## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.662+546.03+543.4+544.174+537.621.4

# ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА СТЕАРАТА ГАДОЛИНИЯ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

© 2021 г. С. Н. Иванин<sup>а,\*</sup>, В. Ю. Бузько<sup>а</sup>, А. И. Горячко<sup>а</sup>, В. Т. Панюшкин<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040, Россия

\*e-mail: Ivanin18071993@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г. После доработки 10.04.2020 г. Принята к публикации 29.06.2020 г.

Синтезирован гетеролигандный комплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном. Методами термогравиметрии и энергодисперсионного анализа установлен его состав. На основании метода растровой электронной микроскопии показано, что синтезированный порошок комплекса состоит из слоистых частиц среднего размера около 50–60 мкм. По данным рентгенофазового анализа установлено, что комплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном имеет тетрагональную кристаллическую решетку с параметрами a = b = 24.03 Å и c = 27.81 Å. По спектрам диффузного светоотражения комплекса определена его ширина запрещенной зоны (3.04 эВ). С помощью векторного анализатора цепей по экспериментально измеренным значениям импеданса рассчитана магнитная восприимчивость комплекса в диапазоне 2 МГц–2.5 ГГц.

*Ключевые слова:* стеарат гадолиния, ацетилацетон, гетеролигандный комплекс, ширина запрещенной зоны, магнитная восприимчивость

DOI: 10.31857/S0044453721020114

Координационные соединения лантаноидов с органическими лигандами – одни из наиболее перспективных классов химических соединений, которые могут применятся для разработки функциональных молекулярных материалов. Наибольший интерес вызывает исследование магнитных и люминесцентных свойств координационных соединений лантаноидов, особенно с участием магнитного иона гадолиния(III). Так, в работах [1-3] изучались одноядерные комплексы гадолиния, в [4-7] – биядерные комплексы гадолиния, в [8]- трехъядерный комплекс гадолиния, в [9] — четырехъядерный комплекс гадолиния, а в обзорной статье [10] упоминается о супермолекулярных ядрах состава  $Gd_{42}M_{10}$  (M = Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>). Ранее нами был изучен синтезированный стеарат гадолиния и обнаружено у него наличие выраженных магнитных свойств при комнатной температуре в широком диапазоне частот электромагнитного поля [11].

В данной работе нами синтезирован гетеролигандный комплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном в виде порошка и изучены его микроструктурные, оптические и частотные магнитные свойства.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном синтезировали модифицированным методом, описанным в работе [12], согласно которому, стеараты редкоземельных элементов синтезируется добавлением по каплям водного раствора гидроксида аммония к смеси водного раствора хлорида гадолиния (GdCl<sub>3</sub>) квалификации "х.ч.", стеариновой кислоты (С17Н35СООН) квалификации "ч." (более 98%) и ацетилацетона ("for synthesis" фирмы Sigma-Aldrich чистотой >99%) в соотношении 1:2:1 соответственно. Стеаратный гетеролигандный комплекс синтезировали в течение 1 ч при температуре раствора 76°С и постоянном значении рН в ходе синтеза, поддерживаемом на уровне 7.0  $\pm$  0.1 добавками микроколичеств водного раствора аммиака (ОСЧ-23-5). После завершения реакции восковидный порошок синтезированного комплекса отделяли от маточного раствора центрифугированием. Затем порошок образовавшегося гетеролигандного стеаратного соединения трижды промывали смесью деионизированной воды с этанолом (1:1 по объему) и высушивался при 75°С в течение 24 ч в сушильном шкафу. Уравнение проте-



Рис. 1. Спектр ЭДА исследуемого комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном.

кающей (при 76°С) реакции может быть описано следующим образом:

$$GdCl_{3(aq)} + 2C_{17}H_{35}COOH + C_5H_8O_2 \rightarrow$$
  

$$\rightarrow Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_5H_7O_2)_{(aq)} \downarrow + 3HCl.$$
(1)

Состав синтезированного веществ устанавливали методом термогравиметрии в среде воздуха с использованием дериватографа "NETZSCH STA 409 PC/PG" и энергодисперсионного анализа, выполненного с помощью приставки "INCA хsight" на растровом электронном микроскопе "JEOL JSM-7500F".

