КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2016, том 42, № 10, с. 624–639

УДК 546.64

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЦЕТАТОВ, ПРОПИОНАТОВ И ПИВАЛАТОВ РЗЭ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ: НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ, СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2016 г. Д. М. Цымбаренко[1, *], И. А. Мартынова[1], И. П. Малкерова[2], А. С. Алиханян[2], Н. П. Кузьмина[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

**E-mail: tsymbarenko@gmail.com*

Поступила в редакцию 16.04.2016 г.

Состав разнолигандных комплексов ацетатов, пропионатов и пивалатов РЗЭ цериевой и иттриевой групп с моноэтаноламином определяется условиями синтеза, природой карбоксилатного лиганда и иона РЗЭ. По оригинальным методикам синтеза с участием ионных пар $[MEAH]^+[Carb]^-$ (MEA = = моноэтаноламин) выделены твердые разнолигандные комплексы $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$, $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ и однороднолигандные $[Ln(Piv)_3]$ (HPiv = 2,2-диметилпропионовая (пивалевая) кислота) и гелеобразные гидроксокомплексы $Ln(Carb)_{3-x-y}(NO_3)_x(OH)_y(MEA)_w(H_2O)_z]$ (HCarb = = уксусная кислота (HAc), пропионовая кислота (HProp)). Соединения исследованы методами ИК-спектроскопии, ПМР, элементного и термического анализов, масс-спектрометрии. Дополнительно особенности комплексообразования пивалатов РЗЭ с МЕА изучены с помощью квантово-химического моделирования.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, карбоксилаты, разнолигандные комплексы, металл-органические прекурсоры, синтез, масс-спектрометрия, квантово-химические расчеты

DOI: 10.7868/S0132344X16100042

В последние годы развитие координационной химии РЗЭ во многом определяется использованием координационных соединений (**КС**) при решении задач синтеза новых РЗЭ-содержащих функциональных материалов и при разработке новых методов их получения. Среди таких материалов интерес представляют покрытия на основе оксидов РЗЭ, которые, благодаря своим уникальным свойствам, находят широкое применение в электронике, энергетике, электротехнике, оптике, нанотехнологиях и т.д. [1].

Один из перспективных методов получения тонкопленочных функциональных материалов на основе оксидов РЗЭ – метод химического осаждения из растворов металл-органических прекурсоров (Metal Organic Chemical Solution Deposition, **MOCSD**) [2]. Металл-органические прекурсоры (**МОП**) представляют собой растворы КС или солей РЗЭ, а процесс образования оксидного слоя описывается последовательностью физико-химических превращений:

$$МОП_{р-р} \rightarrow МОП_{пленка} \rightarrow \text{тонкая пленка оксида РЗЭ} + \text{газообразные продукты}.$$

Качество получаемого оксидного покрытия (однородность/сплошность, отсутствие остаточного углерода) во многом определяется составом МОП и их свойствами. МОП должны быть гомогенными растворами, при удалении растворителя образовывать сплошные гелеобразные пленки, разлагающиеся до оксидов при низких температурах (<700°C).

В качестве МОП оксидных материалов широко применяют карбоксилаты РЗЭ, производные алифатических карбоновых кислот RCOOH (**HCarb**), где R – протон или алкильный радикал C_nH_{2n+1} с небольшим числом атомов углерода ($n = 1–5$). С одной стороны, небольшой углеводородный радикал снижает риск загрязнения оксидной пленки углеродом. С другой стороны, увеличение длины и степени разветвленности ра-

дикала даже в такой узкой группе кислот способствует повышению растворимости карбоксилатов РЗЭ в органических растворителях, что важно для перспектив их использования в методе MOCSD.

Низшие карбоксилаты РЗЭ (n = 1–5) достаточно хорошо изучены как с точки зрения особенностей термической стабильности [3–7], так и кристаллического строения [7–15]. Разложение таких карбоксилатов РЗЭ до оксидов происходит в интервале 600–800°C [3–7]. При переходе от ацетатов к пивалатам по мере разветвления углеводородного радикала понижается термическая устойчивость [7].

