Л.І. Железнова, Л.І. Слюсарчук*, Н.Б. Іваха, С.В.Кулешов, О.К. Трунова

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНОГО ГЕТЕРОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ Nd(III) та Ni(II) ЯК ПРЕКУРСОРУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ СКЛАДНООКСИДНИХ СТРУКТУР

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

*e-mail: soleillyuda@gmail.com

Синтезовано гетерометалічний ацетилацетонатний комплекс $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для одержання нікель-неодимовмісних складнооксидних матеріалів. Досліджено фізико-хімічні властивості комплексу (елементний аналіз, ІЧ-спектроскопія, термогравіметричний аналіз, РФА). Рентгенофазовий аналіз та дані ІЧ-спектроскопії синтезованої сполуки підтвердили утворення нового гетерометалічного однофазного комплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Проведена оцінка його термічної стійкості та показано, що біядерна сполука сублімується в інтервалі температур 160–270 °С, при цьому термічна стійкість її вища, ніж у індивідуальних монометалічних ацетилацетонатів. Синтезований комплекс використаний як прекурсор для одержання оксидних гетерометалічних структур. Піролізом комплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ одержано більш чистий складний оксид Nd_2NiO_4 , ніж із суміші монокомплексів.

К л ю ч о в і с л о в а: комплекси, неодим, нікель, ацетилацетон, синтез, термічний аналіз, ІЧ-спектри, рентгенофазовий аналіз, складні оксиди.

ВСТУП. Однією з найбільш важливих проблем сучасного матеріалознавства є одержання оксидних керамічних систем, так як саме ці системи становлять основу сучасної електронної техніки: СВЧ, лазерної, радіотехніки, оптики, обчислювальної техніки і т.д. З керамічних оксидних матеріалів найбільший інтерес викликають ферити, кобальтати, нікелати, купрати, ніобати, молібдати, манганати рідкісноземельних елементів, а також їх різні складні комбінації. Унікальні властивості виявляють оксидні керамічні матеріали на основі лантанідів [1–4].

Одним із шляхів вирішення проблеми створення функціональних матеріалів є розробка методів синтезу різнолігандних, 3d-4f-гетерометалічних комплексних сполук, які є

їх молекулярними прекурсорами. При цьому комплекси-прекуртори повинні містити гетерометали у співвідношенні, яке відповідає стехіометричному в цільовому складному оксиді. Тому пошук і розробка ефективних (наскільки можливо простих і з високим виходом) методів синтезу таких гетерометалічних сполук на даний час є досить актуальною проблемою. Термодеструкція композицій монокомплексів різних металів або гетерометалічних комплексів дозволяє отримувати порошкові і керамічні складнооксидні матеріали, а також плівкові і товстошарові функціональні покриття на різних носіях. Для отримання якісних однорідних складнооксидних і металічних плівок в якості вихідних прекурсорів необхідно використовувати гетероме-

талічні сполуки. Для синтезу матеріалів з цінними властивостями інтерес представляють комплекси, до складу яких входять лантаніди і 3d-метали.

Найважливішим моментом є оптимізація процесів синтезу складнооксидних матеріалів з точки зору мінімізації викиду в атмосферу шкідливих речовин. Вибір складу композицій для піролізу дозволяє отримувати газоподібні нетоксичні продукти: молекулярний нітроген, воду та вуглекислий газ.

Одним з методів одержання біметалічних сполук з β -дикетонами може бути метод, що базується на властивостях цих лігандів – і, перш за все, здатності розкриття хелатного циклу [5, 6], яке може відбуватися при УФ-або електромагнітному збудженні, при мас-спектрометричній фрагментації або при термічному збудженні поблизу порогу дисоціації комплексів, а в ряді випадків і при утворенні змішанолігандних адуктів. Також привертає увагу той факт, що багато ацетилацетонатних комплексів утворюють димери чи олігомери. На підставі рентгеноструктурних досліджень дигідратів ацетилацетонатів лантану, неодиму та ітербію [7–10], тригідратів ацетилацетонатів європію і гадолінію [11, 12], тетрагідрату ацетилацетонату гольмію [13] встановлено, що поліедри об'єднані в ланцюги двома внутрішньосферними молекулами води, які з'єднують водневими зв'язками атоми кисню різних молекул ацетилацетону. Ланцюги поєднані між собою ван-дер-ваальсовими зв'язками. Замінюючи в таких комплексах один метал на інший, можливо одержати гетерометалічну сполуку. В ряді робіт повідомляється про синтез β -дикетонатних гетерометалічних комплексів і приводиться їх структура [14–16]. В [17–19]. Встановлено, що основним структурним фрагментом комплексу $\text{Cu}(\text{tfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$ є координаційні полімери у вигляді ланцюгів, в яких молекули комплексів $\text{Cu}(\text{tfa})_2$ та $\text{Pb}(\text{hfa})_2$ чер-

гуються. В роботі [20] розглянута структура продукту взаємодії гексафторацетилацетонату ітрію і ацетилацетонату купруму та показано, що молекули монометалічних β -дикетонатів Y(III) та Cu(II) зв'язані в зигзагоподібні ланцюги міжмолекулярними водневими зв'язками.

