

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»

На правах рукописи



ИВАНИН СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ОСНОВЕ СТЕАРАТА ГАДОЛИНИЯ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор В.Т. Панюшкин

Краснодар – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1 Синтез, строение и свойства стеаратов лантаноидов (литературный обзор)	10
1.1 Синтез стеаратов лантаноидов	12
1.2 Гетеролигандные комплексные соединения РЗЭ с органическими кислотами и β – дикетонами.....	17
1.3 Методы исследования комплексных соединений лантаноидов	17
2 Экспериментальная часть	38
2.1 Используемые реактивы	38
2.2 Используемое оборудование и параметры измерений.....	39
2.3 Синтез стеарата гадолиния	42
2.4 Синтез гетеролигандных комплексных соединений Gd^{3+} на основе стеарат-аниона и бета-дикетонов	43
2.5 Установление состава комплексных соединений.....	44
2.5.1 Элементный анализ (С,Н-анализ и ЭДА).....	44
2.5.2 Термогравиметрический анализ	47
2.5.3 ИК-спектроскопия.....	51
3 Изучение структурных, магнитных и оптических свойств гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния	63
3.1 Изучение структуры методом РФА.....	63
3.2 Изучение структуры методом РЭМ	77
3.3 Изучение структуры методом молекулярного моделирования	83
3.4 Изучение методом ЭПР-спектроскопии	93
3.5 Квантово-химические расчеты модельных структур.....	110
3.6 Измерение магнитной и диэлектрической проницаемостей.....	111
3.7 Сравнение оптических характеристик	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	120
БЛАГОДАРНОСТИ	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	122

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- КС – координационное соединение
- ЭДА – рентгеноспектральный энергодисперсионный анализ
- ТГА – термогравиметрический анализ
- ИК – инфракрасная спектроскопия
- РФА – рентгенофазовый анализ
- РЭМ – растровая электронная микроскопия
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
- ZFS – параметры расщепления в нулевом поле
- ВАЦ – векторный анализатор цепей
- АсАс – ацетилацетон
- ВАС – бензоилацетон
- DBM – дибензоилметан
- ВТФАс – бензоилтрифторацетон
- GdSt₃ – стеарат гадолиния
- GdSt₂АсАс – гетерокомплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном
- GdSt₂Вас - гетерокомплекс стеарата гадолиния с бензоилацетоном
- GdSt₂DBM - гетерокомплекс стеарата гадолиния с дибензоилметаном
- GdSt₂ВТФАс - гетерокомплекс стеарата гадолиния бензоилтрифторацетоном

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

В настоящее время исследование свойств стеаратов различных металлов является актуальной задачей, так как такие соединения применяются в различных областях науки и техники: в качестве гидрофобизирующих агентов, смазывающих материалов, в косметике, фармацевтике, трансмиссионных маслах и т.д. Стеараты лантаноидов используются в качестве термо- и фотостабилизаторов пластиков, прекурсоров для синтеза нанопорошков и нанокерамик, в качестве основы для тонкопленочных магнитных материалов. Большое внимание уделяется исследованию комплексных соединений на основе стеарата гадолиния исходя из перспективности их применения в магнитоэлектронике и спинтронике. Это связано с тем, что Gd^{III} – высокоспиновый парамагнитный ион с семью неспаренными электронами в 4f-оболочке, образующими основной мультиплет с общим спином $S = 7/2$, обладающий медленной магнитной релаксацией. Известно, что точное определение параметров расщепления в нулевом поле (РНП) является основной областью исследований для магнитных металлокомплексов со спином $S > 1/2$, так как параметры РНП фундаментально связаны с геометрией координационного полиэдра иона металла.

Степень разработанности темы.

В работах научных групп Тишина А.М., Хомутова Г.Б., Sanyal M.K., Mukhopadhyay M.K. и др. изучены магнитные свойства пленок стеарата гадолиния различными методами (вибрационной магнитометрией и силовой магнитометрией Фарадея, методом магнитоиндуцированной оптической генерацией второй гармоники). В работах ученых под руководством Schwendener R.A. исследовались соединения на основе стеарата гадолиния (Gd-DTPA-SA) в качестве липофильного томографического магнитно-релаксационного контрастного агента. В работах группы Vinnemans K. были

синтезированы стеараты лантаноидов, изучены их состав и структура для применения в качестве жидких кристаллов для электроники.

Однако, в литературе не обнаружено данных о частотных зависимостях магнитных, диэлектрических свойств, а также ЭПР-характеристик как стеарата гадолиния, так и соединений на его основе. Эти параметры важны по причинам: 1 – знание электромагнитных свойств позволяет оценить применимость таких материалов в радио- и СВЧ-технике; 2 – замещение стеаратных фрагментов на молекулы других лигандов может приводить как к значительному изменению электромагнитных свойств, так и к значительному изменению геометрии координационного полиэдра Gd^{III} ; 3 – анализ зависимости экспериментальной обратной магнитной восприимчивости от температуры позволяет установить тип магнитного взаимодействия в металлокомплексах. Поэтому в диссертационной работе проведены исследования новых синтезированных гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния различными физическими методами.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2020-0022).

Цель работы. Синтез, изучение структурных, электронных и магнитных свойств новых гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез и установление состава гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния и β -дикетонов (ацетилацетон (AcAc), бензоилацетон (BAc), дибензоилметан (DBM), бензоилтрифторацетон (BTFAc)).

2. Изучение структурных характеристик полученных соединений методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), порошкового

рентгенофазового анализа (РФА), молекулярных симуляций (программа HyperChem) и квантово-химических расчетов (программный пакет ORCA).

3. Изучение свойств полученных соединений методом ЭПР-спектроскопии: параметры расщепления в нулевом поле (D и E) и магнитные свойства.

4. Изучение влияния замещения одного стеарат-аниона на β -дикетон в координационной сфере иона гадолиния на магнитные свойства.

Научная новизна:

1. Впервые изучены электронные и электромагнитные характеристики синтезированного порошка стеарата гадолиния установленного химического состава.

2. Синтезированы новые гетеролигандные комплексные соединения на основе стеарата гадолиния и β -дикетонов и определен их химический состав.

3. По данным методов РФА и РЭМ установлено, что гетеролигандные комплексы на основе стеарата гадолиния и β -дикетонов представляют собой кристаллические микропорошки, имеющие слоистую наноразмерную структуру. По данным молекулярного моделирования, основанных на данных РФА и РЭМ, предложены полимерные цепочечные структуры комплексов.

4. Изучены спектры ЭПР при 100 – 283 К синтезированных комплексов и по параметрам спин-гамильтониана, совместно с квантово-химическими расчетами, сделаны выводы о симметрии координационного полиэдра Gd^{III} .

5. С помощью векторного анализа электрических цепей исследована зависимость магнитных и диэлектрических свойств в диапазоне 0,03 – 7 ГГц синтезированных гетеролигандных комплексных соединений в зависимости от используемого β -дикетона.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы. В диссертационной работе проведены исследования по определению пространственной структуры и зависимости магнитных и оптических свойств синтезированных стеаратных комплексов иона Gd^{III} в зависимости от

используемых β -дикетонов. Результаты исследования могут быть использованы в курсах по координационной химии, посвященных исследованию магнитных свойств и ЭПР-спектроскопии комплексных соединений лантаноидов.

Исследованные гетеролигандные соединения на основе стеарата гадолиния и β -дикетонов могут использоваться в качестве магнитных и оптических материалов, например, таких как молекулярные магнетики (SMM) или тонкие магнитные пленки, а также учитывая ЭПР-характеристики исследованных соединений потенциально возможно их применение в качестве магнитно-релаксационных контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе.

Диссертационная работа направлена на изучение структуры и свойств гетеролигандных металлокомплексов на основе стеарата Gd^{III} и β -дикетонов, поэтому в качестве методов исследования были использованы методы ЭПР-спектроскопии и измерения магнитных и диэлектрических свойств с помощью ВАЦ. Для установления состава и структуры были использованы: 1 - метод С,Н - анализа, метод рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа (ЭДА) и метод термогравиметрического анализа (ТГА) - для установления составов синтезированных гетеролигандных комплексов; 2 - для установления координации депротонированной стеариновой кислоты и β -дикетонов метод ИК-спектроскопии; 3 - для определения пространственной структуры метод РФА, метод РЭМ, а также методы молекулярных симуляций и квантово-химических расчетов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Описание условий синтеза и установление состава гетеролигандных комплексов на основе стеарата гадолиния.
2. Данные ИК-спектроскопии, подтверждающие способ координации лигандов при образовании комплексных соединений.

3. Данные о структуре, полученные методами РФА, РЭМ, молекулярных симуляций и квантово-химических расчетов.

4. Параметры спектров ЭПР, значения параметров расщепления в нулевом поле, значения магнитной восприимчивости и тип магнитного взаимодействия в комплексных соединениях по данным ЭПР.

5. Значения магнитной и диэлектрической проницаемостей гетеролигандных комплексов в диапазоне 0,03 – 7 ГГц.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в разработке плана и реализации диссертационного исследования. Синтез гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата Gd^{III} проведен автором совместно с канд. хим. наук Бузько В.Ю. (ФГБОУ ВО КубГУ). Исследования ИК-спектроскопии, ЭПР-спектроскопии и РЭМ выполнены лично. Квантово-химические расчеты проведены совместно с Селивантьевым Ю.М. – аспирантом РХТУ им. Д.И. Менделеева. Интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем. Научные публикации написаны в соавторстве.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных результатов обусловлена применением высокоточного оборудования для физико-химических исследований, современными измерительными методиками и воспроизводимостью результатов эксперимента, а также корреляцией полученных экспериментальных данных с теоретическими и литературными данными.

Апробация работы. Материалы исследований по теме диссертации были представлены и обсуждены на XV, XVI и XVII Международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе 2018, 2019 г., Краснодар 2020 г.), VII Всероссийской конференции по структуре и энергетике молекул (Иваново 2018 г.), XXI Всероссийской конференции молодых ученых химиков (с международным участием) (Нижний Новгород 2018 г.), XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (XXI

Менделеевского съезда по общей и прикладной химии) (Санкт-Петербург, 2019 г.), XXX Международной научно-практической конференции "Advances in Science and Technology" (Москва 2020 г.).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в Web of Science и Scopus, и в 7 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

1 Синтез, строение и свойства стеаратов лантаноидов (литературный обзор)

Термин «мыло» используется для натриевых и калиевых солей карбоновых кислот с длинными алифатическими цепями, такие как стеарат калия, магния и др. Так называемые «металлические мыла» представляют собой соли жирных кислот с ионами металлов. Это соединения с щелочноземельными, переходными или редкоземельными металлами, которые обладают определенными свойствами, из-за которых они находят практическое применение.

Стеариновая кислота, представляет собой химически насыщенное белое твердое вещество с температурой плавления 69 °С. Несколько длинных, неполярных, насыщенных цепочек стеариновой кислоты, присоединенных к иону металла, достаточно для подавления активности катиона металла. Следовательно, стеараты металлов химически инертны, за исключением того, что они могут разлагаться кислотами или щелочами. Эти свойства указывают на то, что стеараты металлов имеют тенденцию быть твердыми веществами с относительно высокой температурой плавления, хорошей химической стабильностью и плохой растворимостью в водных и водно-органических растворах.

«Металлические мыла» - один из результатов поиска наилучших смазочных материалов. Полвека назад было установлено, что гель, образованный растворением «металлического мыла» в органическом растворителе, обладает хорошими смазывающими свойствами [1]. Например, такие соединения как стеарат натрия, стеарат алюминия применяются в трансмиссионных маслах, клеевых растворах для проклейки бумаги и т.д. [2]. Стеарат алюминия образует гели и загущает многие растворители, масла, смолы и воски, которые могут использоваться как прозрачные поверхностные гидроизоляционные составы [3]. Нерастворимость в воде позволяет

использовать «металлические мыла» в водоотталкивающих материалах [2, 3]. Стеарат кальция также используется для предотвращения слеживания таких мелких гигроскопичных порошков как цемент, динамит, бикарбонат натрия, соль, корма для животных [3]. Стеараты кальция, магния, цинка и лития используются в косметике в качестве компонентов пудры для лица, в шампунях и кремах из-за их физических свойств [3]. В работе [4] исследовали порошки стеарата магния различных производителей в качестве порошкового лубриканта для фармацевтических таблеток.

Первые работы по солям жирных кислот лантаноидов (III) были опубликованы в начале 60-х годов [5, 6]. Причина такой относительно поздней даты публикаций заключалась в том, что соли лантаноидов (III) с достаточно высокой чистотой были в те времена редкостью, но не менее важной причиной было то, что синтез «металлических мыл» с трехвалентными ионами осложнялся из-за гидролиза катионов лантаноидов [7]. Однако промышленные лаборатории быстро проявили интерес к этим мылам на основе лантаноидов (III) из-за, например, их ингибиторных свойств [7]. Карбоксилаты двух- и трехвалентных металлов подавляют реакцию дегидрохлорирования, когда ПВХ подвергается воздействию тепла и света [8]. Стеарат церия (III) обеспечивает высокую термическую стабильность поливинилхлорида (ПВХ) и является более эффективным по соотношению цена/качество стабилизатором ПВХ. С другой стороны, цериевые мыла добавляют в полиэтилен, полистирол или полипропиленовые пластмассы для более быстрой их фоторазлагаемости [7]. Это связано с тем, что солнечный свет вызывает быструю хрупкость полимера, что вызывает укоренное образование крошки полимера, поэтому возможно более быстрое биоразложение на свету таких пластмасс. Особое внимание было уделено исследованиям пленок Ленгмюр–Блоджетт на основе стеарата гадолиния [9–17]. В большинстве работ [9–15, 17] тонкие пленки стеарата гадолиния получали следующим методом: к водному раствору хлорида гадолиния или

ацетата гадолия добавлялся хлороформный раствор стеариновой кислоты, далее в результате испарения хлороформа на поверхности воды образовывался тонкий слой стеарата гадолия. Полученный слой переносился на подложку для образования пленки Ленгмюр–Блоджетт. Также исследовались возможности применения соединений на основе стеарата гадолия в качестве липофильного магнитно-релаксационного контрастного агента для магнитно-резонансной томографии [18, 19] и материала магнитных 2D-устройств высокой плотности для хранения информации [14, 15].

1.1 Синтез стеаратов лантаноидов

Методики синтеза стеаратных металлокомплексов редкоземельных элементов значительно различаются в деталях и далеки от однозначного результата. Чтобы устранить данную проблему был проведен анализ литературных данных [20-29] по описанным в научной литературе методам синтеза порошков стеаратов редкоземельных элементов.

В работе [20] порошок стеарата неодима был приготовлен методом метатезиса между синтезированным в растворе стеаратом натрия и раствором нитрата неодима в водно-этанольном растворе (1:1) при перемешивании в течении одного часа при комнатной температуре. Осадок образовавшегося стеарата неодима отделялся с помощью воронки Бюхнера и последовательно трехкратно промывался бидистиллированной водой, этанолом и ацетоном для удаления следовых количеств непрореагировавшего нитрата неодима или стеариновой кислоты. Далее, полученный порошок стеарата неодима был высушен в вакууме при 50°C в течении 24 часов и далее перекристаллизован из смеси н-пентанол-этанол (5:1) с выпадением микрокристаллического осадка. Полученный очищенный порошок стеарата неодима отделялся с помощью воронки Бюхнера, промывался этанолом для удаления следов н-

пентанола и высушивался в вакууме (10^{-3} мБар) при 50°C в течении 24 часов. Состав получившегося продукта [20]: безводный стеарат $[\text{Nd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3]$.

В работе [21] порошок стеарата празеодима был приготовлен методом метатезиса между синтезированным в растворе стеаратом натрия и раствором нитрата празеодима в этанольном растворе при перемешивании в течение одного часа при комнатной температуре. Осадок образовавшегося стеарата празеодима отделялся с помощью воронки Бюхнера и последовательно трехкратно промывался бидистиллированной водой, этанолом и ацетоном для удаления следовых количеств непрореагировавшего нитрата празеодима или стеариновой кислоты. Порошок стеарата празеодима был перекристаллизован из смеси н-пентанол-этанол (5:1) с выпадением микрокристаллического осадка, который отделялся с помощью воронки Бюхнера, промывался этанолом и ацетоном для удаления следов н-пентанола. Полученный продукт высушивался в вакууме при 40°C в течении 24 часов. Состав получившегося продукта: безводный стеарат $[\text{Pr}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3]$.

В патенте [22] описан гидротермальный синтез из оксидов лантаноидов и стеариновой кислоты индивидуальных и смешанных порошков стеаратов лантана и церия при 120°C в гидротермальном реакторе в присутствии каталитических количеств перекиси водорода и изопропилового спирта. Образовавшиеся стеараты лантаноидов при комнатной температуре выпадали в осадок, отделялись центрифугированием, высушивались методом пульверизирования. Химический состав продукта синтеза не исследовался.

В работе [23] синтез порошка стеарата лантана проводился из свежесозданного гидроксида лантана, осажденного из раствора нитрата лантана гидроксидом натрия, при нагревании в присутствии раствора стеариновой кислоты, с отделением образовавшегося осадка и последующей его сушкой. Химический состав продукта синтеза не исследовался.

В работе [24] порошки стеаратов лантаноидов были приготовлены из стеариновой кислоты и оксидов лантаноидов методом прямого нагрева с

последующей отмывкой непрореагировавших остатков стеариновой кислоты разбавленным раствором гидроксида натрия и от непрореагировавшего оксида лантаноида разбавленным раствором соляной кислоты с последующей сушкой продукта. Состав продукта синтеза не исследовался.

В работе [25] порошок стеарата лантана был приготовлен осадительным методом из водных растворов хлоридов лантана и стеарата натрия с выделением осадка и сушкой его под вакуумом при 110°C в течение 10 часов. Состав продукта синтеза не исследовался.

В работе [26] порошок смешанного стеарата иттрия - магния приготавливался в водных растворах из нитратов металлов и стеариновой кислоты осадительным методом путем добавки водного аммиака при контроле $\text{pH} \approx 7$ при нагревании 76°C и постоянном перемешивании в течение 1 часа. Полученный продукт центрифугировался, последовательно промывался деионизированной водой и безводным этанолом, затем высушивался на воздухе при 75°C в течение 24 часов.

В работе [27] порошок стеарата европия был приготовлен осадительным методом из водных растворов нитрата европия и стеарата натрия кипением смеси в течение 2 часов, с выделением выпавшего осадка при охлаждении, фильтровании его, последующей отмывкой дистиллированной водой до нейтрального pH и лиофильной сушкой в течение 24 часов. Состав продукта синтеза не исследовался.

В работе [28] описан синтез порошка стеарата лантана растворным методом двойного разложения из стеариновой кислоты и хлорида лантана. Стеариновую кислоту растворяли в дистиллированной воде при 90°C при перемешивании и добавляли гидроксид натрия для образования стеарата натрия. В полученный раствор после 30 минутного перемешивания вносили раствор хлорида лантана по каплям. Полученную смесь фильтровали, осадок промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 110°C до постоянной массы. Состав продукта синтеза не исследовался.

В работе [29] описан метод синтеза порошка стеарата иттрия растворным методом. В процессе синтеза стеарат иттрия получали добавлением по каплям аммиака к смешанному раствору нитрата иттрия и стеариновой кислоты при 76 °С. Вещество синтезировалось в течение 1 часа при постоянном контроле значения рН на уровне $\text{pH} \approx 7$. После завершения реакции порошок стеарата иттрия отделяли центрифугированием, трижды промывали смесью деионизированной воды и этанола и сушили при 75 °С в течение 24 ч.

Данные по синтезу стеаратов лантаноидов сведены в таблицу 1.

По данным таблицы 1, порошки стеаратов лантаноидов ранее синтезировали обычно растворными методами с использованием стеариновой кислоты или стеарата натрия и хорошо растворимых солей лантаноидов (нитратов или хлоридов), преимущественно в воде при температурах от комнатной до 100°С. Полученные осадки стеаратов лантаноидов промывались водой, иногда совместно с этанолом и ацетоном. Перекристаллизацию приготовленных порошков стеаратов лантаноидов осуществляли лишь в двух работах группы Winnemans. Сушка порошков стеаратов лантаноидов осуществлялась либо на воздухе, либо в вакууме при разных температурах от комнатной до 110°С. Содержание кристаллизационной воды в большинстве работ не определялось.

В диссертационной работе для синтеза стеарата гадолиния и гетеролигандных стеаратных комплексов гадолиния был использован метод синтеза, описанный ранее в работе [29].

Таблица 1 – Параметры синтезов порошков стеаратов лантаноидов

Метод	Среда/ температура/ время	Промывка осадка стеарата / перекристаллиза- ция в среде	Сушка	Состав	Ссылка
Растворный метатезис	вода-этанол (1:1) / 20°C / 1 час	3 раза: вода → этанол → ацетон / н-пентанол-этанол (5:1)	10 ⁻³ мБар, 50°C, 24 часа	Nd(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	20
Растворный метатезис	этанол / комнатная / 1 час	3 раза: вода → этанол → ацетон / н-пентанол-этанол (5:1)	вакуум, 40°C, 24 часа	Pr(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	21
Гидротермальн ый	вода / 120°C / 2-3 часа	-	распыле ние	-	22
Растворный	вода / нагрев	-	воздух	La(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	23
Твердофазный StH + Ln ₂ O ₃	-	раствор NaOH, затем раствор HCl	воздух	-	24
Осадительный растворный	вода / 20°C	-	вакуум, 110°C, 10 часов	La(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	25
Осадительный растворный	вода / 76°C / 1 час (pH ≈ 7)	деионизованная H ₂ O, затем этанол	воздух, 75°C, 24 часа	стеарат иттрия- магния	26
Осадительный растворный	вода / 100°C / 2 часа	дистиллированная H ₂ O	лиофиль -ная 24 часа	-	27
Осадительный растворный с двойным разложением	вода / 90°C / 0,5 часа	дистиллированная H ₂ O	воздух, 110°C, до постоян ной массы	La(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	28
Растворный	Вода / 76°C / 1 час (pH ≈ 7)	центрифугирова ние, 3 раза деионизированная вода / этанол (1/1)	воздух, 75°C, 24 часа	Y(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	29

1.2 Гетеролигандные комплексные соединения РЗЭ с органическими кислотами и β – дикетонами

Гетеролигандные комплексные соединения РЗЭ с β -дикетонами и карбоновыми кислотами вызывают большой интерес. Это связано с тем, что такие соединения могут являться мономерными звеньями при синтезе лантаноид-содержащих полимеров с выраженными фотофизическими активными свойствами.

Анализируя литературные данные, можно прийти к выводу, что наибольший вклад в исследование гетеролигандных комплексных соединений РЗЭ с β - дикетонами и карбоновыми кислотами был сделан группами ученых Панюшкина В.Т., Петроченковой Н.В. и Карасева В.Е. В работах [30-39] были исследованы комплексы РЗЭ с β - дикетонами и алифатическими одноосновными кислотами ($[\text{Ln}(\text{ДБМ})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а также с непердельными одно- и двухосновными кислотами ($[\text{Ln}(\beta - \text{дикетон})_2(\text{кислота})] \cdot \text{H}_2\text{O}$), где β - дикетон – ацетилацетон, бензоилацетон, дибензоилметан и др.; кислота – акриловая, метакриловая, малеиновая и др.

Полученные в работах [30-39] гетеролигандные комплексные соединения лантаноидов с β - дикетонами и органическими кислотами обладают выраженными парамагнитными и спектральными фотопреобразующими свойствами.

1.3 Методы исследования комплексных соединений лантаноидов

Элементный анализ. Одним из основных методов определения состава комплексных соединений является элементный анализ: CHN, CHNS [40, 41] позволяет определить количество углерода (С), водорода (Н), азота (N), серы (S) в исследуемом образце. Самый распространенный метод элементного анализа основан на сжигании исследуемого образца в токе кислорода. При

сжигании образца выделяется смесь оксидных газов, содержащая элементы С, Н, N и S. Затем для определения процентного соотношения элементов в исходном образце к продуктам сгорания (CO_2 , H_2O , NO_2 и пр.) применяют метод газовой хроматографии. Недостатком данного метода является необходимость точного взвешивания образца, так как количество каждого элемента обычно выражается в процентах от веса исходного исследуемого соединения и использование дорогостоящих расходных материалов. Необходимость точного взвешивания отсутствует при рентгеноспектральном энергодисперсионном анализе (ЭДА), принцип действия которого заключается в анализе энергии эмиссии рентгеновского спектра исследуемого образца [42, 43]. Но в данном методе для точного качественного анализа необходимо чтобы образец имел гладкую (отшлифованную) поверхность, что для порошка сделать проблематично. Однако, оба этих метода хорошо дополняют друг друга и при их совместном использовании можно говорить о высокой точности полученных результатов.

ИК-спектроскопия. Метод ИК-спектроскопии позволяет определить координацию лиганда и ее природу. При синтезе комплексов металлов с карбоновыми кислотами основное внимание уделяют отсутствию пика поглощения на $\approx 1700 \text{ см}^{-1}$, характерного для неионизированной карбоксильной группы. Отсутствие пика в ИК-спектре, характеризующего неионизированной карбоксильную группу, подтверждает координацию аниона кислоты с катионом металла.

Согласно работам [7, 44], по величине $\Delta\nu$ - разнице пиков ассиметричного и симметричного растягивающих колебаний карбоксилат-иона, можно говорить о типе координации карбоксилатной группы по отношению к иону лантаноида: если $\Delta\nu = 100 \text{ см}^{-1}$ – наблюдается хелатирующая бидентатная координация карбоксилат-аниона, $\Delta\nu = 150\text{-}170 \text{ см}^{-1}$ - бидентатная мостиковая координация карбоксилат-аниона и $\Delta\nu = 138 \text{ см}^{-1}$ - ионная тридентатная координация карбоксилат-аниона (рисунок 1).

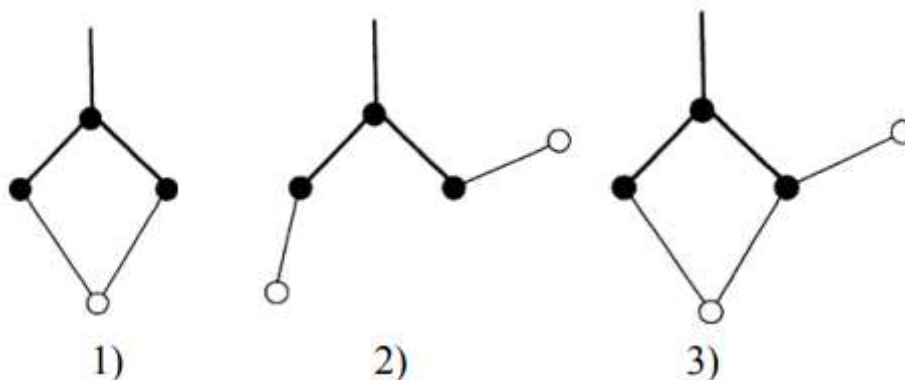


Рисунок 1 – Типы координации карбоксилатной группы: 1 - хелатирующая бидентатая координация карбоксилат-аниона, 2 - бидентатая мостиковая координация карбоксилат-аниона, 3 - ионная тридентатная координация карбоксилат-аниона [7]

Аналогичный вывод делается и для координации молекулы β - дикетонов, поскольку отсутствие пика на $\approx 1599 \text{ см}^{-1}$, характеризующего растяжение связи $\text{C}=\text{C}$ и появление двух новых пиков на частотах 1620 и 1570 см^{-1} и пика на частоте 1525 см^{-1} , подтверждает образование химической связи с ионом металла, о чем более подробно будет рассмотрено в экспериментальной части данной работы.

Рентгенофазовый анализ. Порошковый рентгеноструктурный анализ или так называемый «Рентгенофазовый анализ» является хорошим методом для определения микроструктуры порошков. По интенсивности и полуширине (т.е. по угловой ширине пика на половине его максимальной интенсивности) рефлексов можно говорить о степени кристалличности образца. Согласно анализу литературных данных [4, 45–48], на порошковой рентгенограмме для соединений стеаратных металлокомплексов, характерно наличие двух областей с ярко выраженными рефлексами. К первой области можно отнести рефлексы при углах дифракции $2\theta = 0^\circ\text{--}15^\circ$, а ко второй области рефлексы при углах дифракции $2\theta = 20^\circ\text{--}30^\circ$. Так, в работе [4], по исследованию порошка стеарата магния (MgSt_2) в качестве порошкового лубриканта для фармацевтических таблеток данные РФА показали наличие у моногидрата

стеарата магния наличие пяти рефлексов в интервале углов $2\theta = 5^\circ\text{--}13^\circ$ и четырех рефлексов в интервале $2\theta = 20^\circ\text{--}25^\circ$, у дигидрата стеарата магния двух рефлексов в интервале $2\theta = 5^\circ\text{--}10^\circ$ и четырех рефлексов в интервале $2\theta = 21^\circ\text{--}26^\circ$. В работе [45] исследовали тригидрат стеарата магния, на порошковой рентгенограмме которого наблюдается наличие слабо выраженных трех рефлексов при углах $2\theta = 2.5^\circ$, $2\theta = 4.5^\circ$ и $2\theta = 14^\circ$ и двух ярко-выраженных рефлексов при $2\theta = 19^\circ$ и $2\theta = 23^\circ$. В работах [46, 47] изучался стеарат кальция (CaSt_2), порошковая рентгенограмма которого также характеризуется наличием ярко выраженных трех рефлексов в интервале $2\theta = 5^\circ\text{--}15^\circ$ и пяти рефлексов в интервале $2\theta = 20^\circ\text{--}27^\circ$. Подобные порошковые рентгенограммы характерны и для стеарата цинка (ZnSt_2), стеарата меди (CuSt_2) и стеарата свинца (PbSt_2) [48].

Проведя анализ данных, полученных в работах [7, 21, 49], можно сделать вывод, что последовательность рефлексов на порошковых рентгенограммах подобных металл-карбоксилатных соединений соответствует последовательному отражению рентгеновского излучения от слоев ионов лантаноидов, разделенных бислоем полностью вытянутых радикалов жирных кислот. Межслойное расстояние между ионами лантаноидов (d) можно рассчитать по рефлексам рентгенограммы используя уравнение Вульфа-Брегга.

Авторы работ [7, 21] приводят следующую схему слоистой структуры «лантаноидных мыл» с алифатическими жирными кислотами (рисунок 2).

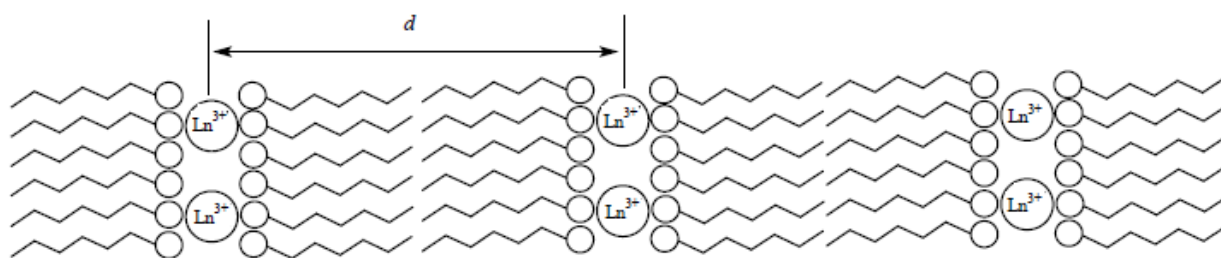


Рисунок 2 – Схема представления слоистой структуры соединений лантаноидов с анионами жирных кислот [7]

Термогравиметрический анализ. Термогравиметрический анализ применяется для установления количественного состава [50, 51] исследуемых комплексных соединений дополнительно к элементному анализу. Также по результатам кривой термического анализа можно говорить о термостойкости исследуемого комплекса. По совпадению теоретически рассчитанной и экспериментально полученной потере массы можно говорить о предполагаемом количественном химическом составе комплексного соединения.

ЭПР-спектроскопия комплексных соединений на основе иона Gd^{III} .

Комплексы трехвалентного гадолиния находятся в центре внимания многочисленных исследований электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) последние десятилетия.

Изучение свойств соединений гадолиния(III) представляет большой интерес в связи с особенностью его магнитных свойств, заключающихся в том, что Gd^{III} – высокоспиновый парамагнитный ион с семью неспаренными электронами в 4f-оболочке, образующими основной мультиплет с общим спином $S = 7/2$ [52]. Из-за наполовину заполненной 4f-оболочки, Gd^{III} имеет очень слабый вклад орбитального углового момента, поэтому общий момент приблизительно равен спиновому моменту ($J \approx S$). Восемь энергетических уровней основного мультиплета иона Gd^{III} попарно вырождены в нулевом магнитном поле согласно теореме Крамерса. В присутствии постоянного магнитного поля имеется семь разрешенных переходов ЭПР, соответствующих изменению проекции спина на ось магнитного поля между верхним и нижним энергетическими уровнями $\Delta m_S = 1$. Большой энергетический зазор между нижним мультиплетом и более высокими мультиплетами является причиной медленной магнитной релаксации комплексов Gd^{III} по сравнению с другими ионами редкоземельных элементов, что позволяет проводить измерение спектров ЭПР при комнатной температуре.

Также стоит отметить, что два из шести стабильных изотопов Gd, а именно ^{155}Gd и ^{157}Gd имеют ядерный спин $I = 3/2$, и оба они составляют около 30% от общего количества Gd^{III} в природе. Однако, ядерные гироманнитные отношения для этих изотопов примерно в 25 раз меньше, чем для ^1H , поэтому очень слабое сверхтонкое взаимодействие между спином электрона и спином ядра не учитывается при симуляции ЭПР-спектров соединений гадолиния. Остальные четыре стабильных изотопа Gd (^{154}Gd , ^{156}Gd , ^{158}Gd и ^{160}Gd) имеют нулевой ядерный спин ($I=0$) [52] и не влияют на вид ЭПР-спектров.

У парамагнитных ионов со спином $S=1/2$ в соответствии с теоремой Крамерса отсутствует расщепление энергетических уровней в отсутствие магнитного поля. Но если ион имеет спин $S > 1/2$, то возможно наличие различных взаимодействий, приводящих к расщеплению в нулевом поле (т.е. в случае отсутствия внешнего магнитного поля). Эти взаимодействия связаны с действием электрического поля лиганда на спиновую систему через спин-орбитальное и магнитное дипольное взаимодействия между неспаренными электронами [53, 54].

Для описания расщеплений уровней энергии, полученных из экспериментальных данных спектров ЭПР используют спин-гамильтониан (\hat{H}), в котором спин S определяется таким образом, что число $2S + 1$ равно числу наблюдаемых энергетических уровней. Известно [52, 55] что точное определение параметров расщепления в нулевом поле (РНП) для координационных центров с неспаренными спинами является основной областью исследований для соединений со спином $S > 1/2$.

В исследуемых комплексных соединениях Gd^{III} основной вклад в спиновый гамильтониан дают параметры электронного Зеемановского взаимодействия (EIZ) (формула 2) и параметры расщепления в нулевом поле (ZFS) (формула 3). Общую формулу спин-гамильтониана можно записать в следующем виде [52] (1):

$$\hat{H} = \mu_B(g \cdot B_0 \cdot \hat{S}) + \sum_{k,q} B_k^q \hat{O}_k^q \quad (1)$$

$$\hat{H}_{\text{eiz}} = \mu_B(g \cdot B_0 \cdot \hat{S}) - EIZ \quad (2)$$

где

μ_B – магнетон Бора;

B_0 – величина статического магнитного поля;

g – фактор спектроскопического расщепления Ланде (который в данной работе мы предполагали изотропным с одним g -значением);

\hat{S} – оператор полного спина.

$$\hat{H}_{\text{zfs}} = \sum_{k,q} B_k^q \hat{O}_k^q - ZFS \quad (3)$$

где

\hat{O}_k^q – спиновые операторы Стивенса;

B_k^q – параметры тонкой структуры.

Параметры тонкой структуры определяются из эксперимента по парамагнитному резонансу таким образом, чтобы экспериментальный и теоретический спектры совпадали.

Расчеты спектров ЭПР для гетеролигандных комплексов на основе стеарата гадолиния выполняли при упрощении записи уравнения (3). Использовали только члены второго порядка D и E , без включения членов более высокого порядка (для Gd^{2+} , $4+$ и $6+$). Данное упрощение можно считать физически правильным, поскольку это было подтверждено в ряде работ по изучению комплексов Gd^{III} , которые мы рассмотрим ниже. Таким образом расщепление в нулевом поле можно описать следующим образом (4):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{zfs}} = & D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) = \\ & 2D/3 \cdot \hat{S}_z^2 + (-D/3 + E)\hat{S}_x^2 + (-D/3 - E)\hat{S}_y^2 \end{aligned} \quad (4)$$

где

\hat{S}_i ($i = x, y, z$) – спиновые матрицы;

S – общее спиновое квантовое число;

D – параметр аксиального искажения системы;

E – параметр асимметрии или параметр ромбического искажения тонкой структуры ZFS.

