

УДК (546.742+546.65)54-386 + 543.573

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ТЕРМОЛИЗА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ – ПРЕКУРСОРОВ НИКЕЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.М. Макаревич, А.В. Харченко, А.Н. Григорьев, Н.М. Сорокина, А.Б. Антипов,
В.И. Митрофанова*

(факультет наук о материалах, химический факультет МГУ;
e-mail: makarevich@inorg.chem.msu.ru)

На примере взаимодействия нитратов редкоземельных элементов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ с плоскоквдратными комплексами никеля и оснований Шиффа $\text{Ni}(\text{SB})$ изучено влияние растворителя на состав выделяющихся твердых продуктов, который определяли по совокупности данных рентгенофлуоресцентного и элементного методов анализа. В работе показано, что из лабильных систем $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{-Ni}(\text{SB})$ можно выделить индивидуальное вещество, причем для комплексов с более дентатным лигандом $\text{Ni}(\text{mosalen})$ выделяются исключительно биядерные гетерокомплексы. Для $\text{Ni}(\text{salen})$ выделение индивидуальных триядерных комплексов было достигнуто путем подбора растворителя. Среди рассмотренных веществ особый интерес представляют биядерные комплексы как прекурсоры никелатов редкоземельных элементов.

Ключевые слова: гетерокомплексы, основания Шиффа, рентгенофлуоресцентный анализ, термический анализ.

Введение

Координационные металл-органические соединения играют важную роль в современном материаловедении. Целенаправленное сочетание в одной молекуле ионов металлов и органических лигандов позволяет изменять состав и строение координационных соединений (КС), в широких пределах варьировать их функциональные свойства и создавать на их основе новые материалы. Известны два основных варианта использования КС для решения задач материаловедения – создание функциональных материалов и получение неорганических или гибридных материалов из КС-прекурсоров (предшественников) [1]. Многие сложные оксиды $4f\text{-}3d$ -элементов обладают уникальными физическими свойствами (оптическими, электрическими, магнитными), поэтому синтез материалов на их основе – актуальная задача, в решении которой можно использовать $4f\text{-}3d$ -гетерометаллические координационные соединения (ГМКС) в качестве прекурсоров [2, 3].

Объединение катионов $4f$ - и $3d$ -элементов в одной молекуле такого предшественника оказывает замет-

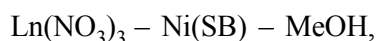
ное влияние на кинетику образования фазы сложного оксида. Это происходит не только за счет заданной стехиометрии и высокой степени гомогенизации металлов-компонентов, но и потому, что многие ГМКС содержат структурные фрагменты оксидных материалов типа M-O-M , где M – ион РЗЭ, M' – ион $3d$ -элемента [2]. Особый интерес в качестве предшественников оксидных материалов $4f\text{-}3d$ -элементов представляют ГМКС типа $[(\text{M}(\text{SB}))_n\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$, где Ln^{3+} – катион $4f$ -металла, M^{2+} – катион $3d$ -металла, H_2SB – основание Шиффа, $n = 1, 2$ [2]. По данным рентгеноструктурного анализа [2, 4] в них координационное соединение $3d$ -элемента с основанием Шиффа ($\text{M}(\text{SB})$) выполняет функцию нейтрального лиганда, дополняющего координационно-ненасыщенную сферу иона РЗЭ(III) в нитрате. Центральный ион РЗЭ координирует лиганды $\text{M}(\text{SB})$ через стерически доступные донорные атомы кислорода. При этом образуются структурные фрагменты $\text{M-O-M}'$, в которых расстояние $\text{M-M}'$ не превышает 4 Å. Кроме того, наличие нитратных групп в составе ГМКС способствует тер-

*Амурский государственный университет, Благовещенск.

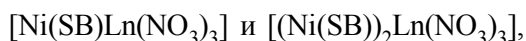
молизу (окислению органической части) и превращению в оксиды при более низкой температуре.

С учетом этих особенностей комплексы $[(\text{Ni}(\text{SB}))\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ с соотношением $[\text{Ln}]:[\text{Ni}] = 1:1$ могли бы быть «идеальными» предшественниками керамических и тонкопленочных материалов на основе никелатов редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающих уникальными электрофизическими свойствами и находящих применение в разных областях науки и техники [5, 6]. Однако для РЗЭ характерно образование лабильных КС с большими и переменными значениями координационного числа [7]. Это приводит к тому, что состав образующихся ГМКС зависит от природы РЗЭ (ионного радиуса) и от дентатности «лигандов» $\text{Ni}(\text{SB})$ по отношению к РЗЭ, т.е. от количества доступных для координации ионом РЗЭ донорных атомов кислорода.