Известно, что ацетаты, пропионаты, бутираты и пивалаты кристаллизуются в виде гидратов или аддуктов с соответствующими HCarb, имеющими полимерный или биядерный структурный мотив [8–15], что определяет их низкую растворимость в органических растворителях. Растворимость и термическую устойчивость карбоксилатов РЗЭ можно модифицировать, например, введением в координационную сферу $Ln(Carb)_3$ нейтральных N- и/или O-донорных лигандов, т.е. за счет образования разнолигандных комплексов (**РЛК**). При этом целесообразно изучить образование РЛК с органическими добавками, которые зачастую используются в методе MOCSD для улучшения пленкообразующих свойств МОП (вязкость, золь–гель стабилизация, смачиваемость, адгезия).

В качестве таких добавок широко используют 2-этаноламины (моноэтаноламин, диэтаноламин) и N,N'-этилендиамины (этилендиамин, диэтилентриамин), представляющие собой слабые основания, сравнимые по силе с водным раствором аммиака ($pK_b \approx 4.75$), и содержащие N-,O- или N-,N-донорные атомы. Среди этих аминосоединений интересен моноэтаноламин (MEA, $NH_2CH_2CH_2OH$), как первый представитель ряда 2-этаноламинов. В литературе практически нет сведений о КС РЗЭ с MEA. Только в [16] описаны аминоэтилаты РЗЭ, полученные из их изопропилатов и MEA в безводных условиях. Согласно данным этой работы атом азота MEA в координации не участвует. В КС 3d-элементов MEA выступает как O,N-донорный лиганд в нейтральной или депротонированной формах [17–19].

Мы успешно использовали MEA в качестве золь-образующего агента в МОП на основе ацетатов для получения тонких биаксиально текстурированных пленок CeO_2 методом MOCSD [20]. Было показано, что взаимодействие ацетата Ce^{3+} с MEA приводит к образованию разнолигандных гидроксокомплексов Ce^{4+} с MEA.

Изучение особенностей взаимодействия карбоксилатов РЗЭ с MEA представляет интерес, как для координационной химии РЗЭ, так и для материаловедения. Понимание процессов, протекающих при получении таких МОП, позволяет управлять качеством функционального материала еще на стадии синтеза прекурсора.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны ацетаты, пропионаты и пивалаты РЗЭ цериевой и иттриевой групп. Выбор уксусной (**HAc**), пропионовой (**HProp**) и пивалевой (**HPiv**) кислот обусловлен тем, что это слабые кислоты с практически одинаковыми значениями pK_a (~5), но с различными алкильными группами. Интерес к РЛК выбранных карбоксилатов с MEA как потенциальным МОП привел к тому, что в работе мы отказались от абсолютированных растворителей и сухой атмосферы, чтобы в дальнейшем технологически не усложнять процесс синтеза и использования МОП.

Влияние различных факторов (термодинамическая устойчивость карбоксилатов РЗЭ и РЛК, склонность иона РЗЭ к гидролизу, растворимость) на состав, свойства и строение образующихся продуктов взаимодействия выбранных карбоксилатов РЗЭ с MEA проанализировано с привлечением опубликованных нами ранее и новых экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА РЛК АЦЕТАТОВ, ПРОПИОНАТОВ И ПИВАЛАТОВ РЗЭ С MEA

Возможность образования РЛК между карбоксилатами РЗЭ и MEA мы проверили на примере ацетатов и пивалатов лантана, церия(III), европия(III) [21]. Синтез РЛК проводили взаимодействием гидратов $Ln(Carb)_3 \cdot nH_2O$ или аддуктов $Ln(Carb)_3(HCarb)_m$ с избытком MEA в среде неабсолютированных органических растворителей. В ходе этих синтезов проявились различия между ацетатами и пивалатами. Так, в синтезах с пивалатами РЗЭ происходило выделение твердых РЛК состава $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ (Ln = La, Ce, Eu), а с ацетатами – гелеобразных разнолигандных гидроксокомплексов $[Ln(Ac)_{n-y}(OH)_y(MEA)_w(H_2O)_z]$ (n = 3, Ln = La, Eu; n = 4, Ln = Ce). При этом в гидроксоацетате происходило окисление церия от +3 до +4, а в РЛК $[Ce(Piv)_3(MEA)]$ степень окисления церия не менялась. Кроме того, при синтезе РЛК $[Ce(Piv)_3(MEA)]$ выделены кристаллы сопутствующего комплекса церия(III) $[Ce(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$, который, по данным РСА, имеет редкое для карбоксилатов РЗЭ моноядерное строение [22]. Обнаруженные отличия обусловлены большей устойчивостью пивалатов РЗЭ к гидролизу при действии MEA по сравнению с ацетатами.

