

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.02

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ С ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

© 2023 г. М. И. Петричко^а, И. А. Караваев^а, Е. В. Савинкина^{а, *}, М. С. Григорьев^б,
Г. А. Бузанов^с, В. М. Ретивов^д

^аИнститут тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^дНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: savinkina@mirea.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

В системах нитрат редкоземельного элемента (РЗЭ)–диметилформамид (DMF)–вода, которые могут быть использованы для получения наноразмерных оксидов РЗЭ методом горения растворов (solution combustion synthesis, SCS), обнаружено образование координационных соединений $[M(H_2O)_3(DMF)(NO_3)_3] \cdot H_2O$ ($M = La–Pr$) и $[M(DMF)_3(NO_3)_3]$ ($M = Sm–Lu, Y$). С помощью физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, РФА, РСА, элементный анализ, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия) определен их состав и установлены особенности строения, а также изучены процессы термолитиза в широком интервале температур. Показано, что конечными продуктами разложения комплексных соединений являются оксиды редкоземельных элементов.

Ключевые слова: лантаниды, амиды, SCS-метод, оксиды редкоземельных элементов

DOI: 10.31857/S0044457X22601821, EDN: FLPBVR

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание исследователей привлекает получение оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) при помощи методики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1], частным случаем которого является метод горения растворов (solution combustion synthesis, SCS), который с успехом применяется для получения широкого круга функциональных материалов, их компонентов или предшественников: оксидов, сульфидов, нитридов, силикатов металлов в наноразмерном состоянии [2, 3]. В данном методе в состав реакционной смеси в виде раствора (обычно водного) входят различные компоненты, одни исполняют роль окислителя, другие – восстановителя (топлива). Инициатором экзотермической реакции служит нагревание. Обычно используются реакции горения растворов с участием органического топлива и нитратов различных элементов в качестве окислителя. В качестве горючего соединения могут быть использова-

ны разнообразные вещества: глицин [4–8], карбамид [9–13], ацетамид [14] и другие [15–19]. При этом органические вещества, используемые в качестве топлива, способны выступать в роли лигандов.

Актуальной задачей является поиск нового топлива для SCS. Одним из параметров, характеризующих возможность использования того или иного органического вещества в этом качестве, является теплота его сгорания. Одним из перспективных веществ, которое можно использовать в качестве топлива, является диметилформамид (DMF), удельная теплота сгорания (29.652 МДж/кг) которого значительно больше, чем мочевины (9.134 МДж/кг), часто применяемой в методе SCS.

Первой стадией процесса SCS является выпаривание растворов, содержащих окислитель и топливо; очевидно, что при этом могут образовываться комплексные соединения. Описано образование комплексных соединений ряда РЗЭ с диметилформамидом состава $Ln(DMF)_4(NO_3)_3$, где

Ln = La, Pr, Nd, Sm, Y; они охарактеризованы ИК-спектрами и данными по электропроводности в растворах; было предположено, что координационное число (КЧ) центрального атома равно 9 [20]. Описана кристаллическая структура соединения $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$; внутренняя сфера комплекса содержит три молекулы воды, молекулу диметилформамида, координированную через атом кислорода, и три бидентатные хелатирующие нитратные группы; КЧ неодима равно 10 [21]. Имеются также сведения о диметилформамидных комплексах РЗЭ с другими анионами: $\text{Ln}(\text{DMF})_8(\text{ClO}_4)_3$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y) [22], $[\text{Ln}(\text{DMF})_8]_3\text{I}_3$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Gd, Er, Yb, Lu) и $[\text{Sc}(\text{DMF})_6]_3(\text{I}_3)_3$ [23].

Синтез комплексных соединений нитратов РЗЭ с органическими соединениями, способными служить топливом в процессе SCS, и изучение их термического разложения дают возможность моделировать соответствующие методы получения наноразмерных оксидов РЗЭ.

Цель настоящей работы – выделение и исследование координационных соединений, которые образуются в растворах, содержащих нитрат РЗЭ и диметилформамид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза координационных соединений нитратов РЗЭ с DMF служили гидраты нитратов РЗЭ, полученные взаимодействием соответствующих карбонатов с 65%-ной азотной кислотой “х. ч.” с последующим концентрированием раствора до образования кристаллов, и диметилформамид “ос. ч.”. Диметилформамидные комплексы были синтезированы путем растворения навесок нитратов соответствующих редкоземельных элементов (1.29–1.34 г, 3.0 ммоль) в диметилформамиде (0.90 г, 12.0 ммоль). Мольное соотношение реагирующих компонентов было выбрано на основании данных [20]. Для лучшей гомогенизации добавляли 5 мл дистиллированной воды. Кристаллизацию комплексов проводили при температуре 23–25°C. Спустя ~60 сут наблюдали формирование кристаллов, окрашенных в цвет редкоземельного иона. Выход целевых продуктов составлял около 70–75%. В результате кристаллизации из растворов образуются соединения состава $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где М = La (I), Ce (II), Pr (III), Nd (IV), и $[\text{M}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$, где М = Sm (V), Eu (VI), Gd (VII), Tb (VIII), Dy (IX), Ho (X), Er (XI), Tm (XII), Yb (XIII), Lu (XIV), Y (XV).

