ; H, 7,4 ; N, 11,6

10 trouvé : C, 54,4 ; H, 7,6 ; N, 12,0

Caractérisation : RMN¹H et ¹³C (CDCl₃)

RMN¹³C (découplé ¹H) : 13,8(CH₃CH₂); 18,6(CH₃CN); 28,6(CH₃CO); 40,2(CH₂); 41,5(CH₂); 63,1(CH₂CH₃); 96,2(CH); 157,1(COO); 160,2(CONH); 162,8(CN); 195,5(CO).

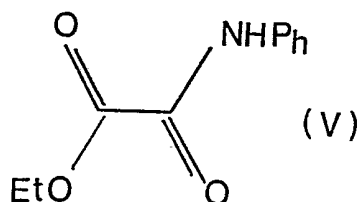
EXEMPLE 2

15 Ligand N-phényle N'-(méthyle-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide : H₃L².

Ce ligand est nouveau.

La réaction de formation de H₃L² est la suivante :

20 AEH + (V) -----> H₃L² + EtOH



25

Mode opératoire :

A une solution de AEH (5 g, 0,035 mole) dans l'éthanol (60 cm³) on ajoute 6,8 g (0,035 mole) d'oxanilate d'éthyle. Le mélange est chauffé quelques minutes à reflux, jusqu'à la formation d'un précipité blanc de H₃L². Le mélange réactionnel est ramené à la température ambiante puis filtré. Le précipité obtenu est ensuite séché sous vide.

Analyse :

35 calculé pour C₁₅H₁₉N₃O₃ : C, 62,3 ; H, 6,6 ; N, 14,5

trouvé : C, 60,0 ; H, 6,5 ; N, 14,3.

Caractérisation : RMN¹H dans DMSO d₆

RMN¹³C (découplé ¹H) : 19,9(CH₃CN); 30,2(CH₃CO); 41,8(CH₂); 42,7(CH₂); 96,7(CH); 122,0, 126,1, 130,3, 139,2(cycle Phényle HN-C-CH-CH-CH); 159,9(CONH); 161,9(CONH); 164,5(CN); 194,7(CO)

EXEMPLE 3

5 Ligand : N-(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide : H₃L³ (cf. J. Chem. Soc, Dalton Trans. 1989,1017).

Mode opératoire :

Ce ligand est préparé de façon similaire à H₃L² en ajoutant l'oxamate d'éthyle à AEH. Le précipité obtenu est lavé à 10 l'eau et à l'éthanol puis séché. Rendement 86%.

Analyse : calculé pour C₉H₁₅N₃O₃ : C, 50,7 ; H, 7,0 ; N, 19,7
trouvé : C, 50,5 ; H, 7,1 ; N, 19,9

Caractérisation : RMN¹H et ¹³C dans DMSO d₆

RMN ¹³C (découplé ¹H): 18,5(CH₃CN); 28,7(CH₃CO); 39,7(CH₂); 15 41,8(CH₂); 95,2(CH); 160,8(CONH); 163,1(CONH); 162,0(CN); 193,2(CO).

EXEMPLE 4

Ligand : N-(méthyl) N'-(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide H₃L⁴ (cf. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989, 1017).

20 Mode opératoire :

Le ligand N-(méthyl) N'-(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide est obtenu en ajoutant la méthylamine à une solution du ligand N-(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamate d'éthyle dans le dichlorométhane. Le mélange est porté à reflux durant 25 15 mn environ. Lors du refroidissement jusqu'à température ambiante un précipité blanc apparaît. Il est filtré, lavé puis séché.

Caractérisation : RMN¹H et ¹³C dans DMSO d₆

RMN¹³C (découplé ¹H) : 18,4(CH₃CN); 25,9(CH₃NH); 28,6(CH₃CO); 30 39,5(CH₂); 41,7(CH₂); 95,1(CH); 160,3(CONH); 160,3(CONH); 162,8(CN); 193,1(CO).

EXEMPLE 5

Ligand : N-(n butyl) N'(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide H₃L⁵

35 Ce ligand est préparé suivant le mode opératoire de l'exemple 4, en remplaçant la méthyl-amine par la n-butylamine.

Caractérisation :

RMN¹³C (découplé ¹H): 13,5, 19,9, 31,1, 39,4 (CH₃CH₂CH₂CH₂NH);
 19,9 (CH₃CN); 28,8 (CH₃CO); 40,0 (CH₂); 41,9 (CH₂); 96,2 (CH);
 159,4 (CONH); 160,5 (CONH); 162,7 (CN); 195,5 (CO).