Известно, что MEA связывает органические кислоты в ионные пары состава $[HOCH_2CH_2NH_3]^+$ $[Carb]^-$ [23, 24], образование которых нейтрализует щелочные свойства MEA, т.е. подавляет его

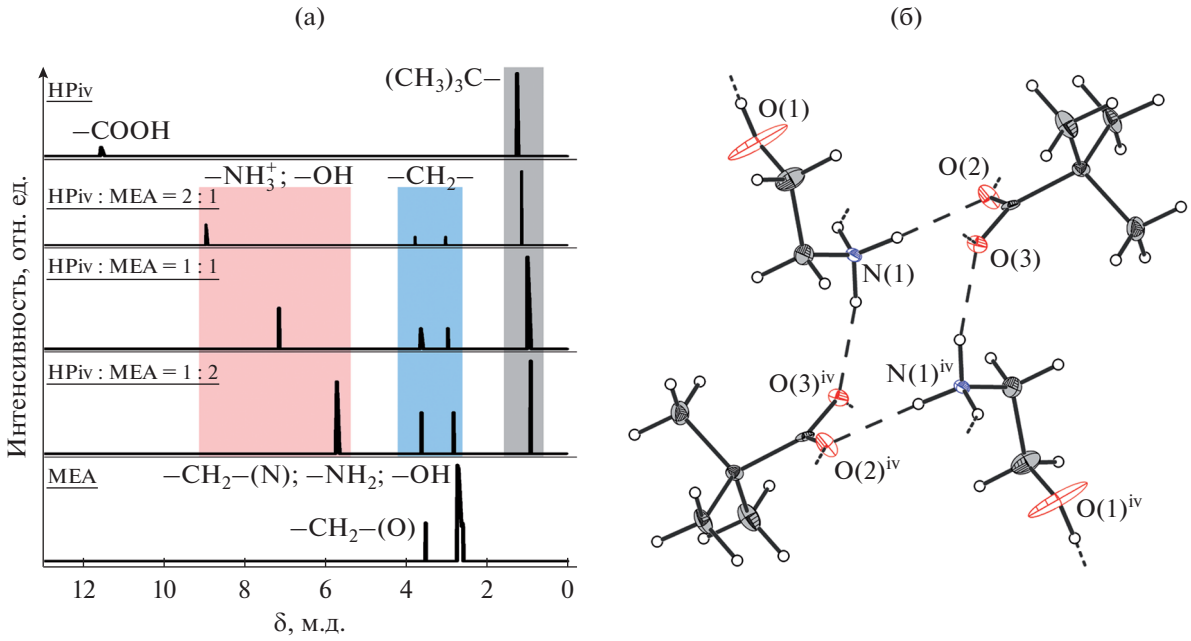


Рис. 1. Характеристика ионных пар в растворе и кристаллическом состоянии: ПМР спектры растворов HPiv–MEA (а); димерный фрагмент кристаллической структуры $[MEAH]^+[Piv]^-$ (б).

гидролизующую способность. Это позволило нам предложить новый подход к синтезу РЛК карбоксилатов РЗЭ с MEA. В качестве основного реагента предложено использовать соответствующие ионные пары $[MEAH]^+[Carb]^-$ как единый источник карбоксилат-ионов и MEA в неабсолютированных органических растворителях.