Для парамагнитных центров с достаточно низкой симметрией, находящихся в кристаллической решетке, все параметры B_k^q не равны нулю. Однако, всегда можно выбрать такое преобразование системы координат, чтобы все $B_2^q = 0$, за исключением $B_2^0 = D/3$ и $B_2^2 = E$ [54].

Особое внимание стоит обратить на тот факт, что формула (4) применяется в двух случаях [56]:

1. Сильное кристаллическое поле, когда $g\mu_B V \ll D, E$. Имеется восьмикратное спиновое вырождение свободного иона Gd^{III} с $S = 7/2$. Сильное кристаллическое поле разбивает уровень свободных ионов на четыре дважды вырожденных энергетических уровня. Поле Зеемана снимает такое оставшееся вырождение, в результате чего происходит переход неспаренных электронов между этими восьмью расщепленными уровнями и наблюдаются дополнительные спектральные линии (для иона Gd их 7) с $g < 2$ и $g \geq 2$. Наличие этих дополнительных линий указывает на сильное кристаллическое поле. Данный эффект можно наблюдать на примере работы [57] для соединения UPt_3 легированного 2% гадолиния, что изображено на рисунке 3.

2. Сильное Зеемановское взаимодействие, когда $g\mu_B V \gg D, E$. ЭПР спектр состоит из одной, очень широкой линии с $g \approx 2$, что указывает на сильное взаимодействие Зеемана и слабое кристаллическое поле [56], что и наблюдалось для исследуемых гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния и β -дикетонатов в данной работе.

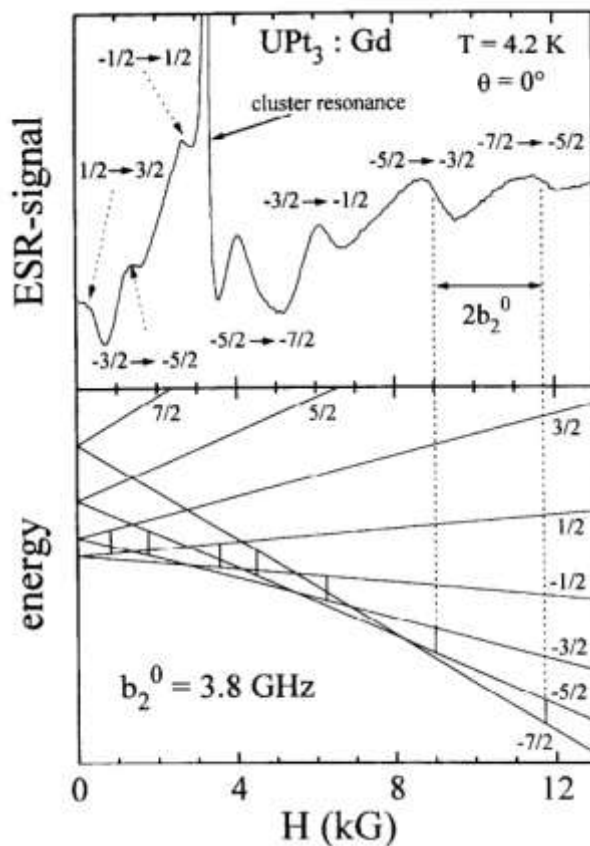


Рисунок 3 – Верхняя рамка: спектр ЭПР в UPt₃ легированного 2% Gd, полученный при 4,2 К. В этом случае внешнее поле было параллельно гексагональной оси с ориентированного зерна. Нижняя рамка: рассчитанные уровни энергии мультиплета Gd во внешнем магнитном поле с аксиальным кристаллическим полем, описываемое параметром CF $b_2^0 = 3,8$ ГГц и магнитные дипольные переходы для $\nu = 9,14$ ГГц [57]

Таким образом количество параметров ZFS и их значения зависят от симметрии координационного полиэдра иона Gd^{III} в исследуемом комплексе, его спина, электрического поля лиганда и от магнитных взаимодействий.

Так по данным работы [58] следующие факторы влияют на параметры ZFS комплексных соединений гадолиния: дисторсии расстояний Gd^{III} – Gd^{III}, перенос заселённостей магнитных уровней энергии между центрами Gd^{III} – Gd^{III}, электронная парамагнитная релаксация. Известно, что в комплексах гадолиния имеется широкое распределение параметров D и E. Так, например,

по данным работы [58] в азополикарбоксилатных комплексах гадолиния наблюдается вариация параметров D и E более, чем в три раза (таблица 2).

Таблица 2 – Параметры ZFS в азополикарбоксилатных комплексах Gd^{III}

Комплекс	Gd-NO ₃ Pic	R-(Gd-PyMTA)	Gd-TANA	Gd-PyDTTA
D, МГц	420	1070	1250	1800
E, МГц	120	306	357	400

Примеры использования спин-гамильтониана с различным набором параметров для иона Gd^{III} в зависимости от исследуемого вещества.

Как уже было сказано выше, одной из основных областей исследования соединений со спином $S > 1/2$ является определение параметров тонкой структуры. Для определения параметров тонкой структуры из экспериментальных данных спектров ЭПР используют спин-гамильтониан (\hat{H}). Анализируя параметры тонкой структуры можно говорить о типе симметрии координационного полиэдра комплексного соединения [59].

Форма спектров ЭПР иона Gd^{III} зависит от определенных факторов, таких как соотношения величин напряженности кристаллического поля и зеемановского взаимодействия, частотного и температурного диапазона исследования, объекта исследования (раствор, порошок, кристалл). В зависимости от указанных выше факторов, для описания спектров ЭПР исследованных соединений иона Gd^{III} использовали спин-гамильтониан с различным набором параметров тонкой структуры:

1 – Растворы.

В работах по исследованию водных и водно-глицериновых растворов нитрата гадолиния [60, 61] в Q-диапазоне (34 ГГц) длин волн наблюдалась хорошо разрешенная тонкая структура спектров ЭПР, а в X-диапазоне (9 ГГц) тонкая структура разрешалась частично (рисунок 4).

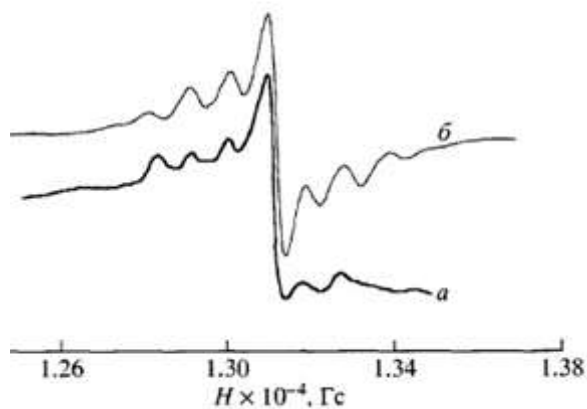


Рис. 8. Экспериментальный спектр (а) для 0.1 М Gd^{3+} в водно-глицериновых растворах (85% глицерина) при 298 К в Q-диапазоне длин волн ($\omega_0 = 2.3 \times 10^{11}$ рад/с) и симулированный спектр (б) с величинами $D = 110$ Гс и $\delta H = 50$ Гс, соответствующими данным метода НПП.

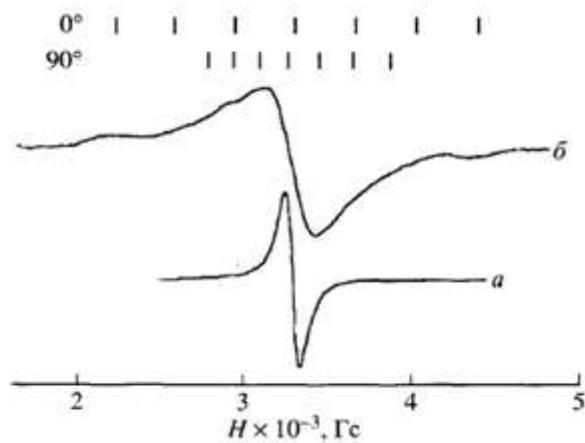


Рис. 9. Спектры ЭПР 0.01 М водных растворов $Gd(NO_3)_3$ в X-диапазоне длин волн при 397 (а) и 298 К (б). Положение линий тонкой структуры рассчитано с использованием величины $D = 180$ Гс, полученной из данных по T_1 .

Рисунок 4 – Пример спектров ЭПР иона Gd^{III} в водных и водно-глицериновых растворах, полученных в различных частотных диапазонах [60]

Стоит отметить, что спектры ЭПР, изображенные на рисунке 4 хорошо описывались спин-гамильтонианом кристаллического поля вида формулы 4 с параметром D . Однако, в зависимости от используемого лиганда, симметрия координационного полиэдра иона Gd^{III} может описываться и большим количеством параметров тонкой структуры. Например, в работе [62] исследовался раствор соединения $[Pc_2Gd]^-TBA^+$ в хлороформе (bis(phthalocyaninato)gadolinium(III)) спектр ЭПР которого изображен на рисунке 5. В данном случае авторы описывали спектр ЭПР спин-гамильтонианом вида: $\hat{H} = \mu_B g \hat{S} B_0 + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0$. Далее по используемому набору параметров была установлена точечная группа симметрии - D_{4d} .

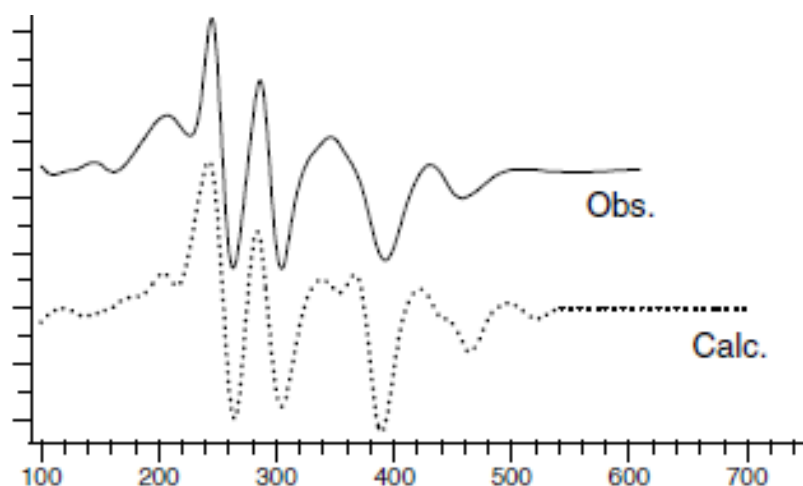
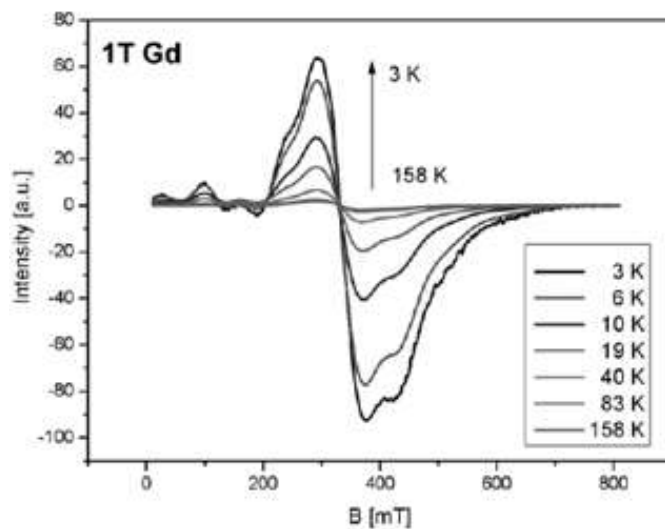


Рисунок 5 – Спектр ЭПР замороженного при 77 К раствора $[\text{Pc}_2\text{Gd}]^{\cdot-}$ TVA^+ в хлороформе (сплошная линия – эксперимент, пунктирная линия – симуляция) [62]

2 – Порошки.

На рисунке 6а изображен спектр ЭПР порошка 1TGd (Т - Tris-(2-aminoethyl)amine (tren)), полученный в работе [63]. Сигнал ЭПР состоит из асимметричной широкой линии с неразрешенной структурой с центром в $g \sim 2$ и множеством дополнительных неразрешенных линий при меньшем ($g \sim 6$) и большем ($g \sim 1.5$) магнитном поле. Спектр ЭПР порошка, в данном случае, авторы хорошо описывали следующим спин-гамильтонианом: $\hat{H} = \mu_B \hat{S} \cdot g \cdot B_0 + S \cdot D \cdot S \sum_{m=-l,l} B_l^m \hat{O}_l^m$. Авторы использовали 17 параметров тонкой структуры. Такое большое количество ненулевых параметров спин-гамильтониана говорит о низкой симметрии комплексного соединения (рисунок 6б) [63].



g tensor	D tensor (Gs)	Stevens parameters in units of Gs			
		m	B(4; m)	m	B(6; m)
$g_{xx} = 2.07$	$D_{xx} = 93$	0	1.1	0	-0.025
$g_{yy} = 2.02$	$D_{yy} = 114$	1	1.8	1	-0.450
$g_{zz} = 2.05$	$D_{zz} = -236$	2	0.0	2	-0.250
		3	9.0	3	0.650
		4	3.6	4	0.000
		-4	0.0	5	0.000
		-3	-6.0	6	0.000
		-2	0.0	-6	0.000
		-1	-3.5	-5	0.050
				-4	0.000
				-3	-0.300
				-2	-0.080
				-1	0.460

a)

б)

Рисунок 6 – Спектры ЭПР порошка 1TGd (а) [63] и таблица используемых параметров тонкой структуры (б) [63]

На рисунке 7а изображен спектр ЭПР комплекса гадолиния (III) с фенантролиновыми (1,10-phenanthroline) и тиоцианатными (ammonium thiocyanate) лигандами. Как видно из рисунка спектр ЭПР представляет собой широкую линию с неразрешенной тонкой структурой [64].

На рисунке 7б представлена температурная зависимость (293–5,4 K) спектров ЭПР для Gd(PNP) в SiO₂ зарегистрированных в W-диапазоне (94 ГГц) [65]. Из спектров ЭПР видно, что при $g_{\text{eff}} = 1.99$ для иона Gd^{III} ширина линии (от пика до пика) является постоянной и имеет значение ~260 Гс в температурном диапазоне 293–10 K и только в температурном диапазоне 10–5.4 K быстро увеличивается вдвое до 530 Гс. Данным изменением соотношения интенсивностей линии при $g = 1.99$ и $g = 1.93$, авторы работы подтверждают существование температурного фазового перехода как следствие структурных изменений в изучаемом соединении. Ион Gd^{III} в исследованном комплексе при низких температурах (5.4 K) имеет значение напряженности кристаллического поля больше кванта электромагнитной энергии падающего излучения ($h\nu$), поэтому наблюдается более ярко

выраженная тонкая структура спектра (при низкотемпературной фазе D,E » $h\nu$).

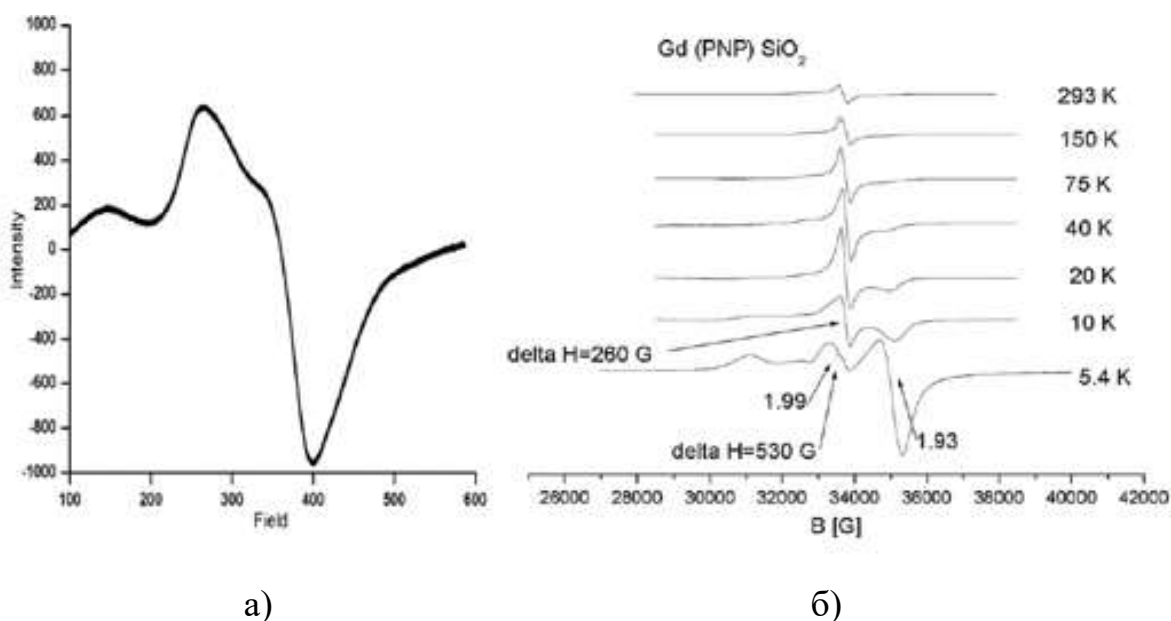


Рисунок 7 – Спектры ЭПР порошков Gd(1,10-phenanthroline)(ammonium thiocyanate) (a) [64] и Gd(PNP) в матрице SiO₂ [65]

3 – Кристаллы и пленки.

В работах [66-73] изучались кристаллы и пленки на подложках: Gd³⁺ в монокристалле TmAl₃(BO₃)₄ [66], Gd³⁺ в порошках нанокристаллов LaF₃:Gd³⁺ [67], Gd³⁺ в кристалле ZnWO₄ [68], GdMnO₃: монокристалл и тонкая пленка на подложке LaAlO₃ [69, 70], тонкая пленка GdMnO₃ на подложке SrTiO₃ [71], распределение Gd³⁺ в кристаллах Pb_{1-x}Gd_xTe [72], Gd³⁺ в термоэлектрических кристаллах Pb_{1-x}Ag_xS и Pb_{1-x}Cu_xS [73]), допированные ионами Gd^{III}. Для определения параметров спин-гамильтониана моделируют угловую зависимость спектров ЭПР относительно кристаллографических осей. Так, например в работе [66] по изучению состояния иона Gd³⁺ в монокристалле TmAl₃(BO₃)₄ кристалл вращался в магнитном поле от направления B||C₃ (0 на оси ординат) к направлению B⊥C₃ (90° на оси ординат) (рисунок 8).

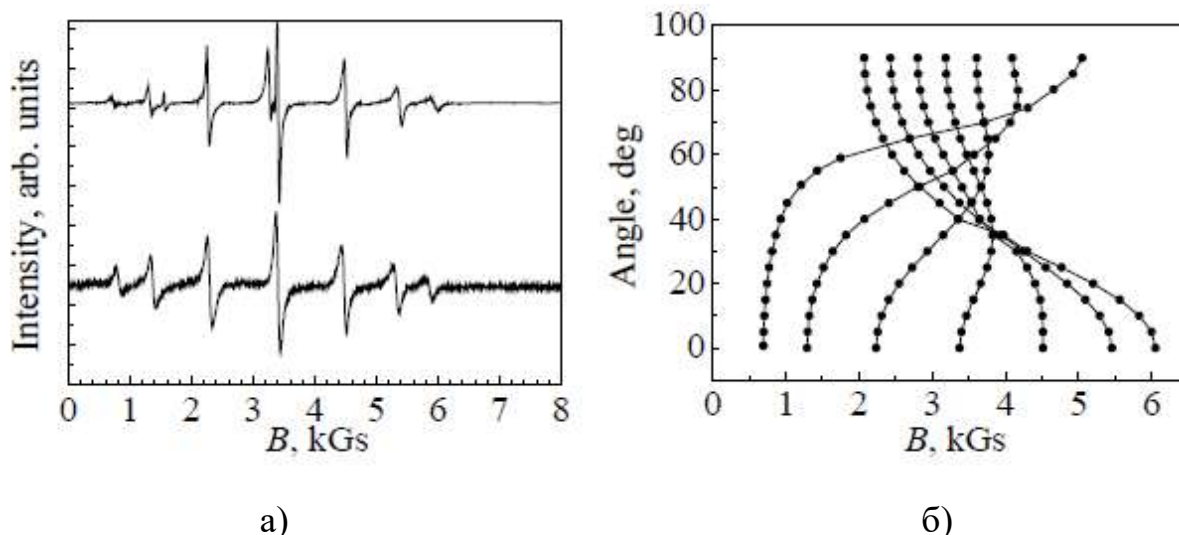


Рисунок 8 – Спектр ЭПР иона Gd^{3+} в монокристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ при температурах, К: 1 – 3.8, 2 – 290. $B||C3$ (а) и угловая зависимость спектра поглощения Gd^{3+} при $T = 40$ К (б) [66]

Авторами было установлено, что так как, такие параметры спин-гамильтониана как b_2^0 , b_4^0 , b_6^0 имеют не нулевые значения, то окружение иона Gd^{III} имеет тригональную симметрию.

Моделирование спектров ЭПР в EasySpin. В настоящее время, имеется несколько программных пакетов для симулирования спектров ЭПР: EPR–NMR, Simfonia, EasySpin, программа разработанная Чернеем Н.В. В данной работе спектры ЭПР симулировались в программе EasySpin [74-76].

Теоретические спектры исследуемых гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния были симулированы в программе MATLAB версии 9.4.0.813654 на основе модуля EasySpin версии 5.2.28. Использовали функцию «perreg», так как она применяется для расчёта непрерывных спектров ЭПР порошков, замороженных растворов и монокристаллов. Задавали стандартные экспериментальные параметры: Exp.mwFreq, Exp.CenterSweep. Спиновая система в EasySpin была задана следующими параметрами: спин $S = 7/2$, изотропное значение g -фактора, параметры расщепления в нулевом поле D и E, ширина линии от пика до пика

lwpp. Подгоночную функцию esfit вызывалась со следующими параметрами: esfit ('pepper', yXe, Sys0, Vary, Exp, [], FitOpt);

Методика определения g-фактора. Определение g-фактора из экспериментальных спектров ЭПР осуществлялось по методике, описанной в руководстве по эксплуатации ЭПР-спектрометра «JEOL JES FA-300» - JES-FA Series ESR SPECTROMETER [MEASUREMENT]. Определение g-фактора показано на примере гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном.

На рисунке 9 представлен спектр ЭПР исследуемого гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном при комнатной температуре. Определение g-фактора порошка GdSt₂BTFA осуществляли по стандарту MgO:Mn²⁺ фирмы JEOL (рисунок 9 – квадратная вставка) с использованием уравнения (5):

$$g_x = \frac{(a+b) \cdot g_i \cdot g_j}{a \cdot g_i + b \cdot g_j} \quad (5)$$

где

g_x – определяемый g-фактор порошка GdSt₂BTFA;

g_i – известный g-фактор 3 линии Mn²⁺ (2.03409);

g_j – известный g-фактор 4 линии Mn²⁺ (1.98056);

a – расстояние от 3 линии;

b – расстояние от 4 линии Mn²⁺ до пересечения линии ЭПР-сигнала исследуемого порошка GdSt₂BTFA с осью абсцисс.

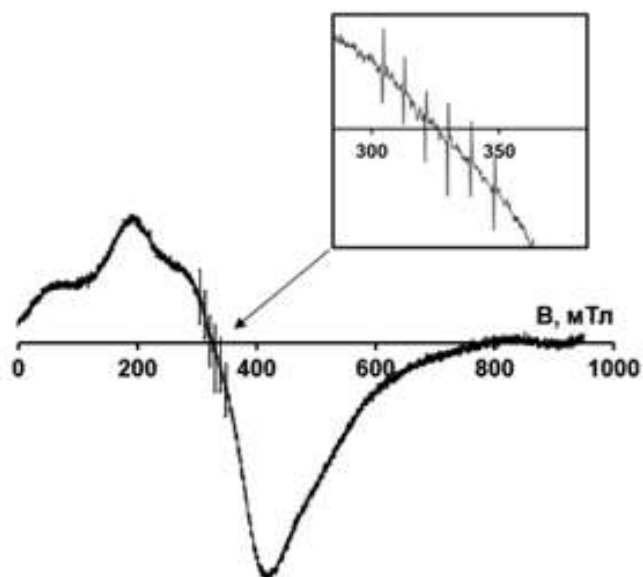


Рисунок 9 – Определение g-фактора по спектру ЭПР порошка $GdSt_2BTFA$, полученного при комнатной температуре

Определенное таким образом значение g-фактор для исследованного порошка $GdSt_2BTFA$ имеет значение $g = 2.005$.

Магнитные свойства. Теория Ван Флека. Магнитные свойства ионов лантаноидов и их комплексных соединений могут быть относительно хорошо предсказаны в приближении теории парамагнетизма Ван Флека (Van Vleck), в которой учитываются взаимодействия между угловыми моментами электронов и структурой возбужденных энергетических уровней, лежащих по энергии выше основного энергетического состояния [77]. Поскольку эти возбужденные энергетические уровни имеют отличающиеся значения индивидуальных магнитных моментов m , то Больцмановская функция распределения вероятности может быть использована для определения средневзвешенного значения магнитной восприимчивости χ комплексных соединений ионов лантаноидов и d-элементов [78].

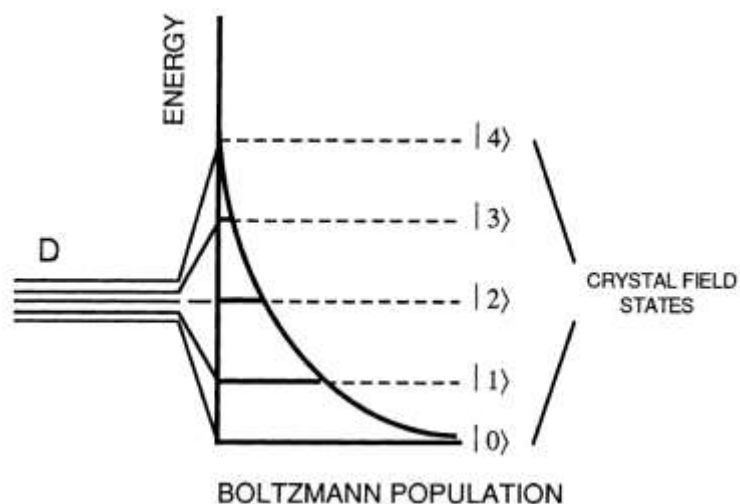


Рисунок 10 – Схематическая диаграмма Больцмановской заселенности функции распределения вероятности, показывающей соотношение заселенностей пяти d-орбитальных энергетических состояний через влияние фактора $\exp(-E/kT)$

Ниже приведена формула 6 из теории Ван Флека для расчета χ магнитной восприимчивости комплексных соединений лантаноидов с квантовыми числами L , S , и J с учетом расщепления орбитальных энергетических уровней в кристаллическом поле, создаваемом лигандами.

$$\chi = \frac{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) \chi(LSJ) \exp[-\lambda \gamma J(J+1)/2kT]}{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) \exp[-\lambda \gamma J(J+1)/2kT]}, \quad (6)$$

где $\chi(LSJ)$ является вкладом в магнитную восприимчивость от расположения верхних энергетических уровней $^{2S+1}L_J$. Эта формула взята из авторитетной работы Гриффитса (Griffith) [79].

Зависимость магнитных моментов ионов Ln^{3+} в виде величины магнетона Бора от числа $4f^n$ электронов в виде сравнения экспериментальных данных и расчетных данных по методу Ван Флека-Франка приведена на рисунке 11.

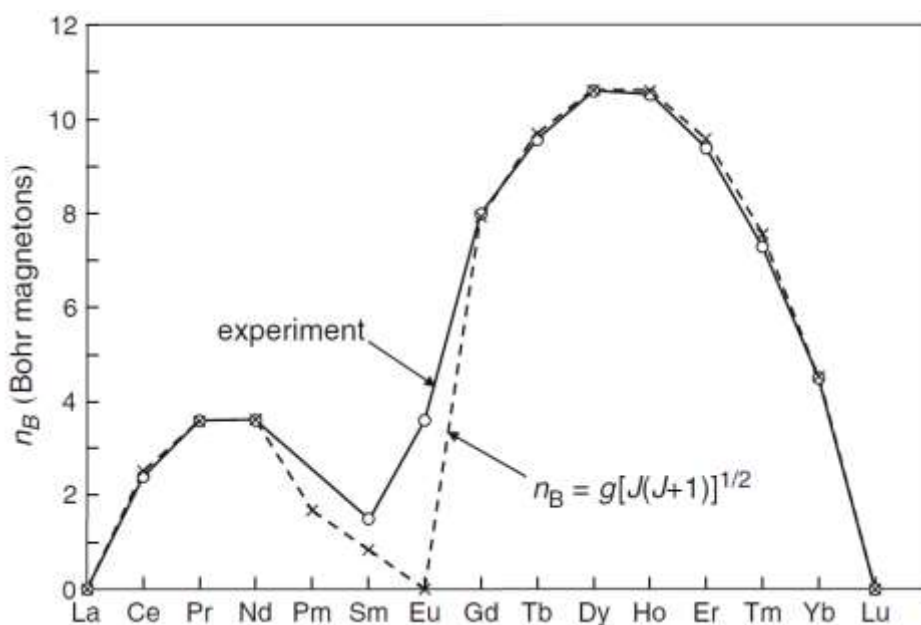


Рисунок 11 – Зависимость магнитных моментов ионов Ln^{3+} от числа $4f^n$ электронов в сравнении экспериментальных данных и расчетных данных по методу Ван Флека-Франка [78]

Согласно данным рисунка 11 можно видеть, что для большинства парамагнитных ионов лантаноидов за исключением ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} , наблюдается хорошее согласие расчетных магнитных характеристик и экспериментальных данных. Для иона Gd^{3+} наблюдается очень хорошее согласие между расчетом и экспериментом, что говорит о чистом Ванфелековском так называемом «поляризационном» парамагнетизме для этого иона.

Координационные соединения лантаноидов с органическими лигандами являются одним из наиболее перспективных классов химических соединений, которые могут применяться для разработки функциональных молекулярных магнитных материалов. Комплексные соединения на основе иона Gd^{III} могут образовывать полиядерные комплексные соединения. Так в работах [80-82] изучались магнитные свойства одноядерных комплексных соединений гадолиния (III), в работах [83-86] биядерные комплексные соединения

гадолиния (III), в работе [87] трехядерный комплекс гадолиния, в работе [88] четырехядерный комплекс гадолиния, а в обзорной статье [89] говорится о супермолекулярных ядрах состава $Gd_{42}M_{10}$ ($M = Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}$).

Методика расчета магнитной и диэлектрической проницаемостей.

Частотные магнитные и диэлектрические характеристики веществ, играют большое значение, так как это позволяет использовать их в различных областях науки и техники (магнитные материалы; материалы, обладающие высокой намагниченностью насыщения (например, применение в качестве дросселей в интегральных микросхемах); радиопоглощающие материалы и др.). В работах [90-92] было показано, что добавление гадолиния в ферриты играет решающую роль в повышении электрической и диэлектрической проницаемостей, а также и магнитных свойств. Так легирование ионами Gd^{III} магниевого феррита приводит к увеличению удельного сопротивления постоянному току на два порядка по сравнению с чисто Mg ферритом. Намагниченность насыщения была увеличена в два раза, а остаточная намагниченность - более чем в 3 раза. Также большое внимание уделяется изучению импеданса, зависимости электрических, диэлектрических и магнитных свойств образцов в зависимости от частоты электромагнитного поля и концентрации ионов Gd^{3+} [92].

Магнитную (μ) и диэлектрическую (ϵ) проницаемости в комплексном виде можно рассчитать по измеренным параметрам рассеяния S_{11} и S_{21} используя алгоритм Николсона–Росса–Вейра [93-96], согласно которому коэффициент отражения определяется как (формулы 7-9):

$$\Gamma = X \pm \sqrt{X^2 - 1}, \quad (7)$$

где

$$X = \frac{(S_{11}^2 - S_{21}^2) + 1}{2S_{11}} \quad (8)$$

Соответствующий знак выбирается так, что $|\Gamma| \leq 1$.

Коэффициент пропускания определяется как

$$T = \frac{(S_{11} - S_{21}) - \Gamma}{1 - (S_{11} - S_{21})\Gamma} \quad (9)$$

Диэлектрическая и магнитная проницаемости рассчитываются из формул (10 - 13):

$$\epsilon_r = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r} \left(\frac{1}{\lambda_c^2} - \left[\frac{1}{2\pi L} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 \right) \quad (10)$$

$$\mu_r = \frac{1 + \Gamma_1}{\Lambda(1 - \Gamma) \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}} \quad (11)$$

где

$$\frac{1}{\Lambda^2} = - \left[\frac{1}{2\pi d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 \quad (12)$$

$$Re \left(\frac{1}{\Lambda} \right) = \frac{1}{\lambda_g} \quad (13)$$

где

λ_c – длина волны отсечки линии передачи;

λ_0 – длина волны в свободном пространстве;

μ_r – магнитная проницаемость;

ϵ_r – диэлектрическая проницаемость;

d – толщина образца, мм;

λ_g – длина волны в линии передачи.

Для характеристики эффективности радиоэкранирования исследуемых стеаратных комплексных соединений гадолиния был использован модуль коэффициента передачи, то есть $|S_{21}|$, как представлено в выражении (14):

$$SE = 20 \cdot \lg \left(\frac{1}{|S_{21}|} \right) \quad (14)$$

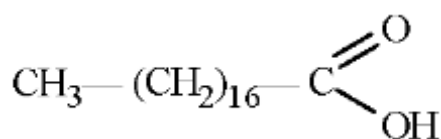
2 Экспериментальная часть

Объектами исследования в данной работе являются гетеролигандные комплексные соединения на основе стеарата гадолиния ($GdSt_3$) состава $GdSt_2(\beta\text{-дикетон})\cdot(H_2O)_n$, где в качестве β -дикетонов использовались: $C_5H_8O_2$ – ацетилацетон, $C_{10}H_{10}O_2$ – бензоилацетон, $C_{15}H_{12}O_2$ – дибензоилметан, $C_{10}H_7F_3O_2$ – бензоилтрифторацетон. В качестве металла-комплексообразователя был выбран ион Gd^{III} так как он обладает ярко выраженными магнитными свойствами и это единственный ион РЗЭ, соединения которого можно исследовать с помощью метода спектроскопии ЭПР при комнатной температуре (из-за медленной магнитной релаксации).

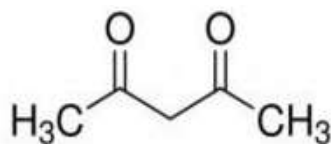
2.1 Используемые реактивы

В диссертационной работе были использованы следующие химические реактивы.

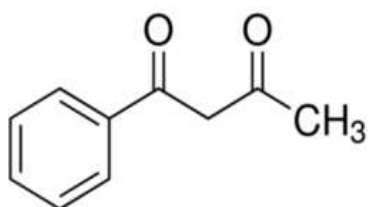
1. Хлорид гадолиния ($GdCl_3 \cdot 6H_2O$) квалификации «Х.Ч.»;
2. Стеариновая (октадекановая) кислота ($C_{17}H_{35}COOH$) квалификации «чистая» (чистота более 98%);



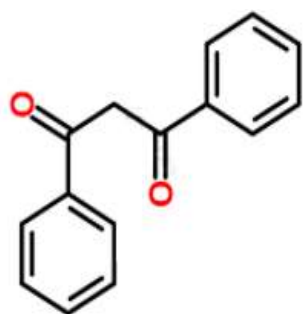
3. Ацетилацетон чистотой 99% фирмы Sigma-Aldrich;
пентан-2,4-дион или $C_5H_8O_2$



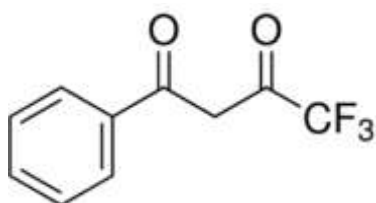
4. Бензоилацетон чистотой 99% фирмы Sigma-Aldrich;
1-фенил-1,3-бутандион или $C_{10}H_{10}O_2$



5. Дибензоилметан чистотой 98% фирмы Sigma-Aldrich;
1,3-дифенил-1,3-пропандион или $C_{15}H_{12}O_2$



6. Бензоилтрифторацетон чистотой 99% фирмы Sigma-Aldrich;
4,4,4-трифтор-1-фенил-1,3-бутандион или $C_{10}H_7F_3O_2$



2.2 Используемое оборудование и параметры измерений

Элементный анализ

Состав синтезированных при выполнении исследования веществ был установлен методом элементного анализа с использованием С,Н,N-анализатора vario MICRO cube, а также методом рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа (ЭДА) выполненного с помощью приставки «INCA x-sight» на растровом электронном микроскопе «JEOL JSM-7500F».