EXEMPLE 6

5

Ligand: N-(benzoate d'éthyle-4) N'-(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3
 enyl-4) oxamide H₃L⁶

Mode opératoire :

Cette préparation se fait en deux étapes :

10 1ère étape : synthèse de la molécule de départ:

N-(benzoate d'éthyle) oxamate d'éthyle : A 5 cm³ de
 chloroglyoxylate d'éthyle (0,045 mole) dans 50 cm³ de dichlo-
 rométhane est ajoutée goutte à goutte sous agitation, une
 solution de CH₂Cl₂ (60 cm³) contenant 7,35 g d'amino-4 benzoate
 15 d'éthyle (0,045 mole) et 6 cm³ de triéthylamine. Le mélange est
 ensuite agité une heure après la fin de l'addition. Le solvant
 est alors évaporé sous vide réduit. L'addition d'eau permet
 d'éliminer le chlorhydrate de triéthylamine. Le précipité
 restant est filtré puis séché. Rendement : 72%.

20 Analyse : calculé pour C₁₃H₁₅NO₅ : C, 59,8; H, 5,7; N, 5,3
 trouvé : C58,2; H, 5,5; N, 5,1

Caractérisation : RMN¹H et ¹³C dans CDCl₃

RMN¹H et ¹³C (découplé ¹H): 13,8, 63,8 160,5 (CH₃CH₂OCOCONH);
 14,1, 60,8, 165,6 (CH₃CH₂OCOC); 127,1, 130,7, 118,9, 140,0 (cycle
 25 Phényle OCOC-CH-CH-CN); 153,8 (CONH)

2ème étape :

Cette molécule de départ est ensuite mise en réaction avec
 AEH selon le mode opératoire indiqué précédemment et permet
 d'obtenir le ligand H₃L⁶ avec un rendement de 90%.

30 Analyse : calculé pour C₁₈H₂₃N₃O₅ : C, 59,8; H, 6,4; N, 11,6
 trouvé : c, 59,3; H, 6,2; N, 11,3

Caractérisation : RMN¹H et ¹³C dans DMSO d₆

RMN¹³C (découplé ¹H): 15,6, 62,2, 166,8 (CH₃CH₂OCOC);
 19,9 (CH₃CN); 30,2 (CH₃CO); 41,4 (CH₂); 42,6 (CH₂); 96,7 (CH);
 35 127,1, 131,6, 121,5, 143,5 (cycle Phényle OCOC-CH-CH-CN);
 160,4 (CONH); 164,4 (CONH); 161,9 (CN); 194,7 (CO).

EXAMPLE 7

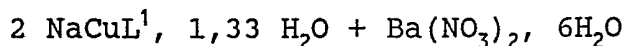
$$\text{NaCuL}^1, 1,33 \text{ H}_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$$

A 1 g de ligand N-(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamate d'éthyle = H_3L^1 ($4,1 \times 10^{-3}$ mole) dans le méthanol ou l'éthanol (50 cm^3) est d'abord ajoutée, sous agitation, une solution aqueuse (15 cm^3) de soude ($0,5 \text{ g}$; $1,24 \times 10^{-2}$ mole), puis une solution aqueuse (20 cm^3) d'acétate de cuivre ($0,38 \text{ g}$; $4,1 \times 10^{-3}$ mole). A ce stade, il est possible d'isoler un complexe de formule $NaCuL^1, 1,33 H_2O$.

35 Ce complexe est obtenu par addition à une solution de $\text{Na}(\text{CuL}^1)$, 1,33 H_2O de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ à la place de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 6 H_2O selon

le même procédé expérimental que celui décrit dans l'exemple 8.
Le rendement est de 85%.

La réaction utilisée est :



Analyse :

calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BaCu}_2\text{N}_4\text{O}_8, 5\text{H}_2\text{O}$: C, 27,8; H, 4,1; N, 7,2.

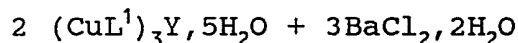
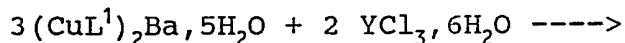
trouvé : C, 27,6; H, 3,9; N, 7,0.