		С	Н	N	М
Для комплекса I	Вычислено (мас. %)	7.66	3.19	11.91	29.55
	Найдено (мас. %)	7.90	3.30	12.05	29.67
Для комплекса II	Вычислено (мас. %)	7.64	3.18	11.88	29.74
	Найдено (мас. %)	7.75	3.34	11.94	29.80
Для комплекса III	Вычислено (мас. %)	7.63	3.18	11.86	29.85
	Найдено (мас. %)	7.69	3.25	11.98	29.94
Для комплекса IV	Вычислено (мас. %)	7.57	3.16	11.78	30.35
	Найдено (мас. %)	7.63	3.26	11.90	30.42
Для комплекса V	Вычислено (мас. %)	19.45	3.81	15.13	27.06
	Найдено (мас. %)	19.18	3.84	15.52	27.20
Для комплекса VI	Вычислено (мас. %)	19.39	3.79	15.08	27.27
	Найдено (мас. %)	19.35	3.79	15.12	27.34
Для комплекса VII	Вычислено (мас. %)	19.22	3.76	14.94	27.95
	Найдено (мас. %)	19.44	3.83	15.13	28.07
Для комплекса VIII	Вычислено (мас. %)	19.16	3.75	14.89	28.16
	Найдено (мас. %)	19.71	4.10	15.80	28.40
Для комплекса IX	Вычислено (мас. %)	19.04	3.73	14.80	28.62
	Найдено (мас. %)	19.04	3.71	15.02	28.77
Для комплекса X	Вычислено (мас. %)	18.96	3.71	14.74	28.92
	Найдено (мас. %)	18.55	3.64	14.30	29.10
Для комплекса XI	Вычислено (мас. %)	18.88	3.69	14.68	29.21
	Найдено (мас. %)	18.60	3.66	15.11	29.32
Для комплекса XII	Вычислено (мас. %)	18.83	3.69	14.63	29.42
	Найдено (мас. %)	18.55	3.61	14.26	29.58

Для комплекса XIII	Вычислено (мас. %)	18.69	3.66	14.53	29.92
	Найдено (мас. %)	18.33	3.56	14.23	30.08
Для комплекса XIV	Вычислено (мас. %)	18.63	3.65	14.48	30.15
	Найдено (мас. %)	18.63	3.61	14.44	30.28
Для комплекса XV	Вычислено (мас. %)	21.85	4.25	17.00	18.00
	Найдено (мас. %)	21.94	4.37	17.10	18.15

Содержание металла в полученных соединениях определяли методом комплексометрического титрования, содержание С, Н и N – на приборе CHNS Flash EA 1112 (Thermo Finnigan Italia S.p.A, Италия). Погрешность определения не превышала 0.2–0.3%.

ИК-спектроскопические исследования координационных соединений проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 ООО “Инфраспек” в интервале 4000–420 см⁻¹. Образцы для съемки готовили прессованием в таблетках КВг. Погрешность измерения частот максимумов поглощения не превышала 3–4 см⁻¹.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение) в диапазоне углов 2θ 4°–50° с шагом по 2θ = 0.02° и выдержкой не менее 0.3 с/шаг. Дифрактограммы индентировали с использованием базы данных PDF-2 (2012).

Рентгеноструктурный эксперимент для монокристаллов проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK_α). Параметры элементарной ячейки были уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности были введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [24]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97) [25] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3) [26] по F² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н молекул DMF размещены в геометрически вычисленных позициях с U_{изо}(Н) = 1.2U_{экв}(С) для групп СН и U_{изо}(Н) = 1.5U_{экв}(С) для групп СН₃, ориентацию групп СН₃ уточняли. Атомы Н молекул воды в структуре [Pr(H₂O)₃(DMF)(NO₃)₃] · H₂O локализованы из разностного синтеза Фурье и уточнены с U_{изо}(Н) = 1.5U_{экв}(О). Координаты атомов депонированы в Кембриджском центре структурных данных, депозиты CCDC 2205581–2205584.

Комплексный термический анализ (термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия) проводили на приборах Q500 и Q100 (Intertech, США) соответственно. Для проведения термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калори-

метрии образцы готовили по стандартной методике. Все измерения проводили в атмосфере воздуха (100 мл/мин), линейная скорость нагрева и охлаждения составляла 10 град/мин, погрешность измерения 0.01–0.02°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате взаимодействия нитратов всего ряда РЗЭ (кроме Pm) и DMF были получены комплексы состава [M(H₂O)₃(DMF)(NO₃)₃] · H₂O, где M = La–Nd, и [M(DMF)₃(NO₃)₃], где M = Sm–Lu, Y. Отметим, что комплекс [Nd(H₂O)₃(DMF)(NO₃)₃] · H₂O был структурно охарактеризован ранее [21].