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГ), дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) для синтезированных образцов комплексных соединений проводились с использованием прибора синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа Netzsch STA 409 PC Luxx.

ИК-спектроскопия

Колебательные ИК-спектры синтезированных гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния были получены с использованием ИК-спектрометра Bruker VERTEX 70 в диапазоне частот 4000-450 см⁻¹.

Рентгенофазовый анализ

Структуру порошков синтезированных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния исследовали с использованием метода порошкового рентгеноструктурного фазового анализа с применением рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 X-RAY Diffractometer. Образцы были исследованы в диапазоне углов 2θ от 3° до 70°, размер шага сканирования – 0.02°, время съемки в точке шага сканирования – 1.2 с, с использованием CuKα-излучение ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) при токе 30 мА и ускоряющем напряжении 40 кВ. Измерения производили при комнатной температуре.

Растровая электронная микроскопия

Микроструктура порошков синтезированных комплексных соединений исследовалась методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа сверхвысокого разрешения JEOL JSM-7500F.

Молекулярное моделирование

Молекулярное моделирование возможных модельных структур гетеролигандных комплексов на основе стеарата гадолиния производилось методом молекулярной механики с силовым полем MM+ в программе HyperChem 8.06. Проводилась полная оптимизация геометрии металлокомплексов без каких-либо ограничений по симметрии по достижении

оптимизационного предела в 0,005 ккал/моль методом сопряженных градиентов Поллака–Рибера.

Квантово-химические расчеты

Были также выполнены квантово-химические расчеты возможных структур комплексов иона гадолиния с двумя стеарат-анионами и молекулой β -дикетона в кето- и енольных формах с помощью программы ORCA 4.1.1 методом теории функционала плотности. Использовался гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP с базисным набором D95 для легких атомов и базисный набор Stuttgart RSC 1997 для валентных электронов атома гадолиния с псевдопотенциалом SDD для внутренних электронов.

ЭПР-спектроскопия

Спектры ЭПР порошков гетеролигандных комплексов на основе стеарата гадолиния и спинового стандарта порошка TEMPO ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил) «For ESR spectroscopy» фирмы Sigma-Aldrich были получены на ЭПР спектрометре «JEOL JES FA-300» на частоте 9.1 ГГц с частотой модуляции 100 кГц. Запись спектров ЭПР проводилась в температурном диапазоне 103-293 К с шагом 20 К с помощью прокачки паров жидкого азота через резонатор. Температура контролировалась с помощью температурного контроллера JEOL ES-DVT 4. В качестве эталона по g-фактору использовали рекомендованный ЭПР-стандарт MgO: Mn²⁺ фирмы JEOL. Для взвешивания образца и парамагнитного стандарта были использованы высокоточные аналитические весы Mettler Toledo XP6.

Измерение магнитных и диэлектрических свойств

Для определения магнитных и диэлектрических свойств порошков комплексных соединений на основе стеарата гадолиния были измерены параметры рассеяния (S-параметры) для порошков в коаксиальной ячейке. Применялся режим линии передачи между первым и вторым портами с использованием векторного анализатора цепей Deerace KC901V в диапазоне 0,03–7 ГГц. Образцы исследованных порошков были изготовлены методом

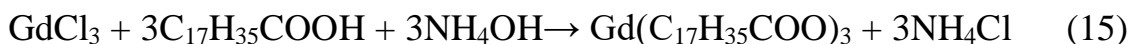
прессования при давлении в форме тороида (внутренний диаметр – 3,05 мм, внешний диаметр - 7 мм, толщина - 3 мм). Значения диэлектрической и магнитной проницаемостей рассчитывались из измеренных значений S_{11} и S_{21} по алгоритму Николсона–Росса–Вейра.

Оптические свойства

Для определения оптических свойств синтезированных порошков были записаны оптические спектры диффузного светотражения образцов на спектрофотометре «Hitachi U-3900» с помощью двухканальной интегрирующей сферы. В качестве калибровочного стандарта использовалась таблетка из спектрально-чистого порошка оксида алюминия (Al_2O_3) (Hitachi High-Tech Science).

2.3 Синтез стеарата гадолиния

При синтезе порошка стеарата гадолиния основное внимание уделялось методике из работы [29]. Согласно данной методике, чистый стеарат гадолиния может быть синтезирован в ходе выполнения определенных условий растворного обменного синтеза. К эквивалентной смеси водных растворов хлорида гадолиния ($GdCl_3$) и стеариновой кислоты ($C_{17}H_{35}COOH$) по каплям добавлялся 25% водный раствор гидроксида аммония, для поддержания значения pH в ходе синтеза на уровне 7 ± 0.1 . Время синтеза стеарата гадолиния - 1 час при выдерживании постоянной температуры растворной смеси - $76^\circ C$. Уравнение реакции происходящих процессов может быть описано следующим образом:

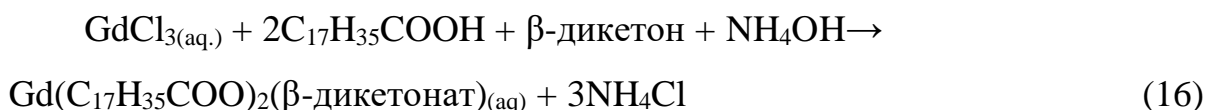


После завершения реакции образовывался восковидный порошок стеарата гадолиния. Порошок стеарата гадолиния отделялся от маточного раствора центрифугированием, затем трижды промывался смесью

деионизированной воды с 94% этанолом (1:1 по объему) и высушивался в течение 24 ч в сушильном шкафу при 75°C [97].

2.4 Синтез гетеролигандных комплексных соединений Gd^{3+} на основе стеарат-аниона и бета-дикетонатов

Порошки гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния с β -дикетонами были синтезированы подобно методу синтеза стеарата гадолиния, согласно которому стеараты редкоземельных элементов и их производные синтезируются добавлением по каплям водного раствора гидроксида аммония к смеси водного раствора хлорида гадолиния ($GdCl_3$), стеариновой кислоты ($C_{17}H_{35}COOH$) и β -дикетона в соотношении 1:2:1 соответственно. Стеаратно-дикетонатные комплексы синтезировались в течение часа при температуре раствора 76°C и контролируемом значении pH в ходе синтеза на уровне 7.0 ± 0.1 . После завершения реакции восковидные порошки синтезируемых веществ отделялись от маточного раствора центрифугированием. Затем порошки образовавшихся соединений трижды промывались смесью деионизированной воды с этанолом (1:1 по объему) и высушивались при 75°C в течение 24 часов в сушильном шкафу. Уравнения протекающих реакций могут быть описаны следующим образом (16) [98-101]:



2.5 Установление состава комплексных соединений

2.5.1 Элементный анализ (С,Н-анализ и ЭДА)

Стеарат гадолия

Результаты элементного анализа для синтезированного порошка стеарата гадолия по содержанию химических элементов:

Найдено, %: С 61.5; Н 10.5;

Для соединения $\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2.42}$

вычислено, %: С 61.51; Н 10.51;

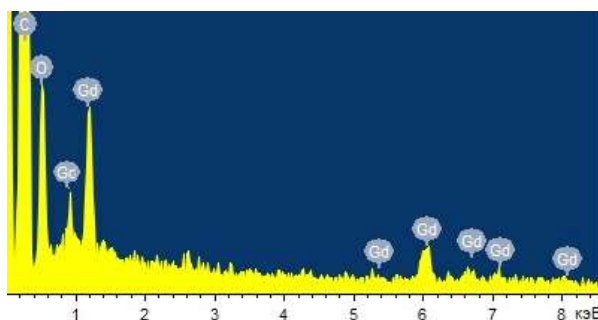


Рисунок 12 – Спектр энергодисперсионного анализа для исследованного порошка стеарата гадолия

Присутствие гадолия и отсутствие примесных хлорид-анионов в исследуемом комплексе было доказано с помощью метода ЭДА, результаты которого приведены на рисунке 12.

Выше изложенное подтверждает формулу синтезированного стеарата гадолия: $\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2.42}$.

Гетерокомплекс стеарата гадолия с ацетилацетоном

По данным С,Н-анализа состав синтезированного гетеролигандного комплекса стеарата гадолия с ацетилацетоном:

Найдено, %: С 56.1; Н 9.6;

Для соединения $\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$

вычислено, %: С 56.06; Н 9.64;

Методом ЭДА (рисунок 13) подтверждено наличие атомов гадолиния и отсутствие атомов анионов-хлора и катионов аммония в исследуемом комплексе.

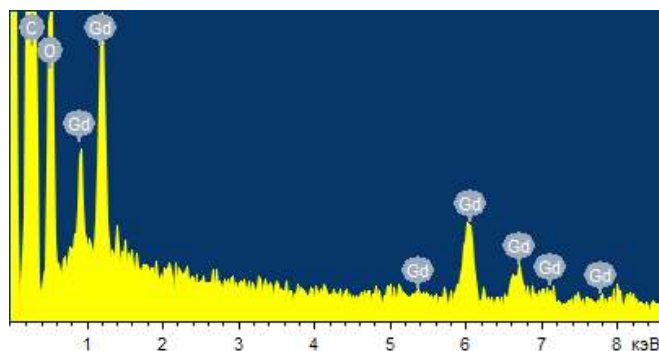


Рисунок 13 – Спектр энергодисперсионного анализа гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с ацетилацетоном

Представленный на рисунке 13 спектр ЭДА исследованного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном также подтверждает, что в синтезированном порошке присутствуют атомы углерода и кислорода, а также атомы гадолиния в ожидаемом соотношении.

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном

Элементный анализ синтезированного порошка гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном:

Найдено, %: С 56.7, Н 8.7.

Для соединения $\text{GdSt}_2\text{BTFA}\times 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{46}\text{H}_{81}$)

вычислено, %: С 56.59, Н 8.67.

Присутствие атомов гадолиния, фтора, кислорода и углерода в составе синтезированного гетеролигандного комплексного соединения стеарата

гадолиния с бензоилтрифторацетатом помимо данных элементного анализа также подтверждено ЭДА (рисунок 14). Согласно данным ЭДА соотношение атомов в исследуемом соединении составляет $Gd/F=1/2.97$. Также результаты ЭДА свидетельствуют об отсутствии примесей хлорид-ионов и катионов аммония в исследованном образце синтезированного комплексного соединения.

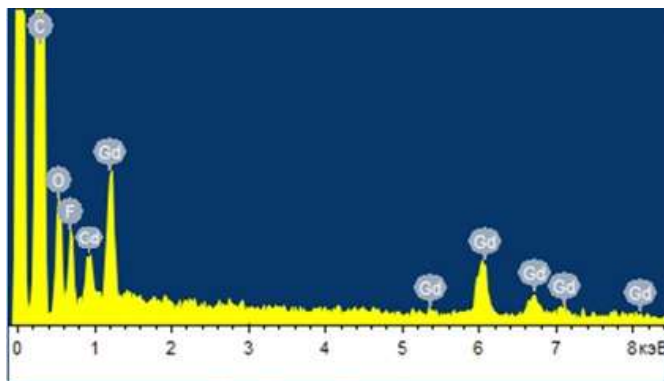


Рисунок 14 – Спектр энергодисперсионного анализа для синтезированного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с бензоилацетоном

Элементный анализ синтезированного порошка гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилацетоном:

Найдено, %: С 58.8, Н 9.2.

Для соединения $GdSt_2BTFA \times 2H_2O$ ($C_{46}H_{81}$)

вычислено, %: С 58.75, Н 9.22.

Отсутствие возможных примесей хлорид-анионов и катионов аммония, а также наличие атомов гадолиния, кислорода и углерода в составе синтезированного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилацетоном подтверждено методом ЭДА.

Гетерокомплекс стеарата гадолия с дибензоилметаном

Элементный анализ синтезированного порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолия с дибензоилметаном:

Найдено, %: С 62.3, Н 8.9.

Для соединения $\text{GdSt}_2\text{BTFA}\times 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{46}\text{H}_{81}$)

вычислено, %: С 62.22, Н 8.81.

Наличие атомов гадолия, кислорода и углерода, как и отсутствие возможных примесей хлорид-ионов и катионов аммония в составе синтезированного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолия с дибензоилметаном подтверждено ЭДА анализом.

2.5.2 Термогравиметрический анализ

Подробное описание обработки данных термогравиметрического анализа рассмотрим на примере GdSt_2AcAc . На рисунке 15 изображены графики термогравиметрического анализа (ТГ), дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для синтезированного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолия с ацетилацетоном.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что потеря массы гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолия с ацетилацетоном при термолизе происходит в несколько этапов. Уменьшение массы GdSt_2AcAc в диапазоне температур от 20°C - 315°C (6.32%) относится к потере трех молекул воды, причем при температуре от 20°C до 118°C происходит потеря молекул адсорбированной воды, а в диапазоне от 118°C до 315°C наблюдается потеря молекул координационной воды, что хорошо согласуется с теоретически рассчитанными значениями (6.15%) и подтверждается эндотермическими пиками на кривой ДСК. В диапазоне температур от 315°C до 384°C происходит разрушение координированного

ацетилацетона (экспериментальная потеря массы составляет 11.8% / рассчитанная 11.4%), что может сопровождаться как выделением энергии, так и поглощением энергии и отражается экзотермическим и эндотермическим пиками на кривой ДСК, что коррелирует с данными работы [102] по изучению комплекса GdAcAc и данными работы [103] по изучению разложения ацетилацетонатов различных металлов. При дальнейшем повышении температуры до 560°C для комплекса GdSt₂Acac наблюдается основная потеря массы - 56.97%, что связано с термическим разложением стеаратных фрагментов и образованием карбоната гадолиния (Gd₂(CO₃)₃), что хорошо согласуется с теоретическим расчетом остаточной массы - 24.73% / экспериментальная – 24.45%. Далее, в температурном диапазоне 750–850°C происходит разложение карбоната гадолиния и образование оксида гадолиния (Gd₂O₃), что коррелирует с данными работы [102].

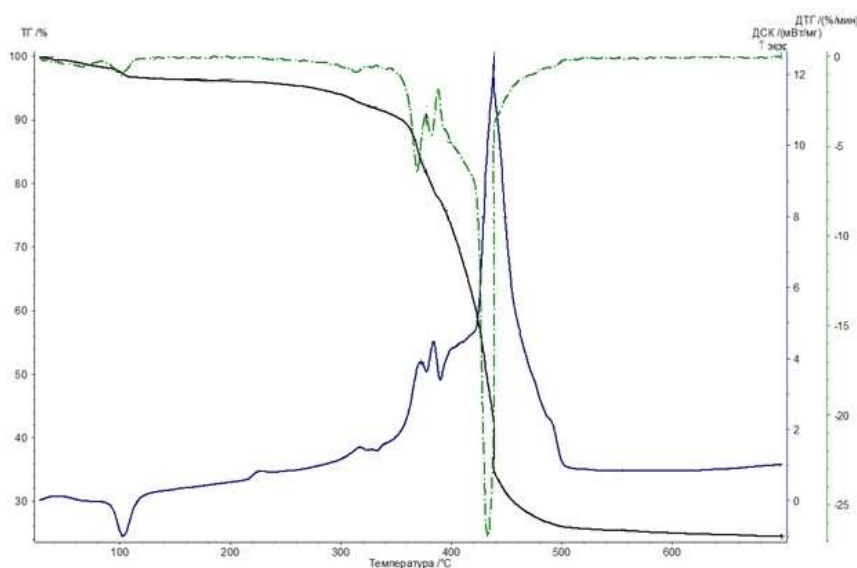
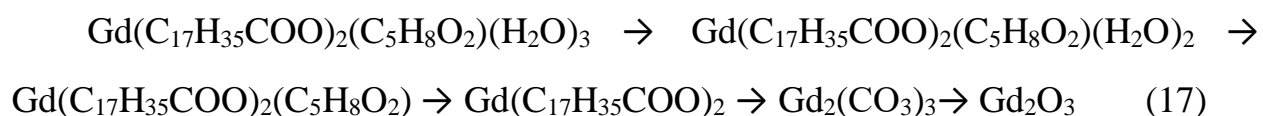


Рисунок 15 – ТГ, ДТГ и ДТА кривые синтезированного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с ацетилацетоном, полученные при скорости нагрева 10°C/мин в среде воздуха [100]

На основании полученных экспериментальных данных из графиков ТГ, ДТГ и ДСК и литературных данных разложение синтезированного гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном можно представить следующим образом (17):



Аналогичные результаты получены при обработке данных термогравиметрического анализа и для остальных синтезированных гетеролигандных комплексов. Данные термического анализа приведены в таблице 3.

Согласно полученным данным термогравиметрического анализа, потеря массы во всех синтезированных гетеролигандных стеаратных гадолиниевых комплексных соединениях происходит в несколько этапов:

1- уменьшение массы комплексов в температурном диапазоне 20°C – 320°C – 360°C можно отнести к потере молекул воды и потере с разрушением молекул координированных бета-дикетонных;

2 - для всех комплексов при температурах от 350°C - 360°C до 460°C - 500°C идет основная потеря массы, что связано с термическим отщеплением/разложением стеаратных фрагментов;

3 – при дальнейшем повышении температуры происходит разложение образующегося карбоната гадолиния до смеси оксида гадолиния (Gd_2O_3) и монооксида гадолиния (GdO). Об этом свидетельствуют значения остаточной массы для исследуемых гетеролигандных комплексов: 24.45% - GdSt_2AcAc , 20.75% - GdSt_2BAc , 19.46% - GdSt_2DBM и 23.13% - $\text{GdSt}_2\text{BTFAc}$. Причиной появления соединений двухвалентного гадолиния при термическом разложении исследованных стеаратных металлокомплексов является восстановительный потенциал термолизных углеводородных газов,

образующихся при отщеплении/разложении стеаратных фрагментов при термоллизе исследованных комплексов в среде воздуха.

Таблица 3 – Обработанные данные ТГ анализа исследованных гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с β -дикетонами

Соединение	Эксп. потеря массы, %	диапазон температур, °С	Рас. потеря массы, %	Процесс термоллиза
GdSt ₃	4.06	0-351	4.26	-2.5 H ₂ O
	79.12	351 - 516	80.6	- 3 St
GdSt ₂ BAc	22	0 - 380	22.8	- 3 H ₂ O - BAc
	60	380 - 592	57	- 2 St
GdSt ₂ DBM	25.8	0 - 372	26.3	- 2 H ₂ O - DBM
	55.8	372 - 540	57.6	- 2 St
GdSt ₂ BTFAc	24.36	20 - 338	25.8	- 2 H ₂ O - BTFAc
	56.15	338 - 498	58.07	- 2 St

Стоит отметить, что для GdSt₂DBM потеря массы в температурном диапазоне 340-372 °С сопровождается двойным пиком на графиках ДТГ и ДСК, что может говорить о том, что в этом температурном диапазоне происходит одновременное разложение как координированного дибензоилметана, так и стеаратных фрагментов.

2.5.3 ИК-спектроскопия

Стеариновая кислота

ИК-спектр порошка используемой при синтезе стеариновой кислоты изображен на рисунке 16 (1). Интерпретацию пиков поглощения стеариновой кислоты проводили на основании имеющихся литературных данных.

Пик в ИК-спектре стеариновой кислоты на частоте 2961 см^{-1} характерен для ассиметричного растяжения связи С-Н в группе CH_3 . Пики поглощения около 2920 и 2850 см^{-1} обусловлены антисимметричными и симметричными валентными колебаниями метиленовых группировок ($-\text{CH}_2-$), а пик поглощения на частоте 1470 см^{-1} характерен для деформационных колебаний группировок ($-\text{CH}_2-$). Широкий пик на частоте около 2664 характерен растяжению связи О-Н, а четко выраженный пик поглощения на частоте 1700 см^{-1} - растягивающие колебания $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе стеариновой кислоты ($-\text{COOH}$). Пики на частотах 1429 см^{-1} и 940 см^{-1} соответствуют деформационному колебанию связи -О-Н в плоскости и вне плоскости соответственно. Пики поглощения около $1300 - 1100\text{ см}^{-1}$ соответствует веерным и крутильным внеплоскостным деформационным колебаниям метиленовых группировок ($-\text{CH}_2-$). 1100 см^{-1} и 720 см^{-1} – маятниковое плоскостное деформационное колебание CH_3 и CH_2 группировок, соответственно. При 690 см^{-1} – (COOH) деформационное сгибательное колебание и при 550 см^{-1} – (COOH) веерное колебание. Обработанные нами данные по ИК-спектру стеариновой кислоты коррелируют с данными из ИК-спектров стеариновой кислоты в работах [104-106].

Стеарат гадолия

Согласно данным ИК-спектроскопии для порошка синтезированного стеарата гадолия (рисунок 16 (2)) характерны интенсивные полосы поглощения в областях $2920-2850$ и $1550-1420\text{ см}^{-1}$ и от слабых до средних полос интенсивности поглощения в области $1300-690\text{ см}^{-1}$.

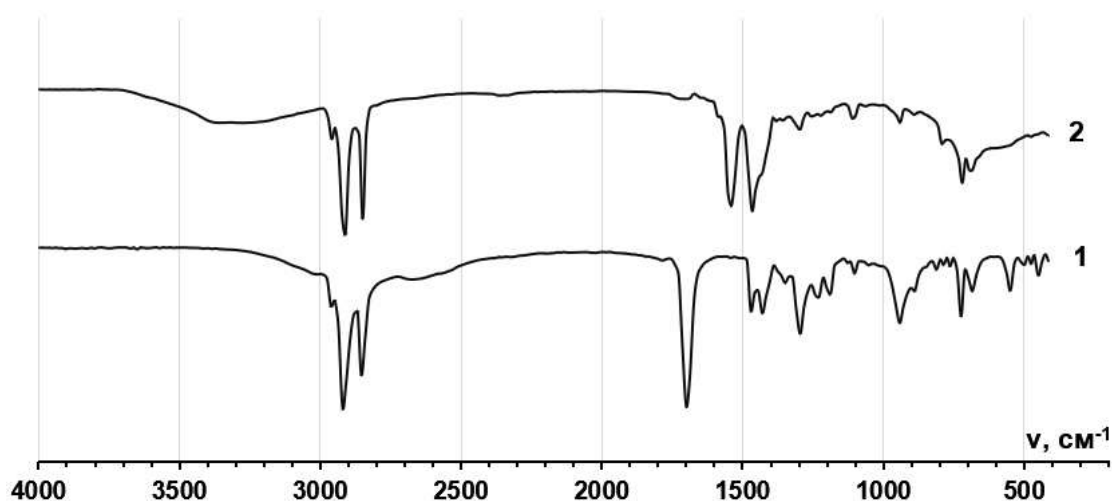


Рисунок 16 – ИК-спектры стеариновой кислоты (1) и синтезированного порошка стеарата гадолиния (2) [97]

Пик поглощения в ИК-спектре при 1700 см^{-1} характерен для интенсивного пика для стеариновой кислоты, но для стеарата гадолиния он размывается и появляется два интенсивных пика, характеризующие ассиметричные (1541 см^{-1}) и симметричные (1426 см^{-1}) растягивающие колебания карбоксилат-иона, что хорошо коррелирует с данными работ [21, 107-109]. Исчезновение карбоксильного пика поглощения при частоте 1700 см^{-1} в ИК-спектре стеарата гадолиния подтверждает образование стеарата гадолиния и указывает, что это соединение имеет ионный характер связи. Широкая полоса валентных (-OH) колебаний при 3300 см^{-1} указывает на присутствие молекул воды в синтезированном порошке стеарата гадолиния.

Принимая во внимание полученные результаты по величине $\Delta\nu$, можно сделать вывод, что в исследованном соединении - стеарате гадолиния карбоксильная группа имеет хелатную бидентатную координацию.

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном

Обработка ИК-спектра синтезированного гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном, полученного экспериментального,

производилась на основании литературных данных [110-113], а также сравнением с данными теоретического ИК-спектра изучаемого соединения с разной кислотно-основной формой координированного ацетилацетона.

В ИК-спектре комплексного соединения стеарата гадолиния с ацетилацетоном (рисунок 17), как и в ИК-спектре стеарата гадолиния отсутствует пик 1700 см^{-1} , характерный для растягивающих колебаний $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе стеариновой кислоты ($-\text{COOH}$), что подтверждает координацию стеарат-аниона с ионом гадолиния. Ассиметричные и симметричные растягивающие колебания карбоксилат-иона относятся к пикам поглощения при 1545 см^{-1} и 1464 см^{-1} соответственно. В соответствии с данными работ [110-113] для соединений лантаноидов с ацетилацетоном поглощение на частотах около 1610 см^{-1} , 1590 см^{-1} и 1520 см^{-1} характерны для валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ связей β -дикетонатного хелатного кольца в молекуле ацетилацетона.

Для подтверждения данного факта нами была смоделирована структура наиболее устойчивой по энергетике конформации стеаратного аквакомплекса гадолиния с ацетилацетоном и рассчитан ее ИК-спектр, который сравнивался с экспериментальным ИК-спектром.

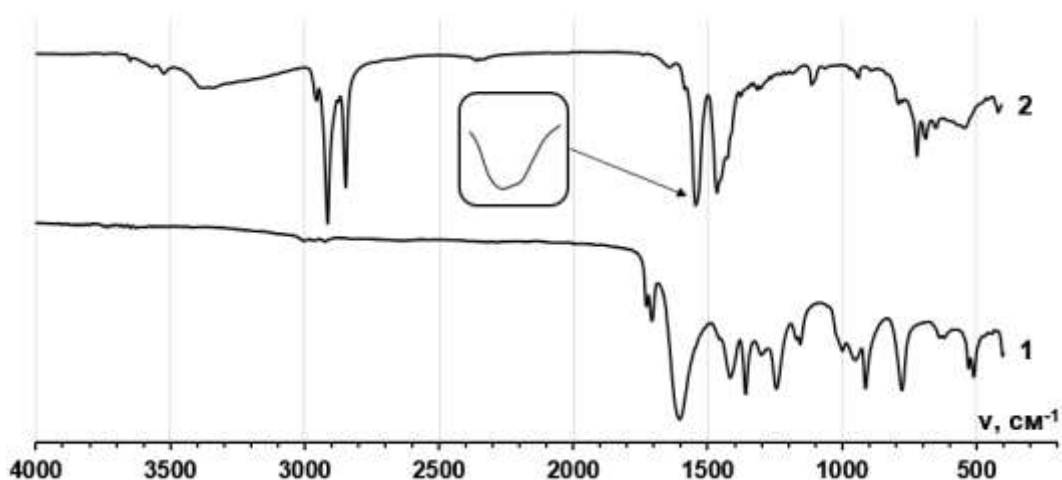


Рисунок 17 – ИК-спектры используемого при синтезе ацетилацетона (1) и синтезированного соединения стеарата гадолиния с ацетилацетоном (2)

Для этого, сначала, были смоделированы три возможные газофазные структуры комплекса. В состав каждой структуры комплекса входили: ион гадолиния, два стеарат-аниона, одна молекула ацетилацетона в кето- и енольной формах и три молекулы воды. Возможные структуры комплекса отличались расположением стеарат-анионов, молекулы ацетилацетона и молекул воды относительно друг друга. Моделирование осуществляли с помощью программы ORCA 4.1.1 методом теории функционала плотности. Использовался гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP с базисным набором D95 для легких атомов и базисный набор Stuttgart RSC 1997 для валентных электронов атома гадолиния с псевдопотенциалом SDD для внутренних электронов. Данная комбинация расчетного метода и базисных наборов ранее успешно использовалась для предсказания свойств аквакомплексов редкоземельных элементов [114, 115]. Для расчета ИК-спектра была выбрана наиболее устойчивая по энергетике конформация гетеролигандного металлокомплекса в кето- и енольных формах ацетилацетона. Наиболее устойчивая оптимизированная структура комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном, на основании которого моделировался ИК-спектр изображена на рисунке 18, а экспериментальный и смоделированные ИК-спектры исследуемого комплекса приведены на рисунке 19.

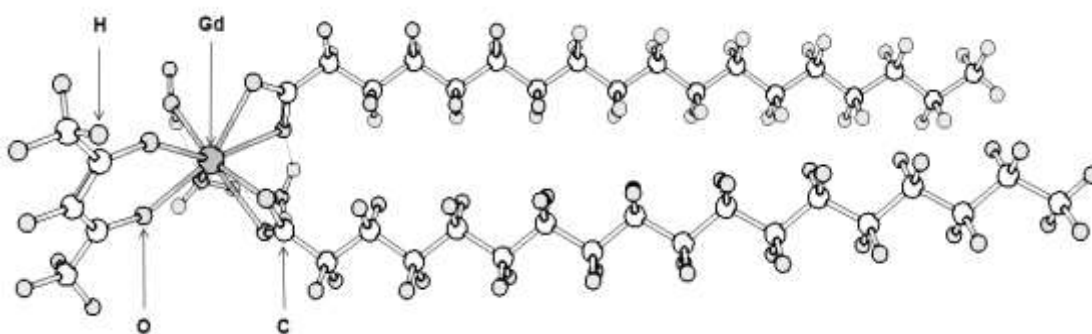


Рисунок 18 – Оптимизированная структура комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном в енольной форме, на основании которого моделировался ИК-спектр [99]

В полученной наиболее энергетически устойчивой структуре гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном среднее расстояние Gd-O(COO) составило $2.47 \pm 0.07 \text{ \AA}$, среднее расстояние Gd-O(CO-енолят) $2.30 \pm 0.04 \text{ \AA}$, а среднее расстояние Gd-O(H₂O) $2.47 \pm 0.06 \text{ \AA}$.

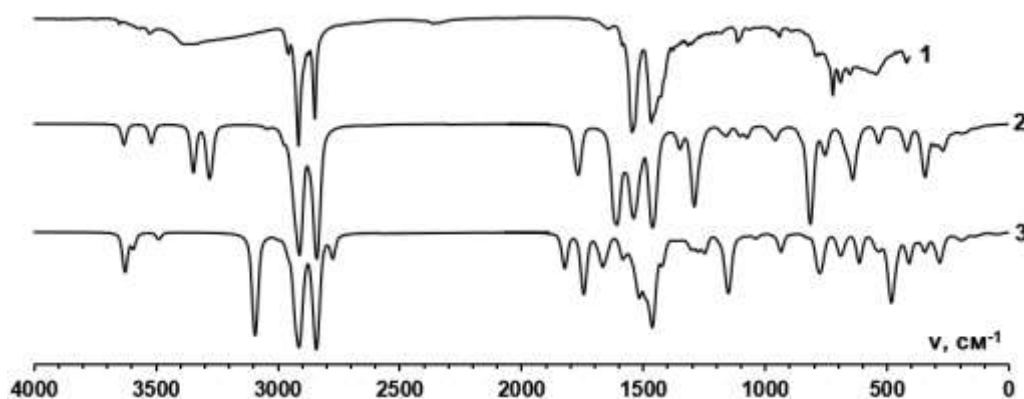


Рисунок 19 – Экспериментальный ИК-спектр синтезированного комплексного соединения стеарата гадолиния с ацетилацетоном (1), симулированный ИК-спектр комплексного соединения стеарата гадолиния с ацетилацетоном в енольной форме (2) и кето-форме (3) [99]

Интерпретация симулированных ИК-спектров модельной структуры гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном дает следующие результаты (таблица 4).

Таблица 4 – Обработанные данные ИК-спектра, полученного экспериментально и данные симулированного ИК-спектра [99]

Эксп.	Расчет (енол)	Тип колебаний	Расчет (кето)	Тип колебаний
3651	3631	$\nu_{as}OH$	3627	$\nu_{as}OH$
3523	3516	$\nu_{as}OH$	3597	$\nu_{as}OH$
3385	3345	$\nu_{as}OH$	3489	ν_sOH
	3281	ν_sOH	3095	νOH
	3046	νCH (енол)		
2954	2972	$\nu_{as}CH_3$ (енол)		
2914	2912	$\nu_{as}CH_2$	2914	$\nu_{as}CH_2$

2846	2838	$\nu_s\text{CH}_2$	2843	$\nu_s\text{CH}_2+\nu_s\text{CH}_3$
			2776	$\nu_s\text{CH}_2(\text{кетон})$
			1822	δOH
1749	1768	δOH	1745	$\delta\text{OH}+(\nu_s\text{C-O}+\nu_s\text{H}_3\text{C-C}=\text{CH}_2+\gamma\text{CH}(\text{CH}_3))(\text{кетон})$
			1667	γOH
1645	1619	$(\rho\text{CH}+\nu_s\text{C-O}+\gamma\text{CH}_3+\nu_s\text{C-C}=\text{C})(\text{енол})$		
1586	1603	$(\delta\text{CH}+\nu_{\text{as}}\text{C-O}+\gamma\text{CH}_3+\nu_{\text{as}}\text{C-C}=\text{C})(\text{енол})$	1584	$\delta\text{CH}(\text{CH}_2)$
1545	1541	$\nu_{\text{as}}\text{C-O}+\gamma\text{CH}(\text{CH}_2)+\gamma\text{CH}(\text{CH}_3)$	1515	$\nu_{\text{as}}\text{CO}+\delta\text{CH}(\text{CH}_2)(\text{кетон})$
1464	1464	$\nu_s\text{C-O}+(\delta\text{CH}+\nu_{\text{as}}\text{C-O}+\rho\text{CH}_3+\nu_{\text{as}}\text{C-C}=\text{C})(\text{енол})$	1464	$\nu_s\text{CO}+\delta\text{CH}(\text{CH}_2)(\text{кетон})$
			1423	$\pi\text{CH}_2+\pi\text{CH}_2(\text{кетон})$
1377	1350	$\pi\text{CH}_2+(\rho\text{CH}+\nu\text{C-CH}_3)(\text{енол})$		
1316	1315	πCH_2	1305	$\pi\text{CH}_2+\nu\text{C-CH}_3(\text{кетон})$
1302	1291	$\gamma\text{OH}+\pi\text{CH}_2$	1275	$\pi\text{CH}_2+\pi\text{CH}_3$
			1249	$\rho\text{CH}_2+\rho\text{CH}_3(\text{кетон})$
1170	1159	$\pi\text{CH}_2+\nu_s\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	1153	$\gamma\text{OH}+\nu_s\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
1113	1104	$\pi\text{CH}_3(\text{енол})+\nu_{\text{as}}\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$		
1065	1075	$\pi\text{CH}_2+\nu\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2+\rho\text{CH}_3(\text{енол})$		
			1038	$\nu_{\text{as}}\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2+(\pi\text{CH}_2+\pi\text{CH}_3)(\text{кетон})$
944	961	$\gamma\text{CH}(\text{CH}_2)+\nu\text{C-CH}_3(\text{енол})$	935	$\pi\text{CH}_2+\pi\text{CH}_3+\rho\text{CH}_3(\text{кетон})$
891	890	πCH_2		
833	815	$\rho\text{CH}_2+\gamma\text{OH}$	828	$(\rho\text{CH}_2+\pi\text{CH}_3)(\text{кетон})$
788	790	ρCH_2		
775	756	$\rho\text{CH}_2+\pi\text{OH}$	776	ρCH_2
721	720	$\gamma\text{OH}+\pi\text{CH}_3(\text{енол})$		
687	690	$\nu\text{CCO}+(\pi\text{CH}+\pi\text{CH}_3)(\text{енол})$	691	$\nu\text{CCO}+\rho\text{CH}_3(\text{кетон})$
653	642	$\gamma\text{OH}+\text{C-CH}_3\text{enol}$		
			613	ρOH
545	539	$\rho\text{OH}+\pi\text{CH}_2$	539	$\pi\text{CH}_2+\rho\text{OH}$
			484	πOH
417	418	$\nu\text{Gd-O}+\rho\text{CH}_3(\text{енол})+\pi\text{CH}_2$	410	$\nu\text{Gd-O}+\gamma\text{OH}+\pi\text{CH}_2+\pi\text{CH}_3$

ν - растяжение, δ - изгиб в плоскости, γ - изгиб вне плоскости, ρ - качание в плоскости, π - качание вне плоскости

На экспериментальном ИК-спектре, принимая во внимание данные симулированного ИК-спектра и литературные данные [110 - 113], к деформациям в кольце координированного с Gd^{III} ацетилацетона относятся пики на частотах 1645 см^{-1} , 1586 см^{-1} и 1532 см^{-1} . Результаты интерпретации симулированных спектров: симметричные растяжения $C-C=C$ в хелатном кольце β -дикетона на частоте 1619 см^{-1} и антисимметричные растяжения $C-C=C$ на частоте 1603 см^{-1} и также пики на частотах $1464 - 1420\text{ см}^{-1}$ относятся к симметричному растяжению полуторных $C=O$ связей в карбоксильной группе стеарат-аниона совместно с антисимметричными растяжениями полуторных связей $C=O$ в енольной форме ацетилацетона, что влечет за собой антисимметричные растяжения $C=C-C$ связей. Пик на частоте 417 см^{-1} можно отнести к растяжению связи $Gd-O$.