EXEMPLE 10

Complexe $(\text{CuL}^1)_3\text{Y}, 5\text{H}_2\text{O}$

10

La réaction de formation de $(\text{CuL}^1)_3\text{Y}, 5\text{H}_2\text{O}$ s'écrit :



A une solution du complexe du baryum de l'exemple 9
(0,5 g; $7,3 \times 10^{-4}$ mole) dans le méthanol (15 cm^3) est ajoutée
une solution aqueuse (10 cm^3) de $\text{YCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ (0,15 g; $4,9 \times 10^{-4}$
mole). La solution résultante est chauffée durant 30 mn,
faisant apparaître un précipité violet qui est filtré puis
séché. Ce précipité est le composé $(\text{CuL}^1)_3\text{Y}, 5\text{H}_2\text{O}$. Le rendement
obtenu est de 85%.

20

Analyse :

calculé pour $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Cu}_3\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Y}, 5\text{H}_2\text{O}$: C, 32,3; H, 4,4; Cu, 19,0; N, 8,4; Y, 8,9

trouvé: C, 32,0; H, 4,2; Cu, 18,3; N, 8,1; Y, 9,0.

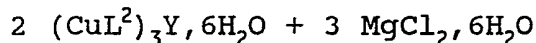
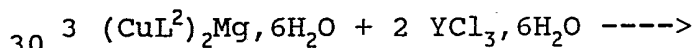
Le même résultat a été obtenu en remplaçant le complexe de
baryum par le complexe de magnésium de l'exemple 8.

25

EXEMPLE 11

Complexe $(\text{CuL}^2)_3\text{Y}, 6\text{H}_2\text{O}$

La réaction de formation de $(\text{CuL}^2)_3\text{Y}, 6\text{H}_2\text{O}$ s'écrit :



Ce complexe est obtenu selon le même processus expérimental que celui décrit pour le composé $(\text{CuL}^1)_3\text{Y}, 5\text{H}_2\text{O}$ de l'exemple 10. La seule différence est le remplacement du méthanol par l'acétone lors de la réaction du complexe intermédiaire $(\text{CuL}^2)_2\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{YCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$. Le rendement de la réaction est de 90%.

35

Analyse :

calculé pour $C_{45}H_{48}Cu_3N_9O_9Y, 6H_2O$: C, 43,4; H, 4,8; Cu, 15,3;
N, 10,1; Y, 7,2.

trouvé : C, 43,9; H, 4,5; Cu, 15,0;
N, 10,0; Y, 7,7.

5

EXEMPLE 12

Complexe $(CuL^6)_3Y, 6H_2O$

Le complexe intermédiaire $(CuL^6)_2Mg, 5H_2O$ est obtenu par addition de $Mg(NO_3)_2, 6H_2O$ (0,35 g; $1,4 \times 10^{-3}$ mole) à un mélange formé du ligand H_3L^6 (1,0 g; $2,8 \times 10^{-3}$ mole), de pipéridine
10 (0,7 g; $8,4 \times 10^{-3}$ mole) et d'acétate de cuivre (0,55 g; $2,8 \times 10^{-3}$ mole) dans 60 cm³ d'un mélange méthanol/eau (40/20 en volumes). L'ensemble, chauffé durant 30 mn, fait apparaître un précipité rouge violacé qui est filtré puis séché.

15 A partir de l'intermédiaire ainsi préparé, le complexe $(CuL^6)_3Y, 6H_2O$ est obtenu selon le même processus expérimental que celui décrit dans l'exemple 11.

EXEMPLE 13

Préparation de $(CuL^1)_3La, 5H_2O$

20 La synthèse de ce complexe s'effectue selon le mode opératoire de l'exemple 10, mais en remplaçant $YCl_3, 6H_2O$ par $La(NO_3)_3, 5H_2O$.

EXEMPLE 14

Préparation de $(CuL^1)_3Gd, 5H_2O$

25 La synthèse de ce complexe s'effectue selon le mode opératoire de l'exemple 10, mais en remplaçant $YCl_3, 6H_2O$ par $Gd(NO_3)_3, 5H_2O$.

EXEMPLE 15

Préparation de $(CuL^2)_3La, 5H_2O$

30 La synthèse de ce complexe s'effectue selon le mode opératoire de l'exemple 11, mais en remplaçant $YCl_3, 6H_2O$ par $La(NO_3)_3, 5H_2O$.

EXEMPLE 16Préparation de $(\text{CuL}^2)_3\text{Gd}, 3\text{H}_2\text{O}$

La synthèse de ce complexe s'effectue selon le mode opératoire de l'exemple 11, mais en remplaçant $\text{YCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ par $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$.