Синтезированные комплексные соединения нитратов РЗЭ с DMF были исследованы с помощью ИК-спектроскопии (рис. S1–S14, табл. S1). Диметилформамид содержит в качестве потенциальных донорных атомов кислород и азот. Для установления характера координации представляет интерес полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы. Полоса поглощения при 1675 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями карбонильной группы в ИК-спектре чистого DMF, в ИК-спектрах комплексов сдвигается в более низкочастотную область, а именно к ~1650 см⁻¹. Следовательно, можно сделать вывод о характере координации амидных лигандов через атом кислорода карбонильной группы. Такое смещение полосы поглощения может быть обусловлено ослаблением связи СО в результате образования координационной связи лиганда с металлом через атом кислорода.

Свободный (некоординированный) нитрат-ион имеет четыре различные полосы поглощения: полосу симметричных валентных колебаний ν_s(NO) при 1050–1060 см⁻¹, полосу несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний ν_a(NO) при 1350–1400 см⁻¹ и две полосы деформационных колебаний δ(NO₃⁻) при 810–840 и 710–730 см⁻¹. При координации нитрат-иона происходит понижение его симметрии, в результате чего в ИК-спектре появляются следующие интенсивные полосы поглощения: симметричное колебание в области 970–1040 см⁻¹; валентное антисимметричное колебание, которое рас-

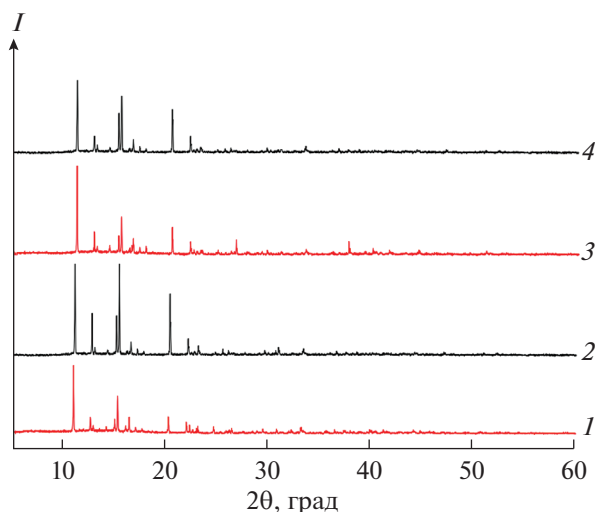


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы комплексов $[M(H_2O)_3(DMF)(NO_3)_3] \cdot H_2O$, $M = La$ (1); Ce (2); Pr (3); Nd (4).

щепляется на две полосы высокой интенсивности при $1550\text{--}1410$ и $1290\text{--}1250\text{ см}^{-1}$; неплоское колебание в области $830\text{--}800\text{ см}^{-1}$; плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос поглощения в области $780\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и около 680 см^{-1} [27]. В ИК-спектрах выделенных координационных соединений присутствуют полосы поглощения, характерные для нитрат-ионов, выполняющих роль бидентатных хелатирующих лигандов. Полосы поглощения некоординированных (свободных) нитрат-ионов в ИК-спектрах отсутствуют.

Соединения $[M(H_2O)_3(DMF)(NO_3)_3] \cdot H_2O$ ($M = La, Ce, Pr$) изоструктурны изученному ранее комплексу неодима аналогичного состава [21] (рис. 1). Комплексы кристаллизуются в триклинной сингонии. Центральные ионы координируют вокруг себя одну молекулу диметилформаида, три молекулы воды и три бидентатно-хелатных нитрат-иона. Молекулярная структура гидрата *трис*(нитрато-О,О)(*N,N*-диметилформаид-О)триаквапразеодима(III), для которого выполнен рентгеноструктурный анализ, представлена на рис. 2.

В работе [21] координационный полиэдр (КП) атома Nd описан как двухшапочная квадратная антипризма. При этом все грани КП являются треугольниками, а максимальные отклонения атомов от плоскостей двух квадратных оснований антипризмы составляют $0.128(5)$ и $0.172(5)$ Å. Однако нам представляется более корректным описание КП в виде клинокороны, имеющей две “квадратные” грани (рис. 3). Максимальные отклонения атомов от плоскостей этих граней составляют для комплекса Pr $0.0149(8)$ и $0.0598(7)$ Å,

а для описанного в работе [21] комплекса Nd — 0.032 и 0.026 Å. Таким образом, разделение “квадратных” граней на две треугольные представляется необоснованным.

Основные кристаллографические характеристики комплекса приведены в табл. 1, длины связей, валентные и торсионные углы — в табл. S2.

Наименьшее значение длины приходится на связь $Pr\text{--}O$ молекулы *N,N*-диметилформаида. Величина валентного угла $Pr1O1C1$ (163.26°) указывает на преимущественно ионный характер связывания [28, 29]. Анализ торсионных углов показывает, что координированная молекула диметилформаида и координированные нитрат-ионы демонстрируют незначительное отклонение от плоской геометрии.

Обычно в соединениях, содержащих донорные атомы кислорода и азота, имеется достаточно большое количество водородных связей [30–32], однако в случае диметилформаида атом азота закрыт метильными группами, что препятствует формированию водородных связей типа $N\text{--}H\cdots O$. Поэтому в комплексе гидрата *трис*(нитрато-О,О)(*N,N*-диметилформаид-О)триаквапразеодима(III) водородные связи образованы только молекулами воды и нитрат-ионами (табл. S3).