Метою даної роботи є визначення умов синтезу, вивчення складу і властивостей гетерометалічного ацетилацетонатного комплексу неодиму і нікелю та одержання складного оксиду на основі синтезованого комплексу.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу ацетилацетонатів $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ були використані наступні реактиви: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ацетилацетон ($t_{\text{кип.}} = 137^\circ\text{C}$). Комплекси одержували за методиками [21–23].

Синтез гетеробіметалічного ацетилацетонатного комплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводили співкристалізацією монометалічних комплексів. До приготованих гарячих розчинів солей ($t \sim 50^\circ\text{C}$), які містили еквімолярні кількості $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (по 0.003 М), поступово додавали розчин ацетилацетонату натрію, взятого в невеликому надлишку, та ретельно перемішували протягом 3 год. Потім розчин охолоджували, залишали на добу, після чого осад, що утворився, відфільтровували.

Дані елементного аналізу гетерометалічної сполуки $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ підтвердили співвідношення металів $\text{Nd}:\text{Ni}=1:1$. Для $\text{NdNiC}_{25}\text{H}_{47}\text{O}_8$ знайдено (розраховано), %: Nd 18.13 (17.87), Ni 7.38 (7.28), C 36.82 (37.23), H 5.63 (5.83).

Для дослідження одержаних продуктів були проведені рентгенофазовий, ІЧ-спектроскопічний і термогравіметричний аналізи.

ІЧ-спектри одержаних комплексів зареєстровано на приладі Specord M-80 у таблетках з KBr.

Термогравіметричні дослідження проводили на дериватографі Q-1500 D F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey в керамічних відкритих мікротиглях при швидкості нагріву $5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$, маса наважки становила від 80 до 100 мг.

Рентгенофазовий аналіз сполук здійснювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М. Експеримент виконувався при нормальних умовах з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, $\lambda = 1.54187\text{\AA}$, з комп'ютерною реєстрацією вихідного сигналу. Зйомка велася в інтервалі кутів $10^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$, з кроком сканування 0.04° та з часом експозиції $\tau = 1\text{ с}$. Для розшифровки РФА використовували базу даних JCPDS.

Відомо, що кожна кристалічна фаза дає індивідуальну дифрактограму, яка визначається положенням смуг та їх інтенсивністю. Рентгенограма суміші декількох фаз є результатом накладання рентгенограм кожної з них, причому положення рефлексів, які відносяться до окремих фаз, не змінюється, а відносна інтенсивність залежить від вмісту фаз в суміші. Тому визначення однієї фази або суміші декількох фаз може бути виконано шляхом порівняння рентгенограм відомих і досліджуваних сполук. Дані рентгенофазового аналізу монокомплексів $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (дифракційні піки зі значеннями 2θ 9.13° , 10.24° , 13.24° , 16.77° , 21.59°) і $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дифракційні піки зі значеннями 2θ 8.00° , 16.03° , 21.46° , 23.52° , 24.12°) підтверджують індивідуальність одержаних комплексів ([24]; карточка 00-013-0739, база даних JCPDS).

Аналіз рентгенограми гетерокомплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показав, що вона не є результатом накладання смуг $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а одержаний комплекс є індивідуальною фазою (рис. 1).

Були зняті ІЧ-спектри ацетилацетонатних комплексів нікелю (II), неодиму (III) і гетерометалічного комплексу (рис. 2, а, б; табл. 1). Віднесення основних смуг в спектрі проведено з урахуванням даних робіт [25–27].

Рис. 1. Дифрактограми комплексів ацетилацетонатів $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) та $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3).

Рис. 2. ІЧ-спектр комплексів $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а) $\text{NiNd}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б).