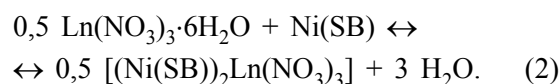
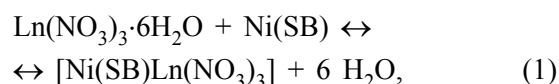
Эта зависимость изучена методом электроспрей масс-спектрометрии в растворах



где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Lu}$, а $\text{Ni}(\text{SB})$ – бидентатные лиганды $\text{Ni}(\text{salen}), \text{Ni}(\text{acacen})$ и тетрадентатный – $\text{Ni}(\text{mosalen})$ (рис. 1) [8]. При исходном мольном соотношении $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]:[\text{Ni}(\text{SB})]$, равном 1:1, в растворах с бидентатными лигандами присутствует смесь би- и триядерных форм



относительное содержание которых зависит от иона РЗЭ и возрастает при переходе от лантана к лютецию, т.е. с уменьшением ионного радиуса РЗЭ. В случае тетрадентатного лиганда $\text{Ni}(\text{mosalen})$ в растворе обнаружены только биядерные ГМКС с необходимым для прекурсора никелатов РЗЭ мольным соотношением РЗЭ и никеля. Из данных литературы [2, 4, 8] следует, что в растворах имеют место следующие равновесия комплексообразования:



Поскольку координативные соединения РЗЭ лабильны, то на состав выделяющихся твердых продуктов оказывают влияние природа растворителя, а также растворимость продуктов и исходных компонентов, т.е. равновесия (1) и (2) могут быть смещены в ту или иную сторону за счет выделения компонента из сферы реакции в форме осадка. Следовательно, при синтезе твердых ГМКС возникает опасность образования смеси ГМКС различного состава и/или исходных реагентов – $\text{Ni}(\text{SB})$ и $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В то же время использование ГМКС в качестве прекурсоров включает в себя, как правило, стадию образования твердого продукта. При этом важно, чтобы твердые прекурсоры представляли собой индивидуальные соединения, а не смесь веществ, т.е. должна быть возможность для реализации преимуществ ГМКС в процессе фазообразования.

Цель данной работы – изучение влияния растворителя на состав твердых продуктов, выделяющихся из растворов состава $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ni}(\text{SB}) - \text{Solv}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$, $\text{H}_2\text{SB} = \text{H}_2\text{salen}, \text{H}_2\text{acacen}, \text{H}_2\text{mosalen}$, $\text{Solv} = \text{EtOH}, \text{Me}_2\text{CO}, \text{CHCl}_3$). Выбор РЗЭ продиктован интересом к синтезу никелатов этих элементов. Кроме того, в работе проведена оценка термической устойчивости полученных твердых ГМКС, что представляет интерес для использования этих соединений в качестве прекурсоров.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

В качестве исходных препаратов без дополнительной очистки использовали: азотную кислоту («х.ч.»),

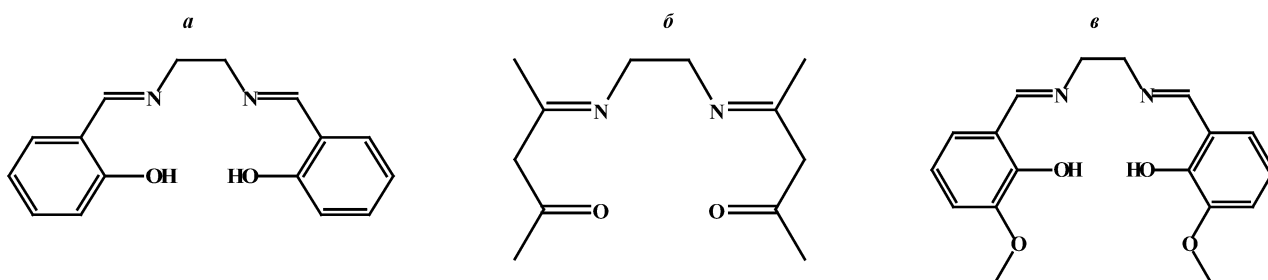


Рис. 1. Графические формулы используемых в работе оснований Шиффа: H_2salen (а), H_2acacen (б) и $\text{H}_2\text{mosalen}$ (в)

нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.»), оксиды неодима Nd_2O_3 («ос.ч.»), самария Sm_2O_3 («ос.ч.»), европия Eu_2O_3 («ос.ч.»), ацетат никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («ч.»), этилендиамин (En, «Aldrich»), 3-метокси-салициловый альдегид (*o*-vanillin, «Acros»). Салициловый альдегид (Hsal, $T_{\text{кип}} = 93^\circ\text{C}$) и ацетилацетон (Hacac, $T_{\text{кип}} = 140^\circ\text{C}$) очищали перегонкой в вакууме (25 мм рт. ст.).

