

На правах рукописи



Иванин Сергей Николаевич

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

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Краснодар – 2021

Работа выполнена на кафедре общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Панюшкин Виктор Терентьевич,
профессор кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Щербаков Игорь Николаевич,
заведующий кафедрой физической и коллоидной химии имени профессора Виктора Александровича Когана ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

кандидат химических наук, доцент
Довгий Илларион Игоревич,
старший научный сотрудник отдела биогеохимии моря ФГБУН ФИЦ «Морской гидрофизический институт РАН», г. Севастополь

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», г. Москва

Защита состоится «29» июня 2021 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, <http://kubsu.ru>

Автореферат разослан « » апреля 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

 С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

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 Winnemans 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 -дикетонатов и определен их химический состав.

3. По данным методов РФА и РЭМ установлено, что гетеролигандные комплексы на основе стеарата гадолиния и β -дикетонатов 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 -дикетоната.

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 -дикетонатов. 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 -дикетонатов 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.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы, состоящего из 137 источников. Работа изложена на 139 страницах, содержит 57 рисунков и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность работы, степень ее разработанности. Сформулированы цель работы и задачи для ее реализации. Показана научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлен литературный обзор по методам синтеза стеаратов лантаноидов и ранее исследованным гетеролигандным комплексным соединениям лантаноидов с органическими кислотами и β -дикетонами. Рассмотрены основные методы исследования комплексных соединений лантаноидов (Eu, Gd, Tb и др.), применяемые на практике. Особое внимание уделено исследованию комплексных соединений на основе Gd^{III} методом ЭПР-спектроскопии.

Во **второй главе** описаны методы синтеза стеарата гадолиния и гетеролигандных комплексов на его основе. Установлены составы синтезированных комплексных соединений.

Синтез

Порошки гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния и β -дикетонов были синтезированы подобно методу [1], 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 $76^\circ C$ 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 соединений трижды промывались смесью деионизированной воды с этанолом (1:1 по объему) и высушивались при $75^\circ C$ в течение 24 часов в сушильном шкафу.

Элементный анализ и ТГА

Состав синтезированных комплексных соединений установлен с помощью данных С,Н – анализа (табл. 1) и подтвержден данными ЭДА и ТГА (рис. 1). Так например, для исследованного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном ($GdSt_2AcAc$) найдено, %: С 56,1; Н 9,6; рассчитано для соединения $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_5H_7O_2)(H_2O)_3$ %: С 56,06; Н 9,64.

Таблица 1 – Данные С,Н-анализа исследованных гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с β -дикетонами

Комплекс	%С, измерение/расчет	%Н, измерение/расчет
$Gd(C_{17}H_{35}COO)_3(H_2O)_{2.5}$	61,5/61,51	10,5/10,51
$Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_{10}O_2)(H_2O)_3$	58,8/58,75	9,2/9,22
$Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{15}H_{12}O_2)(H_2O)_2$	62,3/62,22	8,9/8,81
$Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_7F_3O_2)(H_2O)_2$	56,7/56,59	8,7/8,67

$Gd(C_{17}H_{35}COO)_3(H_2O)_{2.5}$ – $GdSt_3$, $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_{10}O_2)(H_2O)_3$ – $GdSt_2BAc$,
 $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{15}H_{12}O_2)(H_2O)_2$ – $GdSt_2DBM$,
 $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_7F_3O_2)(H_2O)_2$ – $GdSt_2BTFAc$.

Спектр ЭДА подтверждает присутствие атомов кислорода, углерода и наличие атомов гадолиния, а также свидетельствуют об отсутствии примесей хлорид-ионов и катионов аммония в составе $GdSt_2AcAc$ (рис. 1а).