Т а б л и ц я 1

Характеристичні частоти (см^{-1}) в ІЧ-спектрах комплексів $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Комплекс / частота, см^{-1}			Віднесення
$\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
370	390	360	$\Sigma \nu \text{ M-O}$, скелетні коливання хелатного кільця
		400	
415	430	420	
442		462	
		493	$\Sigma \nu \text{ C-CH}_3$ $\nu \text{ M-O}$
545	540	578	
		596	
665	660	614	
		660	$\nu_s \text{ C} \equiv \text{C}$ $\delta_s \text{ CH}_3$
		682	
729		724	
		777	
1280	1280	1278	$\nu_{\text{as}} \text{ C} \equiv \text{O}$
1410	1380	1290	
		1380	
		1448	
1455	1470	1470	$\nu_{\text{as}} \text{ C} \equiv \text{C}$
		1480	
1530	1540	1530	
		1540	
		1552	$\nu_s \text{ C} \equiv \text{O}$
1585	1580	1578	
		1600	

Положення, інтенсивність і форма смуг в ІЧ-спектрах $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ співпадають з ІЧ-спектрами аналогічних сполук, описаних в літературі [25–27]. В ІЧ-спектрі $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ спостерігається збільшення кількості смуг в області скелетних коливань хелатного кільця і коливань $\nu(\text{M-O})$

у порівнянні з монокомплексами Nd та Ni з ацетилацетоном. Також відбувається розщеплення смуг на декілька компонент, які відносяться до ν коливань зв'язків $\text{C} \equiv \text{C}$ і $\text{C} \equiv \text{O}$. Це підтверджує утворення нової гетерометалічної сполуки. У високочастотній області спектра ($\sim 3440 \text{ см}^{-1}$) для всіх комплексів присутні смуги валентних коливань ($\nu(\text{O-H})$) гідратної води.

Проведено термогравіметричний аналіз синтезованих сполук. Знання термічних характеристик прекурсору має важливе значення при виборі температури проведення його піролізу для синтезу складнооксидної сполуки з заданими властивостями [1–4]. Також порівняння термічної поведінки вихідних ацетилацетонатів Nd(III) і Ni(II) та гетерометалічного комплексу може дати додаткові аргументи на користь індивідуальності синтезованої ГМ сполуки.

На рис.3 наведено криві втрати маси для $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, їх механічної суміші $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та одержаного комплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а в табл. 2 — хід термічної поведінки досліджуваних комплексів.

Рис. 3 Дериватограми комплексів $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3).

Аналіз кривих втрати маси продуктів показав, що на відміну від $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, комплекс $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ термічно більш стійкий. Перший і другий тер-

Т а б л и ц я 2

Термічна стійкість координаційних сполук $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, суміші $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та гетерокомплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Процес, °C	$\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Суміш $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Дегідратація	100	110, 150	95, 135	150, 175
Сублімація	120–150		150	160–270
Розклад	>270	>260	>270	>310

моефекти на кривій ДТГ гетероядерного комплексу при 150 і 175 °C відповідають відщепленню внутрішньокоординованих молекул води, а в області температур 160–270 °C проходить незначна сублімація комплексу. Загальна втрата маси складає 75–77 %, що свідчить про деяку леткість зразка ГМК. Крім того, залишок від нагрівання гетерометалічної сполуки, прожарений при температурі 800 °C, згідно з результатами елементного аналізу, містить неодим і нікель у співвідношенні ~ 2:1, що відповідає утворенню складного оксиду Nd_2NiO_4 . Знайдено (розраховано), %: Ni 14.47 (14.29), Nd 71.15 (70.12).

Виходячи з наведених даних, можна припустити, що при температурах 160–270 °C відбувається одночасно перебудова $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ спільно з сублімацією більш легкої нікелевої частини комплексу.

На останній стадії термодеструкції при $t > 310$ °C проходить повний розклад гетерометалічної сполуки, яка супроводжується значним екзоэффектом. Таким чином, комплекс $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ може бути використаний в якості прекурсору для одержання складнооксидних нікель-неодимвмісних структур.

Умовами, що визначають високі показники функціональних матеріалів і виробів на їх основі, є досягнення однорідності хімічного, фазового складу і однорідної морфологічної будови синтезованих продуктів. На

функціональні характеристики полікристалічних матеріалів великий вплив чинить наявність домішок, які концентруються на поверхні зерен. У більшості випадків для синтезу використовуються високочисті реактиви, які мають високу вартість. Автори оглядів [28, 29] розглядають можливість застосування сумішей металорганічних прекурсорів для одержання мультифероїдних плівок. Однак використання індивідуальних гетерометалічних 3d-4f-комплексів в якості прекурсорів змішаних оксидів є більш перспективним, завдяки «змішуванню» в прекурсорі іонів гетерометалів на молекулярному рівні.

Піроліз комплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і суміші монометалічних ацетилацетонатів $\text{Ni}(\text{II})$ та $\text{Nd}(\text{III})$ проводили зі зміною умов термолізу — варіювання швидкості нагріву (від 5 до 20 °C/хв), зміни кінцевої температури нагрівання (до 500 і до 800 °C), і часу витримки при кінцевій температурі (від 1 до 5 год). Контроль фазового складу отриманих оксидних порошків здійснювали за допомогою рентгенофазового аналізу. Встановлено, що зміна температурних режимів процесу піролізу впливає на характеристики отриманих матеріалів (ступінь аморфності, фазовий склад, наявність домішок).