Для комплекса с кето-формой ацетилацетона пик на частоте около 1620 см^{-1} отсутствует. Стоит отметить, что для комплекса с кето-формой ацетилацетона характерен ярко выраженный пик на частоте 2776 см^{-1} , которому соответствует симметричное растяжение $C-H$ связей в CH_2 группе, относящейся к ацетилацетону, а на спектре синтезированного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном данный пик отсутствует. Это говорит о том, что в исследуемом комплексном соединении ацетилацетон находится преимущественно в енольной форме. Данный вывод также подтверждается тем фактом, что для гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния в енольной формой ацетилацетона разница в значении антисимметричного и симметричного колебаний полуторных $C-O$ связей в карбоксильной группе ($\Delta\nu$) равна 77 см^{-1} , что близко к экспериментальным данным $\Delta\nu=81\text{ см}^{-1}$. Тогда как для комплекса с кето-формой ацетилацетона $\Delta\nu = 50\text{ см}^{-1}$.

Данные выводы позволяют говорить о образовании гетеролигандного комплексного соединения иона гадолиния со стеарат-анионом и ацетилацетоном одновременно.

Также стоит отметить, что для сравнения, симулированного ИК-спектра с экспериментальным ИК-спектром комплексного соединения стеарата гадолия с ацетилацетоном был использован шкалирующий коэффициент (k), который применялся для увеличения степени совпадения симулированного спектра с экспериментальным. Величина коэффициента k имела следующие значения: для области до 2000 см^{-1} $k=1.02$, от 2000 см^{-1} до 4000 см^{-1} - $k=0.94$. Значения коэффициента k для исследуемого стеарата гадолия с ацетилацетоном имела незначительное расхождение со значениями коэффициента k приведенными в литературе для данного уровня теории и соответствующих по качеству базисных наборов [116, 117].

Гетерокомплекс стеарата гадолия с бензоилтрифторацетоном

При интерпретации ИК-спектра синтезированного комплексного соединения стеарата гадолия с бензоилтрифторацетоном, изображенного на рисунке 20, основное внимание обращали на отсутствие интенсивного пика на частоте 1700 см^{-1} , характерного для карбоксильной группы стеариновой кислоты и появление двух интенсивных пиков на частотах 1544 см^{-1} и 1469 см^{-1} , относящихся к ассиметричным и симметричным растягивающим колебаниям карбоксилат-аниона, что подтверждает координацию стеариновой кислоты с ионом гадолия и свидетельствует об отсутствии в составе комплекса непрореагировавшей стеариновой кислоты в виде примеси. Аналогичный вывод можно сделать и для координации молекулы бензоилтрифторацетона, так как отсутствие пика при 1599 см^{-1} , который характеризует растяжение связи $\text{C}=\text{C}$ и появление двух новых пиков при 1618 и 1577 см^{-1} , подтверждает образование химической связи с ионом гадолия.

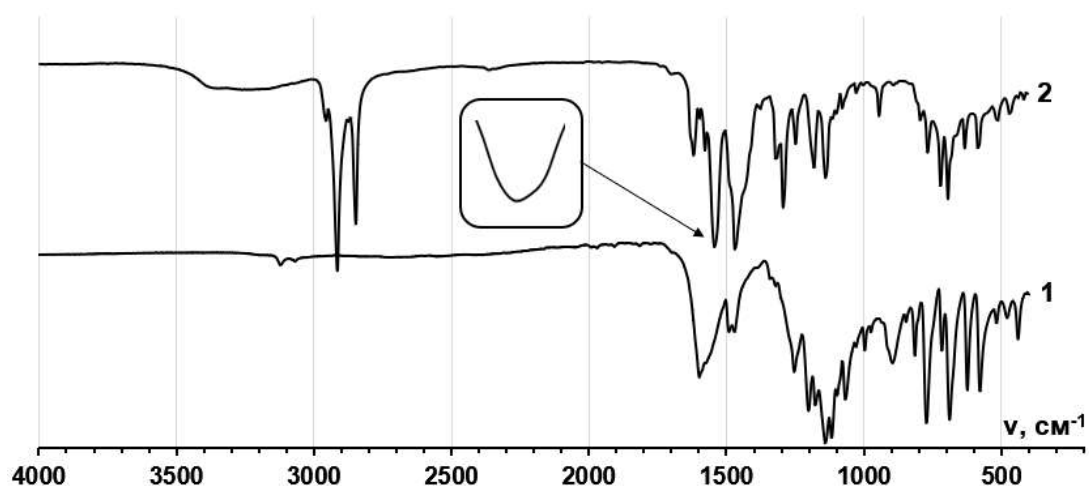


Рисунок 20 – ИК-спектры используемого при синтезе бензоилтрифторацетона (1) и синтезированного порошка комплекса стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном (2)

О наличии в составе комплекса молекул воды говорит слабый пик в области $3380 - 2980 \text{ см}^{-1}$, которому соответствует растяжению связей О-Н. Пик поглощения энергии на частоте 2954 см^{-1} соответствует антисимметричному растяжению связи С-Н в CH_3 группе, а пики поглощения около 2914 и 2846 см^{-1} обусловлены антисимметричными и симметричными валентными колебаниями метиленовых группировок ($-\text{CH}_2-$) [118, 119]. Пики поглощения на частотах 1618 и 1577 см^{-1} соответствуют растяжению связей СО в молекуле бензоилтрифторацетона [120, 121]. Пики поглощения на частотах $1321-1246 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к скручиванию и вилянию ($-\text{CH}_2-$) группировок [118] и деформациям в бензольном кольце [120]. Растяжению связей С-Ф в молекуле бензоилтрифторацетона соответствуют пики на частотах 1179 см^{-1} и 1138 см^{-1} , а растяжению связей С- CF_3 пики на частотах 774 см^{-1} и 632 см^{-1} [120, 121]. Для пика поглощения на частоте 944 см^{-1} характерны для деформации вне плоскости связи ОН, 720 см^{-1} - качение CH_2 и 416 см^{-1} – растяжение связи Gd-O.

Гетерокомплекс стеарата гадолия с бензоилацетоном

На рисунке 21 представлены ИК-спектры используемого при синтезе бензоилацетона и синтезированный порошок гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолия с бензоилацетоном.

Отсутствие интенсивного пика на частоте 1700 см^{-1} и появление двух новых интенсивных пиков на частотах 1545 см^{-1} и 1464 см^{-1} , относящихся к ассиметричным и симметричным растягивающим колебаниям карбоксилат-иона, подтверждают координацию стеариновой кислоты с ионом гадолия.

Отсутствие пика на 1593 см^{-1} , который характеризует растяжение связи $\text{C}=\text{O}$ в молекуле бензоилацетона и появление трех новых пиков на $1643, 1586\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$ – симметричные и антисимметричные колебания) и 1532 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), подтверждает координацию бензоилацетона с ионом гадолия.

Полученные данные, коррелируют с данными ИК-спектров по координации бензоилацетона в металлокомплексах, найденных в литературе [122].

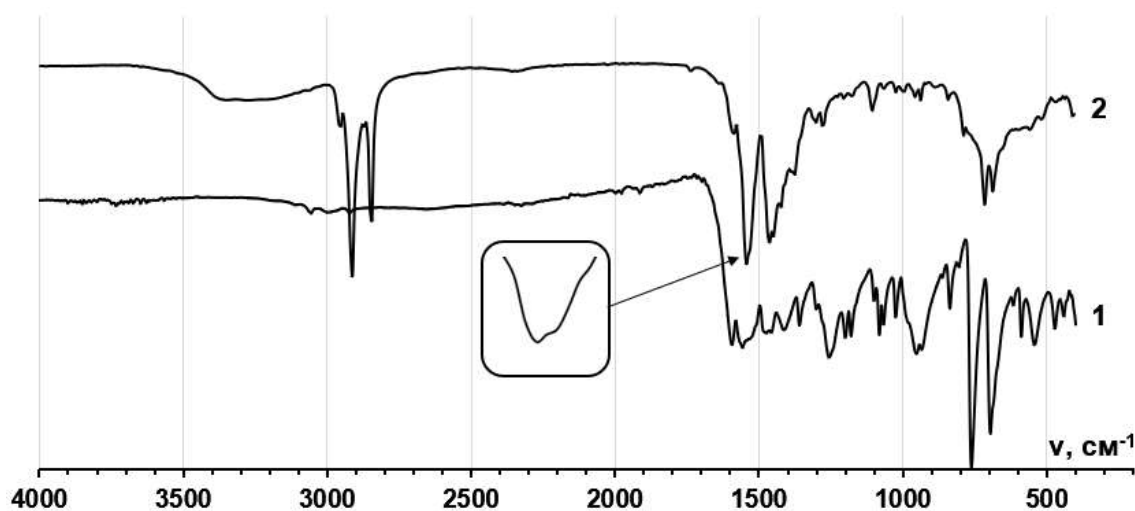


Рисунок 21 – ИК-спектры используемого при синтезе бензоилацетона (1) и синтезированный порошок стеарата гадолия с бензоилацетоном (2)

Гетерокомплекс стеарата гадолия с дибензоилметаном

ИК-спектр синтезированного порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолия с дибензоилметаном приведен на рисунке 22.

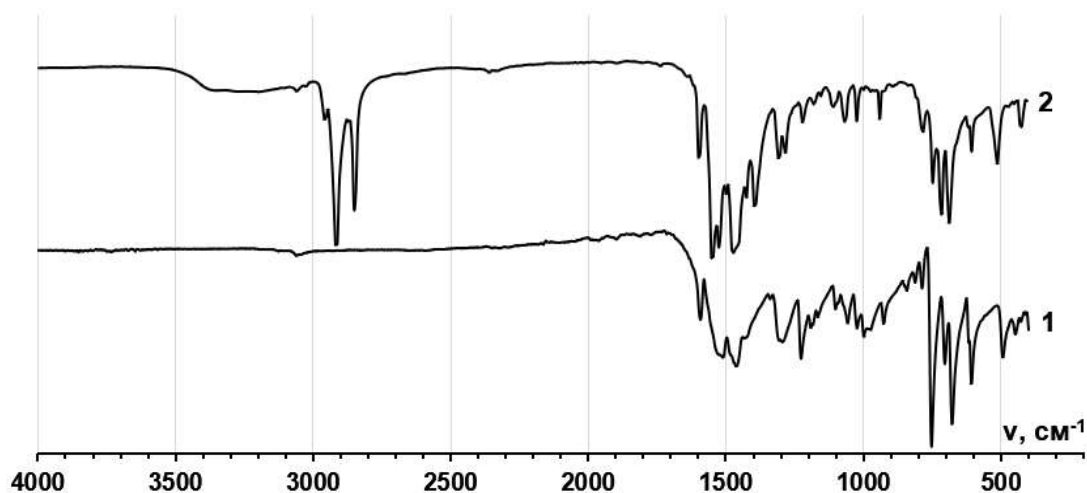


Рисунок 22 – ИК-спектры используемого при синтезе дибензоилметана (1) и синтезированного порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолия с дибензоилметаном (2)

Изучение ИК-спектра синтезированного комплексного соединения стеарата гадолия с дибензоилметаном показывает отсутствие интенсивного пика на частоте 1700 см^{-1} , характерного для карбоксильной группы стеариновой кислоты; появление двух интенсивных пиков поглощения на частотах 1552 см^{-1} и 1460 см^{-1} , относящихся к асимметричным и симметричным растягивающим колебаниям карбоксилат-иона, подтверждающих координацию стеариновой кислоты с ионом гадолия; отсутствие пика на 1591 см^{-1} , который характеризует растяжение связи $\text{C}=\text{O}$ и появление двух новых пиков на 1599 и 1525 см^{-1} подтверждает координацию дибензоилметана с ионом гадолия. Наличие и отсутствие выше указанных пиков подтверждает одновременную координацию как стearат-анионов, так и дибензоилметана с ионом Gd^{III} . Также стоит отметить, что полученные данные, хорошо коррелируют с данными ИК-спектров по координации дибензоилметана в его металлокомплексах [123, 124].

Сравнение данных ИК-спектроскопии

Как уже говорилось ранее, по величине $\Delta\nu$ - разнице пиков ассиметричного и симметричного растягивающих колебаний карбоксилат-иона, можно говорить о типе координации карбоксилатной группировки по отношению к иону лантаноида.

Принимая во внимание полученные результаты по величине $\Delta\nu$, можно сделать вывод, что во всех исследованных гетеролигандных комплексных соединениях карбоксильная группа стеарат-анионов имеет хелатную бидентатную координацию (таблица 5).

Также стоит отметить, что в таблице 5 представлены данные, согласно которым можно говорить о типе координации как стеарат-анионов, так и β -дикетонатов.

Таблица 5 – Обработанные данные ИК-спектров исследуемых гетеролигандных комплексных соединений

Соединение/ тип колебаний (cm^{-1})	GdSt ₃	GdSt ₂ AcAc	GdSt ₂ BAC	GdSt ₂ DBM	GdSt ₂ BTF Ac
ν OH	3380- 2980	3370-2980	3370-2980	3370-2980	3370-2980
ν_{as} COO ⁻	1541	1545	1545	1552	1544
ν_{s} COO ⁻	1426	1464-1424	1464-1424	1460-1424	1469-1429
ν C=O (β -дик.)		1639, 1586	1643, 1586	1599	1618, 1577
ν C=C (β -дик.)		1532	1532	1525	1530
$\Delta\nu$	115	81	81	92	75
ν C=O (β -дик.) реактива		1604	1593	1591	1598

Согласно данным таблицы 5, β -дикетонаты в исследованных гетеролигандных комплексных стеаратных соединениях гадолиния имеют как дикетонатный тип координации, так и енольную форму β -дикетонатов.

3 Изучение структурных, магнитных и оптических свойств гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолия

3.1 Изучение структуры методом РФА

Стеарат гадолия

На рисунке 23 представлена порошковая рентгенограмма исследованного стеарата гадолия [97], а в таблице 6 обработанные данные полученной рентгенограммы для $GdSt_3$.

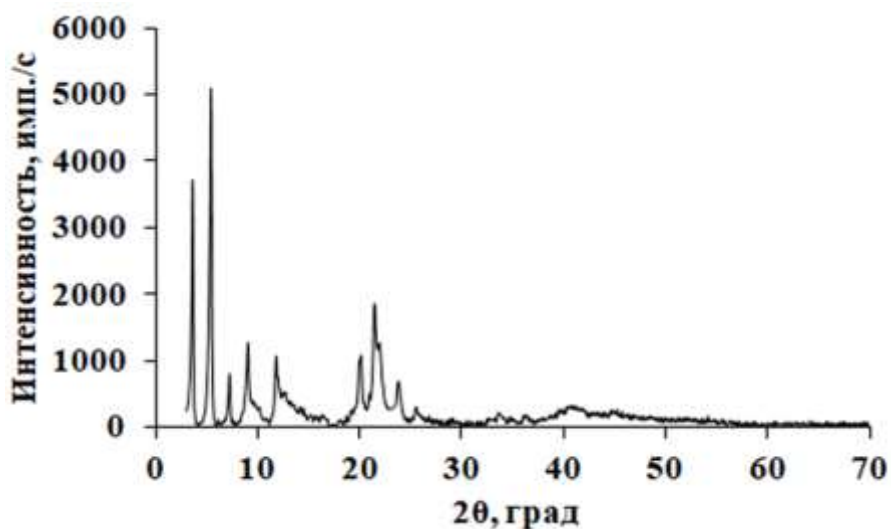


Рисунок 23 – Рентгенограмма порошка стеарата гадолия [97]

Интенсивность и полуширина рефлексов (т.е. угловая ширина пика на половине его максимальной интенсивности) являются мерой степени кристалличности образца. Данные проведенного литературного анализа и полученные нами данные рентгенофазового, подтверждают, что синтезированное комплексное соединение стеарата гадолия является хорошо кристаллизованным порошком.

Таблица 6 – Данные рентгенофазового анализа для исследуемого порошка стеарата гадолиния

№ пика	2θ	Интенсивность, %	FWHM, 2θ	n	$\lambda/2\sin\theta$	d, Å
1	3.61	64.8	0.098	2	24.49	48.99
2	5.41	100.0	0.118	3	16.31	48.93
3	7.23	3.6	0.098	4	12.21	48.84
4	9.04	14.4	0.098	5	9.77	48.85
5	11.01	19.4	0.157	6	8.02	48.15
6	12.62	16.9	0.315	7	7	49.00
7	14.29	2.7	0.315	8	6.18	49.43
8	16.48	15.3	0.472	9	5.36	48.23
9	20.11	30.1	0.118	11	4.39	48.31
10	21.46	17.3	0.197	12	4.12	49.38
11	23.81	3.2	0.236	13	3.71	48.23
12	25.52	9.8	0.236	14	3.46	48.45
13	33.01	3.0	0.315	18	2.68	48.15
14	36.23	1.5	0.315	20	2.44	48.75

Как видно из полученной порошковой рентгенограммы исследованное комплексное соединение стеарата гадолиния характеризуется двумя областями с ярко выраженными рефлексами в диапазонах $2\theta = 3^\circ - 12^\circ$ и $2\theta = 18^\circ - 30^\circ$, что хорошо согласуется с описанными в литературном обзоре данными по стеаратным металлокомплексам.

Межслойное расстояние между ионами гадолиния (d) в порошке стеарата гадолиния рассчитывалось по рефлексам рентгенограммы согласно уравнению Вульфа-Брегга (18): среднее значение межплоскостного расстояния $d_{cp} = 48.69 \text{ \AA}$.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (18)$$

где

d – межплоскостное расстояние;

θ – угол дифракции (брэгговский угол, рад);

n – порядок дифракционного максимума;

λ – длина волны рентгеновского излучения ($\text{CuK}_\alpha = 0.154$ нм).

Данный вывод хорошо подтверждается согласованием между рассчитанным из полученных экспериментальных данных средним межплоскостным расстоянием ($d_{\text{ср}} = 48.69 \text{ \AA}$) и теоретическим ($d_{\text{макс}} = 49.88 \text{ \AA}$), рассчитанным по уравнению (19) [7] максимальным средним межплоскостным расстоянием.

$$d_{\text{макс}} = 2d_{\text{C-H}} + 2(n-1)d_{\text{C-C}}\sin 55^\circ + 2d_{\text{C-O}} + 2r_{\text{Gd}^{3+}} \quad (19)$$

где

n – общее количество атомов углерода (для стеаратного фрагмента - 18);

$d_{\text{C-H}} = 1.09 \text{ \AA}$;

$d_{\text{C-C}} = 1.54 \text{ \AA}$;

$d_{\text{C-O}} = 1.36 \text{ \AA}$.

Ионный радиус иона гадолиния (III) для координационного числа 8 был взят из работы Шеннона ($r = 1.053 \text{ \AA}$) [125].

Для оценки областей когерентного рассеяния (ОКР), соизмеримыми с размерами кристаллитов в исследуемом порошке, использовалось два подхода: 1 – по методу Шеррера и 2 – по методу Вильямсона-Холла.

Расчет кристаллитов по методу Шеррера производится с помощью уравнения (20).

$$D = K\lambda/\beta\sin\theta \quad (20)$$

где

D – средний размер кристаллов, нм;

K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера равная 0.9 для частицы сферической формы);

λ – длина волны рентгеновского излучения;

β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах 2θ);

θ – угол дифракции (брэгговский угол, рад).

Таким образом, рассчитанное значение размера кристаллитов по методу Шеррера для исследованного порошка стеарата гадолиния имеет значение $D_{Ш} = 40.1$ нм.

Преимущество метода Вильямсона – Холла над методом Шеррера при анализе порошковых рентгенограмм заключается в том, что с помощью данного метода, помимо размеров кристаллитов можно рассчитать и значения микронапряжений в кристаллической структуре. Оценка размера кристаллитов и микронапряжений для исследованного стеарата гадолиния согласно методу Вильямсона – Холла (рисунок 24), осуществлялась с помощью уравнения (21) в соответствии с которым зависимость полуширины на полувысотах интегральных пиков (FWHM) от θ представляется согласно уравнению [126]:

$$FWHM \cdot \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \cdot \sin\theta \quad (21)$$

где

FWHM – полуширины на полувысотах интегральных пиков (значения которых приведены в таблице 1), рад;

θ – угол дифракции (брэгговский угол, рад);

K — безразмерный коэффициент формы частиц;

λ - длина волны рентгеновского излучения, нм;

D – искомый размер кристаллитов, нм;

ε – безразмерное значение микронапряжения.

Полученные данные по методу Вильямсона-Холла: размер кристаллитов $D_{В-Х} = 49.5$ нм, величина микронапряжений $\varepsilon = 2.13 \cdot 10^{-3}$.

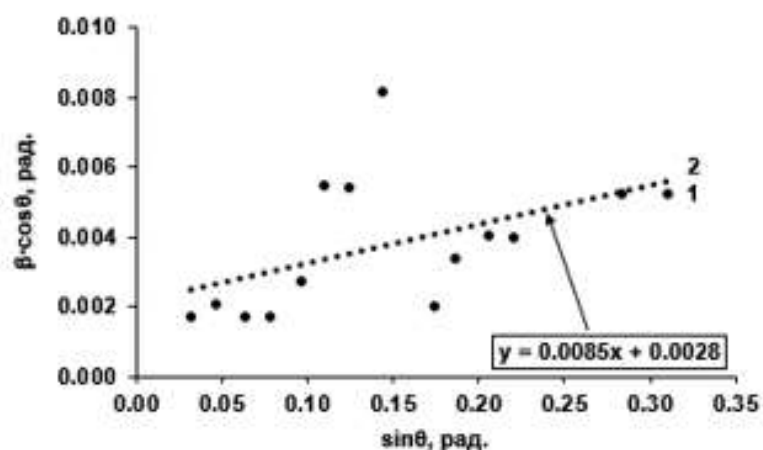


Рисунок 24 – Зависимости уширения пиков (β) для исследованного комплексного соединения стеарата гадолиния от угла отражения (θ) (1), представленные в линеаризованных координатах (2) в соответствии с методом Вильямсона – Холла

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном

На рисунке 25 представлена порошковая рентгенограмма исследуемого гетеролигандного комплекса $GdSt_2Acac$.

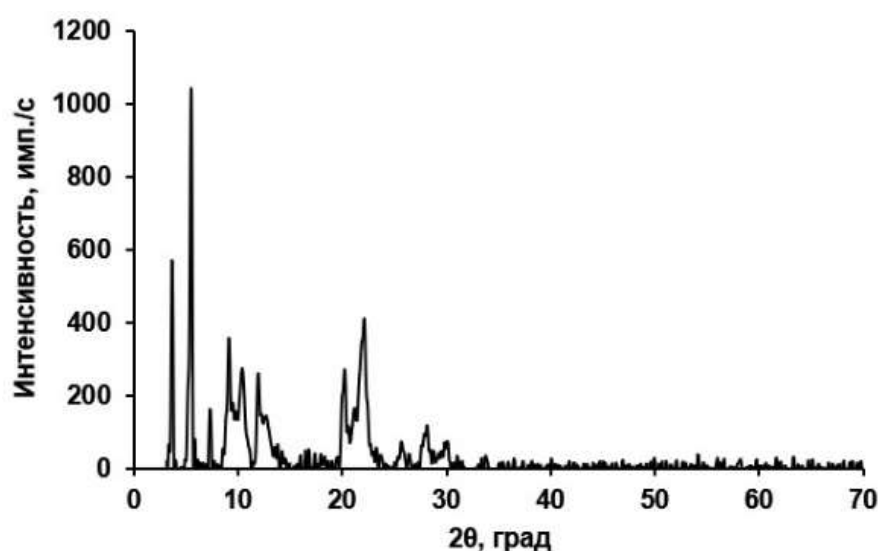


Рисунок 25 – Рентгенограмма синтезированного порошка гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с ацетилацетоном [99]

Обработанные данные рентгенограммы для комплексного соединения GdSt₂Acac представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Данные рентгенофазового анализа для изученного КС стеарата гадолиния с ацетилацетоном.

№ пика	2θ	Интенс. %	d, Å	1/d ² /Z	h	k	l	h ² +k ² +l ²
1	3.63	52	24.33	1	1	0	0	-
2	5.44	100	16.26	2	1	1	0	1
3	7.29	18	12.13	4	2	0	0	3
4	9.09	34	9.73	6	2	1	1	4
5	10.37	28	8.53	8	2	2	0	7
6	11.95	24	7.40	11	3	1	1	9
7	16.43	6	5.39	20	4	2	0	19
8	20.15	24	4.41	30	5	2	1	28
9	22.00	40	4.04	36	6	0	0	35
10	25.75	6	3.46	49	7	0	0	48
11	27.98	9	3.19	58	7	3	0	57
12	31.64	3	2.82	74	8	3	1	73

Межплоскостное расстояние (d), которое соответствует расстоянию между двумя последовательными слоями, рассчитывалась по рефлексам рентгенограммы с использованием уравнение Вульфа-Брегга (18).

Рассчитанное межплоскостное расстояние между атомами ионов Gd^{III} в исследованном КС стеарата гадолиния с ацетилацетоном имеет среднее значение $d_{cp} = 49.03 \text{ \AA}$.

Для оценки размеров кристаллитов порошка GdSt₂Acac, как и для StGd₃, использовалось два подхода: 1 – по методу Шеррера и 2 – по методу Вильямсона-Холла (рисунок 26).

Полученные данные по методу Шеррера: $D_{Ш} = 32.1$, а по методу Вильямсона-Холла: размер кристаллитов $D_{В-Х} = 32.3$ нм, величина микронапряжений $\varepsilon = 1.25 \cdot 10^{-3}$.

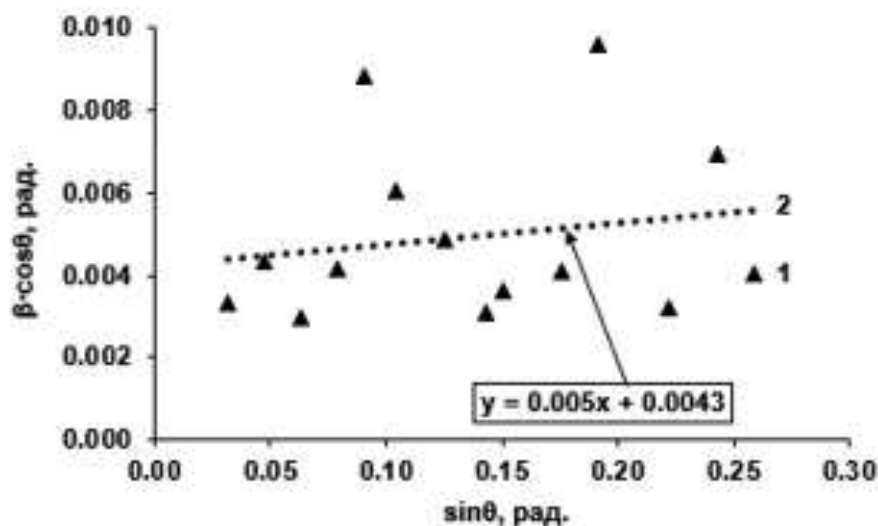


Рисунок 26 – Зависимости уширения пиков (β) для исследованного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с ацетилацетоном от угла отражения (θ)(1), представленные в линеаризованных координатах (2) в соответствии с методом Вильямсона – Холла

Для определения индексов Миллера использовалось следующее отношение: $1/d^2/Z$, где значение Z подбирали таким образом, что $1/d^2/Z = h^2+k^2+l^2$.

По данным работы [127], для тетрагональной кристаллической решетки характерен следующий ряд значений h^2+k^2-l : (-, 1, 3, 4, 7, 8, 9, 12, 15, 16, 17, 19, 24, 25, 28, ...). Полученный ряд значений для стеарата гадолиния с ацетилацетоном (крайний правый столбец таблицы 7) коррелирует с рядом h^2+k^2-l для тетрагональной кристаллической решетки. На основании полученных данных можно сделать вывод, что исследованный

гетеролигандный комплекс стеарата гадолия с ацетилацетоном имеет тетрагональную кристаллическую решетку. Для определения параметров кристаллической решетки было использовано уравнение (22):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \cdot (h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2} \cdot l^2 \quad (22)$$

С помощью уравнения (22) были получены следующие параметры кристаллической решетки для КС стеарата гадолия с ацетилацетоном: $a_{cp} = 24.03 \text{ \AA}$ и $c_{cp} = 27.81 \text{ \AA}$ [100].

Гетерокомплекс стеарата гадолия с бензоилтрифторацетоном

Интерпретацию порошковой рентгенограммы синтезированного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолия с бензоилтрифторацетоном осуществляли аналогично изученным выше образцам стеаратных гетерокомплексов гадолия.

На рисунке 27а представлена порошковая рентгенограмма для исследованного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолия с бензоилтрифторацетоном. Анализируя обработанные данные рентгенограммы, представленные в таблице 8, и используя метод Шеррера и Вильямсона-Холла (рисунок 27б) были рассчитаны размеры кристаллитов в исследованном порошке.

Рассчитанный таким образом размер кристаллитов для гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолия с бензоилтрифторацетоном имеет следующие значения: по методу Шеррера $D_{Ш} = 21.9 \text{ нм}$, по методу Вильямсона-Холла $D_{В-Х} = 22.4 \text{ нм}$ и $\varepsilon = 1.18 \cdot 10^{-3}$.

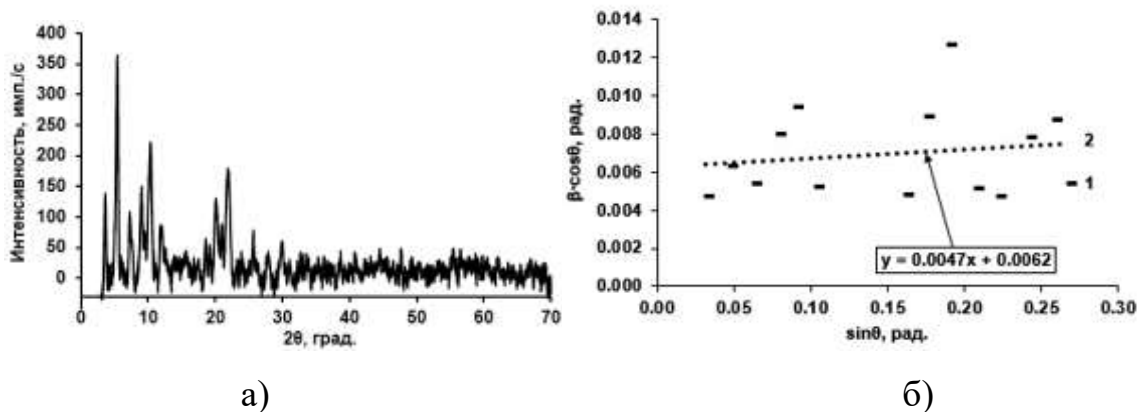


Рисунок 27 – Порошковая рентгенограмма (а) и обработанная рентгенограмма по методу Вильямсона-Холла (б) для исследованного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном

Таблица 8 – Данные рентгенофазового анализа для исследуемого порошка стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном.

№ пика	2θ	Интенс.,%	FWHM, 2θ	n	$\lambda/2\sin\theta$	d, Å
1	3.60	37.8	0.27	2	24.54	49.07
2	5.40	100.0	0.36	3	16.36	49.08
3	7.26	29.6	0.31	4	12.17	48.69
4	9.02	35.9	0.46	5	9.80	49.01
5	10.36	60.0	0.54	6	8.54	51.22
6	11.90	23.6	0.30	7	7.43	52.04
7	18.58	17.5	0.28	10	4.77	47.74
8	20.12	35.1	0.52	11	4.41	48.53
9	21.88	46.8	0.74	12	4.06	48.73
10	23.88	11.8	0.30	13	3.73	48.43
11	25.66	18.4	0.28	14	3.47	48.59
12	27.94	8.8	0.46	15	3.19	47.89
13	29.96	14.8	0.52	16	2.98	47.71
14	31.08	6.3	0.32	17	2.88	48.90

Межслойное расстояние между ионами гадолиния (d), рассчитанное по рефлексам рентгенограммы согласно уравнению Вульфа-Брегга для исследованного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном составило $d_{\text{ср}} = 49.11 \text{ \AA}$.

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с бензоилацетоном

На рисунке 28 представлен спектр порошковой рентгенограммы гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилацетоном и обработка этой рентгенограммы по методу Вильямсона-Холла.

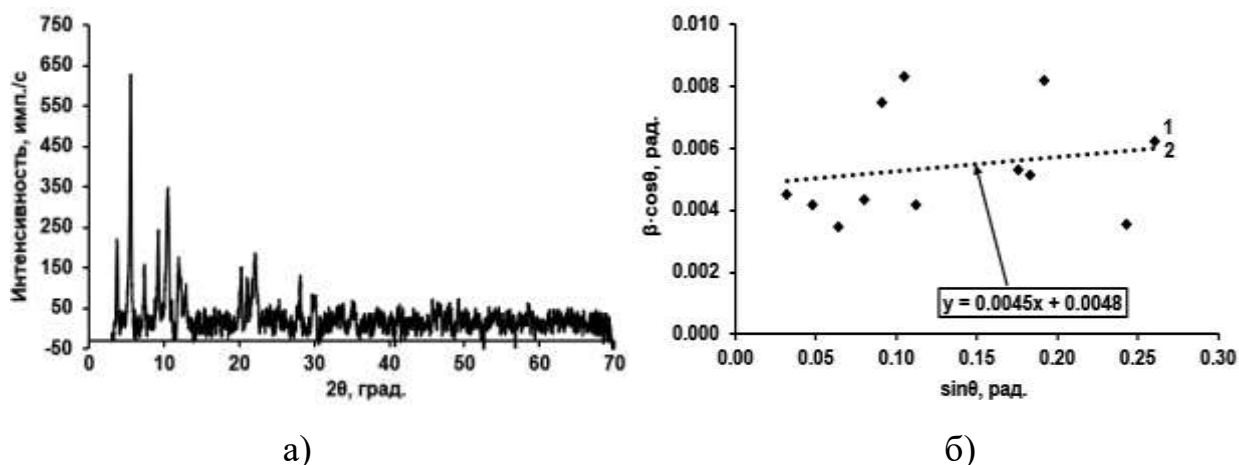


Рисунок 28 – Порошковая рентгенограмма (а) и обработанная рентгенограмма по методу Вильямсона-Холла (б) гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилацетоном

Рассчитанный размер кристаллитов для гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилацетоном имеет значение: по методу Шеррера $D_{\text{Ш}} = 28.7 \text{ нм}$, по методу Вильямсона-Холла $D_{\text{В-Х}} = 28.9 \text{ нм}$ и $\varepsilon = 1.13 \cdot 10^{-3}$.

Межслойное расстояние между ионами гадолиния (d), рассчитанное по рефлексам рентгенограммы (таблица 9) согласно уравнению Вульфа-Брегга составило $d_{cp} = 49.76 \text{ \AA}$.

Таблица 9 – Данные рентгенофазового анализа для исследуемого порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с бензоилацетоном.

№ пика	2θ	Интенс., %	FWHM, 2θ	n	$\lambda/2\sin\theta$	d, \AA
1	3.68	34.5	0.26	2	24.00	48.01
2	5.5	100.0	0.24	3	16.06	48.19
3	7.36	25.8	0.20	4	12.01	48.03
4	9.18	38.4	0.25	5	9.63	48.15
5	10.46	56.7	0.43	6	8.45	50.73
6	12.02	19.8	0.48	7	7.36	51.53
7	12.90	14.4	0.24	8	6.86	54.88
8	20.26	23.4	0.31	11	4.38	48.20
9	21.08	18.6	0.30	12	4.21	50.56
10	22.14	27.5	0.48	13	4.01	52.18
11	28.16	18.3	0.21	15	3.17	47.52
12	30.18	12.6	0.37	16	3.17	50.69
13	35.38	10.1	0.22	19	2.54	48.19

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с дибензоилметаном

На рисунке 29 представлен спектр порошковой рентгенограммы синтезированного порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с дибензоилметаном и обработка этой рентгенограммы по методу Вильямсона-Холла.