Координационные соединения нитратов РЗЭ с диметилформаидом состава $[M(DMF)_3(NO_3)_3]$ ($M = Sm\text{--}Lu, Y$) являются изоструктурными (рис. 4). Во всей серии соединений отсутствуют как координированные, так и внешнесферные молекулы воды.

Методом рентгеноструктурного анализа изучена структура этих соединений на примере диспрозия, эрбия и иттрия.

Основные кристаллографические характеристики IX представлены в табл. 1. В структуре молекулярного комплекса $[Dy(DMF)_3(NO_3)_3]$ центральный ион диспрозия координирует вокруг себя три монодентатные молекулы диметилформаида и три бидентатно-хелатных нитрат-иона. Молекулярная структура комплекса $[Dy(DMF)_3(NO_3)_3]$ показана на рис. 5. Одна молекула DMF разупорядочена по двум ориентациям вокруг направления $O\text{--}N$.

Координационное число иона диспрозия равно 9. Тип полиэдра — трехшапочная тригональная призма, в которой в роли шапок выступают атомы кислорода нитрат-ионов (рис. 6).

Длины связей, валентные и торсионные углы представленного комплекса приведены в табл. S4. В комплексе IX связи $Dy\text{--}O$ молекул *N,N*-диметилформаида значительно короче, чем связи $Dy\text{--}O$ бидентатно-хелатных нитрат-ионов. Стоит отметить, что одна молекула *N,N*-диметилформаида оказывается сильно разупорядоченной за счет вращения вокруг связи $C\text{--}N$. Значе-

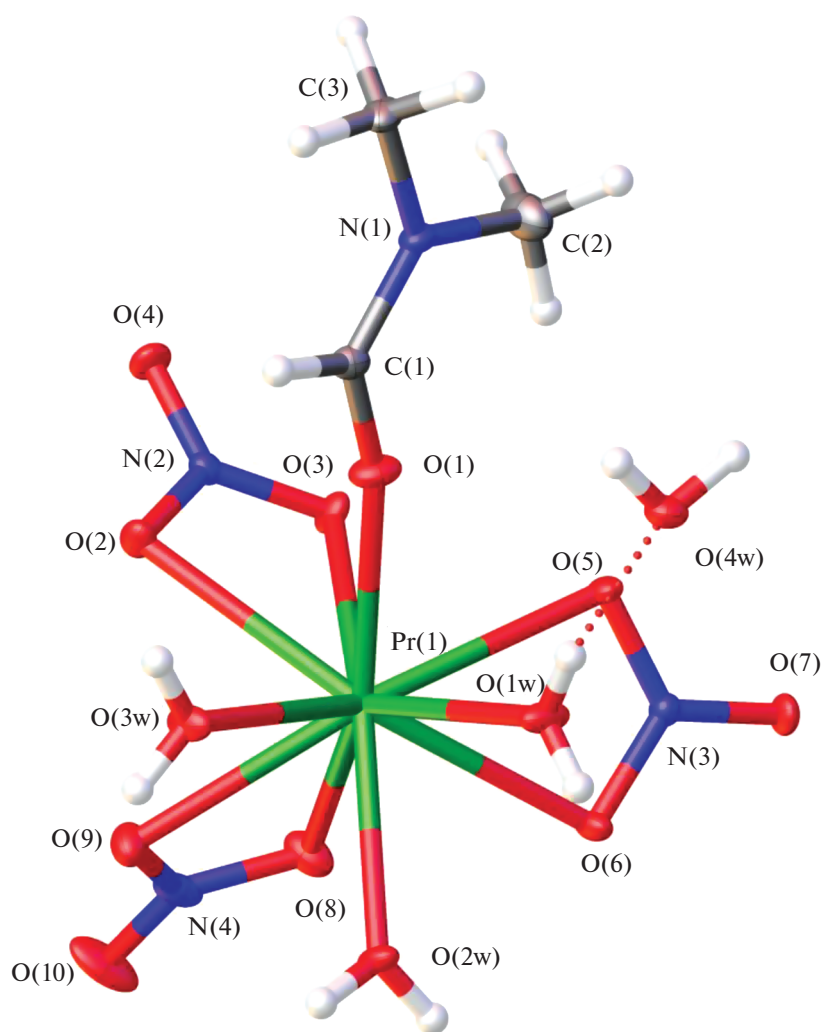


Рис. 2. Молекулярная структура $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