На рис. 4 наведено дифрактограми зразків оксидних порошків, одержаних із суміші монокомплексів неодиму і нікелю з ацетилацетоном та їх гетерокомплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot$

Рис..4. Дифрактограми зразків, одержаних піролізом суміші ацетилацетонатів неодиму і нікелю (1) та комплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2); $t = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ год.

$6\text{H}_2\text{O}$, одержаних з витримкою при температурі 800°C протягом 3 год.

Аналіз даних РФА показав, що в обох випадках піроліз супроводжується утворенням складного оксиду Nd_2NiO_4 , а також додаткових фаз: оксидів NiO , Nd_6O_{11} , Nd-Ni-O . Однак кількості останніх помітно менші у випадку використання гетерокомплексу. Отже, при застосуванні гетерометалічного комплексу для отримання складних оксидів одержано зразки порошку Nd_2NiO_4 з кращою фазовою однорідністю, в порівнянні з продуктом піролізу суміші монокомплексів неодиму і нікелю з ацетилацетоном. Також значно знижується температура термообробки гетерометалічного комплексу і час піролізу в порівнянні з методами твердофазного синтезу [30, 31].

ВИСНОВКИ. Синтезовано і виділено в кристалічному стані новий гетероядерний комплекс $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Комплекс досліджено методами ІЧ-спектроскопії, термічного і рентгенофазового аналізів. За даними термічного аналізу стійкість гетерометалічного комплексу вища, ніж у індивідуальних комплексів $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Сполука $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ може бути використа-

на в якості прекурсору для одержання складнооксидних структур. Дослідження фазових перетворень при термолізі $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і суміші монометалічних ацетилацетонатів $\text{Ni}(\text{II})$ та $\text{Nd}(\text{III})$ показало утворення складного оксиду Nd_2NiO_4 , однак у випадку гетерометалічного комплексу його чистота вища. Показано, що використання β -дикетонатних прекурсорів дозволяє знизити максимальну температуру синтезу з 1100 до 800°C та зменшити час термообробки з 12 до 3 год у порівнянні з описаним в літературі режимом.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНОГО ГЕТЕРОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА $\text{Nd}(\text{III})$ И $\text{Ni}(\text{II})$ КАК ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНООКСИДНЫХ СТРУКТУР

Л.И.Железнова, Л.И.Слюсарчук*, Н.Б.Иваха, С.В.Кулешов, Е.К.Трунова

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
*e-mail: sleillyuda@gmail.com

Синтезирован гетерометаллический ацетилацетонатный комплекс $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для получения никель-неодимсодержащих сложно-оксидных материалов. Исследованы физико-химические свойства комплекса с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрического и рентгенофазового анализов. Данные РФА и ИК-спектроскопии $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ подтвердили образование нового гетерометаллического однофазного соединения. В ИК-спектре $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается изменение количества и положения полос в области валентных колебаний связей M-O , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ по сравнению с ИК-спектрами монометаллических комплексов $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Проведена оценка термической устойчивости синтезированного комплекса. Показано, что гетерометаллический комплекс $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ термически более устойчив, чем монометаллические ацетилацетонаты $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Nd}(\text{III})$. Гетерокомплекс может быть использован в качестве прекурсора для получения оксидных гетерометалли-

ческих структур. Пиролиз комплекса $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и, для сравнения пиролиз монокомплексов $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, проводили со сменой условий термолиза – изменение скорости нагрева (от 5 до 20 °C/мин), изменение конечной температуры нагревания (до 500 и до 800 °C), изменение времени выдержки при конечной температуре (от 1 до 5 часов). Установлено, что изменение температурных режимов процесса пиролиза влияет на характеристики полученных материалов (степень аморфности, фазовый состав, наличие примесей). Исследование состава продуктов пиролиза гетерокомплекса и смеси монометаллических ацетилацетонатов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Nd}(\text{III})$, полученных в условиях нагрева до 800 °C и выдержке при этой температуре в течение 3 часов, показало образование сложного оксида Nd_2NiO_4 , а также фазы оксидов NiO , Nd_6O_{11} , Nd-Ni-O . Однако их количество меньше в случае использования гетерокомплекса.

Показано, что значительно снижается температура термообработки гетерометаллического комплекса и время его пиролиза по сравнению с методами твердофазного синтеза.