Особенности образования и поведения ионных пар $[MEAH]^+[Carb]^-$ (HCarb = HAc, HProp, HPiv) изучали методами масс-спектрометрии с электроспрей ионизацией (**ЭСИ-МС**) и ПМР. Характер ЭСИ-МС спектров свидетельствует об образовании в растворах ионных пар $[MEAH]^+[Carb]^-$ и их аддуктов с HCarb или MEA. В ряду выбранных карбоновых кислот существенных различий в характере спектров не обнаружено. Сравнительный анализ спектров ПМР растворов MEA–HPiv, HPiv и MEA в $CDCl_3$ (рис. 1а) позволил сделать вывод о существовании в растворе ионной пары $[MEAH]^+[Piv]^-$. В спектрах $[MEAH]^+[Piv]^-$ сигналы резонанса протонов группы COOH в области 10.0–12.0 м.д. отсутствуют, а сигналы резонанса *трет*-бутильной группы смещены на 0.1–0.2 м.д., что свидетельствует о депротонировании HPiv; сигналы резонанса протонов метиленовых групп MEA в области 2.5–4.0 м.д. расщепляются и смещаются (~0.03 м.д.), а сигналы резонанса протонов групп OH, NH_2 смещаются в область 5.9–9.0 м.д., в том числе и за счет протонирования группы NH_2. Величины соотношений интегральных интенсивностей протонов, принадлежащих $MEAH^+$ и Piv^-, соответствуют образованию ионной пары $[MEAH]^+[Piv]^-$ и ее аддуктов состава $[MEAH]^+[Piv]^-$(MEA), $[MEAH]^+[Piv]^-$(HPiv) при исходных мольных соотношения реагентов 2 : 1 и 1 : 2 соответственно.

В растворах MEA–HAc и MEA–HProp в $CDCl_3$ и CD_3CN образуются осадки или выделяются фазы геля, что затруднило корректное проведение ПМР анализа, но общий характер изменения спектров не отличается от таковых с пивалевой кислотой. Совокупность полученных данных показала, что во всех изученных неводных растворах присутствуют ионные пары $[MEAH]^+[Carb]^-$ и их аддукты. Выделена кристаллическая соль $[MEAH]^+[Piv]^-$ слоистого строения. Слои состоят из центросимметричных димерных фрагментов $[[MEAH]^+[Piv]^-]_2$ (рис. 1б). Все атомы водорода групп OH и NH_3^+ катиона $MEAH^+$ образуют водородные связи (**ВС**) с атомами кислорода анионов Piv^- (D···A = 2.786(4), 2.759(3), 2.760(3) и 2.693(12) Å для взаимодействия N(1)–H(1)···O(2)^{iii}, N(1)–H(2)···O(3)^{iv}, N(1)–H(3)···O(2) и O(1)–H(4)···O(3)^{v} соответственно).

Предложенный подход к синтезу РЛК с использованием ионных пар опробован в реакциях гидратированных нитратов лантана и лютеция с растворами $[MEAH]^+[Carb]^-$ (HCarb = HAc, HProp, HPiv) в органических растворителях (схема 1, реакция (1а)). Мольное соотношение реагентов 1 : 5 выбрано так, чтобы обеспечить связывание нитрат-ионов в $[MEAH]^+[NO_3]^-$ и образование РЛК карбоксилатов с MEA. Идентификацию продуктов проводили по

данным элементного анализа, ИК- спектроскопии и ПМР. В синтезах по реакции (1а) получали гелеобразные и кристаллические РЛК, как при взаимодействии ацетатов, так и пивалатов РЗЭ с МЕА в [21]. В реакциях с $[MEAH]^+[Carb]^-$ (HCarb = HAc, HProp) выделены гелеобразные разнолигандные гидроксокомплексы состава $[Ln(Carb)_{3-x-y}(NO_3)_x(OH)_y(MEA)_w(H_2O)_z]$ (Ln = La, Lu), с $[MEAH]^+[Piv]^-$ – твердые продукты $[La(Piv)_3MEA]$ и $[Lu(Piv)_3]$. Образование осадка $[Lu(Piv)_3]$ (схема 1, реакция (**1а**)), вместо разнолигандного комплекса с МЕА, может быть обусловлено чрезвычайно низкой растворимостью $[Lu(Piv)_3]$ в органических растворителях [25].