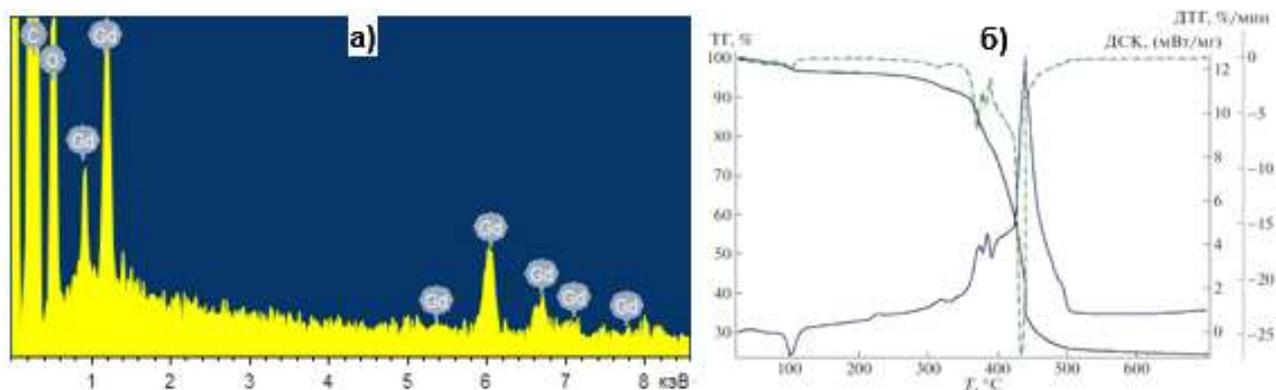


Рисунок 1 – Спектр ЭДА анализа и ТГ, ДТГ и ДСК кривые для исследованного гетеролигандного комплекса $GdSt_2AcAc$

Из кривых ТГ, ДТГ и ДТА видно (рис. 1б), что потеря массы комплексного соединения $GdSt_2AcAc$ при термоллизе происходит в несколько этапов:

1 – в диапазоне температур $20^{\circ}C - 315^{\circ}C$ - отщепление трех молекул воды (эксперимент/расчет: 6,32%/6,15%), причем при температуре $118^{\circ}C$ происходит потеря молекул адсорбированной воды, а в диапазоне $118 - 315^{\circ}C$ наблюдается потеря молекул координационной воды;

2 – в диапазоне температур $315^{\circ}C - 384^{\circ}C$ происходит разрушение координированного ацетилацетона (11,8% / 11,4%);

3 – в диапазоне температур $384 - 560^{\circ}C$ происходит основная потеря массы – 56,97%, что связано с термическим разложением стеаратных фрагментов и образованием карбоната гадолиния.

4 – в диапазоне $750 - 850^{\circ}C$ происходит разложение карбоната гадолиния и образование оксида гадолиния, что коррелирует с литературными данными.

Обработанные данные ТГА исследованных гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с β -дикетонами представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Обработанные данные ТГА исследованных гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с β -дикетонами

Соединение	Эксп. потеря массы, %	Диапазон температур, $^{\circ}C$	Расч. потеря массы, %	Процесс термолиза
$GdSt_3$	4,06	0 – 351	4,26	-2,5 H_2O
	79,12	351 – 516	80,6	- 3 St
$GdSt_2BAc$	22	0 – 380	22,8	- 3 H_2O - BAc
	60	380 – 592	57	- 2 St
$GdSt_2DBM$	25,8	0 – 372	26,3	- 2 H_2O - DBM
	55,8	372 – 540	57,6	- 2 St
$GdSt_2BTFAc$	24,36	20 – 338	25,8	- 2 H_2O - BTFAc
	56,15	338 – 498	58,07	- 2 St

При термическом разложении остальных исследованных комплексных соединений происходят аналогичные процессы.

ИК-спектроскопия

При интерпретации ИК-спектров синтезированных комплексных соединений (рис. 2) основное внимание уделялось отсутствию интенсивного пика для карбоксильной группы стеариновой кислоты при 1700 см^{-1} и появлению двух интенсивных пиков около 1540 см^{-1} и 1460 см^{-1} , относящихся к колебаниям карбоксилат-иона, что подтверждает координацию стеариновой кислоты с ионом гадолиния. Аналогичный вывод был сделан и для координации молекул β -дикетонных, так как отсутствие пика в районе $1590 - 1600\text{ см}^{-1}$, который характеризует растяжение связи $\text{C}=\text{O}$ и появление двух новых пиков на частотах около 1620 и 1580 см^{-1} , подтверждает образование химической связи молекул β -дикетонных с ионом гадолиния.