К л ю ч е в ы е с л о в а: комплексы, неодим, никель, ацетилацетон, синтез, термический анализ, ИК-спектры, рентгенофазовый анализ, сложные оксиды.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE HETERONUCLEAR ACETYLACETONATE $\text{Nd}(\text{III})$ AND $\text{Ni}(\text{II})$ COMPLEX AS A PRECURSOR FOR OBTAINING COMPLEX-OXIDE STRUCTURES

L.I. Zheleznova, L.I. Sliusarchuk*, N.B. Ivakha, S.V. Kuleshov, O.K. Trunova

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: soleillyuda@gmail.com

The heterometallic acetylacetonate complex $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized to obtain nickel–neodymium-containing complex oxide materials. The properties of the complex have been investigated by physico-chemical methods of analysis (ele-

mental analysis, differential thermal analysis, IR spectroscopy, X-ray powder diffraction). The data of X-ray powder diffraction and IR spectroscopy of $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ confirmed the formation of a new heterometallic single-phase compound. In the IR spectrum of $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a change is observed in the amount and position of the bands in the region of stretching vibrations of the M-O , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ bonds, as compared to the IR spectra of the monometallic complexes $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

An assessment of the thermal stability of the complex has been performed. It was shown that the synthesized heterometallic complex $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is thermally more stable than monometallic acetylacetonates of $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Nd}(\text{III})$. The heterocomplex can be used as a precursor to obtain heterometallic oxide structures. The pyrolysis of the $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ complex and, for comparison, the pyrolysis of the monocomplexes $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were carried out with changing the thermolysis conditions — change of heating rate (from 5 to 20 °C/min), change of the final heating temperature (to 500 and to 800 °C), change of the exposure time at the final temperature (from 1 to 5 hours). It has been established that a change in the temperature conditions of the pyrolysis process affects the characteristics of the materials obtained (degree of amorphism, phase composition, the presence of impurities). The study of the composition of the pyrolysis products of the heterocomplex and the mixture of monometallic acetylacetonates of $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Nd}(\text{III})$, obtained under heating to 800 °C and holding at this temperature for 3 hours, showed the formation of a complex oxide Nd_2NiO_4 , as well as other phases NiO , Nd_6O_{11} , Nd-Ni-O . However, their amount is smaller in the case of using a heterocomplex.

It is shown that the temperature of heat treatment of the heterometallic complex and the time of its pyrolysis are much less in comparison with solid-phase synthesis methods.

K e y w o r d s: complexes, neodymium, nickel, acetylacetone, synthesis, thermal analysis, IR spectra, X-ray powder diffraction, complex oxides.

ЛІТЕРАТУРА

1. Трунова Е.К., Железнова Л.И., Герасимчук А.И., Бережницкая А.С. Металлокомплексы β-дикетонатов.