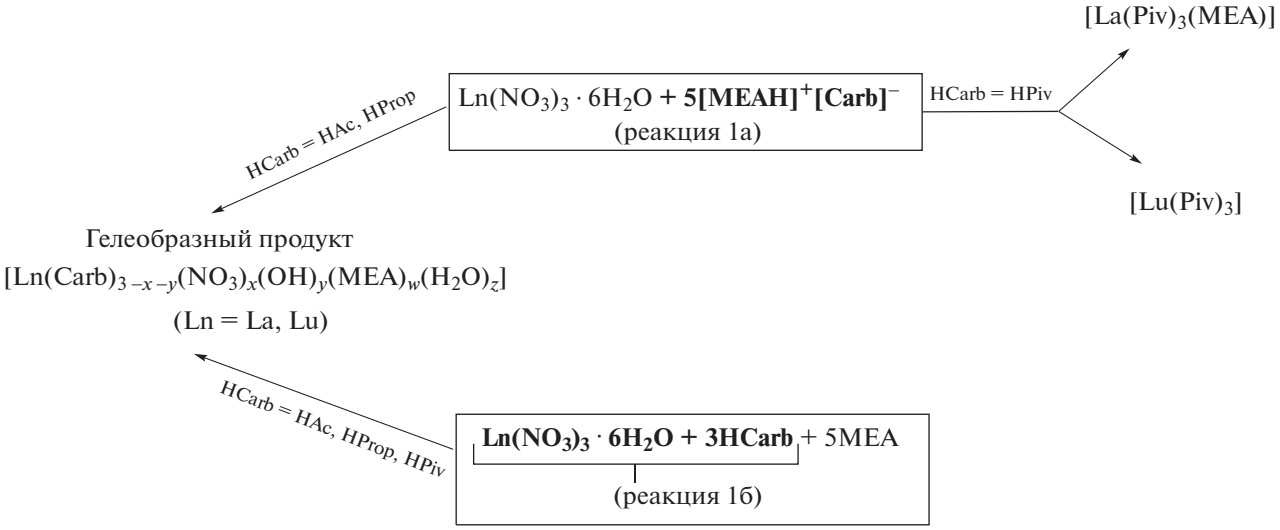


Схема 1.

Роль ионной пары $[MEAH]^+[Piv]^-$ в подавлении гидролиза продемонстрирована в синтезах по реакции (**1б**) на схеме 1. К смеси нитрата РЗЭ и карбоновой кислоты добавляли МЕА в мольном соотношении реагентов $Ln(NO_3)_3$: HCarb : : MEA = 1 : 3 : 5. Нитраты РЗЭ и карбоновые кислоты практически не взаимодействуют друг с другом, а после добавления МЕА в реакционной смеси параллельно протекали гидролиз гидратированных нитратов, депротонирование HCarb и образование разнолигандных гидроксогелей как для уксусной, пропионовой, так и для пивалевой кислот (схема 1). Следует отметить, что в [26] по реакции (1б) получены РЛК состава $[Ln_2(MDEA)_2(Piv)_6]$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, MDEA = N-метилдиэтаноламин). Гидролиз не протекал из-за меньшей основности MDEA как третичного амина с объемными заместителями [27].

Таким образом, в ряду изученных ионных пар $[MEAH]^+[Carb]^-$ только в случае $[MEAH]^+[Piv]^-$ в реакциях с гидратированными нитратами РЗЭ гидролиз подавляется полностью (схема 1). Наиболее вероятно, что такое поведение связано с увеличением термодинамической стабильности $Ln(Carb)_3$ при увеличении и разветвлении углеводородного радикала в ряду $Ac^- < Prop^- < Piv^-$ [28], особенно в неводных растворителях [29].

Влияние природы РЗЭ на образование РЛК изучали при взаимодействии пивалатов и гидратированных нитратов РЗЭ (Ln = La, Ce, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Y) с ионной парой $[MEAH]^+[Piv]^-$ в ацетонитриле по реакциям (**1а**) и (**2**) (схема 2).

По реакции (1а) в ряду La–Er, включая Y, получены РЛК состава $[Ln(Piv)_3(MEA)]$, которые, согласно данным РФА, изоструктурны друг другу (структурный тип **I**).