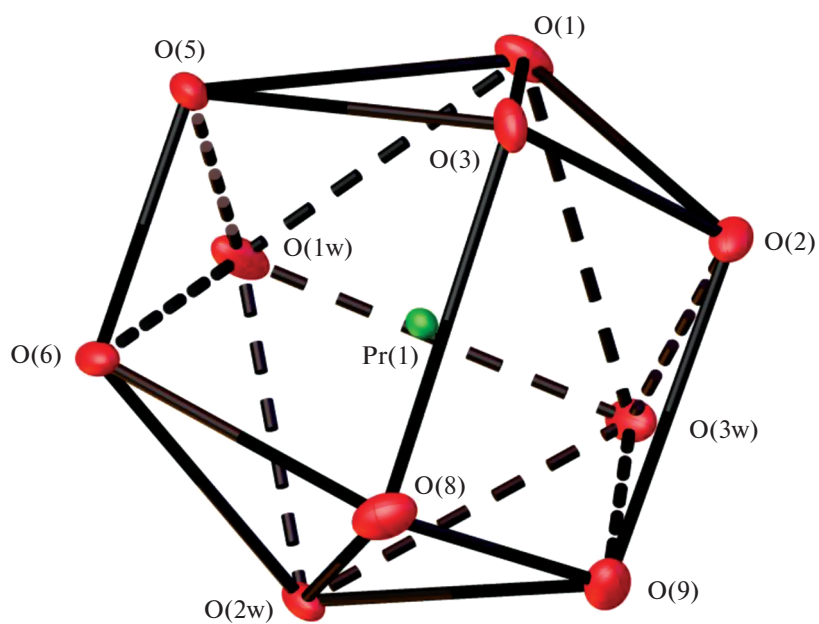


Рис. 3. Координационный полиэдр атома Pr в структуре $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные для комплексов III, IX, XI, XV

Параметр	III	IX	XI	XV
Эмпирическая формула	$C_3H_{15}N_4O_{14}Pr$	$C_9H_{21}N_6O_{12}Dy$	$C_9H_{21}N_6O_{12}Er$	$C_9H_{21}N_6O_{12}Y$
M	472.10	567.82	572.58	494.23
Размеры кристалла, мм	$0.400 \times 0.220 \times 0.200$	$0.300 \times 0.200 \times 0.120$	$0.240 \times 0.120 \times 0.800$	$0.400 \times 0.200 \times 0.180$
λ , нм	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Триклинная	Орторомбическая	Орторомбическая	Орторомбическая
Пр. гр.	$P-1$	$Pca2_1$	$Pca2_1$	$Pca2_1$
a , Å	7.2345(3)	14.8118(8)	14.6589(12)	14.7962(10)
b , Å	9.0203(4)	10.0661(6)	10.0173(8)	10.0461(7)
c , Å	12.3108(6)	13.3239(7)	13.2597(11)	13.3216(10)
α , град	74.712(1)	90	90	90
β , град	73.883(1)	90	90	90
γ , град	85.190(1)	90	90	90
V , Å ³	744.43(6)	1986.55(19)	1947.1(3)	1980.2(2)
T , К	100	100	100	100
Z	2	4	4	4
ρ , г/см ³	2.106	1.899	1.953	1.658
μ , мм ⁻¹	3.352	3.831	4.381	3.015
Число независимых отражений	4339	8615	5569	5062
Goof	1.069	1.000	1.007	0.996
$R_1/wR_2 [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0188/0.0371	0.0227/0.0442	0.0223/0.0452	0.0349/0.0594

ния валентных углов DyOC не превышают 140°. По величинам торсионных углов можно сказать, что в $[Dy(DMF)_3(NO_3)_3]$ две координированные молекулы N,N-диметилформамида почти плоские (отклонение от 180° составляет всего 2.35°), а третья молекула, как уже было отмечено выше, сильно разупорядочена. Что касается нитрат-ионов, то они имеют почти плоское строение. Значения торсионных углов лежат в пределах 173°–177°. Важным отличием в строении N,N-диметилформамидных комплексов состава 1 : 3 от комплексов состава 1 : 1 является отсутствие в них как внутримолекулярных, так и межмолекулярных водородных связей.

Аналогичное строение имеют комплексы $[Er(DMF)_3(NO_3)_3]$ и $[Y(DMF)_3(NO_3)_3]$ (табл. 1).

При переходе от диспрозия к эрбию наблюдается укорочение как связей металл–кислород молекул N,N-диметилформамида, так и связей металл–кислород бидентатно-хелатных нитрат-ионов, что обусловлено уменьшением радиуса центрального атома; для комплекса иттрия эти значения являются промежуточными (табл. S4–S6). Значения валентных и торсионных углов лежат в одних и тех же пределах.

Полученные комплексы были исследованы методом термического анализа (табл. 2). Термограммы комплексов представлены на рис. S15–S28.

Можно отметить, что для комплекса $[La(H_2O)_3(DMF)(NO_3)_3] \cdot H_2O$ наблюдается несколько экзоэффектов, которые могут быть обусловлены образованием как промежуточных основных нитратов, так и основных карбонатов. Формирование оксидной фазы в данном случае наступает при достаточно высокой температуре. Для комплекса $[Ce(H_2O)_3(DMF)(NO_3)_3] \cdot H_2O$ формирование оксидной фазы CeO_2 происходит при довольно низкой температуре по сравнению с соединениями празеодима и неодима того же состава. Для комплексов состава 1 : 3 термограммы однотипны, что указывает на одинаковый путь термолитиза. Рассмотрим основные стадии термического разложения на примере термограммы комплекса $[Ho(DMF)_3(NO_3)_3]$ (рис. 7).