Соли $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Sm, Eu) получали растворением соответствующих оксидов в водном растворе азотной кислоты. Содержание РЗЭ в полученных нитратах определяли методом комплексонометрического титрования. В работе использовали органические растворители (без дополнительной очистки): хлороформ («ч.»), ацетон («ч.»), этанол (96,5%).

Методы исследования и анализа

Содержание углерода, водорода и азота в комплексах определяли методом элементного микроанализа на С,Н,N-анализаторе «HCN Vario Micro Cube» («Elementar») кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Мольное соотношение $n(\text{Ln}):n(\text{Ni})$ в полученных твердых продуктах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на рентгеновском кристалл-дифракционном портативном спектрометре «Спектроскан» (ЗАО «Спектрон-Оптел» г. Санкт-Петербург).

Рентгенограммы порошкообразных образцов снимали в камере-монокроматоре типа Гинье-де-Вольфа (CuK_α -излучение).

ИК-спектры поглощения записывали на спектрометре «PE-FTIR-1600» (с использованием Фурье-преобразования) в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы суспендировали в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене.

Термический анализ проводили на дериватографе «1500QМOM» в интервале температур $20\text{--}900^\circ\text{C}$ на воздухе и в кислороде (скорость нагревания составляла 10 град/мин, навеска 90 мг, использовали алуновое тигель).

Синтез оснований Шиффа (H_2SB) и комплексов $\text{Ni}(\text{SB})$

Основания Шиффа H_2SB и комплексы $\text{Ni}(\text{SB})$ ($\text{H}_2\text{SB} = \text{H}_2\text{acacsen}, \text{H}_2\text{salen}, \text{H}_2\text{mosalen}$) синтезировали и очищали по известным методикам [9, 10]. Состав полученных комплексов $\text{Ni}(\text{SB})$ подтвержден данными

элементного, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов.

Для $\text{Ni}(\text{salen})$ ($\text{NiC}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$) рассчитано (%): С (59,13), Н (4,31), N (8,62). Найдено (%): С (59,48), Н (4,39), N (8,72). ИК-спектр, $\nu(\text{см}^{-1})$: 3014, 2938, 2926 ($\nu\text{ C-H}$), 1622, 1596 ($\nu\text{ C-N} + \nu\text{ C}=\text{O}$), 1532, 1464 ($\nu\text{ C-C}$).

Для $\text{Ni}(\text{acacsen})$ ($\text{NiC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$) рассчитано (%): С (51,30), Н (6,46), N (9,97). Найдено (%): С (51,54), Н (6,40), N (9,89). ИК-спектр, $\nu(\text{см}^{-1})$: 3066, 3000, 2954, 2856 ($\nu\text{ C-H}$), 1604, 1590, 1566 ($\nu\text{ C-N} + \nu\text{ C}=\text{O}$), 1520, 1466, 1436, 1378 ($\nu\text{ C-C}$).

Для $\text{Ni}(\text{mosalen})$ ($\text{NiC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$) рассчитано (%): С (56,15), Н (4,68), N (7,28). Найдено (%): С (56,37), Н (4,97), N (7,44). ИК-спектр, $\nu(\text{см}^{-1})$: 3054, 2934 ($\nu\text{ C-H}$), 1622, 1604 ($\nu\text{ C-N} + \nu\text{ C}=\text{O}$), 1244, 1232 ($\nu\text{ O-C(Ph)}$).

Синтез ГМКС

Синтез комплексов проводили взаимодействием эквимольных количеств (по 0,5 ммоль) нитрата редкоземельного элемента $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Nd, Sm) и $\text{Ni}(\text{SB})$ в среде органического растворителя. Горячий раствор $\text{Ni}(\text{SB})$ медленно прикапывали к кипящему раствору нитрата РЗЭ, затем полученную смесь упаривали до образования осадка оранжевого цвета. Результаты проведенных синтезов суммированы в таблице. Состав продуктов определяли по данным РФЛА, для некоторых образцов выполнен элементный и ИК-спектроскопический анализ.

Для продукта № 2 найдено (%): С (37,53), Н (2,71), N (9,53); рассчитано для смеси веществ $[(\text{Nisalen})_2\text{La}(\text{NO}_3)_3] + 0,1\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%): С (37,64), Н (3,25), N (10,01). ИК-спектр, $\nu(\text{см}^{-1})$: 1626, 1600 ($\nu\text{ C-N} + \nu\text{ C}=\text{O}$), 1464, 1378, 722 ($\nu\text{ NO}_3$), 816, 1030, 1444, 1470 ($\nu\text{ M-NO}_3$), 2930 ($\nu\text{ C-H}$), 3200–3600 см^{-1} ($\nu\text{ O-H}$).