Структуру порошка комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном (GdSt<sub>2</sub>Acac) определяли методом порошкового рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра "Shimadzu XRD-7000 X-RAY Diffractometer". Образец исследовали в диапазоне углов 20 от 3° до 70°, размер шага сканирования — 0.02°, время съемки в точке шага сканирования — 1.2 с, использовали Си $K_{\alpha}$ -излучение ( $\lambda = 1.5406$  Å) при токе 30 мА и ускоряющем напряжении 40 кВ. Измерения кривых зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения 20 проводили при комнатной температуре.

Микроструктуру синтезированного порошка GdSt<sub>2</sub>Acac исследовали методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа сверхвысокого разрешения "JEOL JSM-7500F".

Для определения оптических свойств синтезированного GdSt<sub>2</sub>Acac записывали оптические спектры диффузного светоотражения порошка на спектрофотометре "Hitachi U-3900" с помощью двухканальной интегрирующей сферы.

Для определения магнитных свойств комплекса GdSt<sub>2</sub>Acac в зависимости от частоты приложенного электромагнитного поля измеряли пара-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 2 2021

метры импеданса (действительная и мнимая части) в коаксиальной ячейке в режиме короткого замыкания (K3) с использованием векторного анализатора цепей "Deepace KC901V" в диапазоне 2 МГц–2.5 ГГц. Исследуемый образец спрессовывали в форме тороида с усилием 2 тонны/см<sup>2</sup> с использованием специальной латунной прессформы. Геометрические размеры спрессованного тороида: внутренний диаметр – 3.05 мм, внешний диаметр – 7.0 мм и толщина – 2.5 мм.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлен спектр энергодисперсионного анализа исследуемого комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном. Анализ спектра подтверждает, что в синтезированном порошке стеарата гадолиния с ацетилацетоном присутствуют атомы гадолиния, углерода и кислорода.

На рис. 2 изображены кривые ТГ, ДТГ и ДТА синтезированного гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном. На основании этих результатов можно сделать вывод, что потеря массы происходит в несколько этапов. Уменьшение массы комплекса в диапазоне температур от 20 до 315°С (6.32%) можно отнести к потере трех молекул воды, причем при температуре от 20 до 118°С происходит потеря молекул адсорбированной воды, а в диапазоне от 118 до 315°С потеря молекул координационной воды, что хорошо согласуется с теоретически рассчитанными данными (6.15%) и подтверждается эндотермическими пиками на кривой ДТА. В диапазоне температур от 315 до 384°С происходит разрушение координированного ацетилацетона (рассчитанная потеря массы составляет 11.4%, экспериментальная - 11.8%), что может сопровождаться как выделением энергии, так и поглощением энергии и отражается экзотермическим и эндотермическим пиками на кривой ДТА, в со-



**Рис. 2.** Кривые ТГ, ДТГ и ДТА синтезированного гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном, полученные при скорости нагрева 10 К/мин в среде воздуха.

ответствии с результатами изучения индивидуального GdAcac [13] и изучения разложения ацетилацетонатов различных металлов [14]. При повышении температуры до 560°С для комплекса GdSt<sub>2</sub>Acac наблюдается основная потеря массы -56.97%, связанная с термическим разложением стеаратных фрагментов, выделением энергии и образованием монокарбоната гадолиния (Gd-СО<sub>3</sub>), что хорошо согласуется с теоретическим расчетом остаточной массы (24.73%); в диапазоне температур 750-850°С происходит образование оксида гадолиния ( $Gd_2O_3$ ), в согласии с данными [13]. На основании интерпретации полученных ТГ-, ДТГ- и ДТА-результатов и литературных данных разложение синтезированного нами гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном можно представить следующим образом:

$$Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_5H_8O_2)(H_2O)_3 \rightarrow$$
  

$$\rightarrow Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_5H_8O_2)(H_2O)_{1.5} \rightarrow$$
  

$$\rightarrow Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_5H_8O_2) \rightarrow$$
  

$$\rightarrow Gd(C_{17}H_{35}COO)_2 \rightarrow GdCO_3 \rightarrow Gd_2O_3.$$
(2)

На основании обработанных данных энергодисперсионного анализа и данных ТГ, ДТГ и ДТА можно сделать вывод, что синтезированный порошок стеарата гадолиния с ацетилацетоном имеет состав –  $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_5H_8O_2)(H_2O)_3$ .