- тонов как базовые компоненты нанокomпозитных систем // Укр. хим. журн. - 2015. -**81**, № 11. -С. 39–53.
2. Доброхотова Ж.В., Коротеева П.С., Кирдянкин Д.И. и др. Получение манганитов лантанидов LnMnO_3 и LnMn_2O_5 из индивидуальных молекулярных прекурсоров // Журн. неорган. химии. -2015. -**60**, № 12. -С. 1567–1578.
 3. Malghe Y.S., Dharwadkar S.R. LaCrO_3 Powder from lanthanum trisoxalatochromate (III) (LTCR) pre-cursor. Microwave aided synthesis and thermal characterization // J. Therm. Anal. Calorim. - 2008. -**91**. -P. 915–918.
 4. Malghe Y.S., Gurjar A.V., Dharwadkar S.R. LaCrO_3 Synthesis of LaCoO_3 from lanthanum trisoxalatochromate (III) (LTC) precursor employing microwave heating technique // J. Therm. Anal. Calorim. - 2004. -**78**. -P. 739–744.
 5. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Панащенко В.М., Железнова Л.И. Раскрытие хелатного цикла в β -дикетонатных лигандах при образовании полиядерных комплексов металлов и олигомеров. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 1–2. - С. 77–84.
 6. Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А. Перспективы применения координационных соединений металлов для сборки молекулярных агрегатов // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 10. -С. 67–71.
 7. Скопенко В.В., Амирханов В.М. Слива Т.Ю. и др. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β -дикетонов и их структурных аналогов // Успехи химии. -2004. -**73**, № 8. -С. 797–813.
 8. Phillips II Theodore Sands, Donald E., Wagner William F. The Crystal and Molecular Structure of Diaquotris(acetylacetonato)lanthanum (III) // Inorg. Chem. -1968. -**7**, -№ 11. -P. 2295-2299.
 9. Асланов Л.А., Порай-Кошиц М.А., Декапривелич М.О. О кристаллической структуре дигидрата трис-ацетилацетоната неодима // Журн. структур. химии. -1971. -**12**, № 3. -С. 470–473.
 10. Мартыненко Л.И., Бурова С.А., Писаревский А.П. Гидраты трис-ацетилацетоната иттербия // Координац. химия. -1995. -**21**, № 5. -С. 424–431.
 11. Ильинский А.Л., Асланов Л.А., Иванов В.И. и др. Молекулярная и кристаллическая структура тригидрата трис-ацетилацетоната европия // Журн. структур. химии. -1969. -**10**, № 2. -С. 285–289.
 12. Cunningham James A., Sands Donald E., Wagner William F. The Crystal and Molecular Structure of Yttrium Acetylacetonate Trihydrate // Inorg. Chem. -1967. -**6**, -№ 3. -P. 499–503.
 13. Асланов Л.А., Корытный Е.Ф., Порай-Кошиц М.А. О строении кристаллов тригидрата трис-ацетилацетоната гольмия // Журн. структур. химии. -1971. -**12**, -№ 4. -С. 661–667.
 14. Кузьмина Н.П., Рогачев А.Ю., Спиридонов Ф.М. и др. Гетеробиметаллические $f-d$ -комплексы, производные β -дикетонатов РЗЭ (III) и $\text{N}_2\text{N}'$ -этилен-бис-салицилальдееминатов никеля (II) и меди (II) // Журн. неорган. химии. -2000. -**45**, № 9. -С. 1468–1475.
 15. Орлова, Е.В., Гольдберг А.Е., Кискин М.А. и др. Биядерные гетерометаллические пивалатные $\{\text{M}-\text{Ln}\}$ -комплексы ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}; \text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$): синтез, строение и термораспад // Изв. АН. Сер. Хим. -2011. -№ 11. -С. 2195–2208.
 16. Самусь Н.М., Цапков В.И., Хорошун И.В. и др. Гетероядерные медь-, никель- или кобальтсодержащие салицилиденсемикарбазидаты редкоземельных элементов // Координац. химия. - 2000. -**26**, № 4. -С. 300–304.
 17. Байдина И.А., Крисюк В.В., Стабников П.А. Структура и свойства гетерокомплексных соединений на основе гексафторацетилацетоната свинца (II) и β -дикетонатов меди (II) // Журн. структур. химии. -2006. -**47**, № 6. -С. 1123–1127.
 18. Байдина И.А., Крисюк В.В., Пересыпкина Е.В., Стабников П.А. Структура и свойства гетерокомплексных соединений на основе гексафтор-ацетилацетоната свинца (II) и трифторацетилацетоната меди (II) $\text{Cu}(\text{tfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$ // Журн. структур. химии. -2008. -**49**, № 2. -С. 317–321.
 19. Байдина И.А., Крисюк В.В., Пересыпкина Е.В., Стабников П.А. Явление транс-цис-изомеризации β -дикетоната меди (II) при сокристалли-

- зации с гексафторацетилацетонатом свинца (II) // Журн. структур. Химии. -2008. -**49**, № 3. -С. 507–511.
20. Кузьмина Н.П., Куприянова Г.Н., Троянов С.И. Исследование кристаллической структуры и вакуумной сублимации продукта взаимодействия гексафторацетилацетоната иттрия и ацетилацетоната меди $[Y(Hfa)_3(H_2O)_2Cu(Asac)_2]$ // Координац. химия. -2000. -**26**, № 5. -С. 390–395.
 21. Гуревич М.З., Сас Т.М., Лебедева Н.Е. и др. Термическая устойчивость ацетилацетонатов некоторых переходных элементов // Журн. неорган. химии. -1972. -**17**, № 4. -С. 1073–1077.
 22. Кузьмина Н.П., Миронов А.В., Рогачев А.Ю. Строение и летучесть фенантролин- β -дикетонатных комплексов РЗЭ // Журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева. -2004. -**48**, № 1. -С. 15–23.
 23. Гарновский А.Д., Урлянд И.Е., Васильченко И.С. и др. Металлокомплексы β -дикетонатных производных // Там же. -2004. -**48**, № 1. -С. 5–14.
 24. Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И. Свойства и строение аддуктов трис-ацетилацетонатов редкоземельных элементов с *o*-фенантролином // Журн. неорган. химии. -1986. -**31**, вып. 7. -С. 1699–1705.
 25. Халмурзаев Н.К., Муравьева И.А., Мартыненко Л.И. и др. Изучение строения кристаллогидратов ацетилацетонатов редкоземельных элементов термогравиметрическим и ИК-спектроскопическим методами // Там же. -1975. -**20**, № 7. -С. 1752–1758.
 26. Накамото К. Инфраструктурная спектроскопия неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
 27. Грибов Л.А., Золотов Ю.А., Носкова М.Н. Исследование строения ацетилацетонатов методом инфракрасной спектроскопии // Журн. структур. химии. -1968. -**9**, № 3. -С. 448–457.
 28. Singh M.K., Yang Y., Takoudis C.G. Synthesis of multifunctional multiferroic materials from meta-
 - inorganics // Coord. Chem. Rev. -2009. -**253**, -№23-24. -P. 2920-2934.
 29. Zhang W., Ye H.-Y., Xiong R.-G. Metal-organic coordination compounds for potential ferroelectrics // Coord. Chem. Rev. -2009. -**253**, № 23–24. -P. 2980–2997.
 30. Zakhvalinskii V.S., Laiho L., Lisunov K.G. et al. Variable-range hopping conduction in $LaMnO_3 + \delta$ // Phys.Solid State. -2007. -**49**. -P. 918–924.
 31. Samantaray S., Mishra D.K., Pradham S.K. et al. Correlation between structural, electrical and magnetic properties of $GdMnO_3$ bulk ceramics // J. Magn. Magn. Mater. -2013. -**339**. -P. 168–174.