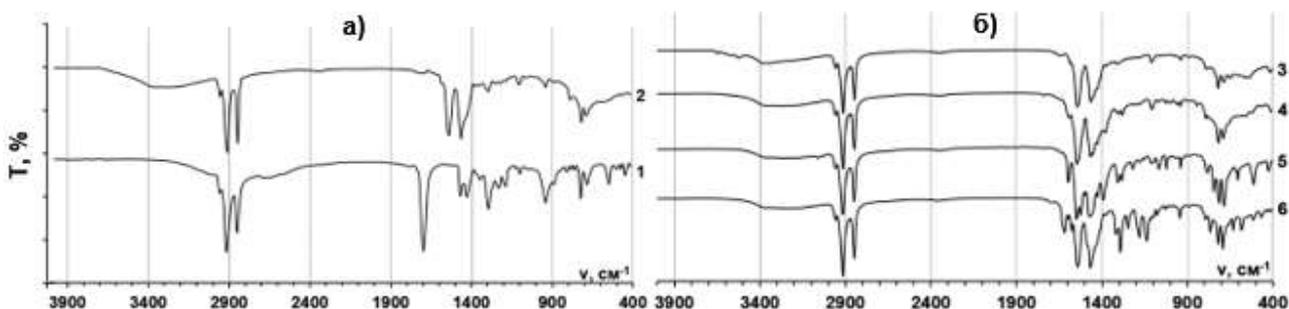


Рисунок 2 – ИК-спектры стеариновой кислоты (1) и стеарата гадолиния (2) – а), и синтезированных гетеролигандных комплексов: GdSt_2AcAc (3), GdSt_2Bac (4), GdSt_2DBM (5) и $\text{GdSt}_2\text{BTFAc}$ (6) – б)

В **третьей главе** обсуждаются результаты исследования структурных и магнитных свойств синтезированных комплексных соединений.

Рентгенофазовый анализ и растровая электронная микроскопия

На рис. 3 представлена рентгенограмма порошка (а) и зависимости уширения (β) пиков от угла отражения (θ) - (б) для исследованного комплексного соединения $\text{GdSt}_2\text{BTFAc}$, представленные в линеаризованных координатах (2) в соответствии с методом Вильямсона – Холла (б). Используя методы Шеррера и

Вильямсона – Холла были рассчитаны области когерентного рассеяния (ОКР), соизмеримые с размерами кристаллитов (табл. 3).

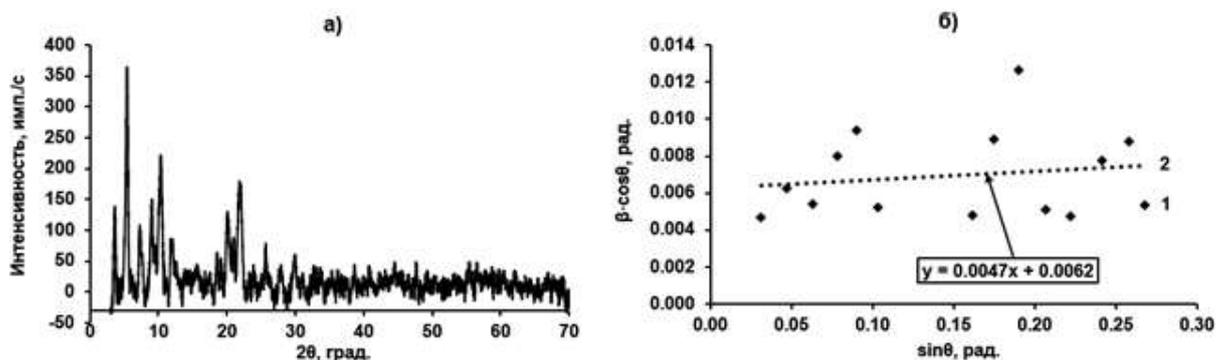


Рисунок 3 – Рентгенограмма порошка (а) и расчет кристаллитов по методу Вильямсона – Холла (б) для комплекса GdSt₂BTFAC

Интенсивность и полуширина рефлексов (т.е. угловая ширина пика на половине его максимальной интенсивности) являются мерой степени кристалличности образца. Полученные данные рентгенофазового анализа, подтверждают, что синтезированные комплексные соединения на основе стеарата гадолиния является хорошо кристаллизованными порошками.