На рис. 3 представлена порошковая рентгенограмма исследуемого гетеролигандного комплекса GdSt<sub>2</sub>Acac. Обработанные данные рентгенограммы для GdSt<sub>2</sub>Acac представлены в табл. 1. Межплоскостное расстояние (*d*), которое соответствует расстоянию между двумя последовательными слоями, рассчитывали по рефлексам рентгенограммы с использованием уравнения Вульфа—Брегга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \tag{3}$$

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

Для тетрагональной кристаллической решетки характерен следующий ряд значений  $h^{2}+k^{2}-1$ : (-, 1, 3, 4, 7, 8, 9, 12, 15, 16, 17, 19, 24, 25, 28, ...) [15]. Полученный нами ряд значений для стеарата гадолиния с ацетилацетоном (крайний правый столбец табл. 1) коррелирует с рядом  $h^{2} + k^{2} - 1$ для тетрагональной кристаллической решетки. На основании этого можно сделать вывод, что синтезированный нами гетеролигандный комплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном имеет тетрагональную кристаллическую решетку. Для определения параметров кристаллической решетки использовали формулу:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2}l^2.$$
 (4)

Таким образом получены параметры кристаллической решетки:  $a_{cp} = 24.03$  Å и  $c_{cp} = 27.81$  Å.

На основании данных, полученных методом растровой электронной микроскопии, можно сделать вывод, что синтезированный порошок стеарата гадолиния с ацетилацетоном состоит из



Рис. 3. Рентгенограмма синтезированного порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном.

пластинчатых частиц, со средним размером ~50– 60 мкм, имеющих слоистую структуру (рис. 4).

Спектр диффузного отражения порошка  $GdSt_2Acac$  изображен на рис. 5а. В качестве калибровочного стандарта использовали таблетку из спектрально чистого порошка оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) (Hitachi High-Tech Shience). Для определения ширины запрещенной зоны оптические спектры диффузного отражения преобразовывали в соответствии с уравнением Кубелка–Мунка (рис. 56) [16, 17]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R},$$
 (5)

где R — коэффициент отражения ( $R = R_{\%}/100$ ). Для определения ширины запрещенной зоны ( $E_{g}$ ) к преобразованной кривой Кубелка—Мунка проводили касательную. По точке пересечения касательной с осью X (E = hv) определяли значение ширины запрещенной зоны. Таким образом, исследуемый комплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном имеет ширину запрещенной зоны  $E_g = 3.02 \ \text{эB}$ . Для определения вида электронного перехода функцию F(R) преобразовали к виду  $(F(R)hv)^n$  (рис. 5в), где n – вид электронного перехода; согласно данным [17], значение *п* для конкретного перехода может быть экспериментально определено из уравнения  $(F(R)hv)^n$ , линия которого, в зависимости от значения *n*, наилучшим образом будет описывать спектр отражения. В результате к модернизированной кривой Кубелка-Мунка с n = 3/2 проводили касательную, пересечение которой с осью Х происходит в точке 3.04 эВ и наилучшим образом описывает немо-

| № пика | 20, град | I, % | <i>d</i> , Å | $1/d^2/Z$ | h | k | l | $h^2 + k^2 - 1$ |
|--------|----------|------|--------------|-----------|---|---|---|-----------------|
| 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              |

**Таблица 1.** Данные рентгенофазового анализа для исследуемого порошка комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном (*I* – интенсивность)



**Рис. 4.** Изображения частицы порошка комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном, полученные на растровом электронном микроскопе при увеличении в 2500 (а) и 5000 раз (б).



**Рис. 5.** Оптический спектр диффузного отражения (а), преобразованный оптический спектр диффузного отражения с помощью уравнения Кубелка–Мунка (б), преобразованный оптический спектр диффузного отражения с помощью модернизированного уравнения Кубелка–Мунка с *n* = 3/2(в).

дернизированную кривую Кубелка—Мунка. Значению n = 3/2 соответствует прямой запрещенный электронный переход.

Магнитную восприимчивость для исследуемого порошка  $GdSt_2Acac$  в комплексном виде рассчитывали из экспериментально измеренных значений *R* (активное сопротивление) и *X* (реактивное сопротивление) в коаксиальной линии в режиме K3, согласно работам [18, 19]. Режим K3 обеспечивает максимальное магнитное поле и минимальное электрическое поле вблизи образца, что делает технику КЗ подходящей для измерения магнитных свойств. Магнитную восприимчивость рассчитывали по формуле:

$$\chi = \frac{(Z - Z_{air})}{jh\mu_0 f \ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right)},\tag{6}$$



Рис. 6. Действительная (1) и мнимая (2) части рассчитанной магнитной восприимчивости.