EXEMPLE 17Synthèse de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, à partir de $(\text{CuL}^1)_3\text{Y}, 5\text{H}_2\text{O}$

Synthèse :

L'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ a été obtenu à partir du mélange $(\text{CuL}^1)_3\text{Y}, 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{BaO}$. Les solides sont mélangés et broyés dans un mortier, puis chauffés pendant 1 h à 920°C . Après trempe à l'air, le produit est à nouveau broyé, puis pastillé sous une pression de 450 kg/cm^2 . la pastille obtenue est recuite à 920°C sous courant d'oxygène pendant 12 h, puis refroidie lentement jusqu'à température ambiante.

Caractérisation : Elle a été effectuée par diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418\text{\AA}$).

Le diffractogramme de poudre (Tableau I et figure 1) du produit final indique que la phase formée est la variété orthorhombique de l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Les paramètres affinés à partir des distances réticulaires de 33 réflexions sont $a = 3,841(4)$, $b = 3,902(4)$, $c = 11,725(9)\text{\AA}$. L'exaltation de l'intensité de raies 001 indique une forte orientation préférentielle des cristallites. L'absence de raies parasites dans le diffractogramme de poudre est une preuve de la pureté de la phase obtenue.

Mesure :

L'étude de la variation de la résistivité en fonction de la température a été effectuée sur une demi-pastille ($10 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}^3$) en utilisant un montage à 4 pointes. La mesure de résistance a fait apparaître un début de transition à une valeur de $T_c(\text{onset}) = 90\text{K}$ avec une largeur $\Delta T = 3,3\text{K}$. Il est à noter que cette largeur de transition relativement faible peut être corrélée à une bonne homogénéité de la céramique et donc à la présence très réduite d'impuretés (Mater. letters, 5, 489, 1987). La figure 2 représente la variation de la résistivité, en fonction de la température.

TABLEAU I

	h	k	l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	1/1 _o
	-	-	-	-----	-----	-----
5	0	0	2	5,82	5,862	23
	0	0	3	3,88	3,908	58
	0	1	0	"	3,902	
	0	1	2	3,22	3,248	5
	1	0	2	3,20	3,213	
	0	1	3	2,75	2,761	
10	1	0	3	2,73	2,739	72
	1	1	0	"	2,737	
	1	1	2	2,47	2,480	2
	0	0	5	2,34	2,345	90
	0	1	4	"	2,343	
	1	1	3	2,24	2,242	12
	0	0	6	1,950	1,954	100
	0	2	0	"	1,951	
15	2	0	0	1,918	1,920	7
	1	1	5	1,777	1,781	4
	0	1	6	1,743	1,747	
	0	2	3	"	1,745	2
	1	0	6	1,739	1,741	
	1	2	0	"	1,739	
	0	0	7	1,675	1,675	28
20	1	1	6	1,585	1,590	18
	1	2	3	1,580	1,589	
	2	1	3	1,575	1,576	12
	0	2	5	1,495	1,499	3
	1	2	4	"	1,496	
	2	0	5	1,484	1,486	3
	2	1	4	"	1,485	
25	1	1	7	1,427	1,428	3
	0	1	8	1,369	1,372	
	2	0	6	1,366	1,369	10
	1	0	8	"	1,369	
	2	2	0	"	1,368	

30

35

EXEMPLE 18

Synthèse de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, à partir de $(\text{CuL}^1)_2\text{Ba}, x\text{H}_2\text{O}$

Synthèse :

Le protocole opératoire est identique à celui de l'exemple
 5 17 (température, temps de chauffe). Dans ce cas l'oxyde
 supraconducteur a été obtenu à partir du mélange de
 $(\text{CuL}^1)_2\text{Ba}, x\text{H}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{BaO} + 1/2 \text{Y}_2\text{O}_3$.

Caractérisation :

Le diffractogramme de poudre du produit final indique
 10 comme précédemment que la phase formée est la variété ortho-
 rombique de l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

Mesure :

Les mesures de résistance ont été effectuées comme précé-
 demment. L'étude de la variation de la résistivité en fonction
 15 de la température fait apparaître la transition supraconducteur
 à une valeur de 89K. La largeur de transition est ici beaucoup
 plus importante (6K). Elle peut être attribuée à une moins
 bonne homogénéité due à la présence d'oxydes. La figure 3
 représente la variation de la résistivité, en fonction de la
 20 température.