Взаимодействие $Ln(Piv)_3$ с избытком $[MEAH]^+[Piv]^-$ (схема 2, реакция (2)) приводит к образованию трех групп соединений: $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ (Ln = La–Gd), $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ (структурный тип **II**, Ln = Tb–Er, Y) и $[Ln(Piv)_3]$ (Ln = Tm–Lu). Все комплексы $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ изоструктурны (см. Экспериментальную часть) $[Ce(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$, для которого был выполнен РСА [22].

Разнолигандный комплекс $[Ce(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ имеет уникальное строение, отличающееся от известных карбоксилатных соединений РЗЭ (рис. 2). Кристаллическая структура $[Ce(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ состоит из моноядерных комплексных анионов $[Ce(Piv)_5(MEAH^+)]^-$ и катионов $[MEAH]^+$, объединенных ВС в слои, между которыми проявляются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия. В анионе центральный ион церия координирует шесть атомов кислорода трех бидентатных хелатных анионов Piv^-, два ато-

ма кислорода от двух монодентатных анионов Piv^- и атом O(12) молекулы моноэтаноламина, находящейся в аминопротонированной катионной форме. Координационная геометрия церия может быть описана как трехшапочная тригональная призма.

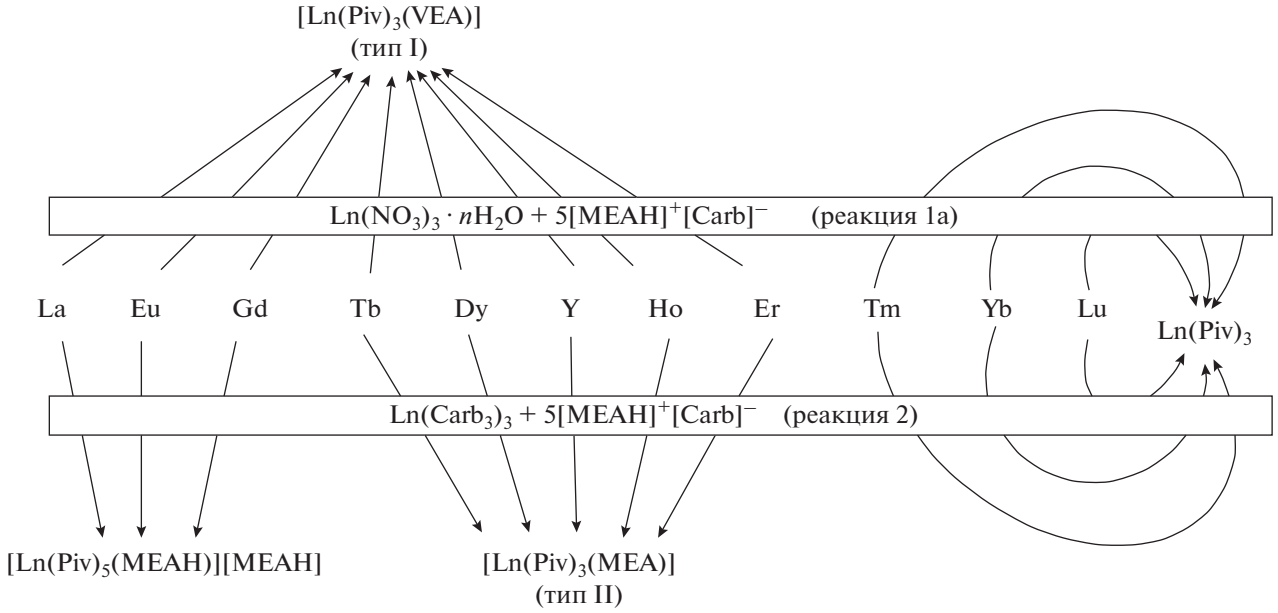


Схема 2.