где Z = R + jX,  $d_1$  и  $d_2$  – внутренний и наружный диаметры тороида соответственно, h – высота тороида, f – частота приложенного переменного электромагнитного поля. Комплексную магнитную восприимчивость рассчитывали по разности между импедансом Z в коаксиальной ячейке с образцом, загруженным в форме тороида и импедансом  $Z_{air}$  в пустой коаксиальной ячейке. Зависимости действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости представлены на рис. 6.

Как видно из рис. 6, действительная часть магнитной восприимчивости (х') на 2 МГц имеет значение 0.192, его можно сравнить с величиной 0.162, определенной нами ранее для стеарата гадолиния [11]. Видно, что замена одного из стеарат-анионов на ацетилацетонатный фрагмент приводит к возрастанию магнитных свойств в гетеролигандном комплексе. При увеличении частоты приложенного электромагнитного поля происходит уменьшение значения  $\chi'$  до 0.03 на частоте 2.5 ГГц. Подобная ситуация наблюдается и для мнимой части магнитной восприимчивости  $(\gamma'')$ : происходит уменьшение значения  $\gamma''$  от 0.056 при 2 МГц до 0.012 при 2.5 ГГц. Уменьшение значения магнитной восприимчивости с ростом частоты электромагнитного поля свидетельствует об ослаблении магнитных свойств исследуемого гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном при переходе к более высоким частотам.

Таким образом, получены данные о микроструктуре порошка синтезированного гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном, его электронных и электромагнитных свойствах. Величина запрещенной зоны, определенная из спектра диффузного отражения, позволяет отнести исследуемое вещество к широкозонным полупроводниковым материалам. Данные по магнитной восприимчивости, полученные с помощью векторного анализатора цепей, свидетельствуют о проявлении гетеролигандным комплексом стеарата гадолиния с ацетилацетоном слабых магнитных свойств в радиочастотном диапазоне.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Taha Z.A., Ajlouni A.M., Hijazi A.K. et al. // J. Lumin. 2015. V. 161. P. 229. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.013
- Pereira C.C.L., Coutinho J.T., Pereira L.C.J. et al. // Polyhedron. 2015. V. 91. P. 42. https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.02.026
- Kang J.-S., Jeong Y.-K., Shim Y.S. et al. // J. Lumin. 2016. V. 178. P. 368. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.008
- Wang W.-M., Guan X.-F., Liu X.-D. et al. // Inorg. Chem. Com. 2017. V. 79. P. 8. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.03.014
- Arauzo A., Lazaresc A., Shova S. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 32. P. 12342. https://doi.org/10.1039/c4dt01104j
- Litvinova Y.M., Kuratieva N.V., Gayfulin Y.M. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 27. https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.07.059
- Machata M., Herchel R., Nemec I. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 46. P. 16294.
- https://doi.org/10.1039/c7dt03441e 8. Zhang J., Ye Y., Chen Y. et al. // J. Am. Chem. Soc.
- 2014. V. 136. № 6. P. 2630. https://doi.org/10.1021/ja412254k
- Alexandropoulos D.I., Vignesh K.R., Dolinar B.S. et al. // Polyhedron. 2018. V. 151. P. 255. https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.04.034
- 10. Луков В.В., Коган В.А., Левченков С.И. и др. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 1. С. 3. https://doi.org/10.7868/S0132344X15010053
- Ivanin S.N., Buz'ko V.Yu., Goryachko A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 880.
- Li J., Sun X., Liu S. et al. // Key Eng. Mater. 2013.
   V. 544. P. 3. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.544.3
- Mahfouz R.M., Ahmed G.A.-W., Alshammari M.R. // Radiat Eff. Defects Solids. 2014. V. 169. № 6. P. 490. https://doi.org/10.1080/10420150.2013.877909
- Lalancette R.A., Syzdek D., Grebowicz J. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. https://doi.org/10.1007/s10973-018-7598-8
- 15. Шпанченко Р.В., Розова М.Г. // Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1998.
- Bock S., Kijatkin C., Berben D. et al. // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 4933. https://doi.org/10.3390/app9224933
- López R., Gómez R. // J. Sol-Gel Sci Technol. 2012. V. 61. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9
- 18. *Dosoudil R., Olah V. //* JEE. 2004. V. 55. № 10/S. P. 97.
- 19. Radonić V., Blaž N., Živanov Lj. // Acta Phys. Pol., A.
- 2010. V. 117. № 5. P. 820.