При температуре 124°C потеря массы образца составляет 2.6% и связана, видимо, с удалением остаточного количества воды. В интервале температур 229–329°C потеря массы образца составляет 58.06% и наблюдается сильный экзоэффект, который, вероятно, обусловлен окислением ди-

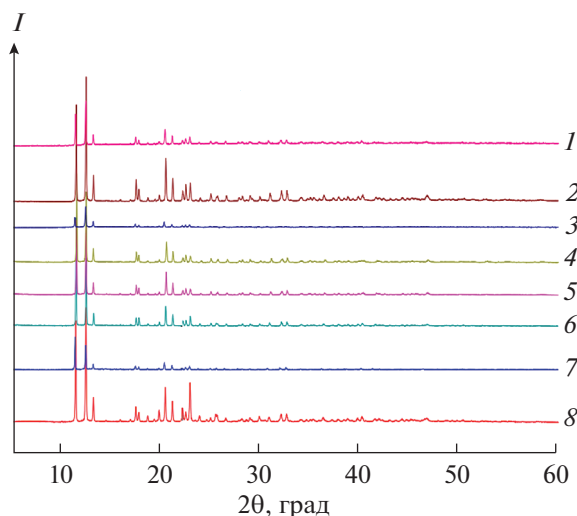


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы комплексов $[M(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$, $M = \text{Dy}$ (1); Er (2); Eu (3); Yb (4); Tm (5); Ho (6); Gd (7); Y (8).

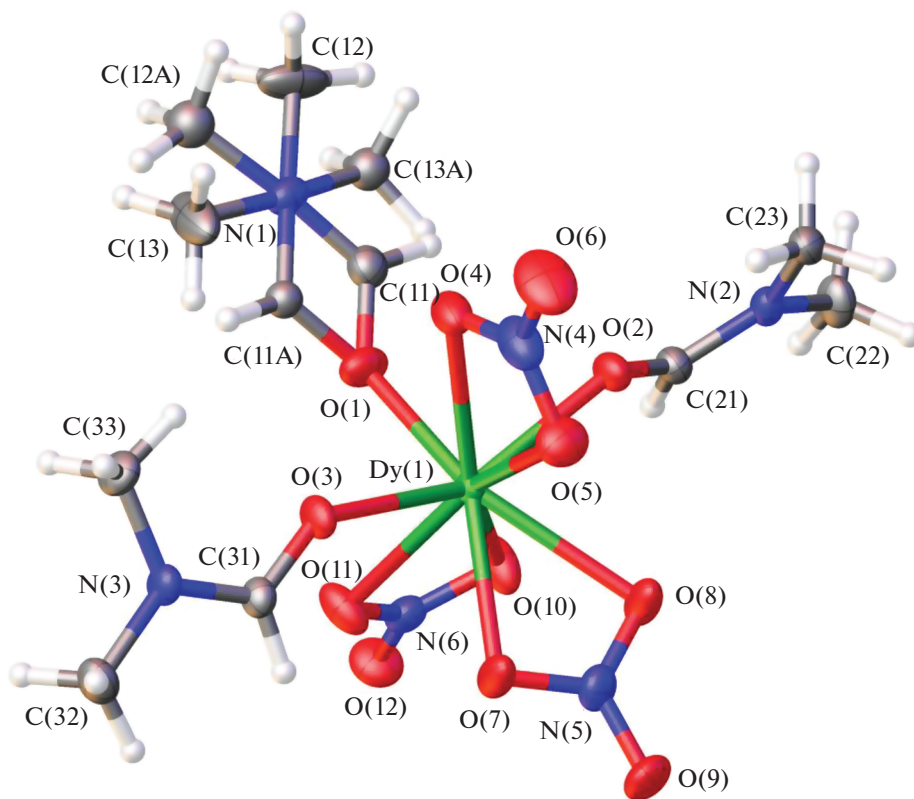


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса $[\text{Dy}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$.

метилформаида с образованием основного нитрата $\text{HoO}(\text{NO}_3)$. Формирование фазы основного нитрата подтверждают данные ИК-спектроскопии. В интервале температур 400–600°C наблюдается небольшой эндозэффект при 439°C, который, по-видимому, связан с разложением основ-

ного нитрата, и два небольших экзоэффекта при 516 и 580°C, вероятно, обусловленных образованием оксидной фазы. Общая потеря массы при температуре 800°C составляет 69.17%, что соответствует образованию оксида гольмия. Следует отметить, что, в отличие от аналогичных карба-

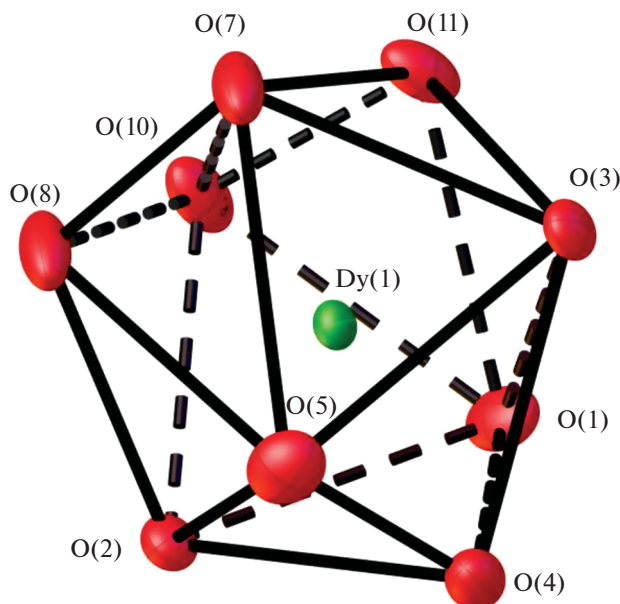


Рис. 6. Координационный полиэдр атома Dy в структуре комплекса $[\text{Dy}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$.