EXEMPLE 19

Synthèse de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, à partir de $(\text{CuL}^2)_3\text{Y}, 6\text{H}_2\text{O}$

Cette synthèse a été effectuée à partir du composé
 $(\text{CuL}^2)_3\text{Y}, 6\text{H}_2\text{O} + 2 \text{BaO}$. Dans un premier temps, l'oxyde supra-
 25 conducteur a été obtenu de la manière suivante : les solides
 $(\text{CuL}^2)_3\text{Y}, 6\text{H}_2\text{O} + 2 \text{BaO}$ sont mélangés et broyés dans un mortier,
 puis chauffés pendant 6 h à 900°C. Après trempe à l'air, le
 produit est à nouveau broyé, puis pastillé sous une pression de
 450 kgcm⁻². La pastille obtenue est recuite à 900°C sous
 30 courant d'oxygène pendant 12 h, puis refroidie lentement
 (2Kmn⁻¹) jusqu'à température ambiante. La phase obtenue a été
 caractérisée par son diagramme de diffraction des rayons X qui
 correspond bien à celui de la phase orthorhombique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$
 (figure 4).

EXEMPLE 20

Synthèse de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, à partir de $(\text{CuL}^2)_3\text{Y}, 6\text{H}_2\text{O}$

Un mélange de $(\text{CuL}^2)_3\text{Y}, 6\text{H}_2\text{O} + 2 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a été décomposé à l'air pendant 12 heures à 750°C . On a obtenu une phase quadratique de
5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, caractérisée par le diagramme de diffraction des rayons X représenté sur la figure 5.

10

15

20

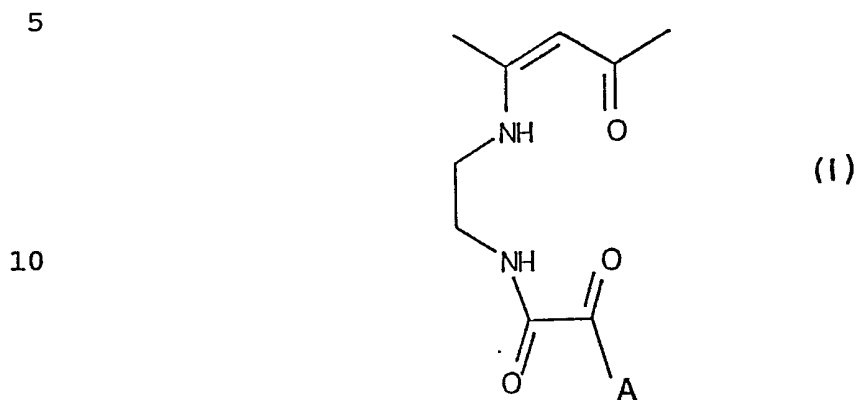
25

30

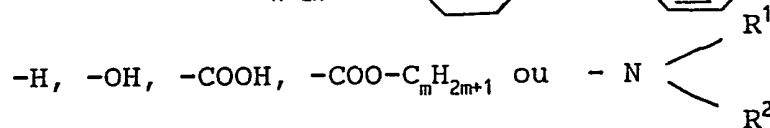
35

REVENDICATIONS

1. Utilisation pour la formation de complexes hétéro-polymétalliques, de ligands H_3L^i répondant à la formule générale (I)



15 dans laquelle A représente un radical $-OR$ ou $-NH-R$, $-R$ représentant $-H$, $-C_nH_{2n}-B$, $-\text{cyclohexyl}-B$ ou $-\text{phenyl}-B$, avec $-B$ désignant



20 chaque substituant R_1 et R_2 représentant un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien R_1 et R_2 formant ensemble un hétérocycle azote incorporant éventuellement un second hétéroatome tel que l'oxygène ou l'azote, n et m désignant chacun un nombre entier allant de 1 à 4.

25 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que A représente un radical alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe phényl-amino.

30 3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le ligand est choisi parmi le N-(méthyl-4 oxo-6 azohepta-3 enyl-4) oxamate d'éthyle, le N-phényl N'-(méthyle-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide, le N-(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide, le N-(méthyl) N'-(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide, le N-(n butyl) N'(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide, le N-(benzoate d'éthyle-4) N'-(méthyl-4 oxo-6 azahepta-3 enyl-4) oxamide.