Для продукта № 6 найдено (%): С (30,72), Н (2,74), N (10,07); рассчитано для $[(\text{Nimosalen})\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ (%): С (30,45), Н (2,56), N (9,87).

Для продукта № 7 найдено (%): С (30,00), Н (2,60), N(9,80); рассчитано для смеси веществ $[(\text{Nimosalen})\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ (%): С (30,45), Н (2,56), N(9,87). ИК-спектр, $\nu(\text{см}^{-1})$: 1632 ($\nu\text{ C-N} + \nu\text{ C}=\text{O}$), 1464, 1378, 722 ($\nu\text{ NO}_3$), 816, 1030, 1480 ($\nu\text{ M-NO}_3$), 1159 ($\nu\text{ O-C(Ph)}$), 1602 ($\nu\text{ C-N} + \nu\text{ C}=\text{O}$), 2936 ($\nu\text{ C-H}$).

Для продукта № 8 найдено (%): С (30,12), Н (2,73), N (9,87); рассчитано для $[(\text{Nimosalen})\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]$ (%): С (30,22), Н (2,54), N (9,79).

Результаты РФЛА твердых продуктов, выделенных из растворов смесей Ni(SB) и Ln(NO₃)₃ в разных растворителях

Номер продукта	Исходные реагенты	<i>n</i> (Ni) : <i>n</i> (Ln) (±0,05)*		Вероятный состав продукта
		в растворе	в твердом продукте	
этанол				
1	Ni(salen) + La(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 0,00	Ni(salen)
2	Ni(salen) + La(NO ₃) ₃	1 : 5	1 : 0,57	(Ni(salen)) ₂ La(NO ₃) ₃
3	Ni(salen) + Sm(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 0,00	Ni(salen)
4	Ni(acacen) + La(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 0,55	(Ni(acacen)) ₂ La(NO ₃) ₃
5	Ni(acacen) + Sm(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 0,02	Ni(acacen)
6	Ni(mosalen) + La(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 0,82	Ni(mosalen)La(NO ₃) ₃
7	Ni(mosalen) + La(NO ₃) ₃	1 : 5	1 : 1,01	Ni(mosalen)La(NO ₃) ₃
8	Ni(mosalen) + Nd(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 1,11	Ni(mosalen)Nd(NO ₃) ₃
9	Ni(mosalen) + Sm(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 1,04	Ni(mosalen)Sm(NO ₃) ₃
хлороформ + этанол				
10	Ni(salen) + La(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 0,48	(Ni(salen)) ₂ La(NO ₃) ₃
11	Ni(salen) + La(NO ₃) ₃	1 : 2	1 : 0,46	(Ni(salen)) ₂ La(NO ₃) ₃
12	Ni(salen) + La(NO ₃) ₃	1 : 4	1 : 2,52	La(NO ₃) ₃ + примесь (Ni(salen)) ₂ La(NO ₃) ₃
13	Ni(salen) + Sm(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 0,51	(Ni(salen)) ₂ Sm(NO ₃) ₃
14	Ni(acacen) + La(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 0,77	(Ni(acacen)) ₂ La(NO ₃) ₃ + La(NO ₃) ₃
15	Ni(acacen) + Sm(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 1,27	Ni(acacen)Sm(NO ₃) ₃ + Sm(NO ₃) ₃
ацетон				
16	Ni(salen) + Sm(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 0,78	Ni(salen)Sm(NO ₃) ₃ + (Ni(salen)) ₂ Sm(NO ₃) ₃
17	Ni(acacen) + Sm(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 0,95	Ni(acacen)Sm(NO ₃) ₃
хлороформ + ацетон				
18	Ni(salen) + La(NO ₃) ₃	1 : 1	1 : 0,40	(Ni(salen)) ₂ La(NO ₃) ₃

* Минимальная точность при измерении в случае разных РЗЭ.

Для продукта № 10 найдено (%): С (35,05), Н (2,52), N (8,87); рассчитано для вещества [(Ni(salen))₂La(NO₃)₃]·1,5CHCl₃ (%): С (34,76), Н (2,89), N (8,48).

Для продукта № 13 найдено (%): С (42,20), Н (3,33), N (8,98); рассчитано для вещества [(Ni(salen))₂Sm(NO₃)₃]·2C₂H₅OH (%): С (40,09), Н (3,74), N (9,09).

Для продукта № 16 найдено (%): С (36,06), Н (2,98), N (9,29); рассчитано для смеси 0,72[(Ni(salen))Sm(NO₃)₃] + 0,28[(Ni(salen))₂Sm(NO₃)₃] + 2Me₂CO (%): С (36,59), Н (3,45), N (8,96).