REFERENCES

1. Trunov E.K., Zheleznova L.I., Gerasimchuk A.I., Berezhnitskaya A.S. Metal complexes of β -diketonates as the basic components of nanocomposite systems. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2015. **81** (11): 39. [in Russian].
2. Dobrokhotova J.V., Koroteeva P.S., Kirdyankin D.I., Kiskin M.A., Kovba M.L., Efimov N.N., Gavrikov A.V., Tyurin A.V., Novotortsev V.M. Obtaining the lanthanide manganites $LnMnO_3$ and $LnMn_2O_5$ from individual molecular precursors. *Zhurn. Neorg. Khimii.* 2015. **60** (12): 1567. [in Russian].
3. Malghe Y.S., Dharwadkar S.R. $LaCrO_3$ Powder from lanthanum trisoxalatochromate (III) (LTCR) precursor. Microwave aided synthesis and thermal characterization. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. **91**: 915.
4. Malghe Y.S., Gurjar A.V., Dharwadkar S.R. $LaCrO_3$ Synthesis of $LaCoO_3$ from lanthanum trisoxalatochromate (III) (LTC) precursor employing microwave heating technique. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004. **78**: 739.
5. Gerasimchuk A.I., Mazurenko E.A., Panashenko V.M., Zheleznova L.I. The opening of the chelate cycle in β -diketonate ligands during the formation of polynuclear metal complexes and oligomers. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2006. **72** (1–2): 77. [in Russian].

6. Gerasimchuk A.I., Zheleznova L.I., Mazurenko E.A. Prospects for the use of metal coordination compounds for the assembly of molecular aggregates. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2006. **72** (10): 67. [in Russian].
7. Skopenko V.V., Amirkhanov V.M., Sliva T.Yu., Vasilchenko I.S., Anpilova E.L., Garnovskii A.D. Various types of metal complexes based on chelating β -diketones and their structural analogues. *Russ. Chem. Rev.* 2004. **73** (8): 797.
8. Phillips II Theodore, Sands Donald E., Wagner William F. The Crystal and Molecular Structure of Diaquotriss (acetylacetonato)lanthanum (III). *Inorg. Chem.* 1968. **7** (11): 2295.
9. Aslanov L.A., Porai-Koshits M.A., Dekaprylevich M.O. On the crystal structure of neodymium tris-acetylacetonate dihydrate. *Zh. Struct. Khimii.* 1971. **12** (3): 470. [in Russian].
10. Martynenko L.I., Burova S.A., Pisarevsky A.P. Ytterbium tris-acetylacetonate hydrates. *Koord. Khimiya.* 1995. **21** (5): 424. [in Russian].
11. Ilinsky A.L., Aslanov L.A., Ivanov V.I., Khalilov A.D., Petrukhin O.M. Molecular and crystal structure of europium tris-acetylacetonate trihydrate. *Zhurn. Struct. Khimii.* 1969. **10** (2): 285. [in Russian].
12. James A. Cunningham, Donald E. Sands, William F. Wagner. The Crystal & Molecular Structure of Yttrium Acetylacetonate Trihydrate. *Inorg.Chem.* 1967. **6** (3): 499.
13. Aslanov L.A., Korytny E.F., Poray-Koshits M.A. The structure of crystals of holmium tris-acetylacetonate trihydrate. *Zhurn. Struct. Khimii.* 1971. **12** (4): 661. [in Russian].
14. Kuzmina N.P., Rogachev A.Yu., Spiridonov F.M., Dedlovskaya Ye.M., Ketsko V.A., Glaze A., Battiston J. Heterobimetallic $f-d$ complexes, derivatives of β -diketonates of rare-earth elements (III) and N, N'-ethylene-bis-salicylaldehydes of nickel (II) and copper (II). *Zhurn. Neorgan. Khimii.* 2000. **45** (9): 1468. [in Russian].
15. Orlova E.V., Goldberg A.E., Kiskin M.A., Korotev P.S., Emelina A.L., Bykov M.A., Aleksandrov G.G., Dobrokhotova J.V., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. Binuclear heterometallic pivalate {M–Ln} complexes (M = Co, Ni, Cu; Ln = Sm, Gd): synthesis, structure, and thermal decomposition. *Izv. Ac. of the Sc. (chem.)* 2011. (11): 2195. [in Russian].
16. Samus N.M., Tsapkov V.I., Horoshun I.V., Petrenko P.A., Gulya A.P. Heteronuclear copper, nickel or cobalt-containing salicylidenesemicarbazidates of rare-earth elements. *Koord. Khimiya.* 2000. **26** (4): 300. [in Russian].
17. Baydina I.A., Krisyuk V.V., Stabnikov P.A. The structure of heterocomplex compounds based on the plumbum (II) hexafluoroacetylacetonate and β -diketonates of copper (II). *Zhurn. Struct. Khimii.* 2006. **47** (6): 1123. [in Russian].
18. Baydina I.A., Krisyuk V.V., Peresypkina E.V., Stabnikov P.A. The structure and properties of heterocomplexes based on the plumbum (II) hexafluoroacetylacetonate and copper trifluoroacetylacetonate (II) $\text{Cu}(\text{tfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$. *Zhurn. Struct. Khimii.* 2008. **49** (2): 317. [in Russian].
19. Baydina I.A., Krisyuk V.V., Peresypkina E.V., Stabnikov P.A. The phenomenon of trans-cis isomerization of copper (II) β -diketonate during co-crystallization with the plumbum (II) hexafluoroacetylacetonate. *Zhurn. Struct. Khimii.* 2008. **49** (3): 507. [in Russian].
20. Kuzmina N.P., Kupriyanov G.N., Troyanov S.I. The study of the crystal structure and vacuum sublimation product of the interaction of yttrium hexafluoroacetylacetonate and copper acetylacetonate $[\text{Y}(\text{Hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{Acac})_2]$. *Koord. Khimiya.* 2000. **26** (5): 390. [in Russian].
21. Gurevich M.Z., Sas T.M., Lebedeva N.E., Zelenkov V.V., Stepin B.D. Thermal stability of acetylacetonates of some transition elements. *Zhurn. Neorgan. Khimii.* 1972. **17** (4): 1073. [in Russian].
22. Kuzmina N.P., Mironov A.V., Rogachev A.Yu. Structure and volatility of phenanthroline- β -diketonate complexes of rare earth elements. *Ros. Khim. Zhurn.* 2004. **48** (1): 15. [in Russian].
23. Garnovsky A.D., Urland I.E., Vasilchenko I.S., Uraev A.I., Burlov A.S., Bicharov A.V., Anpilova E.L., Korshunov O.Yu. Metal complexes of β -