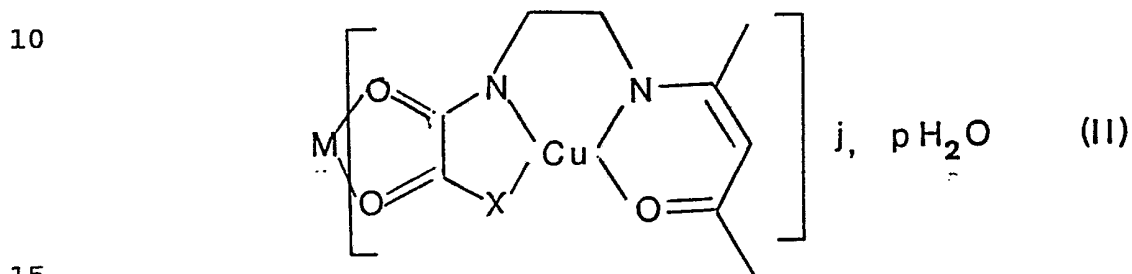
35

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que, au cours d'une première étape, un

ligand H_3L^i forme un complexe $NaCuL^i$, et au cours d'une deuxième étape, le complexe $NaCuL^i$ forme avec un précurseur d'un métal M choisi parmi les métaux du groupe IIA, un complexe $(CuL^i)_2M$.

5 5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que, au cours d'une troisième étape, le complexe $(CuL^i)_2M$ forme, avec un précurseur d'un métal M' choisi parmi les métaux du groupe IIIB ou les terres rares, un complexe $(CuL^i)_3M'$.

6. Complexes hétéropolymétalliques répondant à la formule générale (II)



dans laquelle

- M désigne un métal choisi parmi les métaux du groupe IIA les métaux du groupe IIIB, et les terres rares,
- X désigne -O- ou >NR, R ayant la signification donnée dans la
- 20 revendication 1,
- j désigne le degré d'oxydation maximal du métal M,
- et p est un nombre entier supérieur à 1.

7. Complexes hétéropolymétalliques selon la revendication 6, caractérisés en ce que R représente un radical phényle.

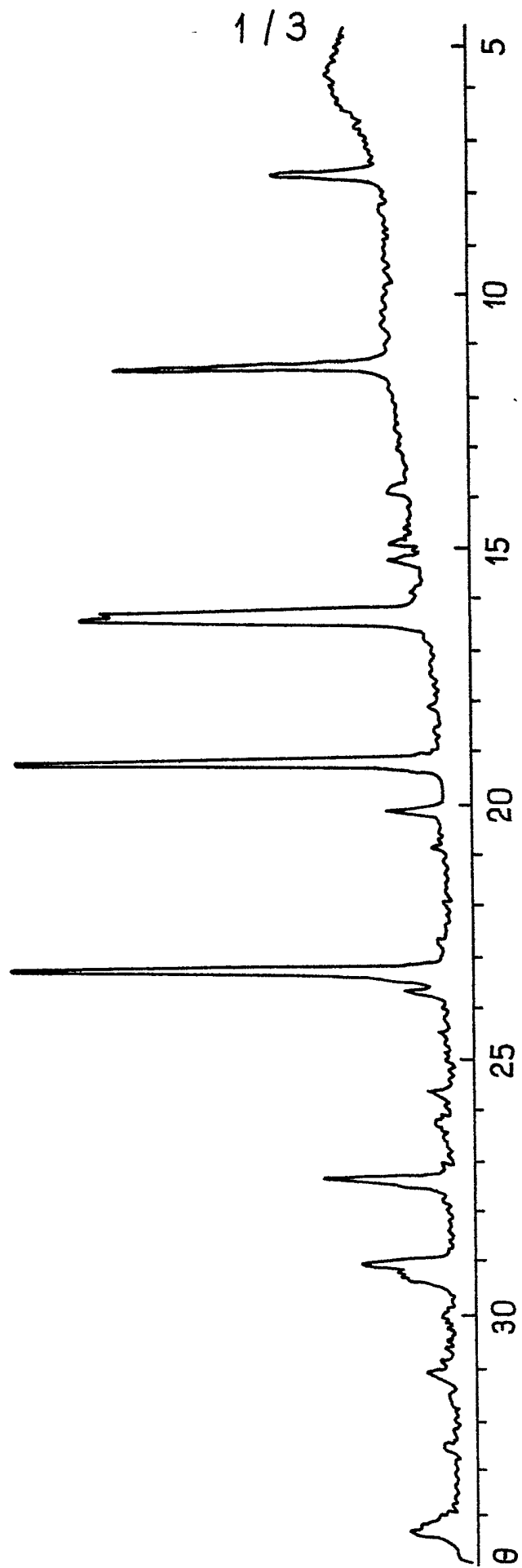
25 8. Application des complexes selon l'une quelconque des revendications 6 à 7 répondant à la formule (II), à la formation d'oxydes supraconducteurs trimétalliques.