Таблица 3 – 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 ₂ O) _{2.4}	48,69	40,1	49,5	2,13
GdSt ₂ (C ₅ H ₈ O ₂)(H ₂ O) ₃	48,95	32,1	32,3	1,25
GdSt ₂ (C ₁₀ H ₁₀ O ₂)(H ₂ O) ₃	49,76	28,7	28,9	1,13
GdSt ₂ (C ₁₅ H ₁₂ O ₂)(H ₂ O) ₂	48,80	31,0	38,5	1,95
GdSt ₂ (C ₁₀ H ₇ F ₃ O ₂)(H ₂ O) ₂	48,97	21,9	22,4	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 данные порошковой рентгенограммы (рис. 3а), можно сделать вывод, что последовательность рефлексов соответствует последовательному отражению рентгеновского излучения от слоев ионов гадолиния, разделенных бислоем полностью вытянутых радикалов жирных кислот. Таким образом, межслойное расстояние между ионами гадолиния (d) можно рассчитать по

рефлексам рентгенограммы используя уравнение Вульфа-Брегга ($n\lambda = 2d \sin\theta$) и среднее рассчитанное значение межплоскостного расстояния d_{cp} представлено в табл. 3. Данный вывод подтверждается хорошим согласованием между экспериментальным средним межплоскостным расстоянием (d_{cp} для всех комплексов порядка 49 Å) и расчетным ($d_{макс} = 49,88$ Å) максимальным средним межплоскостным расстоянием. Расчет проводили по уравнению:

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

где n = общее количество атомов углерода, $d_{C-H} = 1,09$ Å, $d_{C-C} = 1,54$ Å и $d_{C-O} = 1,36$ Å. Ионный радиус иона гадолиния (III) для координационного числа 8 был взят из работы Шеннона ($r = 1,053$ Å).

Анализируя полученные данные (табл. 3) 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 размер кристаллитов в 1,2-2 раза больше, чем для гетеролигандных комплексов с β -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 агломерате за счет действия Ван-дер-Ваальсовых сил.

Наличие слоистой структуры у исследованных комплексных соединений можно также подтвердить, анализируя полученные РЭМ-изображения на рис. 4.

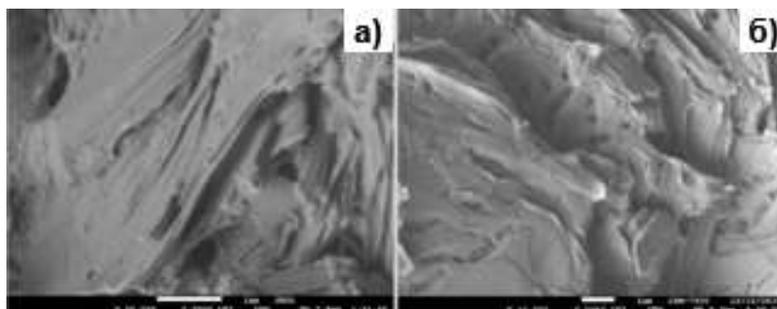


Рисунок 4 – Изображения микроструктуры $GdSt_2BTFAc$ (а) и $GdSt_2DBM$ (б), полученные на РЭМ при увеличении в 20000 раз

При увеличении в 20000 раз видно, что частицы исследованных комплексных соединений обладают ярко выраженной слоистой структурой.

Молекулярное моделирование

Было выполнено молекулярное моделирование стеаратного аквакомплекса иона Gd^{III} в восьмикоординированном состоянии с двумя стеарат-анионами с бидентатной хелатной координацией карбоксильной группы, молекулой бензоилтрифторацетона и двумя молекулами воды. Самая энергетически устойчивая конформация представлена на рис. 5а.