- diketonate derivatives. *Ros. Khim. Zhurn.* 2004. **48** (1): 5. [in Russian].
24. Dzyubenko N.G., Martynenko L.I. Properties and structure of adducts of tris-acetylacetonate of rare-earth elements with o-phenantroline. *Zhurn. Neorgan. Khimii.* 1986. **31** (7): 1699. [in Russian].
25. Khalmurzaev N.K., Muravieva I.A., Martynenko L.I., Spitsyn V.I., Berlyand A.S., Dzyubenko N.G., Stukelman E.D. Study of the structure of crystalline hydrates of rare-earth acetylacetonates by thermogravimetric and IR spectroscopic methods. *Zhurn. Neorgan. Khimii.* 1975. **20** (7): 1752. [in Russian].
26. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, fourth ed.* (NY: John Wiley & Sons Inc., 1986)..
27. Gribov L.A., Zolotov Yu.A., Noskova M.N. Investigation of the structure of acetylacetonates by infrared spectroscopy. *Zhurn. Structur. Khimii* 1968. **9** (3): 448. [in Russian].
28. Singh M.K., Yang Y., Takoudis C.G. Synthesis of multifunctional multiferroic materials from metalorganics. *Coord. Chem. Rev.* 2009. **253** (23–24): 2920.
29. Zhang W., Ye H.-Y., Xiong R.-G. Metal-organic coordination compounds for potential ferroelectrics. *Coord. Chem. Rev.* 2009. **253** (23–24): 2980.
30. Zakhvalinskii V.S., Laiho L., Lisunov K.G., Lahderanta E., Petrenko P.A., Stepanov Yu.P., Stamov V.N., Shubnikov M.L., Khokhulin A.V. Variable-range hopping conduction in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. *Phys. Solid State.* 2007. **49**: 918.
31. Samantaray S., Mishra D.K., Pradham S.K., Mishra P., Sekhar B.R., Behera D., Rout P.P., Das S.K., Sahu D.R., Roul B.K. Correlation between structural, electrical and magnetic properties of GdMnO_3 bulk ceramics. *J. Magn.Magn.Mater.* 2013. **339**: 168.

Надійшла 11.07.2019