Для продукта № 18 найдено (%): С (35,86), Н (2,69), N (8,75); рассчитано для вещества [(Ni(salen))₂La(NO₃)₃]·CHCl₃ (%): С (36,22), Н (2,67), N (8,96).

Результаты и их обсуждение

Синтез ГМКС осуществлялся при взаимодействии эквимольных количеств соответствующих соединений $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{SB})$ в разных растворителях при кипячении. Сливание растворов реагентов сопровождалось появлением ярко-терракотовой окраски реакционной смеси, характерной для ГМКС РЗЭ – никеля [2]. Продукты выделяли в форме осадков при упаривании реакционных смесей. Выбор растворителей был обусловлен тем, что они должны растворять исходные реагенты, но не должны быть сильно-донорными, чтобы исключить конкуренцию между молекулами растворителя и $\text{Ni}(\text{SB})$ за место в координационной сфере иона РЗЭ, т.е. исключить участие растворителя в равновесиях (1) и (2). Предварительные эксперименты показали, что этим требованиям удовлетворяют этанол и ацетон, а также смеси $\text{EtOH}-\text{CHCl}_3$ и $\text{Me}_2\text{CO}-\text{CHCl}_3$. Синтезы с $\text{Ni}(\text{mosalen})$ проводили только в этаноле, поскольку этот комплекс плохо растворим в большинстве органических растворителей.

Целевыми продуктами синтеза являлись ГМКС состава $[(\text{Ni}(\text{SB}))_n\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ ($n = 1$ или $n = 2$), первым этапом идентификации которых было определение мольного соотношения $[\text{Ni}]:[\text{Ln}]$ в выделенных осадках. Отклонение соотношения $[\text{Ni}]:[\text{Ln}]$ от величины 1:1 или 1:0,5 можно расценивать как свидетельство образования смеси комплексов. Величины мольных соотношений $[\text{Ni}]:[\text{Ln}]$ оценивали методом рентгенофлуоресцентного анализа по оригинальной методике [11], специально разработанной для их надежного и экспрессного определения в ГМКС (см. таблицу). Доказать, что полученные соединения – индивидуальные ГМКС, сложно. Использование метода ИК-спектроскопии для идентификации ГМКС затруднительно, поскольку смещение полос валентных колебаний $\nu \text{C}=\text{O}$ в результате координации ионом РЗЭ «лигандов» $\text{Ni}(\text{SB})$ невелико [12], и, кроме того, на эти полосы накладываются колебания ароматических фрагментов оснований Шиффа. Рентгенофазовый анализ также не во всех случаях позволяет сделать однозначный вывод, поскольку рентгенограммы как исходных комплексов никеля с основаниями Шиффа, так и образующихся ГМКС содержат большое число рефлексов. Построение теоретических рентгенограмм в большинстве случаев невозможно из-за отсутствия данных о структуре этих соединений. При замене растворителей ГМКС могут выделяться из растворов

в форме различных сольватов, что также затрудняет проведение РФА. В связи с этим в данной работе вывод о выделении из раствора индивидуальных ГМКС делали, главным образом, по совокупности данных рентгенофлуоресцентного (соотношение $[\text{Ln}]:[\text{Ni}]$) и элементного анализов (содержание С, Н, N) с привлечением данных РФА.

Синтезы в EtOH

Растворимость $\text{Ni}(\text{SB})$ в этиловом спирте невелика: ($\sim 10^{-5}-10^{-6}$ М) и убывает в ряду $\text{Ni}(\text{acacen}) > \text{Ni}(\text{salen}) > \text{Ni}(\text{mosalen})$. Это согласуется с данными о наличии в кристаллической структуре $\text{Ni}(\text{salen})$ и $\text{Ni}(\text{mosalen})$ развитой системы межмолекулярных стеккинг-взаимодействий [2, 4]. Из-за малой растворимости синтез ГМКС проводили в разбавленных растворах. В опытах с $\text{Ni}(\text{salen})$ и $\text{Ni}(\text{acacen})$ при сливании реагентов образовывались прозрачные реакционные смеси, и только после их концентрирования при кипячении выделялись твердые продукты. Однако осадки, полученные из растворов состава $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3:\text{Ni}(\text{salen}) = 1:1$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$), представляли собой исходные комплексы никеля (№ 1 и № 3), что означает смещение равновесия (1) влево из-за малой растворимости $\text{Ni}(\text{salen})$ в EtOH. Увеличение мольного содержания нитрата лантана в реакционной смеси (№ 2) привело к выделению ГМКС состава $[(\text{Ni}(\text{salen}))_2\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ с примесью нитрата лантана (5–10%), т.е. удалось сместить равновесие (2) вправо.