Интерпретацию порошковой рентгенограммы гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с дибензоилметаном осуществляли аналогично исследованным выше образцам.

Рассчитанный размер кристаллитов имеет значение: по методу Шеррера $D_{Ш} = 31.0$ нм, по методу Вильямсона-Холла $D_{В-Х} = 38.5$ нм и $\varepsilon = 1.95 \cdot 10^{-3}$.

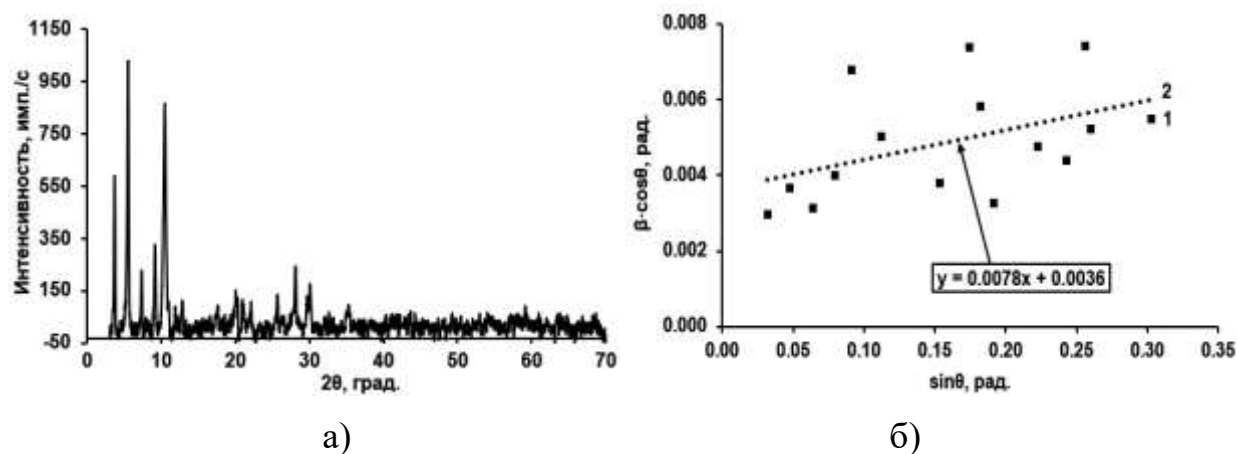


Рисунок 29 – Порошковая рентгенограмма (а) и обработанная по методу Вильямсона-Холла (б) рентгенограмма изученного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с дибензоилметаном

Межслойное расстояние между ионами гадолиния (d), рассчитанное по рефлексам рентгенограммы (таблица 10) согласно уравнению Вульфа-Брегга составило $d_{ср} = 48.80 \text{ \AA}$.

Таблица 10 – Данные рентгенофазового анализа гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с дибензоилметаном.

№ пика	2θ	Интенс., %	FWHM, 2θ	n	$\lambda/2\sin\theta$	d, Å
1	3.64	57.4	0.17	2	24.27	48.53
2	5.48	100.0	0.21	3	16.12	48.37
3	7.34	20.1	0.18	4	12.04	48.16
4	9.16	28.7	0.23	5	9.65	48.26
5	10.44	84.2	0.39	6	8.47	50.83
6	12.88	10.1	0.29	7	6.87	48.10
7	17.62	8.1	0.22	9	5.03	45.29
8	20.08	11.2	0.43	11	4.42	48.63
9	21.04	9.6	0.34	12	4.22	50.65
10	22.12	8.8	0.19	13	4.02	52.23
11	25.7	13.0	0.28	14	3.47	48.51
12	28.14	22.6	0.26	15	3.17	47.55
13	29.7	11.2	0.44	16	3.01	48.11
14	30.12	15.9	0.31	17	2.97	50.42
15	35.28	8.6	0.33	19	2.54	48.32

Сравнение межплоскостного расстояния и размера кристаллитов по данным РФА

В таблице 11 представлены данные (межплоскостное расстояние между ионами Gd^{III} - $d_{ср}$, размер кристаллитов, рассчитанный по методу Шеррера - $D_{ш}$, размер кристаллитов и величина микронапряжений, рассчитанные по методу Вильямсона-Холла – $D_{В-Х}$ и ϵ , соответственно), полученные при обработке порошковых рентгенограмм для исследованных гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния и β -дикетонов.

Таблица 11 – Параметры, полученные из порошковых рентгенограмм исследуемых гетеролигандных комплексных соединений

Комплексное соединение	d_{cp} , нм	$D_{Ш}$, нм	$D_{В-Х}$, нм	$\varepsilon \times 10^{-3}$
$GdSt_3(H_2O)_{2.4}$	48.69	40.09	49.52	2.13
$GdSt_2(C_5H_8O_2)(H_2O)_3$	48.95	32.07	32.25	1.25
$GdSt_2(C_{10}H_{10}O_2)(H_2O)_3$	49.76	28.70	28.89	1.13
$GdSt_2(C_{15}H_{12}O_2)(H_2O)_2$	48.80	30.97	38.52	1.95
$GdSt_2(C_{10}H_7F_3O_2)(H_2O)_2$	48.97	21.92	22.36	1.18

d_{cp} – межслойное расстояние между ионами гадолиния, $D_{Ш}$ – размер кристаллитов по Шерреру, $D_{В-Х}$ – размер кристаллитов по Вильямсону-Холлу, ε – величина микронапряжений.

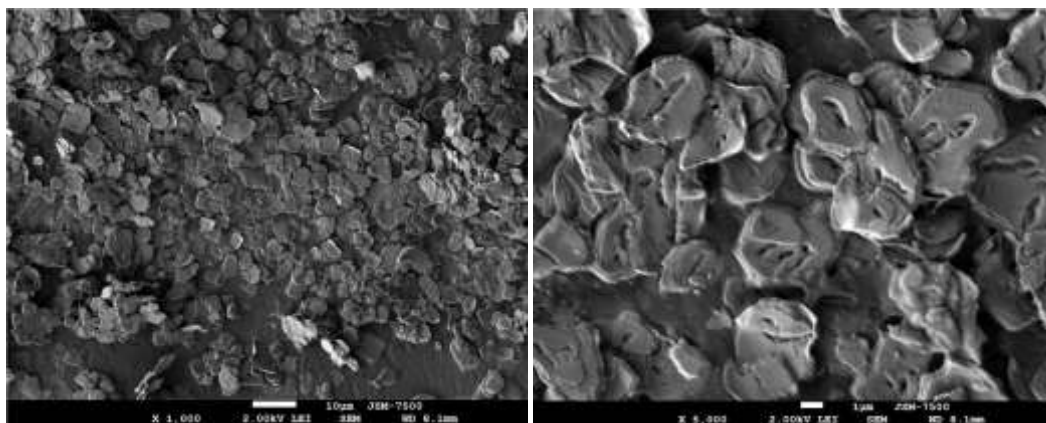
Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что замена одного стеаратного лигандного фрагмента на молекулу бета-дикетона в координационной сфере иона гадолиния оказывает слабое влияние на межслойное расстояние атомов гадолиния. Однако, такая замена оказывает сильное влияние на размер кристаллитов в порошках исследованных соединений, так как для стеарата гадолиния (три стеаратных фрагмента) размер кристаллитов в 1.2-2 раза больше, чем для гетеролигандных комплексов с бета-дикетонами. Вероятнее всего это связано с тем, что наличие большего количества относительно плоских стеаратных фрагментов способствуют удержанию большего количества отдельных молекул $GdSt_3$ в слоистом наноразмерном агрегате за счет действия Ван-дер-Ваальсовых сил.

3.2 Изучение структуры методом РЭМ

Стеарат гадолия

Подтверждением выводов рентгенофазового анализа о слоистой структуре стеарата гадолия являются данные растровой электронной микроскопии [97].

Исследование порошка стеарата гадолия методом РЭМ при увеличении в 1000 и 5000 раз показало, что частицы синтезированного вещества представляет собой микрочастицы пластинчатой формы со средним размером около 6 мкм (рисунок 30а и 30б).



а)

б)

Рисунок 30 – Фотографии микроструктуры частиц порошка стеарата гадолия, полученные при увеличении в 1000 раз (а) и 5000 раз (б)

Однако, при дальнейшем увеличении в 10000 раз видно, что микроразмерные пластинчатые частицы порошка стеарата гадолия имеет ярко выраженную слоистую структуру (рисунок 31).

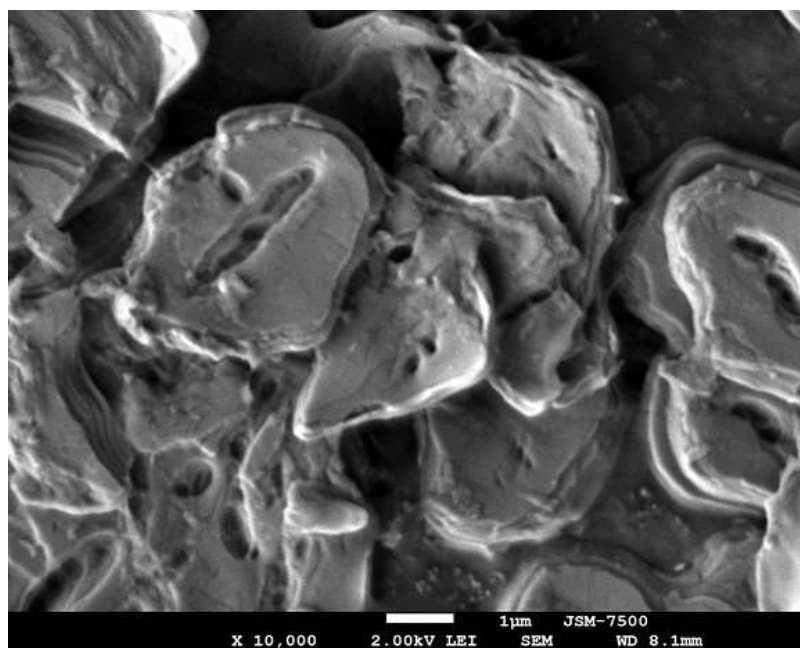


Рисунок 31 – Фотография микроструктуры частиц порошка стеарата гадолиния, полученная при увеличении в 10000 раз

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном

На основании полученных данных методом растровой электронной микроскопии, можно сделать вывод, что синтезированный порошок стеарата гадолиния с ацетилацетоном состоит из пластинчатых частиц со средним размером около 50-60 мкм.

На рисунках 32 и 33 изображены фотографии микроструктуры порошка исследованного стеарата гадолиния с ацетилацетоном, полученные при увеличении в 5000 и 30000 раз, соответственно. Как видно из рисунка 32, уже при увеличении в 5000 раз, пластинчатые частицы, аналогичные частицам стеарата гадолиния имеют ярко выраженную слоистую структуру.

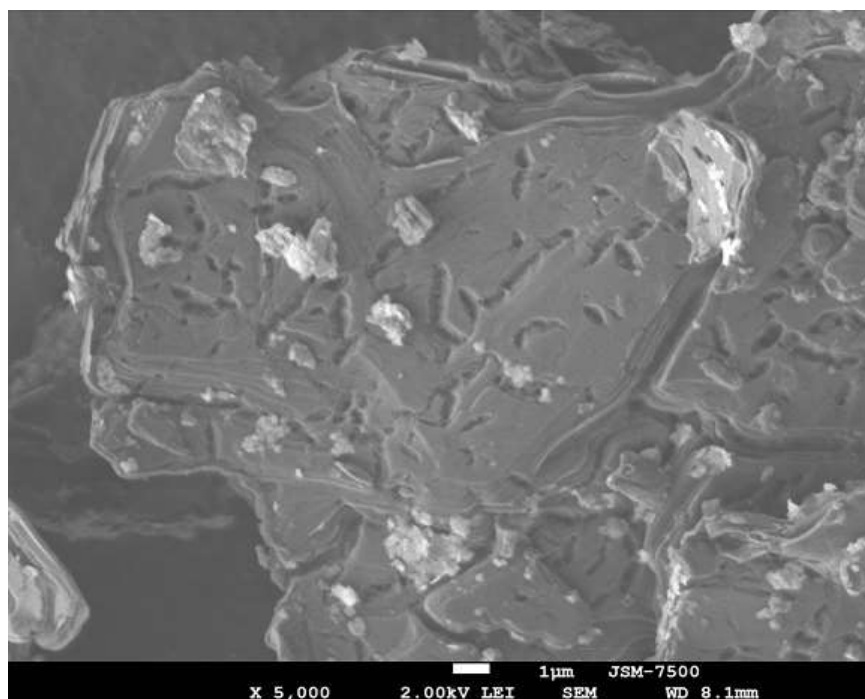


Рисунок 32 – Фотография микроструктуры, полученная при увеличении в 5000 раз, исследованного порошка стеарата гадолиния с ацетилацетоном

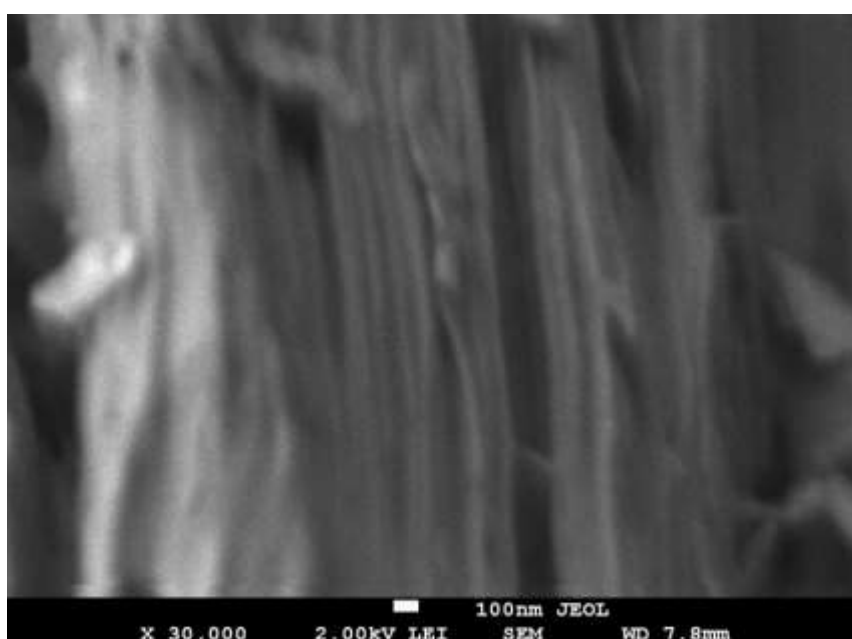


Рисунок 33 – Фотография микроструктуры, полученная при увеличении в 30000 раз, исследованного порошка стеарата гадолиния с ацетилацетоном

[99]

С помощью фотографии, полученной при увеличении в 30000 раз (рисунок 33) возможно рассчитать толщину слоев в частицах. Таким образом, для синтезированного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с ацетилацетоном толщина одного слоя составила порядка 30 нм.

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном

Наличие слоистой структуры у исследованного комплекса стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном подтверждается полученными РЭМ-фотографиями, приведенными на рисунках 34 и 35.

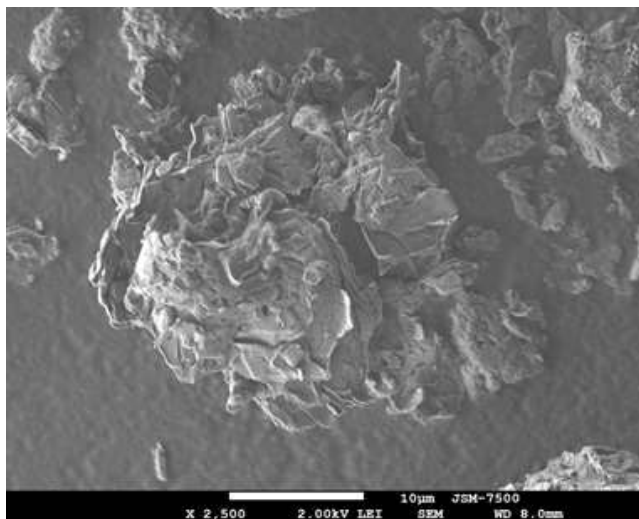
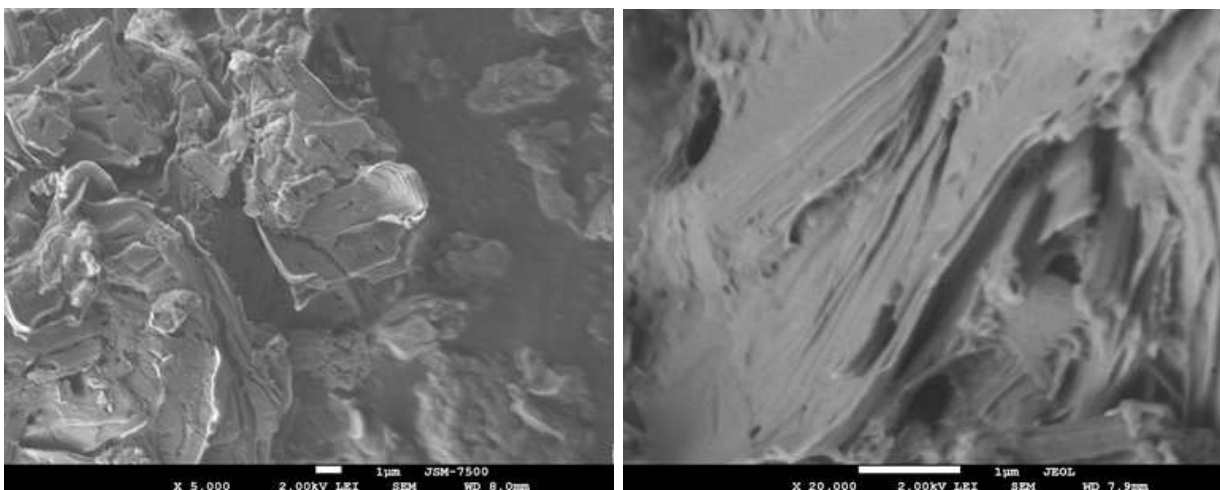


Рисунок 34 – Фотография микроструктуры синтезированного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном полученные при увеличении в 2500 раз

При увеличении в 2500 раз (рисунок 34) частицы синтезированного гетеролигандного комплекса представляют из себя агломераты микрочастиц сферической и эллипсоидной формы, обладающих низкой степенью однородности поверхности.



а)

б)

Рисунок 35 – Фотографии микроструктуры синтезированного гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном полученные при увеличении в 5000 раз (а) и 20000 раз (б)

Однако при дальнейшем увеличении в 5000 раз (рисунок 35а) и 20000 раз (рисунок 35б) видно, что у частиц исследуемого комплексного соединения, неоднородность поверхности обусловлена ярко выраженной слоистой структурой.

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с бензоилацетоном

На рисунке 36 представлена фотография микрочастицы порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с бензоилацетоном, полученная при увеличении в 2500 раз. Из фотографии видно, что микрочастица размером порядка 40-50 мкм имеет слоистую структуру.

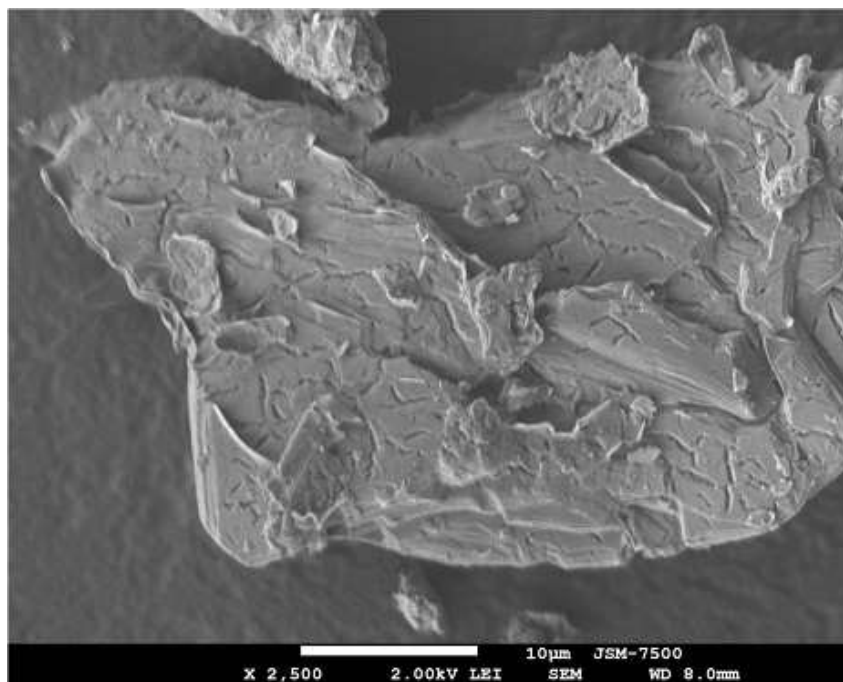
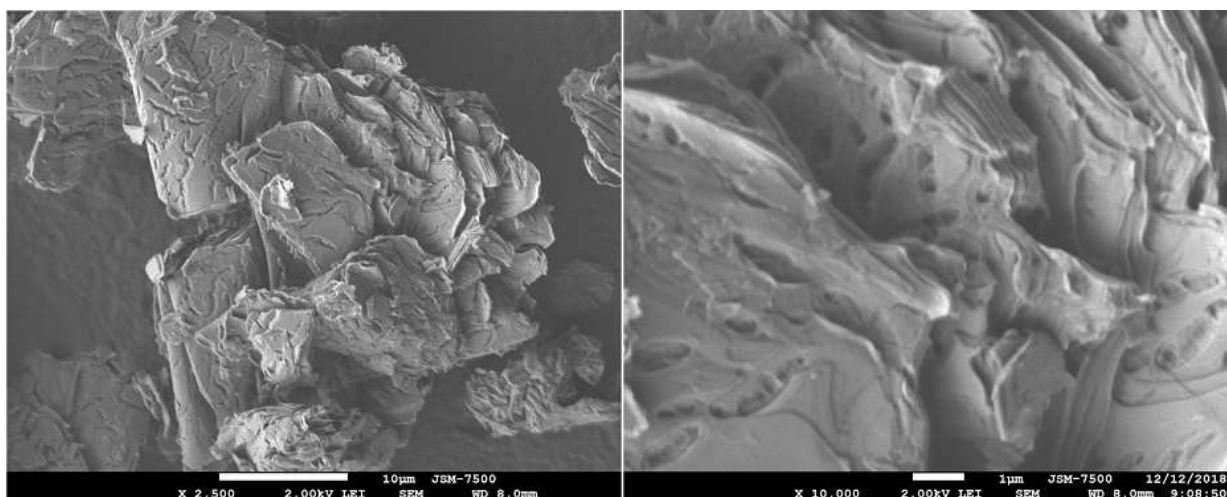


Рисунок 36 – Фотография микроструктуры порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с бензоилацетоном, полученная при увеличении в 2500 раз

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с дибензоилметаном

На рисунке 37 представлены фотографии, полученные при увеличении в 2500 раз (а) и 10000 раз (б) для исследованного порошка гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с дибензоилметаном. Как и для описанных выше стеаратных металлокомплексов при увеличении в 500-1000 раз порошок исследованного комплекса $GdSt_2DBM$ представляет из себя смесь частиц различной формы диаметром от 10 до 80 мкм. Однако, при увеличении выше 2500 раз наблюдается ярко выраженная слоистая структура частиц (рисунок 37).



а)

б)

Рисунок 37 – Фотографии микроструктуры, полученные при увеличении в 2500 раз (а) и 10000 раз (б) для исследованного порошка гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с дибензоилметаном

3.3 Изучение структуры методом молекулярного моделирования

Стеарат гадолиния

В работе [128] для пивалатных комплексов лантаноидов экспериментально наблюдалось наличие биядерной структуры карбоксилатов редкоземельных элементов (для Sm). Принимая во внимание этот факт и на основании проведенного молекулярного моделирования можно сделать вывод, что структура карбоксилатов редкоземельных элементов, в данном случае и карбоксилатов Gd^{III} , может быть как моноядерной, так и биядерной.

На основании полученных данных по молекулярному моделированию стеарата гадолиния в девятикоординированном (три стеарат-аниона и тремя молекулы воды на одну формульную единицу стеарата гадолиния) и восьмикоординированном (три стеарат-аниона и две молекулы воды на одну формульную единицу стеарата гадолиния) состоянии показало, что наиболее устойчивым по энергетике являются координационные узлы иона Gd^{III} с КЧ = 9.

Молекулярное моделирование моноядерного стеаратного аквакомплекса иона Gd^{III} в девятикоординированном состоянии показало, что точечная группа симметрии координационного узла $[Gd(St)_3(H_2O)_3]$ близка к C_3 (рисунок 38а). Также было произведено молекулярное моделирование биядерного стеаратного аквакомплекса иона Gd^{III} в девятикоординированном состоянии с шестью стеарат-анионами и шестью молекулами воды $[Gd_2(St)_6(H_2O)_6]$ (рисунок 38б).

Были смоделированы цепочечные полимерные структуры: декамерный цепочечный фрагмент $([Gd(St)_3(H_2O)_3])_{10}$ (рисунок 38в) и пентамерный цепочечный фрагмент биядерного типа $([Gd_2(St)_6(H_2O)_6])_5$ (рисунок 38г). В качестве связующего звена, соединяющего молекулы стеаратных аквакомплексов с в полимерные цепи, выступали мостиковые молекулы воды. Так как одна молекула воды является мостиковой, соединяющая атомы иона гадолиния мономерных фрагментов, то координационное число принимает значение 8.5.

Рассчитанная энергия образования полимерной металлокомплексной цепи с эффективным координационным числом 8.5, состоящей из пяти димерных мономеров аквакомплекса стеарата гадолиния, составляет 1268.07 ккал/моль, а энергия образования одного димерного фрагмента стеаратного аквакомплекса гадолиния равна 220.52 ккал/моль. Таким образом, рассчитанный энергетический эффект образования цепочечной полимерной структуры, состоящей из биядерных фрагментов, составляет 33.09 ккал/моль на димерный фрагмент $[Gd_2(St)_6(H_2O)_6]$, что говорит о затратах энергии на образование таких полимерных биядерных структур.

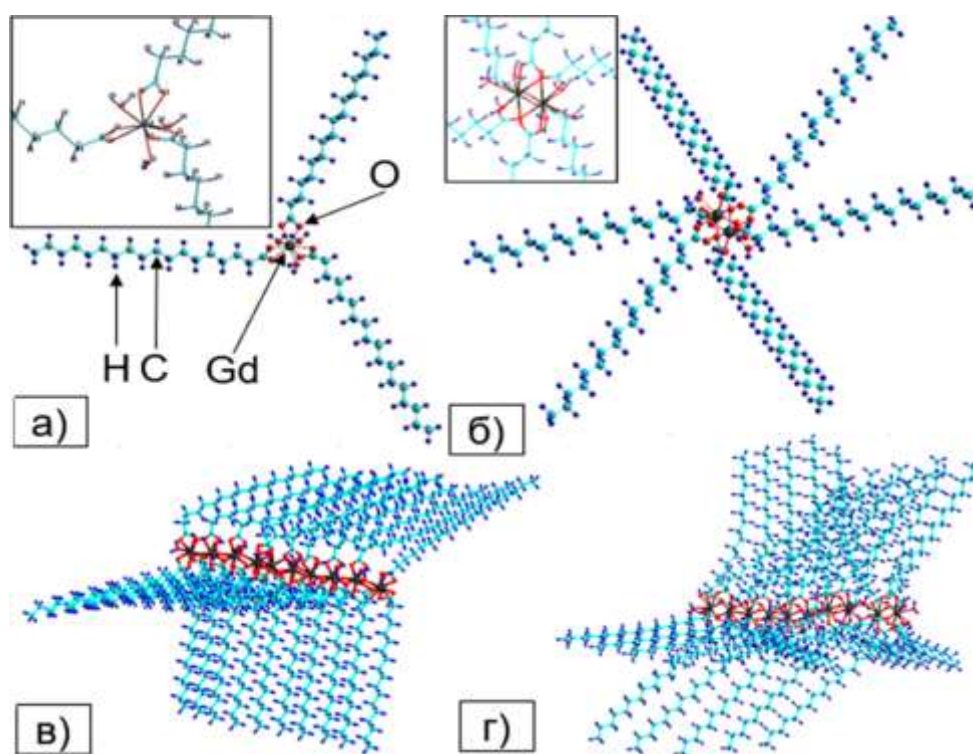


Рисунок 38 – Модельные структуры: моноядерного стеаратного аквакомплекса иона Gd^{III} (а), биядерного стеаратного аквакомплекса иона Gd^{III} (б), декамерного цепочечного фрагмента $([Gd(St)_3(H_2O)_3])_{10}$ (в) и пентамерного биядерного типа цепочечного фрагмента $([Gd_2(St)_6(H_2O)_6])_5$ (г) [97]

Рассчитанная энергия образования полимерной металлокомплексной цепи с эффективным координационным числом также равным 8.5, состоящей из десяти одноядерных мономеров аквакомплекса стеарата гадолиния составляет 770.95 ккал/моль, а энергия образования одноядерного мономера аквакомплекса девятикоординированного стеарата гадолиния равна 89.91 ккал/моль. Таким образом, рассчитанный энергетический эффект образования такой цепной полимерной моноядерной структуры составляет -12.82 ккал/моль на фрагмент. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что полимерная цепь, состоящая из одноядерных аквакомплексов стеарата гадолиния более вероятна в условиях комнатных температур. Однако,

необходимо принять во внимание тот факт, что стеарат гадолия синтезировался при нагревании реакционного раствора до 76°C , также и сушка порошка полученного стеарата гадолия производилась при температуре $75 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Принимая во внимание оговоренные выше условия синтеза стеарата гадолия и результаты молекулярного моделирования, можно сделать вывод, что высокотемпературный синтез мог способствовать образованию энергетически затратных димерных структур в порошке стеарата гадолия.

Гетерокомплекс стеарата гадолия с ацетилацетоном

Как и для стеарата гадолия, было выполнено молекулярное моделирование различных изомеров и цепочечных фрагментов гетеролигандного комплекса стеарата гадолия с ацетилацетоном. Моделирование выполняли в девяти- и восьмикоординированном состоянии с двумя стеарат-анионами, одной молекулой ацетилацетона и тремя/двумя молекулами воды на одну формульную единицу. Моделирование показало, что наиболее устойчивым по энергетике является изомер, изображенный на рисунке 39а с КЧ = 8. Как оговаривалось выше для стеарата гадолия, в комплексных карбоксилатных соединениях лантаноидов возможно образование как одноядерных, так и полиядерных структур. В связи с этим, дополнительно было произведено молекулярное моделирование димерных структур стеарата гадолия с ацетилацетоном. Наиболее устойчивой по энергетике димерной структурой оказался изомер, изображенный на рисунке 39б с КЧ=8.

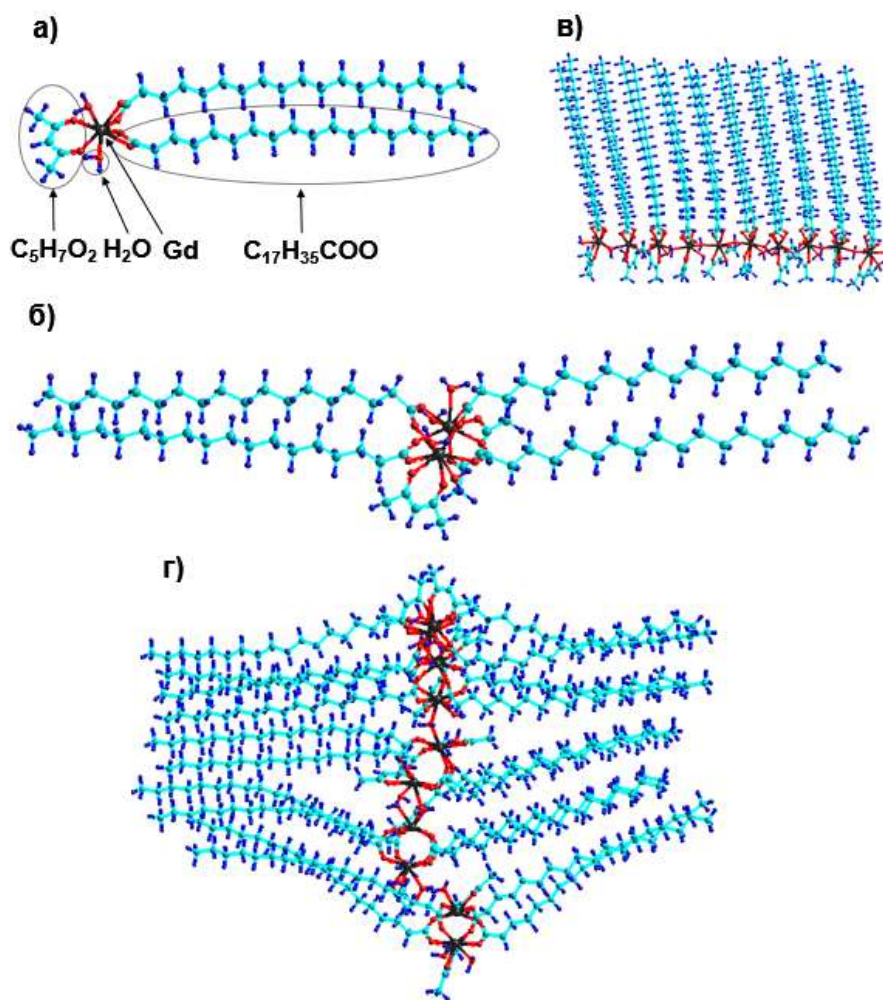


Рисунок 39 – Смоделированные структуры стеарата гадолиния с ацетилацетоном: $Gd(St)_2(H_2O)_2 + C_5H_7O_2$ (а), $Gd_2(St)_4(H_2O)_4 + (C_5H_7O_2)_2$ (б), $(Gd(St)_2(H_2O)_2 + C_5H_7O_2)_{10}$ (в), $(Gd_2(St)_4(H_2O)_4 + (C_5H_7O_2)_2)_5$ (г) [99]

Смоделированные полимерные цепочки, состоящие из одноядерных $([Gd(St)_2(H_2O)_n + C_5H_7O_2])_m$ ($n=2,3$ и $m=1-10$) и биядерных $([Gd_2(St)_4(H_2O)_k + (C_5H_7O_2)_2])_h$ ($k=4,6$ и $h=1-5$) цепочечных фрагментов с мостиковыми молекулами воды представлены на рисунке 39в (декамерный цепочечный фрагмент моноядерного стеарата гадолиния с ацетилацетоном) и рисунке 39г (пентамерный цепочечный фрагмент биядерного стеарата гадолиния с ацетилацетоном).

Полученные данные по моделированию слоистой упаковки гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолия с ацетилацетоном свидетельствуют, что:

1 - среднее расстояние между крайними атомами, на основе биядерной структуры (рисунок 39б), у отдельного мономерного фрагмента $d_{cp} = 48.9 \pm 0.9$ Å.

2 – среднее расстояние между крайними атомами в слоистой упаковке, на основе пентамерного цепочечного фрагмента, состоящего из биядерных мономерных фрагментов (рисунок 39г), составляет $d_{cp} = 49.1 \pm 1.9$ Å, что хорошо согласуется с рассчитанным по результатам РФА значением $d_{cp}(\text{эксп.}) = 49.03$ Å из порошковой рентгенограммы.

3 - слоистая упаковка на основе металлокомплексной цепочки на рисунке 33в для бислая Y-типа [129] будет характеризоваться $d_{cp} = 57.1 \pm 1.2$ Å, что удовлетворительно согласуется с данными порошковой рентгенографии (РФА).

Полученные данные по расчету энергии образования металлокомплексных полимерных цепочек из одноядерных и биядерных структур гетеролигандного комплекса стеарата гадолия с ацетилацетоном представлены в таблице 12.

Как видно из рисунка 39, в смоделированных полимерных цепочках одна молекула воды является мостиковой, которая соединяет мономерные фрагменты на основе ионов Gd^{III} . Таким образом, координационное число во всем цепочечном фрагменте принимает значение 7 для $Gd(St)_2(H_2O)_2(C_5H_7O_2)$ и 8 для $Gd(St)_2(H_2O)_3(C_5H_7O_2)$. Аналогично для биядерного фрагмента: эффективное значение КЧ составляет 7.5 для $Gd_2(St)_4(H_2O)_4(C_5H_7O_2)_2$ и 8.5 для $Gd_2(St)_4(H_2O)_6(C_5H_7O_2)_2$.