мидных соединений [33, 34], полное окисление входящего в состав комплекса диметилформамида только за счет восстановления нитратных групп невозможно, обязательным является участие кислорода. Это связано с повышенным содержанием углерода в составе лиганда.

Результаты термического анализа комплексов показывают, что самораспространяющийся вы-

сокотемпературный синтез происходит в интервале от 200 до 350°C, оксиды формируются при 320–710°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При взаимодействии нитратов РЗЭ с диметилформамидом образуются комплексные соедине-

Таблица 2. Результаты термического анализа комплексов нитратов редкоземельных элементов с N,N-диметилформамидом $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{M}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$, °C

Комплекс	M	Эндо-эффекты	Экзо-эффекты	Температурные интервалы SCS	Температура формирования оксида
I	La	147; 200; 422; 481; 530; 682; 700	297	220–350	710
II	Ce	88; 138	214; 296	140–300	320
III	Pr	94; 152; 308; 410	285	160–310	420
IV	Nd	95; 158; 310; 410	290	160–320	425
V	Sm	55; 90; 453	281	250–304	642
VI	Eu	102; 301; 454	271	225–315	475
VII	Gd	111	270	220–294	450
VIII	Tb	53; 221; 305; 391	275	230–280	400
IX	Dy	120; 301; 447; 553	277	240–300	470
X	Ho	125; 229; 439; 580	269; 329; 516	229–320	600
XI	Er	127; 431; 480	276; 337	225–330	470
XII	Tm	129; 221; 423; 492	265	220–325	550
XIII	Yb	129; 229; 501	264	220–330	505
XIV	Lu	127; 173; 339	263	225–294	502
XV	Y	124; 454	284	240–300	500

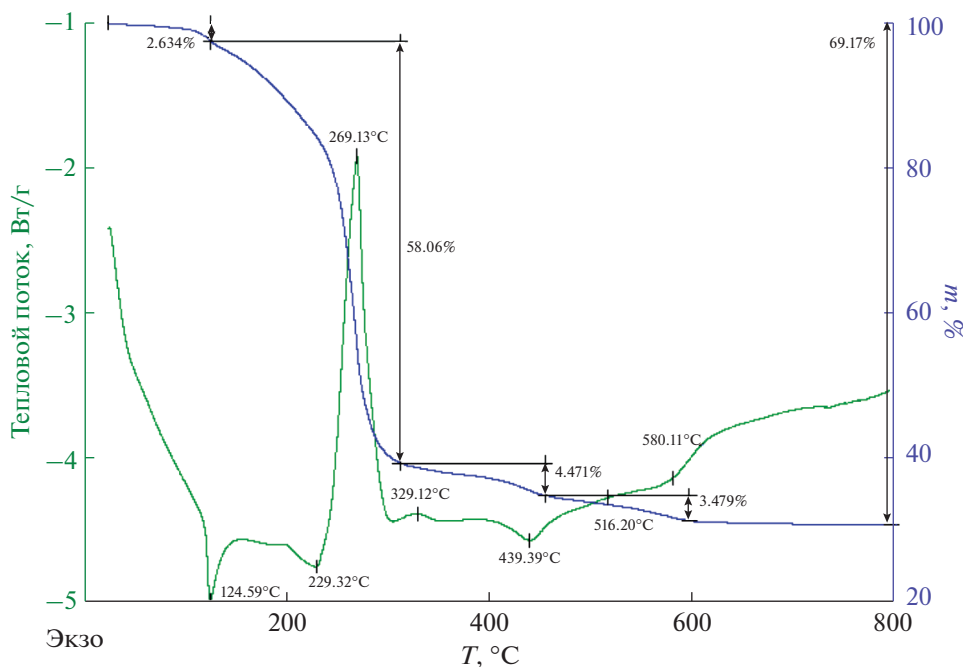


Рис. 7. Термограмма комплекса $[\text{Ho}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$.

ния $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{La} - \text{Nd}$) и $[\text{M}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}$). Соединения одинакового состава изоструктурны. Удивительным является тот факт, что центральные атомы с большим радиусом координируют меньшее число органических лигандов, а уменьшение координационного числа при уменьшении радиуса центрального атома осуществляется путем замены трех координированных молекул воды на две молекулы диметилформамида.