9. Application selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'oxyde supraconducteur est $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.

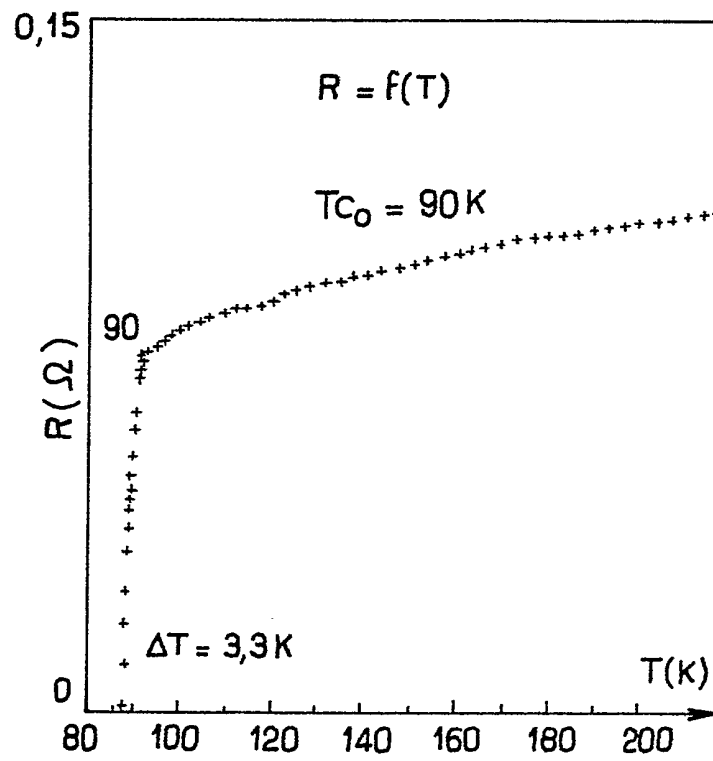
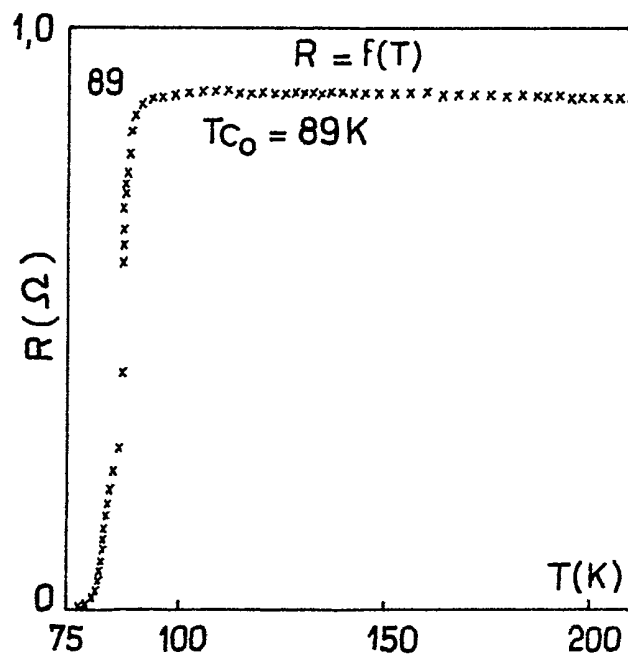
30 10. Application selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce que, au moins deux métaux desdits oxydes supraconducteurs sont apportés par un complexe répondant à la formule (II).