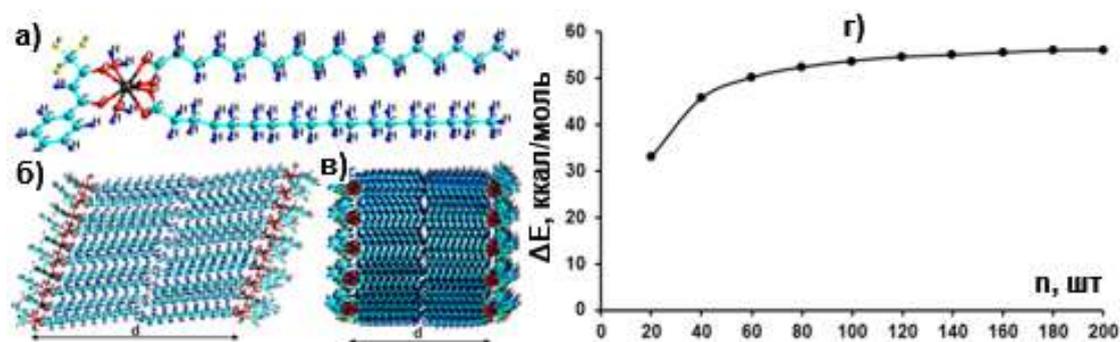


Рисунок 5 – Мономерный фрагмент $Gd(St)_2BTFAc$ моделируемых цепочек (а), вероятная упаковка молекул $Gd(St)_2BTFAc$ в полимерную однослойную цепочку (б), пятислойный фрагмент, состоящий из однослойных цепочек (в) и график зависимости рассчитанного энергетического эффекта на мономерный фрагмент от количества мономеров в слоистой полимерной структуре

Принимая во внимание данные рентгенофазового анализа о слоистой структуре комплексов, было произведено моделирование возможных полимерных структур. Наиболее оптимальной, удовлетворяющей данным РФА, оказалась структура, изображенная на рис. 5б.

Также были смоделированы слоистые полимерные цепи 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 рис. 5в) и рассчитан энергетический эффект образования слоистой полимерной структуры. Полученные данные представлены на рис. 5г.

Как видно из графика значения энергетического эффекта, при переходе от однослойной к десятислойной полимерной цепи, постепенно увеличиваются от -33,04 до -56,06 ккал/моль и выходят на плато при 9–10 слоях полимерной цепочки (180 – 200 мономерных фрагментов). Таким образом, дальнейшее укладывание слоев в цепочку может сопровождаться прекращением роста размера частицы и минимальный размер частицы, состоящей из 180 – 200 фрагментов, по диагонали составляет около 14 нм, что согласуется с данными рентгенофазового анализа по размеру кристаллитов ($21,9 \pm 5,6$ нм) и также подтверждает индивидуальность комплексного соединения.

ЭПР-спектроскопия

На рис. 6а показаны спектры ЭПР исследуемого порошка стеарата гадолиния и первые интегралы спектров ЭПР (кривые поглощения, рис. 6б), полученные в температурном диапазоне 77 – 283 К. 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 образца, значение g -фактора во всем температурном диапазоне равно $\sim 2,0$.

Теоретический спектр ЭПР для исследуемого стеарата гадолиния моделировался в программе MATLAB на основе модуля Easyspin [2, 3] с использованием спин-гамильтониана следующего вида:

$$\hat{H} = \mu_B \cdot \hat{S} \cdot g \cdot B_0 + D \cdot \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E \cdot (S_x^2 - S_y^2) \quad (2)$$

Аппроксимация параметров выполнена методом наименьших квадратов с использованием алгоритма оптимизации Нелдера-Мида при достижении наименьшего значения среднеквадратичного отклонения (rmsd). Были получены следующие параметры: $\Delta H_{pp} = 107$ мТл (ширина спектральной линии от пика до пика), параметр $D = 1260$ МГц и $E = 420$ МГц, g -фактор = 2, использовалась форма линии Лоренца. Как видно из рис. 6в, теоретический расчет спектра ЭПР согласуется с экспериментальными измерениями.