Из полученных данных, представленных в таблице 12 видно, что для полимерной металлокомплексной цепи, состоящей из пяти биядерных мономерных фрагментов аквакомплекса стеарата гадолия с ацетилацетоном

с эффективным координационным числом КЧ = 8.5, энергия образования составляет 833.91 ккал/моль, а энергия образования одного биядерного фрагмента - 163.37 ккал/моль. Соответственно, рассчитанный энергетический эффект образования цепной полимерной биядерной структуры составляет 3.41 ккал/моль на фрагмент $[Gd_2(St)_6(H_2O)_6(C_5H_7O_2)_2]$, что свидетельствует о малых затратах энергии на образование таких полимерных биядерных цепочечных структур.

Таблица 12 – Данные по рассчитанной энергии образования металлокомплексных полимерных цепочек из одноядерных и биядерных структур комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном

Количество фрагментов	Энергия образования (ккал/моль)			
	$Gd(St)_2(H_2O)_n(C_5H_7O_2)$		$Gd_2(St)_4(H_2O)_k(C_5H_7O_2)_2$	
	КЧ=7 (n=2)	КЧ=8 (n=3)	КЧ=7.5 (k=4)	КЧ=8.5 (k=6)
1	56.63	68.00	97.32	163.37
2	83.27	113.56	169.70	321.33
3	111.04	156.60	252.16	492.59
4	137.69	199.97	340.14	666.95
5	163.91	243.56	423.02	833.91
6	191.30	286.48		
7	218.10	335.63		
8	247.46	387.55		
9	272.97	423.41		
10	299.39	474.01		

Энергия образования полимерной металлокомплексной цепи, состоящей из десяти одноядерных мономеров аквакомплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном с эффективным координационным числом равным 8 составляет 474.01 ккал/моль, а энергия образования одноядерного мономера -

68.00 ккал/моль. Соответственно рассчитанный энергетический эффект образования такой цепной полимерной структуры, состоящей из одноядерных фрагментов, составляет -20.6 ккал/моль на фрагмент, что напротив говорит о выделении энергии в процессе объединения отдельных мономерных фрагментов $Gd(St)_2(H_2O)_3(C_5H_7O_2)$ в длинные полимерные цепи.

Следует отметить, что учитывая факт высокотемпературного синтеза, можно говорить о высокой вероятности образовании энергетически низкзатратных димерных структур стеарата гадолиния с ацетилацетоном.

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном

Было выполнено молекулярное моделирование стеаратного аквакомплекса иона Gd^{III} в восьмикоординированном и девятикоординированном состоянии с двумя стеарат-анионами с бидентатной хелатной координацией карбоксилатной группы, координированной молекулой бензоилтрифторацетона и двумя/тремя молекулами воды. Наиболее устойчивая по энергии конформация гетерокомплекса $Gd(St)_2BTFAc$ в восьмикоординированном состоянии иона Gd^{III} представлена на рисунке 40а.

Принимая во внимание данные рентгенофазового анализа о слоистой структуре было произведено моделирование двух возможных полимерных структур: 1 - цепочка состоит из молекул стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном ориентированных хвостами стеаратных фрагментов в одном направлении, а слой представляет собой две такие цепочки, одна цепь - зеркальное отражающие другой, лежащие в одной плоскости (рисунок 40б), 2 - цепочка состоит из молекул стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном ориентированных хвостами стеаратных фрагментов под углом 180° относительно друг друга (рисунок 40г).

Энергия образования одного слоя металлокомплекса, состоящего из 20-ти мономерных фрагментов (рисунок 40б), составляет 668.51 ккал/моль, а

энергия образования одного мономерного фрагмента – 66.47 ккал/моль. Соответственно, рассчитанный энергетический эффект (ΔE) образования однослойной полимерной структуры составляет -33.04 ккал/моль на мономерный фрагмент $[\text{Gd}(\text{St})_2\text{VTFAC}]$, что говорит о выделении энергии на образование таких слоистых полимерных структур. Энергия образования одного слоя металлокомплекса, состоящего из 20-ти мономерных фрагментов ориентированных под углом 180° друг к другу (рисунок 40г), составляет 926.13 ккал/моль, из чего следует, что рассчитанный энергетический эффект образования слоистой полимерной структуры составляет -20.16 ккал/моль на мономерный фрагмент $[\text{Gd}(\text{St})_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_3\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$, что говорит о том, что полимерная структура 1 представленная на рисунке 40б наиболее вероятна.

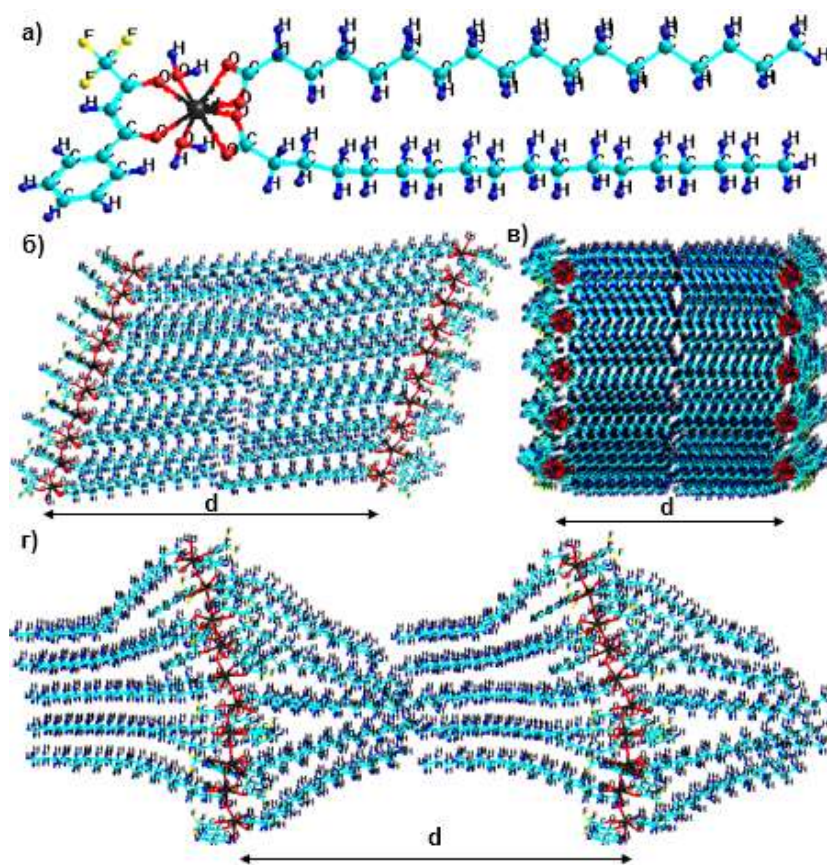


Рисунок 40 – Мономерный фрагмент $\text{Gd}(\text{St})_2\text{VTFAC}$ моделируемых полимерных цепочек (а), вероятные упаковки молекул $\text{Gd}(\text{St})_2\text{VTFAC}$ в полимерные однослойные цепочки 1(б) и 2(г), пятислойная фрагмент, состоящий из наиболее вероятных однослойных цепочек 1 (в)

Также стоит отметить, что среднее расстояние между атомами гадолиния (d) в полимерной структуре 2 составляет 47.69 Å, а в полимерной структуре 1 – 49.34 Å, что хорошо согласуется с данными РФА (49.11). Полученные данные о значении параметра d также подтверждают, что упаковка молекул Gd(St)₂BTfAc в полимерную цепочку 1 наиболее вероятна.

Нами также были смоделированы слоистые полимерные цепи Gd(St)₂BTfAc, с наиболее вероятной полимерной структурой 1, с числом слоев n = 1-10 (1 слой, n = 20 мономерных фрагментов или 2706 атомов; 10 слоев, n = 200 мономерных фрагментов или 27060 атомов; пятислойный фрагмент представлен на рисунке 40в) и рассчитан энергетический эффект образования слоистой полимерной структуры. Полученные данные представлены на рисунке 41.

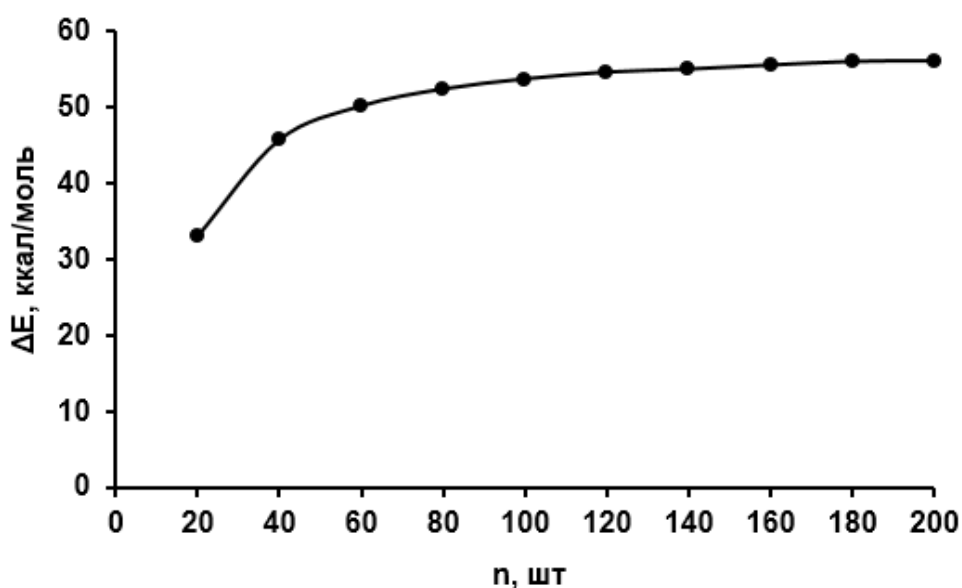


Рисунок 41 – График зависимости рассчитанного энергетического эффекта на мономерный фрагмент от количества мономеров в слоистой полимерной структуре [Gd(St)₂BTfAc]_n

Как видно из рисунка 41, значения энергетического эффекта при переходе от однослойной к десятислойной полимерной цепи постепенно увеличивается

от 33.04 до 56.06 ккал/моль и выходит на плато при 9-10 слоях полимерной цепочки (180-200 мономерных фрагментов). Это говорит о том, что дальнейшее укладывание слоев в цепочку может сопровождаться распадом частицы и минимальный размер частицы, состоящей из 180 - 200 фрагментов, по диагонали составляет около 14 нм, что согласуется с данными рентгенофазового анализа (21.92 ± 5.61 нм).

3.4 Изучение методом ЭПР-спектроскопии

Стеарат гадолиния

На рисунке 42 показаны спектры ЭПР исследуемого порошка стеарата гадолиния полученные при температурах от 103 до 293 К [101]. Из графиков видно, что сигналы ЭПР порошка $GdSt_3$ состоят из асимметричной широкой линии с неразрешенной структурой. При температуре 283 К спектр ЭПР порошка стеарата гадолиния обладает тремя видимыми локальными максимумами ($H \approx 54, 194, 279$ мТл) и тремя локальными минимумами ($H \approx 105, 240, 418$ мТл). Резонанс наблюдается при $H_r \approx 326$ мТл. При понижении температуры заметно увеличивается интенсивность радиопоглощения исследуемого образца, значение g-фактора во всем температурном диапазоне равно 2. Ширина спектров ЭПР во всем исследуемом диапазоне не изменяется.

На рисунке 43(1) изображен спектр ЭПР, полученный при 77 К и симулированный спектр ЭПР (рисунок 43(2)). Аппроксимация параметров выполнялась с помощью программы EasySpin методом наименьших квадратов с использованием формы линии Лоренца и алгоритма оптимизации Нелдера-Мида при достижении наименьшего значения среднеквадратичного отклонения (rmsd). Были получены следующие параметры: $\Delta H_{pp} = 107.5$ мТл (ширина линии от пика до пика), параметр $D = 1260$ МГц, $E = 420$ МГц, g - фактор = 2. Среднеквадратичное отклонение с данным набором параметров составило $\text{rmsd} = 0.049$. Как видно из рисунка 43 теоретический спектр хорошо

описывает форму экспериментального спектра ЭПР исследуемого соединения, что говорит о достаточно высокой точности определения данных параметров.

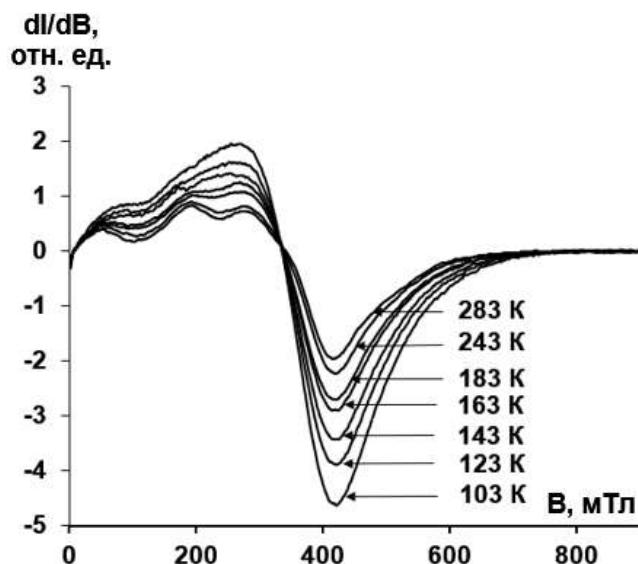


Рисунок 42 – Спектры ЭПР исследуемого порошка стеарата гадолиния, полученные в диапазоне 103–293 К [101]

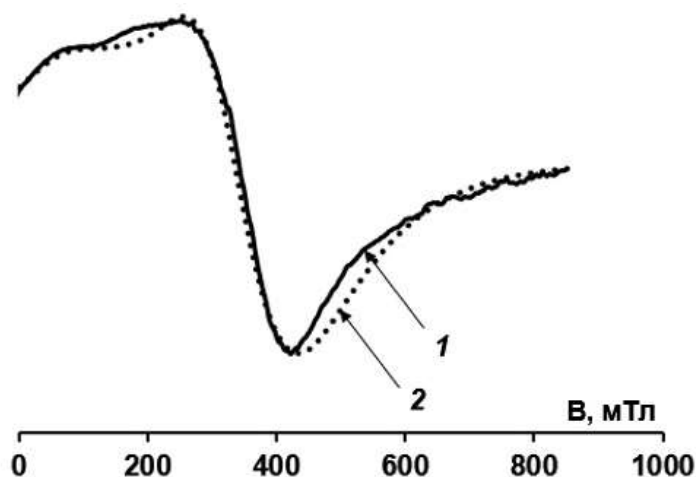


Рисунок 43 – Экспериментальный спектр ЭПР порошка стеарата гадолиния, зарегистрированный при 77 К (1) и симулированный спектр (2) [101]

Для расчета концентрации парамагнитных центров исследуемого порошка стеарата гадолиния методом численного интегрирования (методом трапеций) были получены первые и вторые интегральные кривые или кривые поглощения спектров ЭПР, изображенные на рисунке 44. Концентрация парамагнитных центров для исследуемого вещества рассчитывалась путем сравнения площади под кривой поглощения в сравнении с общепринятым парамагнитным стандартом. В качестве ЭПР парамагнитного стандарта применялся порошок стабильного радикала ТЕМРО ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил) «For ESR spectroscopy» фирмы Sigma-Aldrich с известной концентрацией парамагнитных центров.

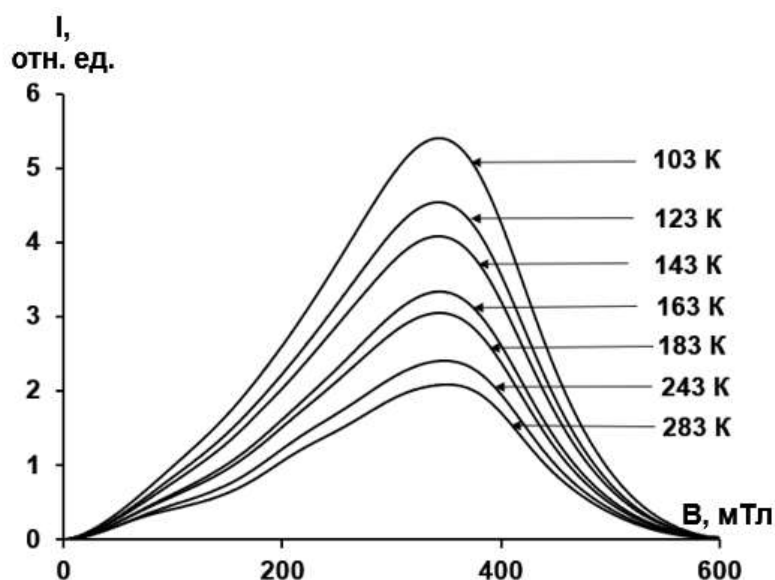


Рисунок 44 – Интегральная интенсивность спектров ЭПР, полученные в диапазоне 103–293 К [101]

Для расчета концентрации парамагнитных центров в исследуемых образцах методом ЭПР, при использовании парамагнитного стандарта было использовано следующее рекомендованное выражение [130] (23):

$$N = \frac{N_{\text{std}} A_x (g_{\text{std}})^2 [S(S+1)]_{\text{std}}}{A_{\text{std}} (g_x)^2 [S(S+1)]_x}, \quad (23)$$

где

N_{std} – концентрация спинов стандарта;

A – площадь под кривой поглощения (выражается в относительных единицах одинаковых для стандарта (std) и исследуемого образца (x));

g – g -фактор;

S – спин ионов в основном состоянии.

Необходимо отметить, что нужно учитывать температурную зависимость спектров ЭПР стандарта (TEMPO), так как в исследуемом нами температурном диапазоне интегральная зависимость спектров ЭПР стандарта при переходе от 293 до 77 К также увеличивалась в ~ 2.5 раза, как и для исследуемого стеарата гадолиния (рисунок 45).

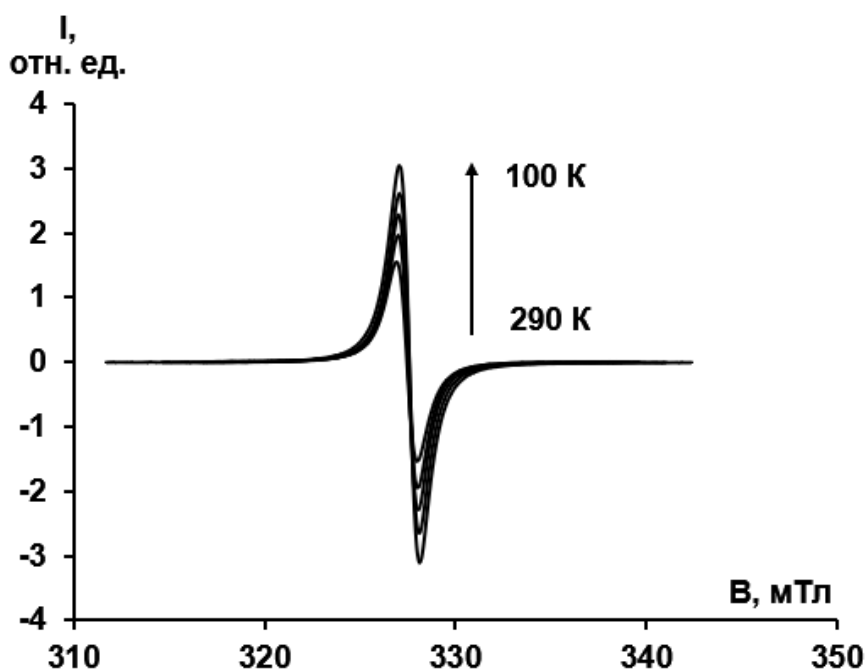


Рисунок 45 – Температурная зависимость спектров использованного ЭПР стандарта (TEMPO)

Также, необходимо отметить, что для применения данной методики определения концентрации парамагнитных центров рекомендуется использовать одинаковые объемы образца и стандарта для достижения

одинакового уровня заполненности резонатора и учитывать добротность резонатора. Так как плотность исследованного образца порошка стеарата гадолиния приблизительно совпадает с плотностью стандарта, то мы использовали их одинаковые массы по 0.01 г. Добротность ЭПР-резонатора с исследуемым порошком $GdSt_3$ составила 4050 ± 81 , а со стандартом TEMPO – 4150 ± 86 . Малое различие в добротности резонатора с исследуемым комплексом и парамагнитным стандартом позволяет считать погрешность из-за диэлектрических потерь при определении концентрации парамагнитных центров в исследованном комплексном соединении незначительной.

Рассчитанная по формуле (23) концентрация парамагнитных центров исследуемого стеарата гадолиния с учетом температурной зависимости интегральной интенсивности спектров ЭПР стандарта при переходе от 293 до 77 К имеет значение $N \approx (5.6 \pm 0.2) \times 10^{18}$ во всем исследуемом диапазоне.

Магнитную восприимчивость исследуемого порошка стеарата гадолиния можно рассчитать из данных ЭПР с использованием формулы (24):

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k_B T} \quad (24)$$

где

N – рассчитанная концентрация парамагнитных центров (количество спинов/г);

g – g -фактор, значение которого получено из ЭПР эксперимента;

μ_B – магнетон Бора;

J – полный угловой момент ($J = S + L$, где S – спин иона в основном состоянии, который для иона гадолиния(III) равен 3.5; L – орбитальный момент, который для иона гадолиния равен нулю ($L = 0$));

k_B – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура (К).

Рассчитанные значения магнитной восприимчивости для исследуемого образца порошка стеарата гадолиния представлены в таблице 13.

Для расчета молярной магнитной восприимчивости (χ_M) необходимо учитывать молярную массу образца (M), которая для исследуемого образца стеарата гадолиния равна 1054 г/моль.

Таблица 13 – Значения удельной ($\chi \cdot 10^{-5}$, см³/г) и молярной ($\chi_M \cdot 10^{-2}$, см³/моль) магнитной восприимчивости для порошка стеарата гадолиния при различных температурах

Абсолютная температура, T, К	$\chi \cdot 10^{-5}$, см ³ /г	$\chi_M \cdot 10^{-2}$, см ³ /моль
77	9.90	10.44
103	7.29	7.69
123	5.66	5.97
143	4.79	5.05
163	4.26	4.49
183	3.84	4.05
203	3.58	3.78
223	3.15	3.33
243	2.99	3.16
263	2.60	2.75
283	2.51	2.65
293	2.50	2.64

Теоретический магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}$) для иона гадолиния(III) можно рассчитать по формуле (25):

$$\mu_{\text{эфф}} = g[S(S + 1)]^{1/2} \quad (25)$$

где

g – спиновое значение g -фактора для свободного электрона;

S – спин иона гадолиния(III) в основном состоянии.

Таким образом, рассчитанный по формуле (25) теоретический магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}$) для иона гадолиния(III) равен 7.94 μ_B . Экспериментальный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$ для исследованного порошка стеарата гадолиния можно рассчитать по формуле (26):

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{8\chi_m T} \quad (26)$$

где

χ_m – молярная магнитная восприимчивость;

T – абсолютная температура (К).

Таким образом, рассчитанный экспериментально эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$ для порошка стеарата гадолиния во всем исследуемом температурном диапазоне равен $7.8 \pm 0.14 \mu_B$ (рисунок 46).

При использовании методики расчета магнитной восприимчивости по интегральным интенсивностям ЭПР-спектров основное внимание уделялось работам [131-134], в которых данная методика рассмотрена более подробно.

График зависимости величины обратной молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_m$) и $\mu_{\text{эфф}}$ от абсолютной температуры, для соединения стеарата гадолиния, приведен на рисунке 46. Анализируя график, можно сделать вывод, что для порошка стеарата гадолиния характерно монотонное уменьшение значения $1/\chi_m$ с понижением температуры. Из графика видно, что

если, в области исследуемых температур, на кривую обратной парамагнитной восприимчивости наложить прямую линию, описываемую законом Кюри–Вейса, то ее пересечение с осью абсцисс даст значение температуры Кюри (θ). В данном случае прямая линия (на рисунке 46 изображена пунктирной линией) хорошо описывается уравнением $y = 0.133x - 0.022$ (квадратичный коэффициент корреляции составил $R^2 = 0.994$), решение которого дает значение $\theta = 0.16$ К). Полученное значение температуры Кюри ($\theta \approx 0$) говорит об отсутствии каких-либо магнитных взаимодействий и магнитного упорядочения между атомами исследуемого стеарата гадолиния, что характерно для парамагнитного состояния вещества. Далее по закону Кюри была рассчитана константа Кюри (27):

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad (27)$$

где

χ_M – молярная магнитная восприимчивость;

C – константа Кюри;

T – абсолютная температура (К).

Рассчитанная таким образом константа Кюри имеет значение $C \approx 7.53$ см³·К/моль.

Таким образом, методом ЭПР спектроскопии был исследован синтезированный стеарат гадолиния в виде порошка в широком температурном диапазоне. По интегральным интенсивностям спектров ЭПР была рассчитана молярная магнитная восприимчивость образца. Установлено, что изменение значений обратной молярной магнитной восприимчивости стеарата гадолиния в исследуемом температурном диапазоне хорошо описывается законом Кюри. Согласно полученным данным ($\theta \approx 0$), можно говорить об отсутствии магнитного упорядочения между атомами гадолиния в порошке стеарата гадолиния.

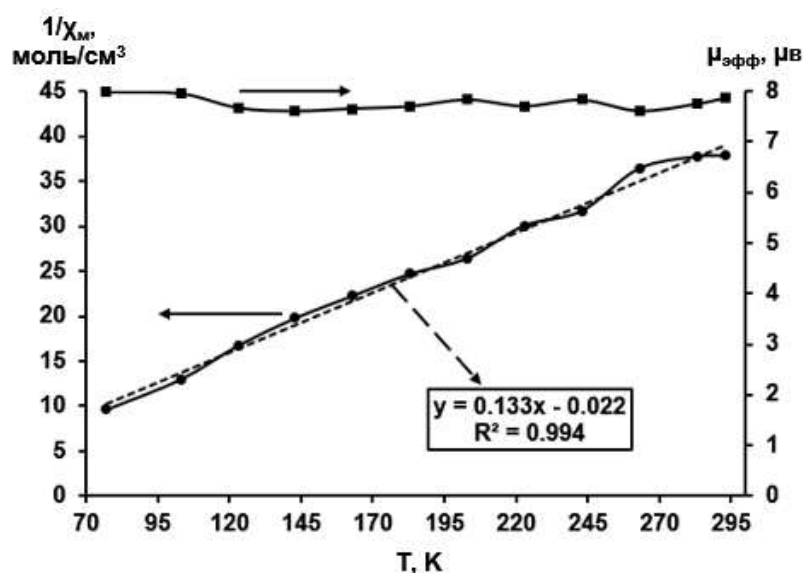


Рисунок 46 – Зависимость $1/\chi_m$ и экспериментально рассчитанного $\mu_{эфф}$ от абсолютной температуры для порошка стеарата гадолиния. Пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением закона Кюри–Вейса для $1/\chi_m$ в интервале 77–293 К [101]

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном

На рисунке 47 представлены спектры ЭПР порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном, полученные в температурном диапазоне 103-293 К. Как видно из рисунка спектры ЭПР исследованного комплекса $GdSt_2AcAc$ представляют из себя несимметричную широкую линию с неразрешенной тонкой структурой во всем исследуемом температурном диапазоне. С уменьшением температуры происходит значительное увеличение интенсивности спектров ЭПР, при этом ширина линии спектров ЭПР практически не изменяется. Величина g-фактора во всем исследуемом диапазоне температур ≈ 2 .

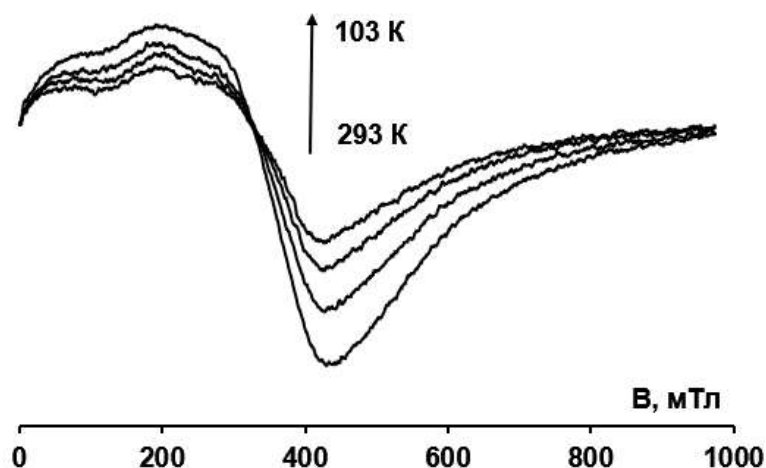


Рисунок 47 – Спектры ЭПР исследуемого порошка гетерокомплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном, полученные в диапазоне 103–293 К

Также стоит отметить, что при комнатной температуре наблюдается три локальных максимума в спектре ЭПР, и с уменьшением температуры один из локальных максимумов размывается. Учитывая данную тенденцию изменения формы спектра ЭПР, при переходе к низким температурам, можно предположить, что при температурах ниже 77 К, будет наблюдаться ярко выраженных два локальных максимума и два локальных минимума.

На рисунке 48 представлен спектр ЭПР порошка гетерокомплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном, полученный экспериментально (1) при температуре 103 К и симулированный спектр ЭПР (2).

Были получены следующие значения параметров аппроксимации: $\Delta H_{pp} = 105.2$ мТл (ширина линии спектра ЭПР от пика до пика), параметр $D = 1286$ МГц, $E = 359$ МГц, g -фактор = 1.99 с использованием формы линии Лоренца для спектра ЭПР. Среднеквадратичное отклонение с данным набором параметров составило $rmsd = 0.0246$. Из рисунка 48 видно, что теоретический спектр хорошо в деталях описывает форму экспериментального спектра ЭПР исследуемого комплексного соединения стеарата гадолиния с ацетилацетоном.

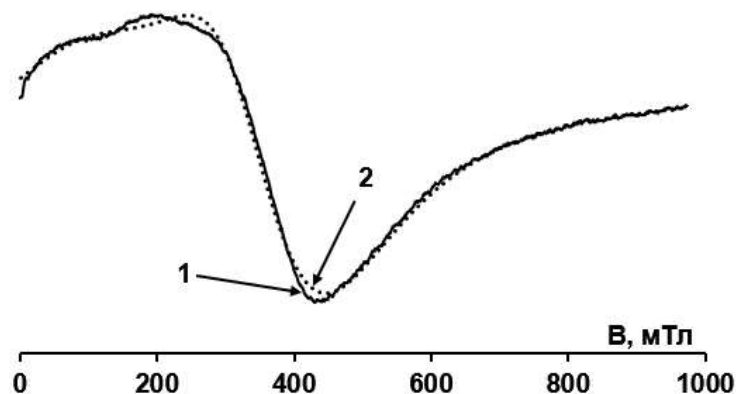


Рисунок 48 – Экспериментальный спектр ЭПР порошка стеарата гадолиния, зарегистрированный при 103 К (1) и симулированный спектр (2)

График зависимости величины обратной молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_M$) и $\mu_{\text{эфф}}$ от абсолютной температуры, для исследованного комплексного соединения стеарата гадолиния с ацетилацетоном представлен на рисунке 49.

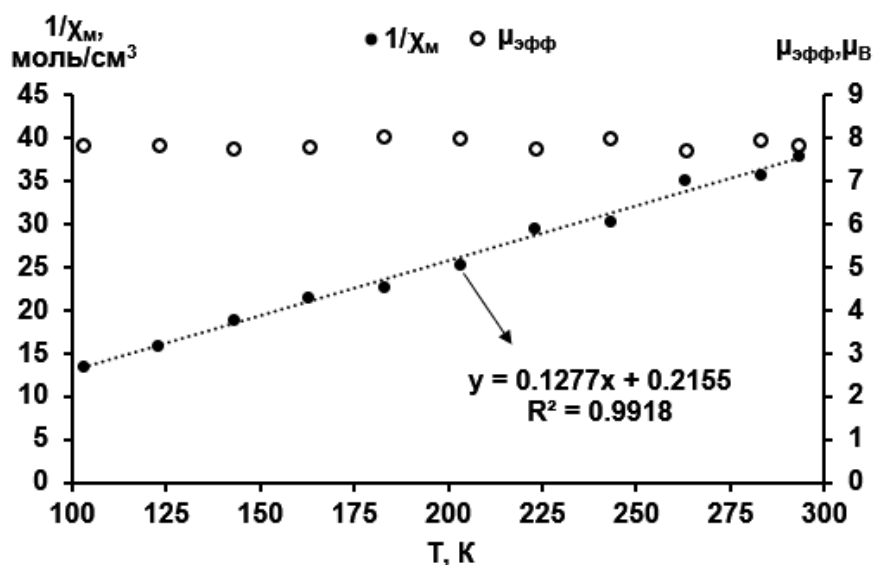


Рисунок 49 – Зависимость $1/\chi_M$ и $\mu_{\text{эфф}}$ от абсолютной температуры для порошка стеарата гадолиния с ацетилацетоном. Пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением закона Кюри–Вейса для $1/\chi_M$ в интервале 103–293 К

Из графика видно, что для комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном характерно монотонное уменьшение значения $1/\chi_m$ с понижением температуры, что хорошо описывается законом Кюри-Вейса. Для данного соединения прямая линия (на рисунке изображена пунктирной линией) хорошо описывается уравнением $y = 0.1277x + 0.2155$ (квадратичный коэффициент корреляции составил $R^2 = 0.9918$), решение которого дает значение $\theta = -1.69$ К). Полученное значение температуры Нееля говорит об антиферромагнитных взаимодействиях между атомами исследуемого стеарата гадолиния с ацетилацетоном.

Следует отметить, что для расчета χ_m и $\mu_{\text{эфф}}$ необходимо учитывать молярную массу вещества, которая для соединения состава $\text{GdSt}_2\text{AcAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составляет $M = 878$ г/моль). Для того, чтобы экспериментально определенное значение $\mu_{\text{эфф}}$ (с использованием уравнения 26), коррелировало с теоретическим значением $\mu_{\text{эфф}} = 7.94$ μ_B , необходимо при расчете использовать молярную массу биядерного комплекса. В таком случае, значение экспериментально определенного эффективного магнитного момента во всем температурном диапазоне составляет $\mu_{\text{эфф}} = 7.88 \pm 0.09$ μ_B . Далее, используя уравнение 27, была рассчитана константа Кюри, которая для исследованного гетерокомплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном составила $C \approx 7.83$ $\text{см}^3\cdot\text{К}/\text{моль}$. Данное предположение о биядерной структуре комплекса согласно данным ЭПР-спектроскопии подтверждает результаты молекулярного моделирования о возможности образования биядерной структуры комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном.

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном

Изменения зависимости формы и интенсивности спектров ЭПР для порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном при переходе от комнатной температуры до температуры 103 К аналогично описанному выше гетерокомплексу.

На рисунке 50а (1) представлены спектр ЭПР порошка комплексного стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном, полученного при 103 К, и симулированный спектр ЭПР (рисунок 50а (2)). Были получены следующие результаты: $\Delta H_{pp} = 119.7$ мТл (ширина линии спектра от пика до пика), параметр $D = 1329.6$ МГц, g - фактор = 2.00, использовалась форма линии Лоренца, среднеквадратичное отклонение с данным набором параметров составило $rmsd = 0.041$.