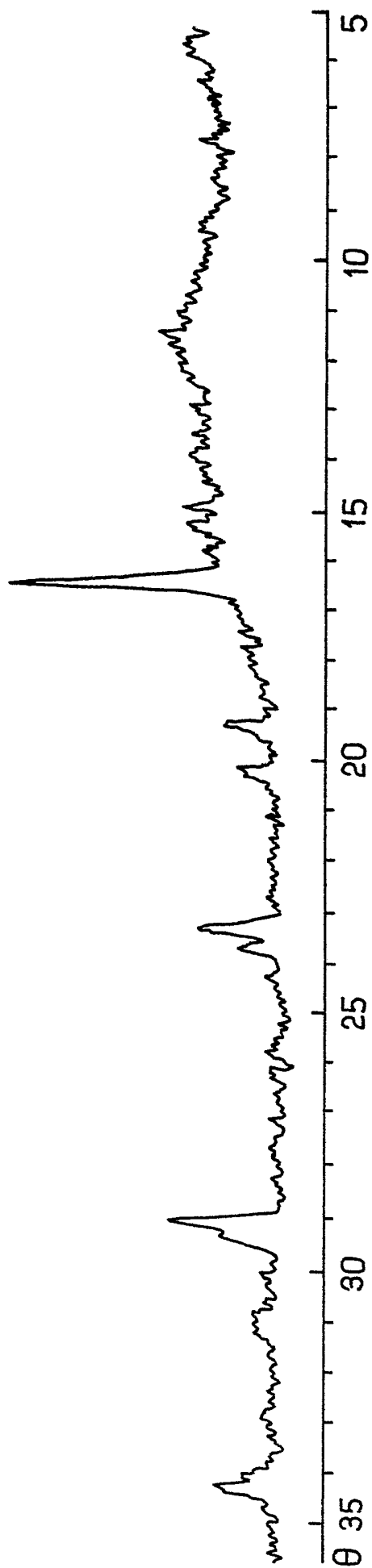
11. Application selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que le complexe répondant à la formule (II) est soumis à une pyrolyse en présence d'un précurseur du

35 troisième métal de l'oxyde trimétallique.

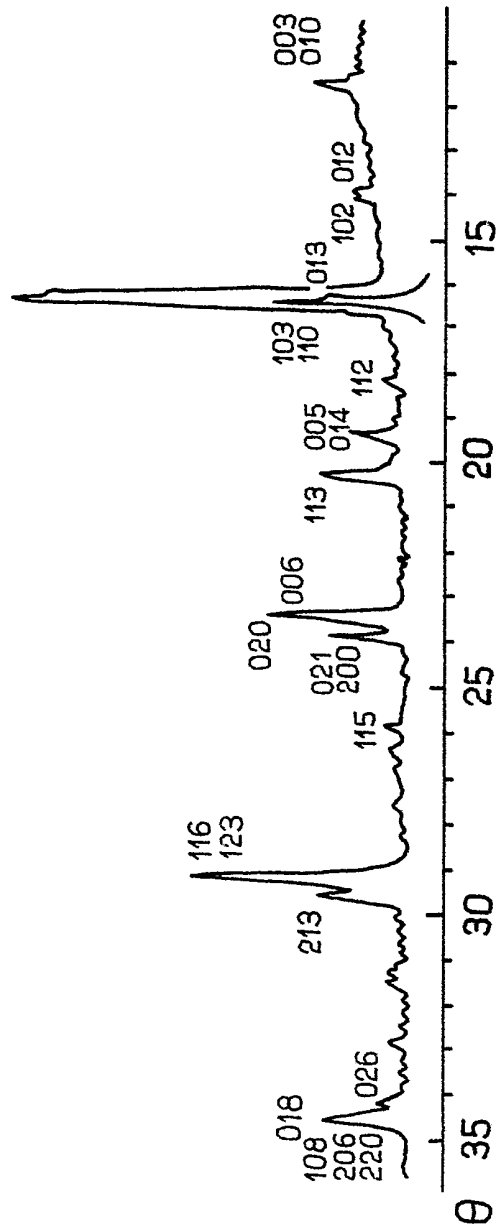
FIG. 1

2 / 3

FIG_2FIG_3

FIG. 4

3 / 3

FIG. 5

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**RAPPORT DE RECHERCHE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9006250
FA 443325

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANS., no. 6, 1989, pages 1017-1025; J.-P. COSTES et al.: "Magnetic properties of mono-, bi-, and tri-nuclear copper(II) complexes of novel oxamato and oxamido ligands. Crystal structure of a mononuclear precursor" * En entier *	1-11
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, 1989, page 813, abrégé no. 224442y, Columbus, Ohio, US; J.P. COSTES et al.: "New pathway to heterodinuclear complexes with equivalent coordination sites: application of the cis-trans isomerization of the oxamido group", & INORG. CHEM. 1989, 28(11), 2234-6 * Abrégé *	1-11
A	WO-A-8 907 666 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) * En entier *	6-11
A	EP-A-0 178 786 (CORNING GLASS WORKS) * En entier *	6-11
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) C 07 F 3/00 C 07 F 5/00 C 07 F 19/00
Date d'achèvement de la recherche 16-01-1991		Examineur RINKEL L.J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		