Замена $\text{Ni}(\text{salen})$ на $\text{Ni}(\text{acacen})$, обладающий большей растворимостью в EtOH, позволила выделить аналогичный комплекс $[(\text{Ni}(\text{acacen}))_2\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ из раствора с исходным соотношением реагентов, равным 1:1 (№ 4). Однако в случае смеси $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3-\text{Ni}(\text{acacen})$ (1:1) получали осадок исходного $\text{Ni}(\text{acacen})$ (№ 5). Наиболее вероятно, что это связано с более высокой растворимостью образовавшегося ГМКС, чем $\text{Ni}(\text{acacen})$, поэтому при концентрировании реакционной смеси равновесия (1) и (2) смещаются влево за счет образования осадка комплекса никеля.

При проведении синтеза с тетрадентатным лигандом $\text{Ni}(\text{mosalen})$ сразу же после сливания реагентов образуются мелкодисперсные осадки терракотового цвета. Данные элементного анализа для образцов № 6, № 7 и № 8 и РФЛА для образцов № 7, № 8 и № 9 указывают на образование биядерных комплексов, что связано с большей дентатностью лиганда $\text{Ni}(\text{mosalen})$ по отношению к иону РЗЭ.

Синтезы в EtOH–CHCl₃

Выбор смешанного растворителя обусловлен большей растворимостью Ni(salen) и Ni(acacen) в хлороформе, чем в этаноле. Для получения ГМКС сливали растворы Ni(SB) в хлороформе и нитрата РЗЭ в этаноле. Замена растворителя повлияла на состав выделенных осадков. Ни в одном из синтезов не произошло образования осадка исходного комплекса никеля, как это имело место при использовании этанола (№ 1, № 3, № 5).

На примере системы La(NO₃)₃–Ni(salen) можно проследить влияние замены растворителя. Уже при соотношении реагентов, равном 1:1 (№ 10), происходит выделение триядерного ГМКС в форме сольвата с хлороформом, о чем свидетельствуют данные элементного анализа. При мольном соотношении 1:2 из реакционной смеси также выделялся триядерный ГМКС (№ 11).

Таким образом, чтобы сместить равновесие (2) вправо, в смешанном растворителе требуется меньший избыток нитрата лантана, чем в этаноле. Дальнейшее увеличение мольной доли лантана приводит к осаждению смеси ГМКС и нитрата лантана (№ 12). В случае самария образуется триядерный гетерокомплекс [(Nisalen)₂Sm(NO₃)₃].2C₂H₅OH (№ 13), что подтверждают данные элементного анализа.

Из растворов с Ni(acacen) при соотношении [Ni]:[Ln] = 1:1 выделены осадки, представляющие собой смеси триядерного ГМКС и нитрата лантана, а также биядерного комплекса и нитрата самария (№ 14 и № 15 соответственно).

Синтезы в Me₂CO и в смеси Me₂CO–CHCl₃

Выбор ацетона в качестве растворителя обусловлен высокой растворимостью нитрата самария, Ni(salen) и Ni(acacen). В случае Ni(salen) из ацетона выделяется смесь биядерного и триядерного комплексов, сольватированных ацетоном (№ 16), а с Ni(acacen) – только биядерный комплекс (№ 17). Добавление к ацетону хлороформа позволило получить [(Nisalen)₂La(NO₃)₃].CHCl₃ – триядерный комплекс № 18.

Таким образом, результаты проведенных синтезов подтвердили, что состав выделяющихся твердых продуктов при взаимодействии Ln(NO₃)₃·6H₂O с Ni(SB) зависит не только от природы РЗЭ и основания Шиффа, но и от соотношения реагентов и их растворимости в выбранном растворителе. Образующиеся ГМКС лабильны, поэтому влияние указанных факторов следует учитывать при использовании комплексов такого типа в качестве твердых прекурсоров никелатов РЗЭ. Несмотря на то что комплек-