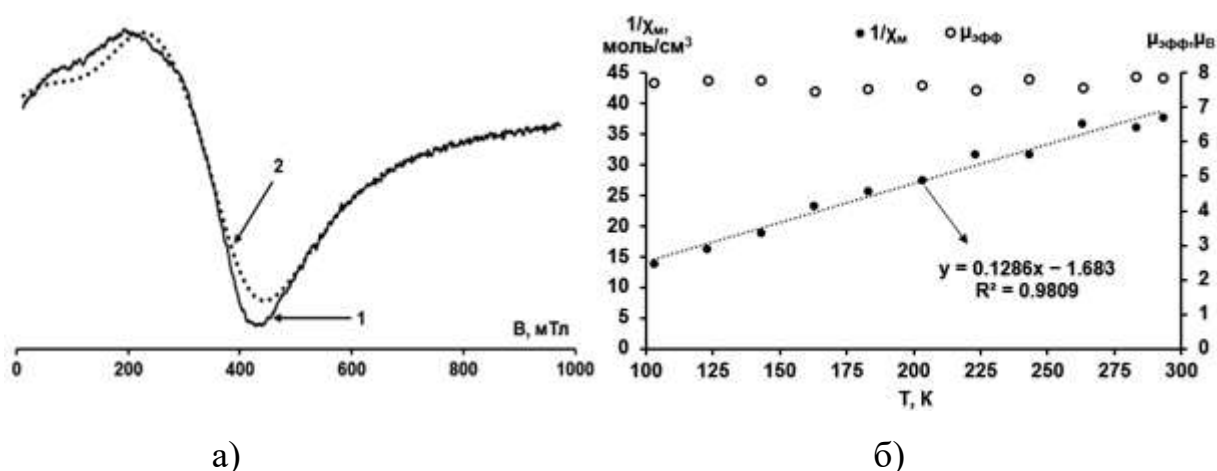


Рисунок 50 – Экспериментальный спектр ЭПР полученный при 103 К (1) и симулированный спектр (2) (а) и зависимость $1/\chi_m$ и $\mu_{эфф}$ от абсолютной температуры (пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением закона Кюри–Вейса для $1/\chi_m$ в интервале 103–293 К) для порошка гетокомплекса стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном

На рисунке 50б изображен график зависимости величины обратной молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_m$) и $\mu_{эфф}$ для $GdSt_2BTFA$ от абсолютной температуры. Как видно из графика, для исследуемого порошка $GdSt_2BTFA$ характерно монотонное уменьшение значения $1/\chi_m$ с уменьшением температуры, что характерно для парамагнетиков выше температуры Кюри. Зависимость ($1/\chi_m$ от T) хорошо описывается законом Кюри-Вейса. В данном случае, прямая (на рисунке 50б пунктирная линия), подчиняется закону Кюри-Вейса и хорошо описывается уравнением $y = 0.1286 \cdot x - 1.683$ ($R^2 = 0.9809$),

решение которого дает температуру Кюри $\theta \approx 13.1$ К. Положительное значение температуры Кюри, указывает на то, что атомы исследуемого стеарата гадолия с бензоилтрифторацетоном участвуют в ферромагнитных взаимодействиях. Далее, используя уравнение 27, была рассчитана константа Кюри, которая для исследованного гетерокомплекса стеарата гадолия с бензоилтрифторацетоном составила $C \approx 7.01$ см³·К/моль. Как и для стеарата гадолия с ацетилацетоном при экспериментальном определении $\mu_{\text{эфф}} = 7.7 \pm 0.13$ $\mu_{\text{В}}$ использовалась молярная масса биядерного гетерокомплекса стеарата гадолия с бензоилтрифторацетоном.

Гетерокомплекс стеарата гадолия с бензоилацетоном

На рисунке 51а (1) представлен спектр ЭПР порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолия с бензоилацетоном, полученный при 103 К и симулированный спектр ЭПР (рисунок 51а (2)). Получены следующие результаты: $\Delta H_{\text{pp}} = 99.7$ мТл (ширина линии спектра от пика до пика), параметр $D = 1344$ МГц, $E = 190$ МГц g -фактор = 1.99, использовалась форма линии Лоренца, среднеквадратичное отклонение с данным набором параметров составило $\text{rmsd} = 0.041$.

График зависимости величины обратной молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_{\text{м}}$) и $\mu_{\text{эфф}}$ для GdSt_2VAc от абсолютной температуры представлен на рисунке 51б. Прямая (на рисунке 51б пунктирная линия), подчиняется закону Кюри-Вейса и хорошо описывается уравнением $y = 0.1253 \cdot x + 0.3817$ ($R^2 = 0.9954$), решение которого дает температуру Нееля $\theta \approx -3.05$ К, что говорит о антиферромагнитном порядке между носителями заряда исследуемого гетеролигандного комплекса стеарата гадолия с бензоилацетоном. Рассчитанная константа Кюри для исследованного гетерокомплекса стеарата гадолия с бензоилацетоном имеет значение $C \approx 7.97$ см³·К/моль. При экспериментальном определении $\mu_{\text{эфф}} = 7.92 \pm 0.08$ $\mu_{\text{В}}$

использовали молярная масса биядерного гетерокомплекса стеарата гадолиния с бензоилацетоном, как и для описанных выше гетерокомплексов.

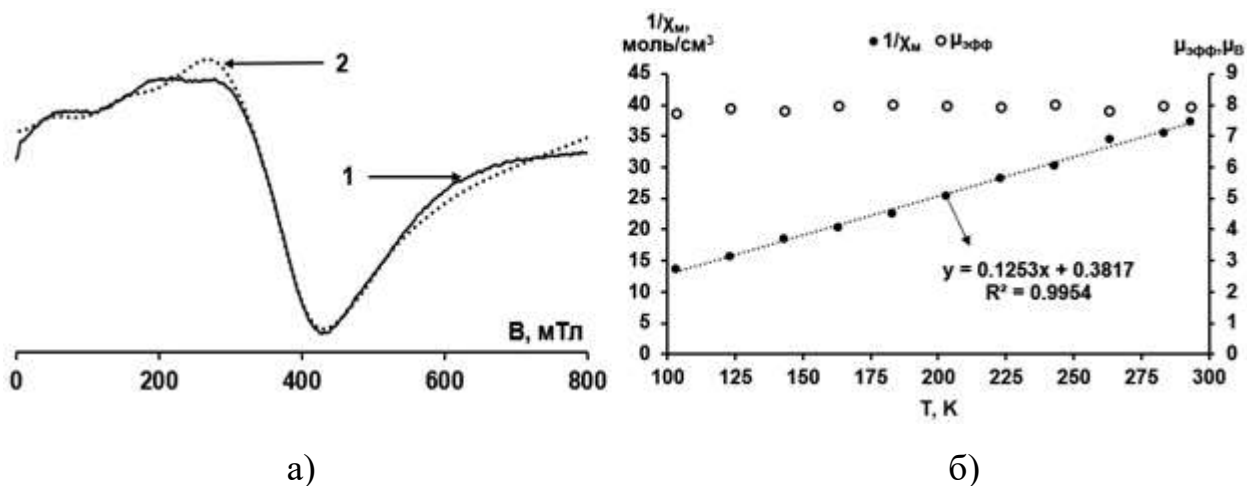


Рисунок 51 – Экспериментальный спектр ЭПР полученный при 103 К (1) и симулированный спектр (2) (а) и зависимость $1/\chi_m$ и $\mu_{\text{эфф}}$ от абсолютной температуры (пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением закона Кюри–Вейса для $1/\chi_m$ в интервале 103–293 К) для порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с бензоилацетоном

Гетерокомплекс стеарата гадолиния с дибензоилметаном

На рисунке 52а (1) представлены спектр ЭПР порошка гетеролигандного комплексного соединения стеарата гадолиния с дибензоилметаном, полученного при 103 К, и симулированный спектр ЭПР (рисунке 52а (2)). Получены следующие результаты: $\Delta H_{\text{pp}} = 101.5$ мТл (ширина линии спектра от пика до пика), параметр $D = 1213.5$ МГц, $E = 403$ МГц, g -фактор = 1.99, использовалась форма линии Лоренца, среднеквадратичное отклонение с данным набором параметров составило $\text{rmsd} = 0.0335$.

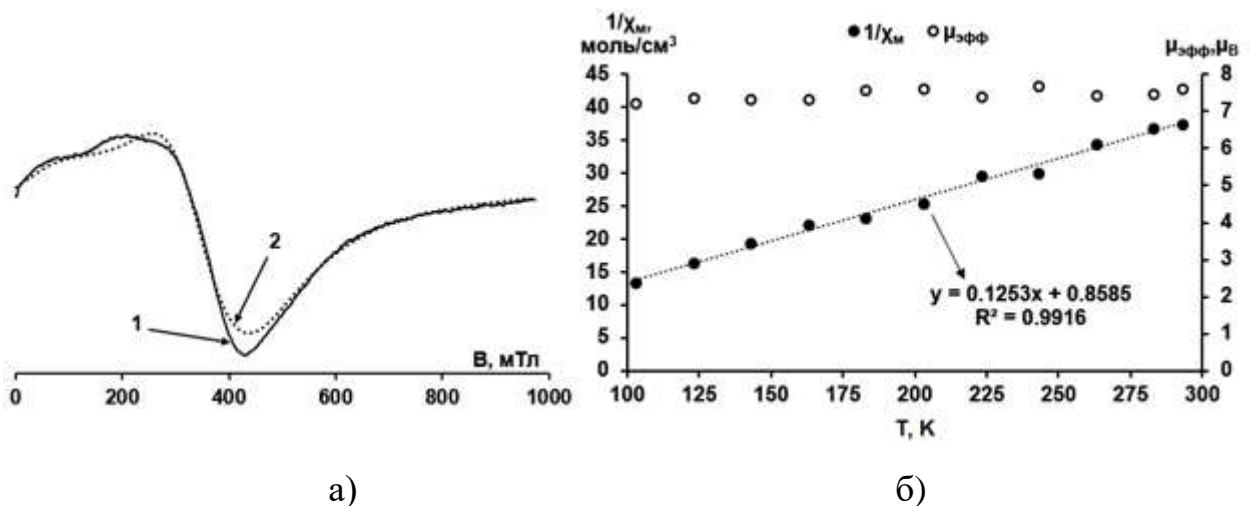


Рисунок 52 – Экспериментальный спектр ЭПР полученный при 103 К (1) и симулированный спектр (2) (а) и зависимость $1/\chi_M$ и $\mu_{\text{эфф}}$ от абсолютной температуры (пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением закона Кюри–Вейса для $1/\chi_M$ в интервале 103–293 К) для порошка гетерокомплекса стеарата гадолиния с дибензоилметаном

На рисунке 52б изображен график зависимости величины обратной удельной магнитной восприимчивости ($1/\chi_M$) для GdSt_2DBM от абсолютной температуры. Зависимость ($1/\chi_M$ от T) хорошо описывается законом Кюри-Вейса. В данном случае, прямая ($1/\chi_M$), подчиняющаяся закону Кюри-Вейса ($R^2 = 0.9916$) (на рисунке 52б пунктирная линия), хорошо описывается уравнением $y = 0.1253 \cdot x + 0.8585$, решение которого дает температуру Нееля $\theta \approx -6.85$ К. Отрицательное значение температуры, указывает на то, что атомы исследуемого стеарата гадолиния с дибензоилметаном имеют антиферромагнитный порядок. Рассчитанная константа Кюри для исследованного гетерокомплекса стеарата гадолиния с дибензоилметаном имеет значение $C \approx 7.98 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$. При экспериментальном определении $\mu_{\text{эфф}} = 7.85 \pm 0.1 \mu_B$ использовалась молярная масса биядерного гетерокомплекса стеарата гадолиния с дибензоилметаном, как и для описанных выше гетерокомплексов.

Сравнение данных ЭПР-спектроскопии

В таблице 14 представлены данные по рассчитанным параметрам смоделированных спектров ЭПР для исследованных гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния.

Таблица 14 – Данные симулированных спектров ЭПР для исследованных гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния и β -дикетонов

Соединение	GdSt ₃	GdSt ₂ AcAc	GdSt ₂ BAc	GdSt ₂ DBM	GdSt ₂ BTFAc
ΔH , мТл	107	105	100	101	105
g	2	2	2	2	2
D, МГц	1260	1286	1344	1213	1329
E, МГц	420	359	190	403	188
θ , К	0.16	-1.69	-3.05	-6.85	13.1
Тип маг. вз.	П	А	А	А	Ф
$\mu_{\text{эфф}}$, μ_B	7.8 ± 0.14	7.88 ± 0.09	7.92 ± 0.08	7.85 ± 0.1	7.7 ± 0.13
rmsd	0.049	0.025	0.041	0.033	0.031

П - парамагнитное, Ф – ферромагнитное, А – антиферромагнитное.

Как видно из таблицы, ширина линии для всех исследованных комплексных соединений имеет значения в пределах 100-107 мТл. Наблюдаемые ненулевые значения параметра E во всех комплексах говорят о ромбическом искажении координационного полиэдра иона Gd^{III}. Три из пяти соединений имеют антиферромагнитный порядок носителей заряда (GdSt₂AcAc, GdSt₂BAc, GdSt₂DBM), комплекс GdSt₂BTFAc имеет ферромагнитный порядок и GdSt₃ - парамагнитный.

3.5 Квантово-химические расчеты модельных структур

На рисунке 53 представлены оптимизированные структуры исследованных гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния и β -дикетонатов. Квантово-химические расчеты были выполнены с помощью программы ORCA 4.1.1 методом теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP. Основное внимание обращали на точечные группы симметрии координационного полиэдра иона Gd^{III} в исследованных комплексных соединениях. Основные результаты представлены в таблице 15.

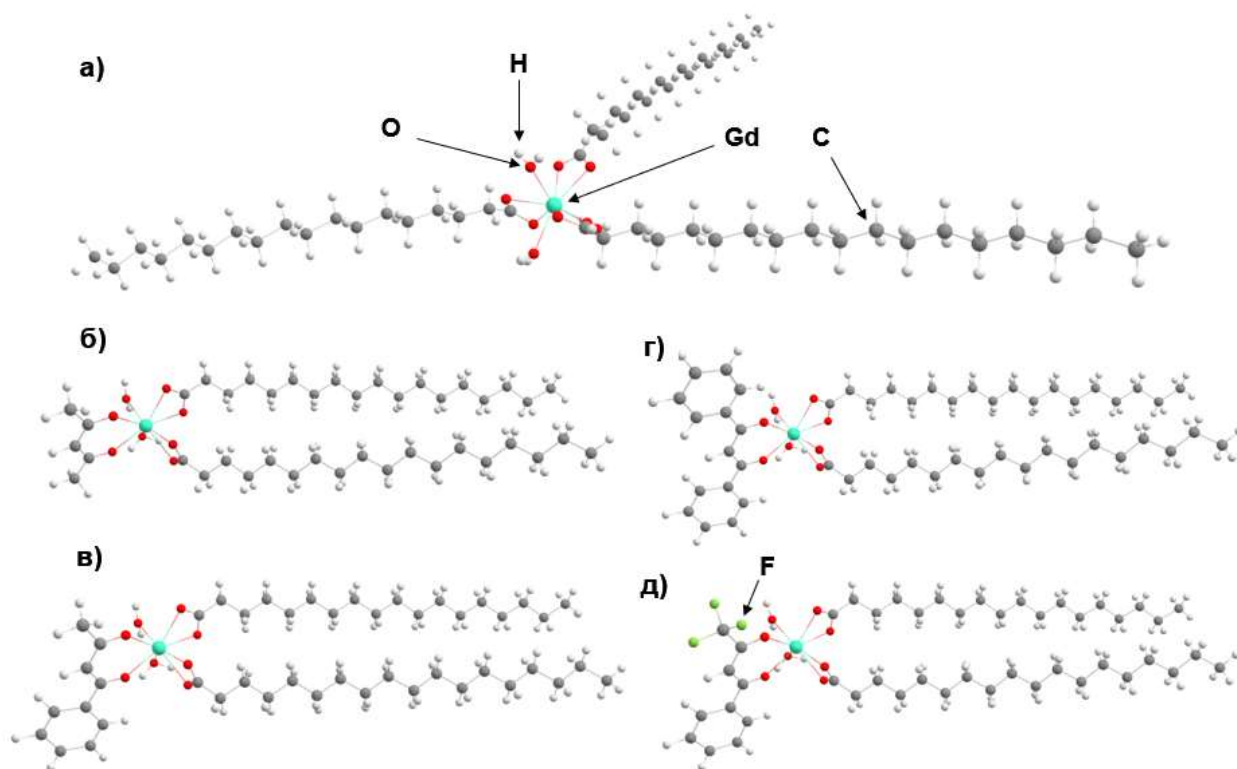


Рисунок 53 – Оптимизированные структуры комплексных соединений на основе стеарата гадолиния с β -дикетонами (GdSt₃ – а, GdSt₂AcAc – б, GdSt₂Bac – в, GdSt₂DBM – г, GdSt₂BTFAc – д)

Таблица 15 – Наиболее вероятные точечные группы симметрии для гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния и β -дикетонов, полученные методом теории функционала плотности.

Соединение	GdSt ₃	GdSt ₂ BAc	GdSt ₂ DBM	GdSt ₂ BTFAc
Точечная группа симметрии	R – среднеквадратичное отклонение, Å			
C _s	0.283	0.227	0.224	
C _{2v}	0.279	0.276	0.274	0.362
D _{2d}	–	–	–	0.31

Как видно из таблицы, для всех исследованных в работе комплексных соединений, кроме GdSt₂BTFAc - D_{2d}, точечная группа симметрия координационного полиэдра иона Gd^{III} близка к C_s либо C_{2v}, что говорит о низкой симметрии комплексов и подтверждает данные ЭПР-спектроскопии.

3.6 Измерение магнитной и диэлектрической проницаемостей

На рисунке 54 представлены графики зависимостей рассчитанной магнитной и диэлектрической проницаемостей в стеарате гадолиния от частоты приложенного электромагнитного поля. Измерения проводили на основании метода коаксиальной линии для спрессованного порошка образца GdSt₃.

На графике (рисунок 54) показаны только действительные части электромагнитных составляющих (μ' , ϵ' – безразмерные величины), так как их мнимые части (μ'' , ϵ'') близки к нулю практически во всем измеряемом диапазоне. Так, например, средние значения тангенса угла диэлектрических потерь (ϵ''/ϵ') для исследованного образца стеарата гадолиния в измеряемом диапазоне частот составляет $tg_{\epsilon} = 0.0081$ по сравнению с $tg_{\epsilon} = 0.0042$ для стеариновой кислоты [97].

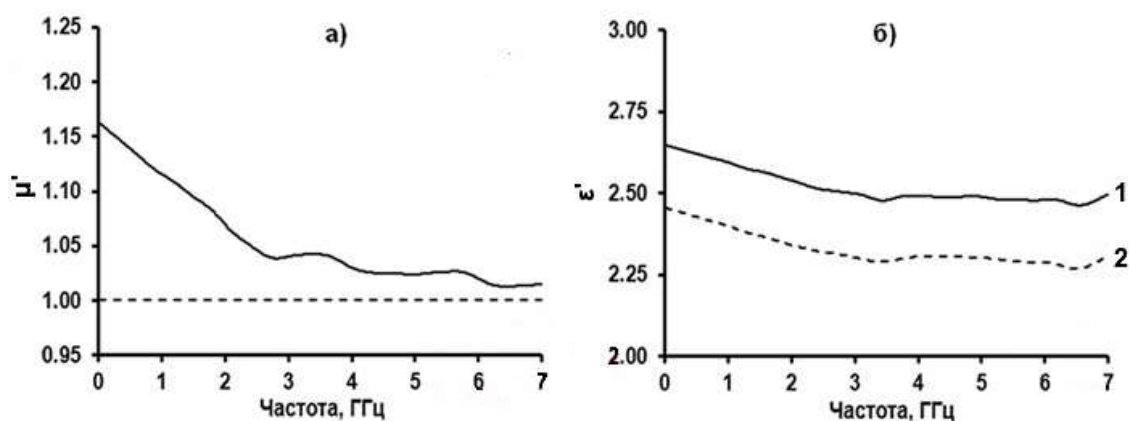


Рисунок 54 – Графики зависимости действительных частей комплексной магнитной (а) и диэлектрической проницаемостей (б) для порошка $GdSt_3$ (1) и стеариновой кислоты (2) от частоты приложенного электромагнитного излучения [97]

Из графика видно, что при увеличении частоты приложенного электромагнитного поля магнитная проницаемость порошка $GdSt_3$ постепенно снижается от 1.162 при 30 МГц до 1.017 при 7 ГГц. Тот факт, что магнитная проницаемость имеет значение более 1, свидетельствует о наличии магнитных свойств у твердого $GdSt_3$ и отражает ослабление магнитных свойств с ростом частоты, так как происходит уменьшение значения магнитной проницаемости $GdSt_3$ при переходе к СВЧ-частотам более 7 ГГц (т.е. предел Сноэка для исследованного образца стеарата гадолиния может быть оценен более 7 ГГц). Диэлектрическая проницаемость порошка $GdSt_3$ слабо зависит от частоты приложенного электромагнитного поля, так как наблюдается небольшое ослабление значения диэлектрической проницаемости от 2.65 до 2.45 в диапазоне частот от 30 МГц до 3.4 ГГц и далее до 7 ГГц диэлектрическая проницаемость $GdSt_3$ имеет значение примерно 2.4.

Также стоит отметить, что для спрессованного из порошка чистой стеариновой кислоты тороида, измеренная диэлектрическая проницаемость в диапазоне частот от 30 МГц до 3.4 ГГц уменьшается от 2.44 до 2.31 и далее до

7 ГГц имеет практически неизменное значение на уровне 2.3 (рисунок 54б (2)), что хорошо коррелирует с данными работы [135], в которой экспериментально определенная диэлектрическая проницаемость порошка стеариновой кислоты имеет значение 2.3 на частоте электромагнитного поля 3.5 ГГц. Различные значения диэлектрической проницаемости между стеариновой кислотой и стеаратом гадолиния ($\Delta\epsilon \approx 0.2$) может дополнительно свидетельствовать о наличии как минимум одной или нескольких поляризованных молекул воды в координационной сфере иона Gd^{III} в синтезированном порошке стеарате гадолиния.

Сравнение частотных зависимостей магнитной и диэлектрической проницаемостей для гетеролигандных комплексов на основе стеарата гадолиния

На рисунке 55 представлены графики зависимости рассчитанной магнитной и диэлектрической проницаемостей от частоты приложенного электромагнитного излучения для исследованных образцов гетеролигандных комплексов на основе стеарата гадолиния и β -дикетонатов, спрессованных в форме тороида. На рисунке 55 представлены графики зависимости только действительных частей комплексных чисел магнитной и диэлектрической составляющих, так как их мнимые части имеют низкие значения (близки к нулю) во всем диапазоне измерений. Таким образом, определенные средние значения тангенса угла магнитных и диэлектрических потерь для исследуемых гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния представлены в таблице 16 [98].

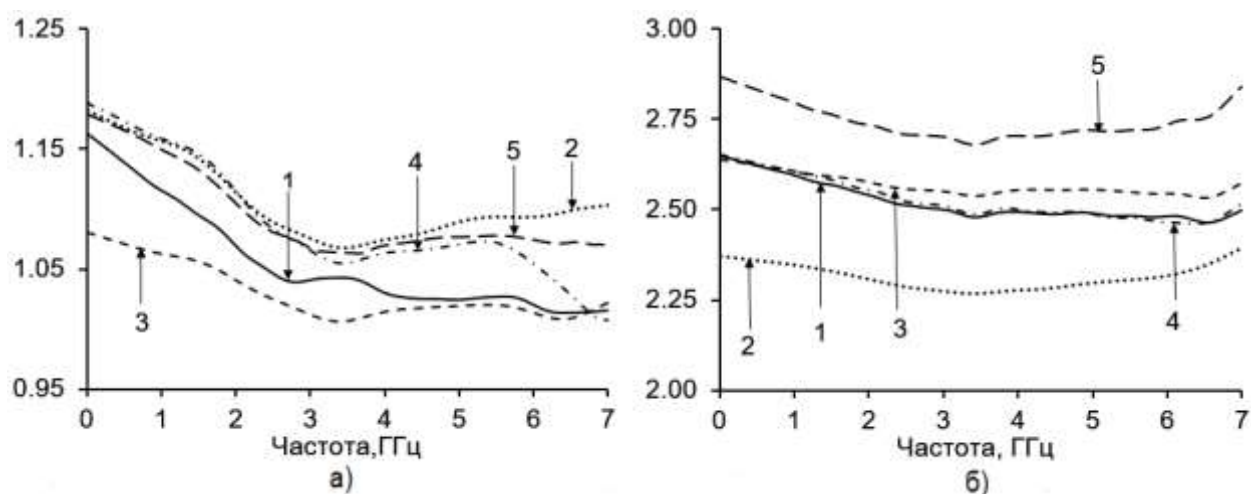


Рисунок 55 – Графики зависимости магнитной (а) и диэлектрической (б) проницаемостей от частоты приложенного электромагнитного излучения для исследуемых гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния: 1 - $\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$ (сплошная линия), 2 - $\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$ (круглые точки), 3 - $\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$ (штрих), 4 - $\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$ (штрих-пунктир), 5 - $\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$ (длинный штрих) [98]

Таблица 16 – Средние значения тангенса угла магнитных и диэлектрических потерь исследуемых гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния [98]

Соединение	$\text{tg}\mu_r$	$\text{tg}\varepsilon_r$
$\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$	0.0152	0.0081
$\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)$	0.0475	0.0067
$\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2)$	0.0073	0.0063
$\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2)$	0.0593	0.0219
$\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2)$	0.0344	0.0072

Анализируя полученные графики зависимости магнитной и диэлектрической проницаемостей гетеролигандных комплексов стеарата

гадолия с β -дикетонами от частоты приложенного электромагнитного излучения можно сделать следующие выводы:

1- замещение одного стеарат-аниона на молекулу ацетилацетона, дибензоилметана и бензолтрифторацетона в координационной сфере иона Gd^{III} приводит к увеличению магнитных свойств комплексов;

2 - для комплекса с дибензоилметаном при частоте от 5.5 до 7 ГГц наблюдается резкое падение значения магнитной проницаемости от 1.075 до 1.014, что говорит о сильном уменьшении его магнитных свойств на частотах выше 7 ГГц;

3 – по сравнению со стеаратом гадолия, меньшее значение магнитной проницаемости наблюдается только для гетерокомплекса стеарата гадолия с бензоилацетоном. Также стоит отметить, что на частоте выше 6.7 ГГц значение магнитной проницаемости данного комплекса превосходит значение магнитной проницаемости для индивидуального стеарата гадолия;

4 – замещение одного стеарат-аниона на молекулу бензолтрифторацетона приводит к значительному увеличению диэлектрической проницаемости, по сравнению с индивидуальным стеаратом гадолия от 2.648 до 2.857 на частотах от 30 МГц и эта разница в значениях диэлектрической проницаемости наблюдается почти во всем диапазоне измерений;

5 - для гетеролигандных комплексов стеарата гадолия с бензоилацетоном и дибензоилметаном изменения диэлектрической проницаемости практически не наблюдается;

6 - для гетеролигандного комплекса стеарата гадолия с ацетилацетоном происходит значительное уменьшение диэлектрической проницаемости с 2.648 до 2.371. Возможно, это связано с уменьшением степени поляризации молекул воды в координационной сфере комплекса.

Средние значения тангенса угла магнитных потерь для стеаратных гетеролигандных комплексов с ацетилацетоном, дибензоилметаном и бензолтрифторацетонаом (таблица 16) значительно больше, в среднем в 3

раза, по сравнению с индивидуальным стеаратом гадолиния. Это говорит о том, что данные комплексы обладают большей способностью к диссипации магнитной составляющей энергии высокочастотного электромагнитного поля.

Средние значения тангенса угла диэлектрических потерь для гетерокомплекса с дибензоилметаном в 2.7 – 3.5 (во всем исследованном частотном диапазоне) больше по сравнению с индивидуальным стеаратом гадолиния и другими гетерокомплексами, что говорит о заметно большей способности данного гетерокомплекса к диссипации электрической составляющей энергии высокочастотного электромагнитного поля.

На рисунке 56 представлены графики зависимости эффективности электромагнитного экранирования от частоты приложенного электромагнитного поля для исследуемых гетеролигандных комплексов [98].

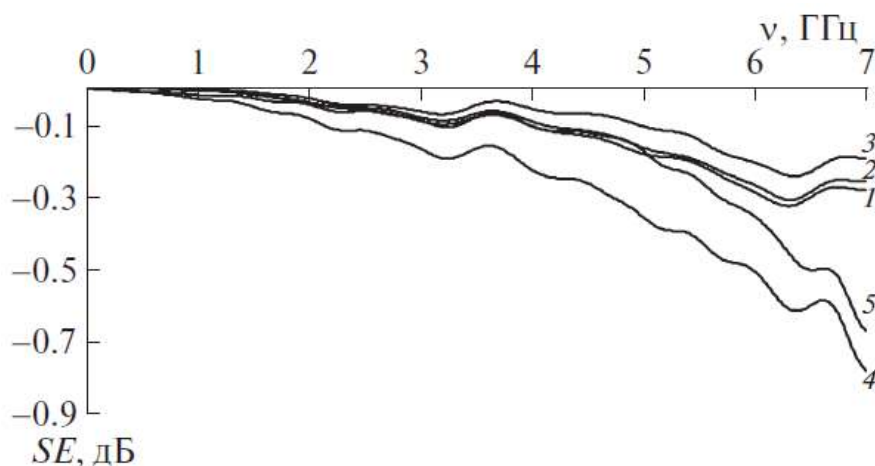
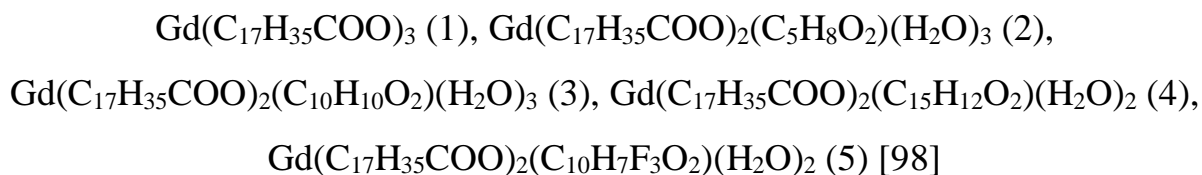


Рисунок 56 – Графики зависимости эффективности электромагнитного экранирования от частоты приложенного электромагнитного излучения для исследуемых гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния:



Согласно полученным данным (рисунок 56), гетеролигандные комплексные соединения с бензоилтрифторацетоном и ацетилацетоном обладают заметно большей эффективностью электромагнитного экранирования по сравнению с индивидуальным стеаратом гадолиния и его гетерокомплексами с дибензоилметаном и бензоилацетоном. Однако, наблюдаемая низкая эффективность электромагнитного экранирования для исследованных стеаратных комплексов гадолиния не является препятствием для их практического использования в качестве тонкопленочных магнитных материалов для записи и хранения информации.

На основании проведенного сравнения по изменению свойств в зависимости от замены одного стеарат-аниона на β – дикетон, были получены следующие результаты:

- 1 - обнаружено наличие более сильных магнитных свойств у синтезированных гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с ацетилацетоном, дибензоилметаном и бензоилтрифторацетоном;
- 2 – обнаружено наличие более сильных диэлектрических свойств у гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном по сравнению с индивидуальным стеаратом гадолиния;
- 3 – обнаружено увеличение эффективности электромагнитного экранирования для гетеролигандных комплексных соединений стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном и ацетилацетоном;

Таким образом, введение молекул β -дикетона в координационный узел стеарата гадолиния позволяет эффективно увеличивать его высокочастотные магнитные характеристики при относительно небольшом изменении высокочастотных диэлектрических характеристик.

3.7 Сравнение оптических характеристик

Пример обработки спектров диффузного отражения будет продемонстрирован на порошке стеарата гадолиния с

бензоилтрифторацетоном. Спектр диффузного отражения порошка $GdSt_2BTFAc$ изображен на рисунке 57,а.

Для определения оптической ширины запрещенной зоны оптические спектры диффузного отражения были преобразованы в соответствии с уравнением Кубелка-Мунка (28) (рисунок 57,б) [136, 137]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (28)$$

где

R – коэффициент отражения ($R = R_{\%}/100$).

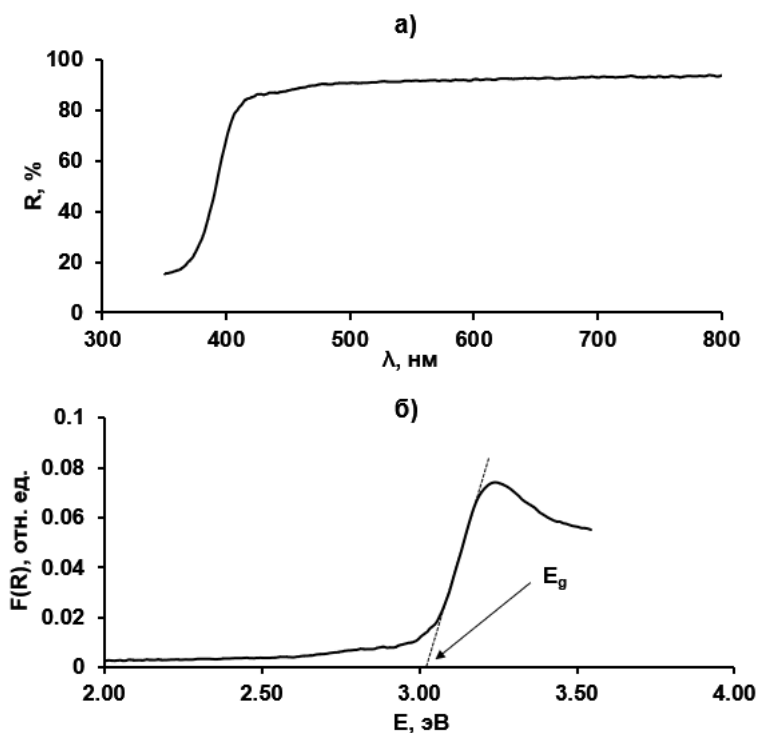


Рисунок 57 – Спектр диффузного отражения (а) и преобразованный в соответствии с уравнением Кубелки-Мунка спектр диффузного отражения (б) для порошка $GdSt_2BTFAc$

К преобразованной кривой Кубелка-Мунка проведена касательная линия, пересечение которой с осью абсцисс ($E = h\nu$) дает значение ширины

запрещенной зоны (ΔE_g). Подобным образом определяли значение оптической ширины запрещенной зоны для всех исследуемых порошков. Были получены следующие результаты по расчётным величинам ΔE_g : $GdSt_3$ - 3.25 эВ, $GdSt_2AcAc$ - 3.01 эВ, $GdSt_2Bac$ - 2.96 эВ, $GdSt_2DBM$ - 2.78 эВ, $GdSt_2BTFAc$ - 3.02 эВ.

Таким образом, рассчитанные значения оптической ширины запрещенной зоны для всех исследованных гетерокомплексов имеют значения порядка 3 эВ. Учитывая этот факт, все исследованные стеаратно- β -дикетонатные гетерокомплексы гадолиния можно отнести к группе широкозонных полупроводниковых соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы новые гетеролигандные комплексные соединения Gd^{III} со стеарат-анионами и β -дикетонами ((AcAc), (BAc), (DBM), (BTFAc)) в виде порошков. Методами C,H – анализа, ЭДА и ТГА установлены составы гетеролигандных комплексов и подтверждено отсутствие примесей. С помощью метода ИК-спектроскопии подтверждена координация стеарат-анионов и β -дикетонов в комплексах.

2. Методами РЭМ и РФА установлена слоистая структура для всех синтезированных комплексов, которая представляет собой слои ионов $Gd(III)$ разделенных бислоем полностью вытянутых радикалов жирных кислот. На основании данных РЭМ и РФА методом молекулярной механики смоделированы полимерные пространственные цепочечные структуры комплексов.

3. Методом ЭПР-спектроскопии получены значения параметров расщепления в нулевом поле D и E. По данным ЭПР установлено, что все комплексные соединения имеют ромбическое искажение координационного полиэдра. Выполнены квантово-химические расчеты и установлены точечные группы симметрии координационного полиэдра исследуемых комплексов, которые подтверждают выводы ЭПР-спектроскопии о низкой группе симметрии (точечные группы C_s , C_{2v} , D_{2d}) координационного полиэдра комплексов.

4. Установлена зависимость изменения магнитных и диэлектрических свойств комплексных соединений при замещении одного стеарат-аниона на молекулу β -дикетона в координационной сфере иона Gd^{III} .