Термическое разложение полученных комплексных соединений моделирует процесс синтеза оксидов РЗЭ методом SCS. Полученные результаты свидетельствуют о том, что диметилформамид может служить эффективным топливом при получении РЗЭ методом SCS. Особенности термолитиза индивидуальных комплексов могут быть использованы для оптимизации данного процесса.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Элементный анализ выполнен в Центре коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России. Рентгенофазовый анализ проведен в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Термический анализ выполнен с использованием оборудования Центра совместного использования средств Национального исследовательского центра Курчатовского института «Исследовательский центр—ИРЕА», рентгеноструктурный анализ — в Центре коллективно-

го пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1–S14. ИК-спектры комплексов.

Рис. S15–S28. Термограммы комплексов.

Таблица S1. Отнесение частот в ИК-спектрах комплексах нитратов РЗЭ с DMF.

Таблица S2. Значения длин связей и валентных углов для комплекса $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III).

Таблица S3. Характеристики наиболее важных водородных связей в комплексе $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III).

Таблица S4. Значения длин связей и валентных углов для комплекса $[\text{Dy}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$ (IX).

Таблица S5. Значения длин связей и валентных углов для комплекса $[\text{Er}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$ (XI).

Таблица S6. Значения длин связей и валентных углов для комплекса $[\text{Y}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$ (XV).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis / Eds. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A. et al. Amsterdam: Elsevier, 2017.

2. *Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 23. P. 14493. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
3. *Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P.* // *Proc. Combust. Inst.* 2007. V. 31. № 2. P. 1789. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.052>
4. *Ghosh S.K., Patra S.N., Roy S.K. et al.* // *Ratio.* 2008. V. 1. № 2. P. 130.
5. *Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S.* // *Alche J.* 2011. V. 57. № 12. P. 3473. <https://doi.org/10.1002/aic.12537>
6. *Christy A.J., Umadevi M.* // *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. № 10. P. 4248. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.072>
7. *Cross A., Roslyakov S., Manukyan K.V. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2014. V. 118. № 45. P. 26191. <https://doi.org/10.1021/jp508546n>
8. *Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Russkikh O.V. et al.* // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2015. V. 24. № 2. P. 83. <https://doi.org/10.3103/S106138621502003X>
9. *Zhu Z., Zhang Y., Zhang Y. et al.* // *Materials.* 2019. V. 12. № 6. P. 896. <https://doi.org/10.3390/ma12060896>
10. *Sahu R.K., Ray A.K., Das S.K. et al.* // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. № 7. P. 1664. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0211>
11. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2022. V. 532. P. 120759. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759>
12. *Abu-Zied B.M.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 471. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.007>
13. *Kingsley J.J., Manickam N., Patil K.C.* // *Bull. Mater. Sci.* 1990. V. 13. № 3. P. 179. <https://doi.org/10.1007/BF02744944>
14. *Pathan A.A., Desai K.R., Vajapara S., Bhasin C.P.* // *Adv. Nanopart.* 2018. V. 7. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.4236/anp.2018.71003>
15. *Pathan A.A., Desai K.R., Bhasin C.* // *Int. J. Nano. Chem.* 2017. V. 3. P. 21. <https://doi.org/10.18576/ijnc/030201>
16. *Deshpande K., Mukasyan A., Varma A.* // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 16. P. 4896. <https://doi.org/10.1021/cm040061m>
17. *Bai J., Meng F., Wei C. et al.* // *Ceram. Silik.* 2011. V. 55. № 1. P. 20.
18. *Mukasyan A.S., Dinka P.* // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2007. V. 16. № 1. P. 23. <https://doi.org/10.3103/S1061386207010049>
19. *Voskanyan A.A., Chan K.Y.* // *J. Exp. Nanosci.* 2015. V. 6. № 6. P. 466. <https://doi.org/10.1080/17458080.2013.843028>
20. *Krishnamurthy S.S., Soundararajan S.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. V. 28. № 8. P. 1689. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80071-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80071-4)
21. *Dao C.N., Rudert R., Luger P. et al.* // *Acta Crystallogr.* 1992. V. C48. № 8. P. 449. <https://doi.org/10.1107/S0108270191009939>
22. *Krishnamurthy S.S., Soundararajan S.* // *Can. J. Chem.* 1969. V. 47. № 6. P. 995. <https://doi.org/10.1139/v69-157>
23. *Hoch C.* // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2020. V. 235. № 8–9. P. 401. <https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0071>
24. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
25. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2008. V. 64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
26. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. V. 714. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
27. *Накамото К.* // ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
28. *Hay B.P., Hancock R.D.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 21. № 1. P. 61. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00366-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00366-0)
29. *Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A.* // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. № 22. P. 5887. <https://doi.org/10.1021/ic980641j>
30. *Hansen P.E.* // *Molecules.* 2021. V. 26. № 9. P. 2409. <https://doi.org/10.3390/molecules26092409>
31. *Shi X., Bao W.* // *Front. Chem.* 2021. V. 9. P. 723718. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.723718>
32. *Рукс Н.С., Шамсиев Р.С., Альбов Д.В., Мудрецова С.Н.* // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 2. С. 113. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-113-124>
33. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S.* // *Polyhedron.* 2020. V. 192. P. 114875. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875>
34. *Караваяев И.А., Савинкина Е.В., Григорьев М.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1080.