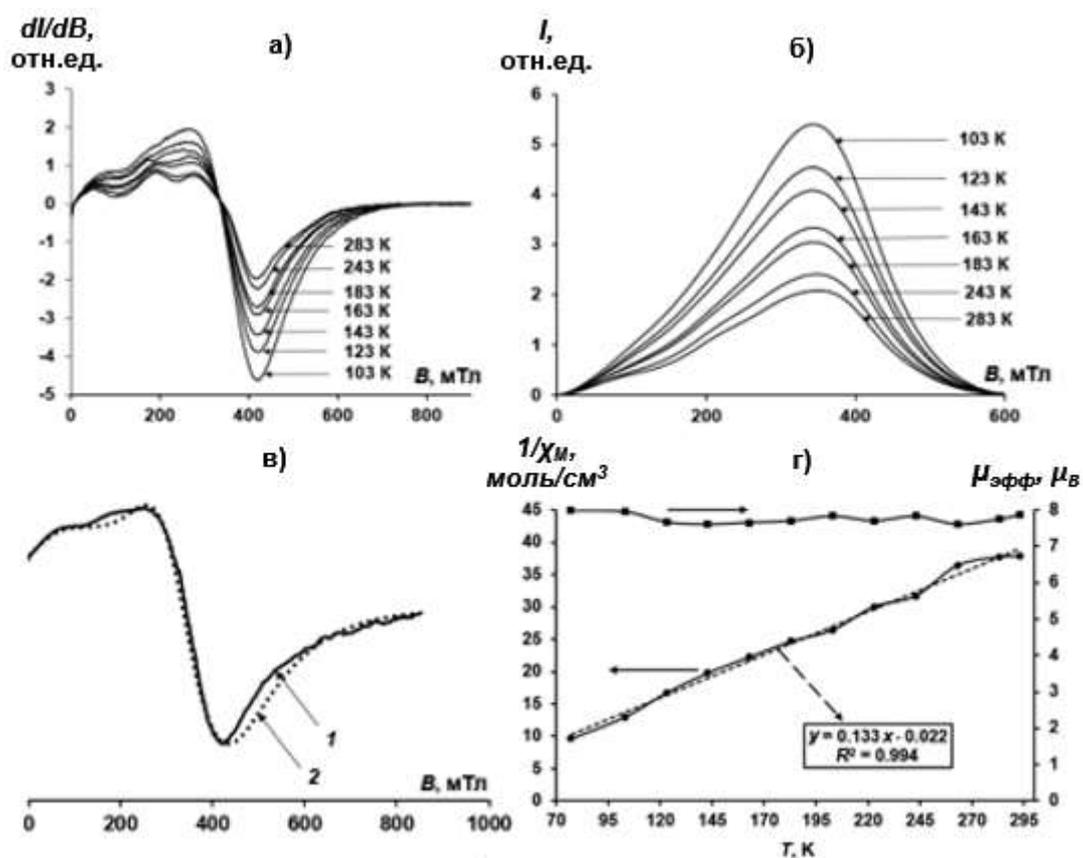


Рисунок 6 – Спектры ЭПР (а) и интегральная интенсивность спектров ЭПР (б) полученные в диапазоне 103–283 К; спектр ЭПР при 77 К (1) и симулированный спектр (2) (в); зависимость $1/\chi_M$ и экспериментально рассчитанного $\mu_{\text{эфф}}$ от абсолютной температуры для порошка стеарата гадолиния (пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением з. Кюри–Вейса для $1/\chi_M$ в интервале 77–293 К)

Концентрация парамагнитных центров для исследуемого вещества рассчитана путем сравнения площади под кривой поглощения (рис. 6б) в сравнении с общепринятым парамагнитным стандартом. В качестве ЭПР парамагнитного стандарта применялся порошок стабильного радикала ТЕМРО с известной концентрацией электронных спинов. Для расчета концентрации парамагнитных центров в исследуемых образцах, методом ЭПР при использовании парамагнитного стандарта, применяется следующее выражение:

$$N = \frac{N_{\text{стд}} \cdot A_x \cdot (g_{\text{стд}})^2 \cdot [S(S+1)]_{\text{стд}}}{A_{\text{стд}} \cdot (g_x)^2 \cdot [S(S+1)]_x} \quad (3)$$

Рассчитанная по формуле (3) концентрация парамагнитных центров исследуемого стеарата гадолия с учетом температурной зависимости интегральной интенсивности спектров ЭПР стандарта при переходе от 293 К к 77 К имеет значение $N \approx (5,6 \pm 0,2) \times 10^{18}$ во всем исследуемом диапазоне.

Магнитную восприимчивость исследуемого порошка стеарата гадолия можно рассчитать из данных ЭПР с использованием формулы:

$$\chi = \frac{N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot J(J+1)}{3 \cdot k_B \cdot T} \quad (4)$$

Теоретический магнитный момент ($\mu_{эфф}$) для иона Gd^{III} , рассчитанный по формуле $\mu_{эфф} = g[S(S + 1)]^{1/2}$ равен 7,94 μ_B . Экспериментальный $\mu_{эфф}$ порошка стеарата гадолия можно рассчитать по формуле:

$$\mu_{эфф} = \sqrt{8 \cdot \chi_m \cdot T} \quad (5)$$

Рассчитанный таким образом $\mu_{эфф}$ для порошка стеарата гадолия во всем исследуемом температурном диапазоне равен $7,8 \pm 0,14 \mu_B$.