РЛК $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ (Ln = Tb–Er) в зависимости от методики синтеза кристаллизуются в двух структурных типах (тип I и II, схема 2), что может быть обусловлено существованием нескольких модификаций РЛК $[Ln(Piv)_3(MEA)]$. Скорее всего, соединения состава $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ имеют полимерное строение сходное с $[Ba(Tfa)_2MEA]$ [30] и определяемое исходными реагентами или их мольными соотношениями. Влияние мольного соотношения реагентов на состав образующихся КС было дополнительно изучено для лантана и эрбия. Так, в реакции (1a) (схема 2) с измененным мольным соотношением, равным 1 : 3, образуется кристаллический осадок $[Er(Piv)_3]$, при соотношении 1 : 5 – РЛК состава $[Er(Piv)_3(MEA)]$. Уменьшение мольной доли ионной пары с 5 до 3 в реакции (2) (Ln = La, схема 2) приводит к образованию комплекса $[La(Piv)_3(MEA)]$ вместо $[La(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$.

В случае тяжелых РЗЭ (Ln = Tm–Lu) все полученные по реакциям (1a) и (2) микрокристаллические осадки представляют собой безводные и несольватированные пивалаты РЗЭ, изоструктурные друг другу и описанному ранее $[Tm(Piv)_3]$ [31].

Изменение состава РЛК по ряду РЗЭ можно объяснить увеличением стабильности пивалатов и уменьшением ионного радиуса. Для элементов начала ряда характерны большие ионные радиусы и координационные числа, что позволяет получать РЛК с пятью пивалат-анионами, одним O-координированным $MEAH^+$ и внешнесферным $MEAH^+$. Комплексы состава $[Ln(Piv)_5(MEAH)]$ [MEAH] были получены только по реакции (2) и только для крупных Ln = La–Gd. По ряду РЗЭ состав РЛК с пивалатными лигандами и MEA меняется от моноядерных комплексов $[Ln(Piv)_5(MEAH)]$ [MEAH] (начало ряда) до полимерных $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ (середина ряда) и $[Ln(Piv)_3]$ (конец ряда).

РЗЭ конца ряда не образуют РЛК независимо от методики синтеза. Для объяснения причин такого поведения мы провели квантово-химическое моделирование молекул разнолигандных комплексов РЗЭ и исследование состава газовой фазы для пивалатов лантана и лютеция методом масс-спектрометрии.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В результате квантово-химических расчетов получены равновесные геометрии молекул однороднолигандных $[Ln(Carb)_3]_n$ (HCarb = HAc, HPiv; n = 1–5) и РЛК $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$, $[Ln(Piv)_3(MEA)]$, $Ln(Piv)_3(MEA)]_2$, рассчитаны энергетические выигрыши их образования для элементов начала (Ln = La), середины (Ln = Eu, Tb) и конца ряда (Ln = Lu).