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность канд. хим. наук В.Ю. Бузько за помощь при синтезе, исследовании образцов и интерпретации результатов; аспиранту Ю.М. Селивантьеву за помощь в выполнении квантово-химических расчетов; НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» и «Эколого-аналитический центр» ФГБОУ ВО КубГУ на базе которых выполнялись экспериментальные измерения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Braithwaite E. R. Solid Lubricants and Surfaces Pergamon Press, Oxford 1964. 286 p.
2. Perry R. H. Perry's chemical engineers' handbook. — 7th ed. / prepared by a staff of specialists under the editorial direction of late editor Robert H. Perry: editor, Don W. Green: associate editor, James O'Hara Maloney. McGraw-Hill Professional; 7th edition 1997. 2641 p.
3. Licata F. J. The Function of Fatty Acids in Metallic Soaps // Journal of the American Oil Chemists Society. 1954. — V. 31. — P. 205-208.
4. Lugge D. The Story of Magnesium Stearate as a Powder and a Tablet Lubricant // ExcipientFest Americas. 2013.
5. Misra S.N., Misra T.N., Mehrotra R.C. Organic salts of lanthanide elements—I Preparation of tri-acylates of lanthanum and cerium(III) from aqueous solutions // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1963. — V. 25. — № 2. — P. 195-199. doi:10.1016/0022-1902(63)80009-3
6. Misra S.N., Misra T.N., Mehrotra R.C. Organic salts of lanthanide elements—II // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1963. — V.25. — № 2. — P. 201-203. doi:10.1016/0022-1902(63)80010-x
7. Jongen L. Structure and Thermal Behaviour of Lanthanide (III) Soaps: Thesis, Katholieke Universiteit Leuven. 2002. 203 p.
8. Ducros P. Organo rare earths: The newcomers in the organometallic world // Journal of the Less Common Metals. 1985. — V. 111. — № 1-2. — P. 37-42. doi:10.1016/0022-5088(85)90166-3
9. Maiti S., Sanyal M.K., Mukhopadhyay M.K., Singh A., Mukherjee S., Datta A., Fontaine P. Structural and optical properties of two-dimensional gadolinium stearate Langmuir monolayer // Chemical Physics Letters. 2018. — V. 712. — P. 177-183. doi:10.1016/j.cplett.2018.10.003

10. Kov'ev E.K., Polyakov S.N., Tishin A.M., Yurova T.V., Khomutov G.B. X-ray diffraction study of gadolinium stearate Langmuir-Blodgett films // *Crystallography Reports*. 2002. – V. 47. – № 3. – P. 507-513. doi:10.1134/1.1481943
11. Khomutov G.B., Tishin A.M., Polyakov S.N., Bohr J. Effect of anion type on monolayers and Langmuir–Blodgett films of gadolinium stearate // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000. – V. 166. – № 1-3. – P. 33–43. doi:10.1016/s0927-7757(99)00523-3
12. Tishin A.M., Koksharov Y.A., Bohr J., Khomutov G.B. Evidence for magnetic ordering in ultrathin gadolinium Langmuir-Blodgett films // *Physical Review B*. 1997. – V. 55. – № 17. – P. 11064-11067. doi:10.1103/physrevb.55.11064
13. Tishin A.M., Snigirev O.V., Khomutov G.B., Gudoshnikov S.A., Bohr J. Magnetic volcanos in gadolinium Langmuir–Blodgett films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. – V. 234. – № 3. – P. 499-504. doi:10.1016/s0304-8853(01)00389-4
14. Mukhopadhyay M.K., Sanyal M.K., Mukadam M.D., Yusuf S.M., Basu J.K. Field induced two-dimensional ferromagnetic ordering in a gadolinium stearate Langmuir-Blodgett film // *Physical Review B*. 2003. – V. 68. – № 17. – P. 174427-1-174427-5. doi:10.1103/physrevb.68.174427
15. Mukhopadhyay M.K., Sanyal M.K., Sakakibara T., Leiner V., Dalgliesh R.M., Langridge S. Polarized neutron scattering and sub-Kelvin magnetization measurements in two-dimensional gadolinium stearate Langmuir-Blodgett films // *Physical Review B*. 2006. – V. 74. – № 1. – P. 014402-1 - 014402-7. doi:10.1103/physrevb.74.014402
16. Koksharov Yu.A., Bykov I.V., Malakho A.P., Polyakov S.N., Khomutov G.B., Bohr J. Radicals as EPR probes of magnetization of gadolinium stearate Langmuir–Blodgett film // *Materials Science and Engineering: C*. 2002. – V. 22. – № 2. – P. 201-207. doi:10.1016/s0928-4931(02)00181-9

17. Aktsipetrov O., Didenko N., Fedyanin A., Khomutov G., Murzina T. Magnetic properties of Gd-containing Langmuir–Blodgett films studied by magneto-induced optical second harmonic generation // *Materials Science and Engineering: C*. 1999. – V. 8-9. – P. 411-415. doi:10.1016/s0928-4931(99)00027-2
18. Schwendener R.A., Wüthrich R., Duewell S., Westera G., von Schulthess G.K. Small unilamellar liposomes as magnetic resonance contrast agents loaded with paramagnetic Mn-, Gd-, and Fe-DTPA—stearate complexes // *International Journal of Pharmaceutics*. 1989. – V. 49. – № 3. – P. 249-259. doi:10.1016/0378-5173(89)90349-9
19. Schwendener R.A., Wüthrich R., Duewell S., Wehrli E., von Schulthess G.K. A Pharmacokinetic and MRI Study of Unilamellar Gadolinium-, Manganese-, and Iron-DTPA-Stearate Liposomes as Organ-Specific Contrast Agents // *Investigative Radiology*. 1990. – V. 25. – № 8. – P. 922-932. doi:10.1097/00004424-199008000-00009
20. Binnemans K., Jongen L., Bromant C., Hinz D., Meyer G. Structure and Mesomorphism of Neodymium(III) Alkanoates // *Inorganic Chemistry*. 2000. – V. 39. – P. 5938-5945. doi: 10.1021/ic000470u.
21. Jongen L., Binnemans K., Hinz D., Meyer G. Mesomorphic behaviour of praseodymium(III) alkanoates // *Liquid Crystals*. 2001. – V. 28. – № 6. – P. 819-825. doi.org/10.1080/02678290010025422
22. Rare-earth heat stabilizer and preparation method thereof. Patent CN104311875A. <https://patents.google.com/patent/CN104311875A/en>
23. Zq Y., Bq J., Gz N. Preparation and dynamic study of lanthanum stearate // *Chinese Rare Earths*. 2007.
24. Wei-qing C., Yi-wang C., Jun F., Hao-cai L., Bi-wu H. Study of Rare Earth Stearic Acid Salt Heat Stabilizer and Its Composition Effect // *China Plastics Industry*. 2007-S1.

25. Xiaojing G., Shicheng Z., Zhong X. Influence of lanthanum stearate on the crystallization behavior of isotactic polypropylene. // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2009. – V. 4. – P. 628-634.
26. Wang H., Sun Z., Yang X., Wu T., Dong H., Li S. Preparation of Dispersed Y_2O_3 -MgO Nanopowder from Stearate // *Solid State Phenomena*. 2018. – V. 279. – P. 208-213.
27. Gallardo L.A., Carpentieri I., Laurent M.P., Costa L., Wimmer M.A. Europium Stearate Additives Delay Oxidation of UHMWPE for Orthopaedic Applications // *Clinical Orthopaedics and Related Research*. 2011. – № 469. – P. 2294-2301.
28. Pingping J., Yinyin S., Yuming D., Cuirong Y., Peng L. Zinc Glycerolate with Lanthanum Stearate to Inhibit the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride) // *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. – P. 3681-3686. doi: 10.1002/APP.37985
29. Li J.S., Sun X.D., Liu S.H., Huo D., Li X.D., Li J.G., Zhang M. Synthesis of Dispersed Y_2O_3 Nanopowder from Yttrium Stearate // *Key Engineering Materials*. 2013. – V. 544. – P. 3-7. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.544.3
30. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Щелоков Р.Н. Мирочник А.Г. Спектроскопическое исследование карбоксилатодибензолметанатов РЗЭ // *Журнал неорганической химии*. 1982. – Т.24. – №4. – С. 900-906.
31. Панюшкин В.Т., Мастаков А.А. Разнолигандные комплексные соединения РЗЭ с ацетилацетоном и акриловой и метакриловой кислотами // *Журнал неорганической химии*. 1983. – Т. 28. – №5. – С.1325-1326.
32. Панюшкин В.Т., Мастаков А.А. Разнолигандные комплексные соединения РЗЭ с бензоилацетоном и некоторыми непредельными органическими кислотами // *Журнал неорганической химии*. 1983. – Т.28. – №11. – С.2779 – 2783.
33. Панюшкин В.Т., Мастаков А.А. Физико-химическое исследование смешанных комплексов РЗЭ с β – дикетонами и органическими кислотами // В

кн.: Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах. IV Всесоюзная конференция. Иваново. 1980. – С.265.

34. Панюшкин В.Т., Мастаков А.А., Буков Н.Н. Синтез и исследование разнолигандных комплексов РЗЭ с ацетилацетоном и непредельными органическими кислотами // В кн.: Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. – Материалы III Всесоюзного совещания. Иваново. 1984. – С.304.

35. Петроченкова Н.В., Петухова М.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. Спектрально-люминесцентные свойства и полимеризационные превращения разнолигандных комплексов Eu(III) и Tb(III) на основе непредельных кислот // Координационная химия. 2000. – Т.26. – №5. – С.396-399.

36. Петроченкова Н.В., Петухова М.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. Синтез, спектрально-люминесцентные и полимеризационные свойства акрилатодибензоилметаната европия (III) // Координационная химия. 2001. – Т.27. – №9. – С.717-720.

37. Карасев В.Е. Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Петухова М.В., Лифар Л.И. Влияние природы карбоновой кислоты на спектрально-люминесцентные свойства карбоксилатодибензоилметанатов Eu(III) // Координационная химия. 2001. – Т.27. – №10. – С.790-794.

38. Панюшкин В.Т., Мастаков А.А., Буков Н.Н., Николаенко А.А., Соколов М.Е. О неэквивалентности позиций иона РЗЭ в смешанных комплексах с ацетилацетоном и непредельными карбоновыми кислотами // Журнал структурной химии. 2004. – Т.45. – №1. – С.173-174.

39. Буков Н.Н., Николаенко А.А., Соколов М.Е., Панюшкин В.Т. Смешанный комплекс европия (III) с ацетилацетоном и коричной кислотой // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2004. – №9. – С.43-46.

40. Kovacs T.A., Felinto M.C.F.C., Paolini T.B., Ali B., Nakamura L.K.O., Teotonio E.E.S., Malta O.L. Synthesis and photoluminescence properties of

[Eu(dbm)₃·PX] and [Eu(acac)₃·PX] complexes // *Journal of Luminescence*. 2018. – V. 193. – P. 98-105. doi:10.1016/j.jlumin.2017.09.029

41. Černák J., Harčárová K., Uličný M., Tarasenko R., Orendáč M., Falvello L.R. Syntheses, crystal structure and magnetocaloric effect of [Gd(PDOA)(NO₃)(H₂O)₂]_n // *Journal of Molecular Structure*. 2017. – V. 1137. – P. 179-185. doi:10.1016/j.molstruc.2017.02.028

42. Singh L.J., Singh R.H. Synthesis and Characterization of Heteronuclear Copper(II)-Lanthanide(III) Complexes of N,N'-1,3-Propylenebis (Salicylaldiminato) Where Lanthanide(III) = Gd or Eu // *International Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. – V. 2013. – P. 1-9. doi:10.1155/2013/281270

43. Pirimova M., Kadirova S., Ziyayev A., Parpiyev N. Synthesis and research of new mixed metal complexes Co(II), Ni(II), Cu(II) and Mn(II) based on ammonium vanadate and 5-phenyl-1,3,4-oxadiazole₂(3H)-thione // *Journal of Critical Reviews*. 2020. – V. 7. – № 11. – P. 464-471.

44. Marques E.F., Burrows H.D., da Graca M.M. The structure and thermal behaviour of some long chain cerium(III) carboxylates // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1998. – V. 94. – № 12. – P. 1729-1736. doi:10.1039/a800326b

45. Delaney S.P., Nethercott M.J., Mays C.J., Winquist N.T., Arthur D., Calahan J.L., Munson E.J. Characterization of Synthesized and Commercial Forms of Magnesium Stearate Using Differential Scanning Calorimetry, Thermogravimetric Analysis, Powder X-Ray Diffraction, and Solid-State NMR Spectroscopy // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2017. – V. 106. – № 1. – P. 338-347. doi:10.1016/j.xphs.2016.10.004

46. Deepika Hait S.K., Chen Y. Optimization of milling parameters on the synthesis of stearic acid coated CaCO₃ nanoparticles // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2014. – V. 11. – № 2. – P. 273-282. doi:10.1007/s11998-013-9547-6

47. Gönen M., Öztürk S., Balköse D., Okur S., Ülkü S. Preparation and Characterization of Calcium Stearate Powders and Films Prepared by Precipitation and Langmuir–Blodgett Techniques // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010. – V. 49. – № 4. – P. 1732-1736. doi:10.1021/ie901437d
48. Corbeil M.-C., Robinet L. X-ray powder diffraction data for selected metal soaps // *Powder Diffraction*. 2002. – V. 17. – № 1. – P. 52-60. doi:10.1154/1.1431950
49. Vold R. D., Hattiangdi G. S. Characterization of Heavy Metal Soaps by X-Ray Diffraction // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1949. – V. 41. – № 10. – P. 2311–2320. doi:10.1021/ie50478a056
50. Hussain S., Chen X., Harrison W.T.A., Ahmad S., Elsegood M.R.J., Khan I.U., Muhammad S. Synthesis, Thermal, Structural Analyses, and Photoluminescent Properties of a New Family of Malonate-Containing Lanthanide(III) Coordination Polymers // *Frontiers in Chemistry*. 2019. – V. 7:260. doi:10.3389/fchem.2019.00260
51. Teixeira J.A., Nunes W.D.G., do Nascimento A.L.C.S., Colman T.A.D., Caires F.J., Gálico D.A., Ionashiro M. Synthesis, thermoanalytical, spectroscopic study and pyrolysis of solid rare earth complexes (Eu, Gd, Tb and Dy) with p - aminobenzoic acid // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016. – V. 121. – P. 267-274. doi:10.1016/j.jaap.2016.08.006
52. Clayton J. A., Keller K., Qi M., Wegner J., Koch V., Hintz H., Yulikov M. Quantitative analysis of zero-field splitting parameter distributions in Gd(III) complexes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. – V. 20. – № 15. – P. 10470-10492. doi:10.1039/c7cp08507a
53. Abragam A., Bleaney B. Electron paramagnetic resonance of transition ions. Dover Publications, New York, 1970. 700 p.
54. Зверев Д.Г., Ежевская М.А. Лабораторный практикум по атомной и ядерной физике. Электронный парамагнитный резонанс. Казанский федеральный университет. Институт физики, 2014. 20 с.

55. Lu J., Ozge Ozel I. Rapid and precise determination of zero-field splittings by terahertz time-domain electron paramagnetic resonance spectroscopy // *Chemical science*. 2017.

56. Szyzewski A., Lis S., Kruczyński Z., But S. EPR study of sandwiched gadolinium(III) complexes with polyoxometalates // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. – V. 341. – № 1-2. – P. 307-311. doi:10.1016/s0925-8388(02)00029-4

57. Spitzfaden R., Schütz A., Krug von Nidda H.-A., Elschner B., Loidl A. Gd ESR in UPT_3 // *Solid State Communications*. 1997. – V. 102. – № 6. – P. 445-449. doi:10.1016/s0038-1098(97)00023-9

58. Clayton J.A., Keller K., Qi M., Wegner J., Koch V., Hintz H., Godt A, Han S, Jeschke G., Sherwin M.S., Yulikov M. Quantitative analysis of zero-field splitting parameter distributions in Gd(III) complexes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. – V. 20. – P. 10470-10492.

59. Altshuler S.A., Kozyrev B.M. Electronic paramagnetic resonance of compounds of elements of intermediate groups. Moscow: Nauka, 1972. 672 p.

60. Вишнеvская Г.П., Фролова Е.Н., Фахрутдинов А.Р. Электронная релаксация в водных и водно-глицериновых растворах нитрата гадолиния. *Журнал физической химии*. 2002. – Т. 76. – № 5. – С. 874-882.

61. Vishnevskaya G.P., Frolova E.N., Gataullin A.M. Electron Paramagnetic Resonance of Gd^{3+} Aqua Complexes in Vitrified Aqueous Solutions and Gd^{3+} Aqua Ions Adsorbed on the Capillary Surface // *Physics of the Solid State*. 2003. – V. 45. – № 5. – P. 859-863.

62. Ishikawa N., Tanaka N., Kaizu Y. ESR study of sublevel structure of anionic bis(phthalocyaninato)gadolinium(III) // *Inorganica Chimica Acta*. 2004. – V. 357. – № 7. – P. 2181-2184. doi:10.1016/j.ica.2003.12.010

63. Leniec G., Kaczmarek S.M., Typek J., Kołodziej B., Grech E., Schilf W. Spectroscopic and magnetic properties of a gadolinium macrobicyclic complex // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. – V. 18. – № 43. – P. 9871-9880. doi:10.1088/0953-8984/18/43/009

64. Banerjee S., Ghose M., Paul S.S., Patra S., Mukherjea K.K. A gadolinium(III) complex: synthesis, structure, photophysical profile and its role in the degradation of nitroaromatics // *Journal of Coordination Chemistry*. 2016. – V. 69. – № 4. – P. 604-617. doi:10.1080/00958972.2015.1125475
65. Szyczewski A., Lis S., Krzystek J., Staninski K., Klonkowski A., Kruczyński Z., Pietraszkiewicz M. Gadolinium(III) cryptates investigated by multifrequency EPR // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. – V. 451. – № 1-2. – P. 182-185. doi:10.1016/j.jallcom.2007.04.172
66. Прохоров А.А. Основное состояние иона Gd^{3+} в монокристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ // *Физика и техника высоких давлений*. 2013. – Т. 23. – № 1.
67. Газизулина А.М., Алакшин Е.М., Байбеков Э.И., Газизулин Р.Р., Захаров М.Ю., Клочков А.В., Кораблева С.Л., Тагиров М.С. Электронный парамагнитный резонанс ионов Gd^{3+} в порошках нанокристаллов $LaF_3:Gd^{3+}$ // *Письма в ЖЭТФ*. – Т. 99. - № 3. – С. 169-172.
68. Рядун А.А., Галашов Е.Н., Надолинный В.А., Шлегель В.Н. ЭПР и люминесценция кристаллов $ZnWO_4$, активированных ионами гадолиния // *Журнал структурной химии*. 2012. – Т. 53. – № 4. – С. 696-700.
68. Яцык И.В., Мамедов Д.В., Фазлижанов И.И., Гаврилова Т.П., Еремина Р.М., Андреев Н.В., Чичков В.И., Муковский Я.М., Круг фон Нидда Х.-А., Лойдл А. Температурные особенности спектров ЭПР $GdMnO_3$: монокристалла и тонкой пленки $GdMnO_3/LaAlO_3$ // *Известия РАН. Серия Физическая*. 2013. – Т. 77. – № 10. – С. 1403–1405.
70. Яцык И.В., Мамедов Д.В., Фазлижанов И.И., Гаврилова Т.П., Еремина Р.М., Андреев Н.В., Чичков В.И., Муковский Я.М., Круг фон Нидда Х.-А., Лойдл А. ЭПР $GdMnO_3$: монокристалла и тонкой пленки на подложке $LaAlO_3$ // *Письма в ЖЭТФ*. 2012. – Т. 96. – № 6. – С. 455-459.
71. Гаврилова Т.П., Еремина Р.М., Яцык И.В., Фазлижанов И.И., Родионов А.А., Мамедов Д.В., Андреев Н.В., Чичков В.И., Муковский Я.М.

Спектры ЭПР тонкой пленки GdMnO_3 на подложке SrTiO_3 // Письма в ЖЭТФ. 2013. – Т. 98. – № 7. – С. 434-438.

72. Голенищев-Кутузов В.А., Синицин А.М., Зайнуллин Р.Р., Уланов В.А. Резко неоднородное распределение гадолиния в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$ при $x > .005$ // Известия РАН. Серия Физическая. 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 950-952.

73. Синицин А.М., Зайнуллин Р.Р., Уланов В.А. Концентрационные и температурные зависимости в спектрах ЭПР зондовых центров Gd^{3+} в термоэлектрических кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0,011$) // Проблемы энергетики. 2018. – Т. 20. – № 7–8. – С. 124-135.

74. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // Journal of Magnetic Resonance. 2006. – V. 178. – № 1. – P. 42-55. doi:10.1016/j.jmr.2005.08.013

75. Stoll S., Schweiger A. EasySpin: Simulating cw ESR Spectra // Biological Magnetic Resonance. 2007. – V. 27. – P. 299-321.

76. Nehr Korn J., Telser J., Holldack K., Stoll S., Schnegg A. Simulating Frequency-Domain Electron Paramagnetic Resonance: Bridging the Gap between Experiment and Magnetic Parameters for High-Spin Transition-Metal Ion Complexes // The Journal of Physical Chemistry B. 2015. – V. 119. – № 43. – P. 13816–13824. doi:10.1021/acs.jpcc.5b04156

77. Van Vleck J.H. The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, London, 1932. 384 p.

78. Gerald F. Dionne. Magnetic Oxides, Springer Science+Business Media, New York, 2009. 466 p.

79. Griffith J.S. The Theory of Transition-Metal Ions. Cambridge University Press, London, 1961. 455 p.

80. Taha Z.A., Ajlouni A.M., Hijazi A.K., Al-Rawashdeh N.A., Al-Hassan K.A., Al-Haj Y.A., Altalafha A.Y. Synthesis and luminescent spectroscopy of lanthanide complexes with dimethylpyridine-2,6-dicarboxylate

(dmpe) // Journal of Luminescence. 2015. – V. 161. – P. 229-238.
doi:10.1016/j.jlumin.2015.01.013

81. Pereira C.C.L., Coutinho J.T., Pereira L.C.J., Leal J.P., Laia C.A.T., Monteiro B. Dy, Tb, Gd and Eu complexes with low melting point and magnetic behavior // Polyhedron. 2015. – V. 91. – P. 42-46. doi:10.1016/j.poly.2015.02.026

82. Kang J.-S., Jeong Y.-K., Shim Y.S., Rout S., Leung K.T., Sohn Y., Kang J.-G. Structures, and luminescence and magnetic properties of Ln(III) complexes bearing dibenzoylmethane ligand (Ln=Eu and Gd) // Journal of Luminescence. 2016. – V. 178. – P. 368-374. doi:10.1016/j.jlumin.2016.06.008

83. Wang W.-M., Guan X.-F., Liu X.-D., Fang M., Zhang C.-F., Fang M., Wu Z.-L. Two Gd₂ compounds constructed by 8-hydroxyquinoline Schiff base ligands: Synthesis, structure, and magnetic refrigeration // Inorganic Chemistry Communications. 2017. – V. 79. – P. 8-11. doi:10.1016/j.inoche.2017.03.014

84. Arauzo A., Lazarescu A., Shova S., Bartolomé E., Cases R., Luzón J., Turta C. Structural and magnetic properties of some lanthanide (Ln = Eu(III), Gd(III) and Nd(III)) cyanoacetate polymers: field-induced slow magnetic relaxation in the Gd and Nd substitutions // Dalton Transactions. 2014. – V. 43. – № 32. – P. 12342-12356. doi:10.1039/c4dt01104j

85. Litvinova Y.M., Kuratieva N.V., Gayfulin Y.M., Logvinenko V.A., Andreeva A.Y., Korotaev E.V., Mironov Y.V. Compounds based on cluster anion [Re₄Te₄(CN)₁₂]₄₋, Ln³⁺ cations (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) and 4,4'-bipyridine: Synthesis, structure and properties // Polyhedron. 2015. – V. 102. – P. 27-31. doi:10.1016/j.poly.2015.07.059

86. Machata M., Herchel R., Nemeč I., Trávníček Z. Crystal structures and magnetic properties of two series of phenoxo-O bridged dinuclear Ln₂ (Ln = Gd, Tb, Dy) complexes // Dalton Transactions. 2017. – V. 46. – № 46. – P. 16294-16305. doi:10.1039/c7dt03441e

87. Zhang J., Ye Y., Chen Y., Pregot C., Li T., Balasubramaniam S., Dorn H.C. Gd₃N@C₈₄(OH)_x: A New Egg-Shaped Metallofullerene Magnetic Resonance

Imaging Contrast Agent // Journal of the American Chemical Society. 2014. – V. 136. – № 6. – P. 2630-2636. doi:10.1021/ja412254k

88. Alexandropoulos D.I., Vignesh K.R., Dolinar B.S., Dunbar K.R. End-to-end azides as bridging ligands in lanthanide coordination chemistry: Magnetic and magnetocaloric properties of tetranuclear Ln_4 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$) complexes exhibiting a rare rhombus topology // Polyhedron. 2018. – V. 151. – P. 255-263. doi:10.1016/j.poly.2018.04.034

89. Луков В. В., Коган В. А., Левченков С. И., Щербаков И.Н., Попов Л.Д. Современные исследования в области молекулярных магнетиков: состояние, проблемы, перспективы // Координационная химия. 2015. – Т. 41. – № 1. – С. 3. doi. 10.7868/S0132344X15010053

90. Chand J., Kumar G., Kumar P., Sharma S.K., Knobel M., Singh M. Effect of Gd^{3+} doping on magnetic, electric and dielectric properties of $\text{MgGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites processed by solid state reaction technique // Journal of Alloys and Compounds. 2011. – V. 509. – № 40. – P. 9638-9644. doi:10.1016/j.jallcom.2011.07.055

91. Nawazish Z., Liaquat A., Anis-ur-Rehman M., ul Haq A. Development of electrical and magnetic properties of Gd-substituted $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles // Materials Today Communications. 2021. – V. 26. – P. 101998.

92. Santhosh Kumar M.V., Shankarmurthy G.J., Melagiriappa E., Nagaraja K.K., Lamani A.R., Harish B.M. Dielectric and magnetic properties of high porous Gd^{+3} substituted nickel zinc ferrite nanoparticles // Materials Research Express. 2018. – V. 5. – № 4. – P. 046109. doi:10.1088/2053-1591/aabda7

93. Nicolson A.M., Ross G.F. Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. 1970. – V. 19. – № 4. – P. 377-382. doi:10.1109/tim.1970.4313932

94. Baker-Jarvis J., Janezic M.D., Riddle B.F. Measuring the permittivity and permeability of lossy materials: Solids, liquids, metals, building materials, and

negative-index materials. Washington: U.S. Government Printing Office, 2005. 172 p.

95. De Paula A.L., Rezende M.C., Barroso J.J. Modified Nicolson-Ross-Weir (NRW) method to retrieve the constitutive parameters of low-loss materials. 2011 SBMO/IEEE MTT-S // International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC 2011). 2011. doi:10.1109/imoc.2011.6169293

96. Luukkonen O., Maslovski S.I., Tretyakov S.A. A Stepwise Nicolson–Ross–Weir-Based Material Parameter Extraction Method // IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters. 2011. – V. 10. – P. 1295-1298. doi:10.1109/lawp.2011.2175897

97. Иванин С.Н., Бузько В.Ю., Горячко А.И., Панюшкин В.Т. Синтез, строение и электромагнитные характеристики стеарата гадолия. // Журнал неорганической химии. 2020. – Т. 65. – № 6. – С. 809-816.

98. Иванин С.Н., Бузько В.Ю., Горячко А.И., Панюшкин В.Т. Электромагнитные характеристики гетеролигандных комплексов стеарата гадолия. // Журнал физической химии. 2020. – Т. 94. – № 8. – С. 1222-1227.

99. Иванин С.Н., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Селивантьев Ю.М., Костырина Т.В. Синтез, исследование и молекулярное моделирование возможных структур гетеролигандного комплекса стеарата гадолия с ацетилацетоном. // Журнал структурной химии. 2021. – Т. 62. – № 1. – С. 23-32.

100. Иванин С.Н., Бузько В.Ю., Горячко А.И., Панюшкин В.Т. Оптические и магнитные свойства гетеролигандного комплекса стеарата гадолия с ацетилацетоном. // Журнал физической химии. 2021. – Т. 95. – № 2. – С. 256-261.

101. Иванин С.Н., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. Исследование свойств стеарата гадолия методом спектроскопии ЭПР. // Координационная химия. 2021. – Т. 47. – № 3. – С. 191-196.

102. Mahfouz R.M., Ahmed G.A.-W., Alshammari M.R. Application of the model-free approach to the study of non-isothermal decomposition of un-irradiated and γ -irradiated hydrated gadolinium acetylacetonate // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2014. – V. 169. – № 6. – P. 490-498. doi:10.1080/10420150.2013.877909
103. Lalancette R.A., Syzdek D., Grebowicz J., Arslan E., Bernal I. The thermal decomposition and analyses of metal tris-acetylacetonates // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. doi:10.1007/s10973-018-7598-8
104. Shukla R.K., Singh T.B. Physico-Chemical Studies of Yttrium Soaps in Solid State // *Journal of Chemistry and Chemical Sciences*. 2016. – V. 6. – № 11. – P. 1037-1044.
105. Setyawan D., Isadiartuti D., Desti Betari S., Paramita D.P. Physical characterization of ibuprofen-stearic acid binary mixture due to compression force // *Indonesian Journal of Pharmacy*. 2016. – V. 27. – № 1. – P. 28. <https://doi.org/10.14499/indonesianjpharm27iss1pp28>
106. Lin Y., Peng Q. Stearic acid synthesis, properties and applications: Nova Science Publishers, 2015. 134 p.
107. Jongen L., Binnemans K., Hinz D., Meyer G. Thermal behaviour of lanthanum(III) alkanoates // *Liquid Crystals*. 2001. – V. 28. – № 11. – P. 1727–1733. doi:10.1080/02678290110078766
108. Da Silva Lisboa F., Arízaga G.G.C., Wypych F. Esterification of Free Fatty Acids Using Layered Carboxylates and Hydroxide Salts as Catalysts // *Topics in Catalysis*. 2011. – V. 54. – № 8-9. – P. 474-481. doi:10.1007/s11244-011-9610-4
109. Jongen L., Binnemans K., Hinz D., Meyer G. Mesomorphic behaviour of cerium(III) alkanoates // *Materials Science and Engineering: C*. 2001. – V. 18. – № 1-2. – P. 199-204. doi:10.1016/s0928-4931(01)00357-5
110. Abdel Kerim F.M., Aly H.F., El-Agramy A. Infrared absorption spectra of some lanthanide acetylacetonate complexes // *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*. 1977. – V. 85 A. – № 6. – P. 559-566.

111. Nolasco M.M., Vaz P.M., Vaz P.D., Ferreira R.A.S., Lima P.P., Carlos L.D. A green-emitting α -substituted β -diketonate Tb^{3+} phosphor for ultraviolet LED-based solid-state lighting // *Journal of Coordination Chemistry*. 2014. – V. 67. – № 23-24. – P. 4076-4089. doi:10.1080/00958972.2014.969722
112. Lv F., Zhang Y., Chen X., Ma Y. Composition and Fluorescence of Gadolinium (III) Acetylacetonate Derivatives by Solvothermal Method // *International Journal of Optics and Photonic Engineering*. 2017 – V. 2:005.
113. Cakic S., Lacnjevac C., Nikolic G., Stamenkovic J., Rajkovic M., Gligoric M., Barac M. Spectroscopic Characteristics of Highly Selective Manganese Catalysis in Aqueous Polyurethane Systems // *Sensors*. 2006. – V. 6. – № 11. – P. 1708-1720. doi:10.3390/s6111708
114. Buzko V.Y., Sukhno I.V., Polushin A.A., Panyushkin V.T. DFT study of the structural characteristics of the yttrium(3+) aqua ion. // *Journal of Structural Chemistry*. 2006. – V. 47. – № 3. – P. 413-419. doi:10.1007/s10947-006-0316-6
115. Buzko V., Sukhno I., Buzko M. Ab initio and DFT study of Lu^{3+} hydration // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2009. – V. 894. – № 1-3. – P. 75-79. doi:10.1016/j.theochem.2008.10.001
116. Liu F.-L., Peng L. DFT studies on coplanar poly-cage cubanes $C_{8+4n}H_8$ ($n=1-5$) // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2004. – V. 710. – № 1-3. – P. 163-168. doi:10.1016/j.theochem.2004.08.038
117. Oomens J., Polfer N., Pirali O., Ueno Y., Maboudian R., May P.W., Carlson R.M.K. Infrared spectroscopic investigation of higher diamondoids // *Journal of Molecular Spectroscopy*. 2006. – V. 238. – № 2. – P. 158-167. doi:10.1016/j.jms.2006.05.001
118. Shukla R.K., Bahadur Singh T., Shukla M. Physico-Chemical Studies on Terbium Soaps in Solid State // *Journal of Chemistry and Chemical Sciences*. 2016. – V.6. – № 11. – P. 1029-1036.
119. Mukhopadhyay M.K., Sanyal M.K., Datta A., Webster J., Penfold J. Interplay between hydrophilic and hydrophobic interactions for deciding the

molecular orientation in Langmuir–Blodgett film deposition // *Chemical Physics Letters*. 2005. – V. 407. – № 4-6. – P. 276-282. doi:10.1016/j.cplett.2005.03.076

120. Al-Anber M.A., Daoud H.M., Ruffer T., Lang H. Synthesis, crystal structure and supramolecularity of [Cu(tba)₂] complex (tba=deprotonated of 3-benzoyl-1,1,1-trifluoroacetone) // *Arabian Journal of Chemistry*. 2016. – V. 9. – № 3. – P. 344-349. doi:10.1016/j.arabjc.2012.04.048

121. Al-anber M.A., Daoud H. Synthesis and characterization of metal-β-diketonate coordination complexes and polymers // *Oriental Journal of Chemistry*. 2013. – V. 29. – № 3. – P. 905-909.

122. Ekennia A.C., Onwudiwe D.C., Olasunkanmi L.O., Osowole A.A., Ebenso E.E. Synthesis, DFT Calculation, and Antimicrobial Studies of Novel Zn(II), Co(II), Cu(II), and Mn(II) Heteroleptic Complexes Containing Benzoylacetone and Dithiocarbamate // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2015. – V. 2015. – P. 1-12. doi:10.1155/2015/789063

123. Zeng Q.G., Ding Z.J., Chen B., Zhang Q.J. Raman and Photoluminescence Spectral Study of Eu(DBM)₃•2H₂O at High Pressures // *Materials Science Forum*. 2005. – V. 475-479. – P. 1817-1820. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.475-479.1817

124. Kang J.-S., Jeong Y.-K., Shim Y.S., Rout S., Leung K.T., Sohn Y., Kang J.-G. Structures, and luminescence and magnetic properties of Ln(III) complexes bearing dibenzoylmethane ligand (Ln=Eu and Gd) // *Journal of Luminescence*. 2016. – V. 178. – P. 368-374. doi:10.1016/j.jlumin.2016.06.008

125. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. 1976. – V. 32. – № 5. – P. 751-767. doi:10.1107/s0567739476001551

126. Булюкина В.А., Ушаков А.В., Чуриков А.В. Функциональное поведение материалов на основе фосфата железа(II)-лития со структурой трифилит в литий-аккумулирующей системе с водным электролитом // *Электрохимическая энергетика*. 2017. – Т. 17. – № 1. – С. 37-55.

127. Шпанченко Р.В., Розова М.Г. // Рентгенофазовый анализ. МГУ 1998. 25 с.
128. Fomina I.G., Dobrokhotova Z.V., Piyukhin A.B., Aleksandrov G.G., Kazak V.O., Gehman A.E., Eremenko I.L. Binuclear samarium(III) pivalates with chelating N-donors: Synthesis, structure, thermal behavior, magnetic and luminescent properties // Polyhedron. 2013. – V. 65. – P. 152-160. doi:10.1016/j.poly.2013.08.017
129. Roberts G. Langmuir-Blodgett films. Springer Science+Business, New York, 1990. P. 425. DOI 10.1007/978-1-4899-3716-2
130. Weil J.A., Bolton J.R., Wertz J.E. Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications. Wiley, New York, 1994. 498 p.
131. Singh V., Sivaramaiah G., Rao J.L., Kim S.H. Luminescence and electron paramagnetic resonance investigation on ultraviolet emitting Gd doped MgAl₂O₄ phosphors // Journal of Luminescence. 2013. – V. 143. – P. 162-168. doi:10.1016/j.jlumin.2013.03.054
132. Sreekanth Chakradhar R.P., Sivaramaiah G., Rao J.L., Gopal N.O. EPR and optical investigations of manganese ions in alkali lead tetraborate glasses // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2005. – V. 62. – № 4-5. – P. 761-768. doi:10.1016/j.saa.2005.02.045
133. Siva Ramaiah G., Lakshmana Rao J. Electron spin resonance and optical absorption spectroscopic studies of Cu²⁺ ions in aluminium lead borate glasses // Journal of Alloys and Compounds. 2013. – V. 551. – P. 399-404. doi:10.1016/j.jallcom.2012.10.023
134. Siva Ramaiah G., Lakshmana Rao J. Electron Spin Resonance and optical absorption spectroscopic studies of manganese centers in aluminium lead borate glasses // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2012. – V. 98. – P. 105-109. doi:10.1016/j.saa.2012.08.023

135. Tuhkala M. Dielectric characterization of powdery substances using an indirectly coupled open-ended coaxial cavity resonator: Thesis, University of Oulu. P.: Juvenes print, 2014. 72 p.

136. Bock S., Kijatkin C., Berben D., Imlau M. Absorption and Remission Characterization of Pure, Dielectric (Nano-)Powders Using Diffuse Reflectance Spectroscopy: An End-To-End Instruction // Applied Sciences. 2019. – V. 9. – P. 4933. <https://doi.org/10.3390/app9224933>

137. López R., Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2011. – V. 61. – № 1. – P. 1-7. doi:10.1007/s10971-011-2582-9