Для расчета молярной магнитной восприимчивости (χ_m) необходимо учитывать молярную массу образца (M), которая для исследуемого образца стеарата гадолия равна 1054 г/моль. График зависимости величины обратной молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_m$) и $\mu_{эфф}$ от абсолютной температуры приведен на рис. бг, из которого следует, что для порошка стеарата гадолия характерно монотонное уменьшение значения $1/\chi_m$ с понижением температуры. Из графика видно, что если на кривую обратной парамагнитной восприимчивости в области исследуемых температур наложить прямую линию, описываемую законом Кюри–Вейса, то ее пересечение с осью x дает значение температуры Кюри (θ) для исследуемого образца. В данном случае прямая линия 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 ($\theta \approx 0$) указывает на отсутствие магнитного упорядочения между атомами-носителями магнитного момента исследуемого стеарата гадолия, что характерно для парамагнитного состояния

вещества. Далее по закону Кюри ($\chi_m = C/T$) была рассчитана константа Кюри $C \approx 7,53 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$.

В табл. 4 представлены данные, полученные методом ЭПР-спектроскопии для исследованных гетеролигандных комплексных соединений.

Как видно из табл. 4, 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} .

Таблица 4 – Данные ЭПР-спектроскопии для исследованных гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния и β -дикетонатов

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
$\mu_{\text{эфф}}$, $\mu\text{В}$	$7,8 \pm 0,14$	$7,88 \pm 0,09$	$7,92 \pm 0,08$	$7,85 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,13$
rmsd	0,049	0,025	0,041	0,033	0,031

rmsd – среднеквадратичное отклонение между экспериментальным и расчетным спектрами

Квантово-химические расчеты

В подтверждение данных ЭПР-спектроскопии о низкой симметрии исследованных комплексных соединений были выполнены квантово-химические расчеты с помощью программы ORCA 4.1.1 методом теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP, данные приведены в табл. 5. Модельная структура GdSt₂AcAc изображена на рис. 7.

Таблица 5 – Наиболее вероятные точечные группы симметрии для гетеролигандных комплексных соединений

Соединение	GdSt ₃	GdSt ₂ AcAc	GdSt ₂ BAc	GdSt ₂ DBM	GdSt ₂ BTFAc
Группа симметрии	R – среднеквадратичное отклонение, Å				
C _s	0,283	0,297	0,227	0,224	
C _{2v}	0,279	0,327	0,276	0,274	0,362
D _{2d}	–		–	–	0,31

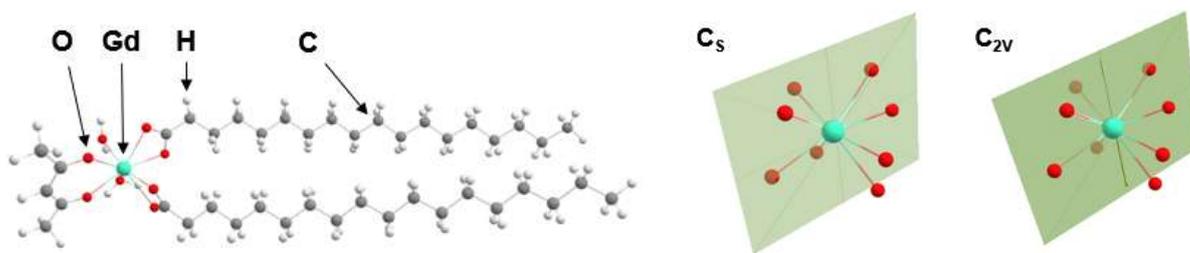


Рисунок 7 – Оптимизированная модельная структура GdSt₂AcAc

Как видно из табл. 5, для всех исследованных в работе комплексных соединений, кроме GdSt₂BTFAc – у которого симметрия координационного узла близка к D_{2d}, точечная группа симметрии координационного полиэдра иона Gd^{III} близка к C_s либо C_{2v}, что говорит о низкой симметрии комплексов и подтверждает данные ЭПР-спектроскопии.

Изучение магнитной и диэлектрической проницаемости

На рис. 8 представлены графики частотной зависимости рассчитанной магнитной и диэлектрической проницаемостей для исследованных образцов гетеролигандных комплексов на основе стеарата гадолиния и β-дикетонов.