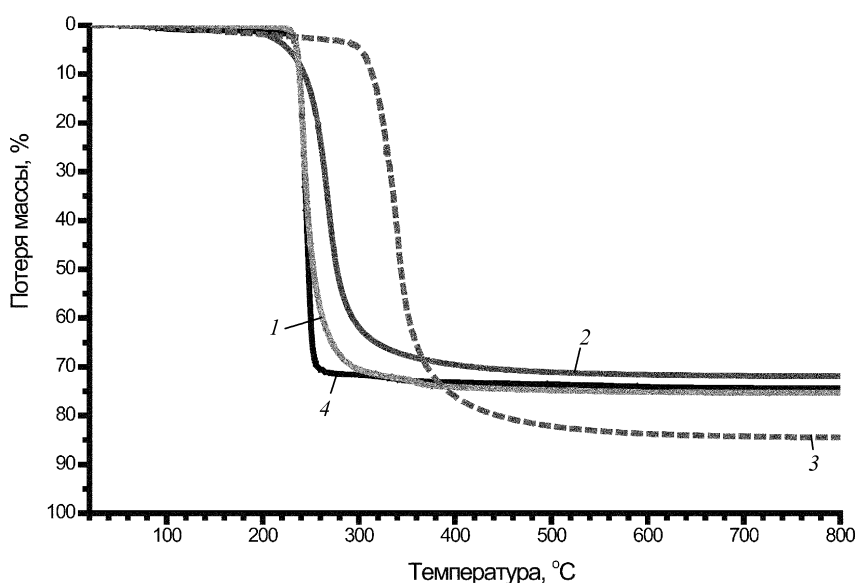


Рис. 2. Результаты термического анализа в атмосфере кислорода:
1 – Ni(mosalen)La(NO₃)₃, 2 – Ni(mosalen)Nd(NO₃)₃, 3 – Ni(mosalen)Sm(NO₃)₃,
4 – Ni(mosalen)

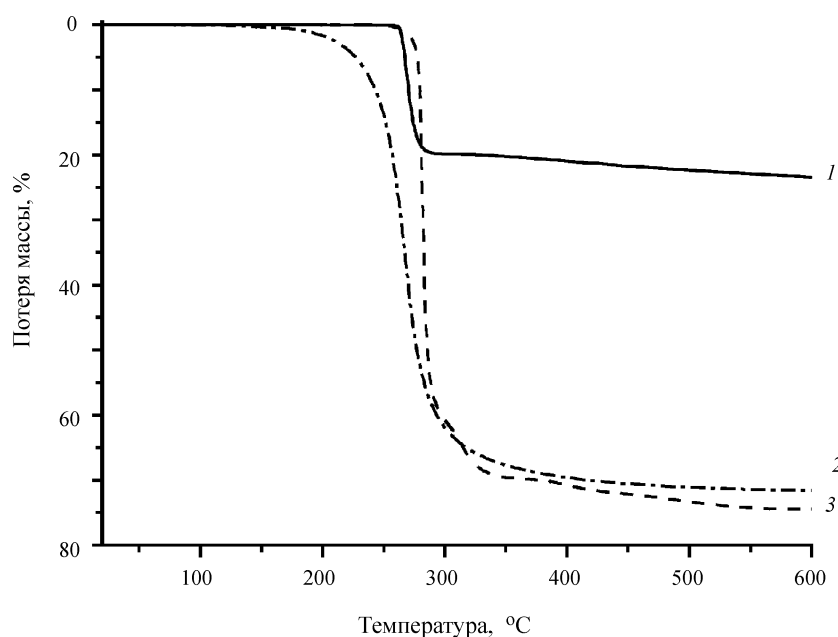


Рис. 3. Результаты термического анализа Ni(mosalen)Nd(NO₃)₃ в атмосфере: 1 – азота, 2 – воздуха, 3 – кислорода

сы типа [(Ni(SB))_nLn(NO₃)₃] ($n = 1$ или $n = 2$) описаны в литературе [2, 4], подобные исследования зависимости состава твердых продуктов ранее не проводились. Наши опыты показали, что наиболее надежными (с точки зрения синтеза) прекурсорами никелатов редкоземельных элементов являются ГМКС состава [Ni(mosalen)Ln(NO₃)₃] (Ln = La, Nd, Sm).

Термический анализ

Важной характеристикой ГМКС как прекурсоров сложных оксидов является их термическая устойчивость. Сравнение термограмм смеси нитратов никеля с РЗЭ и осадков, выделенных из систем Ln(NO₃)₃ – Ni(mosalen), также доказывает образование ГМКС, о чем свидетельствует различный ход кривых (рис. 2). Начало и конец разложения комплексов происходит раньше, чем у нитратов. Можно отметить также отсутствие стадии разложения оксонитратов РЗЭ при нагревании ГМКС. Это говорит о том, что они не образуются. Продуктами разложения являются смеси оксидов никеля и РЗЭ (РФА остатков после нагревания комплексов показал наличие в них оксидов никеля NiO и РЗЭ Ln₂O₃).