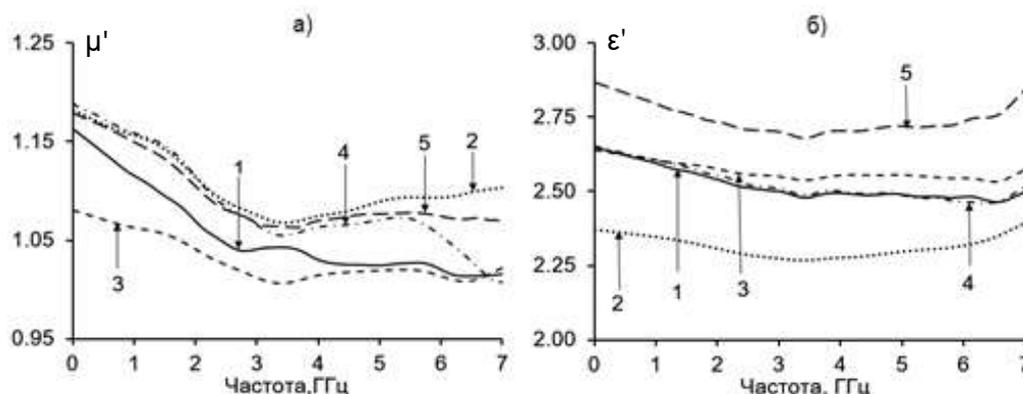


Рисунок 8 – Графики зависимости магнитной (а) и диэлектрической (б) проницаемостей от частоты приложенного электромагнитного излучения (ЭМИ) для исследованных комплексов на основе стеарата гадолиния: 1 - GdSt₃, 2 – GdSt₂AcAc, 3 – GdSt₂BAc, 4 – GdSt₂DBM, 5 – GdSt₂BTFAc

По результатам измерений ВАЦ сделаны 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 GdSt₂DBM при частоте ЭМИ 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 гадолиния меньшее значение магнитной проницаемости среди гетеролигандных комплексов наблюдается для GdSt₂BTFAc;

4 – для гетеролигандных комплексов GdSt₂BAc и GdSt₂DBM изменения диэлектрической проницаемости от ЭМИ практически не наблюдается;

5 – для GdSt₂AcAc с ростом частоты ЭМИ 0,03 до 7 ГГц происходит значительное уменьшение диэлектрической проницаемости с 2,65 до 2,37. Возможно, это связано с уменьшением степени поляризации молекул воды в координационной сфере комплекса.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые гетеролигандные комплексные соединения Gd^{III} со стеарат-анионами и β-дикетонами ((AcAc), (BAc), (DBM), (BTFAc)) в виде порошков. Методами С,Н – 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} .

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи:

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

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

3. 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 гадолиния с ацетилацетоном. // Журнал структурной химии. - 2021. - Т. 62. - № 1. - С. 23–32.

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

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

Тезисы:

1. Иванин С.Н., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. Исследование комплексов $Gd(III)$ со стеарат-анионом и бета-дикетонами. // VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул. 2018. - С.25.

2. Иванин С.Н., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. Моделирование ленгмюровских монослоев β -дикетонатного комплекса иона $La(III)$. // XV

Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». 2018. - С. 245–246.

3. Иванин С.Н., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). // ЭПР характеристики стеарата гадолиния и его гетеролигандного комплекса с дибензоилметаном. 2018. - С. 109–110.

4. Ivanin S.N., Buz'ko V.Yu., Panyushkin V.T. The zero field splitting determination for gadolinium stearate in chloroform solution. // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. 2019. - V. 2a. - S. 2. - P. 211.

5. Иванин С.Н., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. Исследование электромагнитных характеристик гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с бета-дикетонами. // XVI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». 2019. - С. 47–48.

6. Иванин С.Н., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. Синтез и ИК-спектроскопия гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном. // XVII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». 2020. - С. 307–308.

7. Иванин С.Н., Бузько В.Ю., Селивантьев Ю.М., Панюшкин В.Т. Синтез и моделирование возможной структуры гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном. // XXX Международная научно-практическая конференция «Advances in Science and Technology». 2020. - С. 60–61.

Список цитируемой литературы:

1. 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.

2. 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

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

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.