Сравнение термограмм Ni(mosalen)Nd(NO₃)₃ в атмосфере азота, воздуха и кислорода (рис. 3) показывает, что при увеличении количества кислорода в атмосфере возрастает скорость потери массы, которая достигает максимума в интервале 270–280 °C. Резкая

потеря массы (гораздо большая в случае использования воздуха и кислорода, чем в атмосфере азота) происходит в результате экзотермического процесса, который, вероятно, вызван окислительно-восстановительной реакцией взаимодействия органической части комплекса и его нитратными анионами. Общая величина потери массы составляет 75% при 550 °C в атмосфере кислорода, что превышает потерю, соответствующую образованию смеси оксидов (~65–66%), показываемую РФА. Это можно объяснить тем, что при повышении температуры, возможно, происходит частичная сублимация монометаллических компонентов.

Заключение

Для синтеза индивидуальных ГМКС типа [Ni(SB)Ln(NO₃)₃] требуется тщательный анализ каждой конкретной системы, поскольку состав зависит не только от природы РЗЭ и дентатности Ni(SB), но и от природы растворителя, т.е. от растворимости исходных веществ. Рассмотренные в данной работе соединения впервые были получены в твердом состоянии. При использовании Ni(salen) и Ni(acacen) трудно выделить индивидуальные биядерные ГМКС для всех РЗЭ, так как образуется смесь соединений. В качестве прекурсора для получения порошков никелатов РЗЭ перспективны только ГМКС с тетрадентатным лигандом Ni(mosalen), имеющие соотношение металлов 3*d* и 4*f*, равное 1:1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Н.П., Кауль А.Р. XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 4–7 сентября 2007 г. Одесса, 2007. С. 41.
2. Sakamoto M., Manseki K., Okawa H. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. **219-221**. P. 379.
3. Мартыненко Л.И., Шляхтин О.А., Чаркин Д.О. // *Неорг. матер.* 1997. **33**. С. 581.
4. Vecini A., Benelli C., Caneschi A., Dei A., Gatteschi D. // *Inorg. Chem.* 1986. **25**. P. 572.
5. Medarde M.L. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997. **9**. P. 1679.
6. Bao D., Yao X., Wakiya N., Shinozaki K., Mizutani N. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. **36**. P. 1217.
7. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цувадзе А.Ю. *Неорганическая химия. Химия элементов*. М., 2007. Т. 1. С. 150.
8. Макаревич А.М., Кардашев С.В., Григорьев А.Н., Кузьмина Н.П. // *ЖНХ*. 2008. **53**. С. 1577.
9. Kirson B., Uema S. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**. P. 2236.
10. McCarthy P.J., Horey R.J., Ueno K., Martell A.E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. **77**. P. 5820.
11. Абдюшев П.Р., Агранович А.М., Сорокина Н.М., Тихомирова Т.И. «Способ определения мольного отношения металлов в гетеробиметаллических соединениях» - заявка на авторское свидетельство. Зарегистрирована 18 ноября 2004 г.
12. Gleizes A., Julve M., Kuzmina N., Alikhanyan A., Malkerova I. // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998. N 4. P. 1169

Поступила в редакцию 15.10.09

SYNTHESIS AND THERMAL STABILITY OF HETEROMETALLIC COORDINATION COMPOUNDS AS PRECURSORS OF RARE EARTH ELEMENT NICKELATES

A.M. Makarevich, A.V. Kharchenko, A.N. Grigoriev, N.M. Sorokina, A.B. Antipov, V.I. Mitrofanova

(*Chemistry Department of Materials Science*)

Solvent influence on the solid products composition was investigated by example of REE nitrates and square-planar complexes of nickel(II) with Schiff bases Ni(SB) interaction. The composition of solid REE-Ni heterometallic products was investigated by X-ray fluorescent analysis and elemental (C, H, N) analysis. It was shown that heterometallic complexes could be obtained in individual state from labile Ln(NO₃)₃ – Ni(SB) systems, and in case of more dentate ligands, Ni(mosalen), only bimetallic compounds are formed. The trimetallic complexes were obtained in the case of Ni(salen) via solvent selection. The bimetallic complexes are of interest due to the possibility of their use as REE nickelates precursors.

Key words: heterometallic complexes, Schiff bases, X-ray fluorescent analysis, thermal analysis.

Сведения об авторах: Макаревич Артем Михайлович – аспирант факультета наук о материалах МГУ (makarevich@inorg.chem.msu.ru); Харченко Андрей Васильевич – магистрант факультета наук о материалах МГУ (kharchenko.andrey@gmail.com); Григорьев Андрей Николаевич – доцент кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (grigoriev@inorg.chem.msu.ru); Сорокина Надежда Михайловна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (sorokina@analit.chem.msu.ru); Антипов Александр Борисович – мл. науч. сотр. кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (santipov@inorg.chem.msu.ru); Митрофанова Валентина Ивановна – доцент Амурского государственного университета, канд. хим. наук (bor-valentina@yandex.ru).