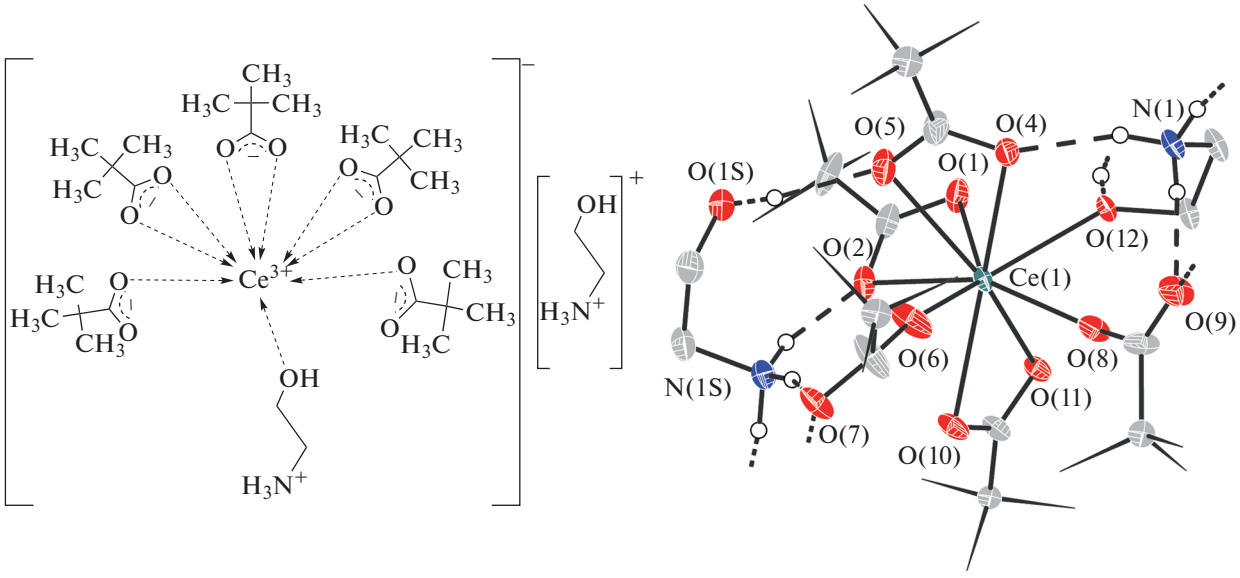


Рис. 2. Схема и строение молекулы $[Ce(Piv)_5(МЕАН)][МЕАН]$ [22] (часть атомов водорода не показана, *трет*-бутильные группы изображены схематично).

Однороднолигандные карбоксилаты лантана и лютеция

При расчетах $[Ln(Carb)_3]_n$ (Ln = La, Lu, n = 1–5) в круг объектов, кроме пивалатов, были включены ацетаты как модельные объекты.

В идеализированных молекулах $[Ln(Ac)_3]$ катион Ln^{3+} находится в тригонально-призматическом окружении с КЧ 6, образованном тремя бидентатно-хелатными ацетат-анионами (рис. 3а, 3б). В молекулах $[Ln(Ac)_3]$ длины шести связей Ln–O практически совпадают (табл. 1). Координационный полиэдр иона Lu^{3+} искажен за счет поворота одного основания вокруг оси призмы на ~20°, что обусловлено возрастанием электростатического отталкивания атомов кислорода соседних анионов в координационной сфере меньшего катиона Lu^{3+}.

По результатам квантово-химических расчетов ацетаты и пивалаты лантана и лютеция имеют близкое геометрическое строение: координационное окружение катиона Ln^{3+} не изменяется, а соответствующие межатомные расстояния Ln–O различаются менее чем на 0.01 Å (табл. 1). Таким образом, наличие в структуре пивалатов лантана и лютеция объемных *трет*-бутильных заместителей не приводит к стерическим затруднениям внутри координационной сферы. Поэтому в дальнейших расчетах процессов полимеризации мы остановились на рассмотрении только молекул ацетатов РЗЭ.

Анализ известных структурных данных [7–15] показывает, что для карбоксилатов РЗЭ характерно образование биядерных фрагментов, в которых ионы РЗЭ связаны друг с другом мостиковыми и хелатно-мостиковыми карбоксилат-анионами.

Согласно квантово-химическим расчетам молекулы $[La(Ac)_3]_2$ и $[Lu(Ac)_3]_2$ имеют идентичное строение, типичное для биядерных карбоксилатов РЗЭ (рис. 3в). В них присутствуют два эквивалентных катиона РЗЭ с КЧ 7 (координационный полиэдр – одношапочная тригональная призма) и три пары анионов с хелатной, хелатно-мостиковой и мостиковой структурной функциями. Длины связей Ln–O возрастают по сравнению с соответствующими расстояниями в $[Ln(Ac)_3]$, смена структурной функции карбоксильной группы O(3)–C–O(4) с хелатной на хелатно-мостиковую приводит к наибольшему увеличению расстояний Ln–O(3) и Ln–O(4) (табл. 1).

Изменение полной энергии системы при протекании реакции димеризации

$$[Ln(Ac)_3] = 1/2[Ln(Ac)_3]_2 \qquad (3)$$

(ΔE_3 = –106 и –103 кДж/моль для Ln = La и Lu соответственно), указывает на то, что образование димеров энергетически выгодно. Постоянство ΔE_3 при уменьшении ионного радиуса от La к Lu объясняется противодействием двух факторов: увеличением прочности мостиковых связей (рис. 3в) и усилением межкислородного отталкивания. Очевидно, что в случае небольших ионов Ln^{3+} конца ряда хелатно-мостиковая геометрия карбоксильных групп неоптимальна.

По результатам оптимизации геометрии модельных пентаядерных молекул установлено: координационный полиэдр центрального иона La(1) образован хелатно-мостиковыми ацетат-

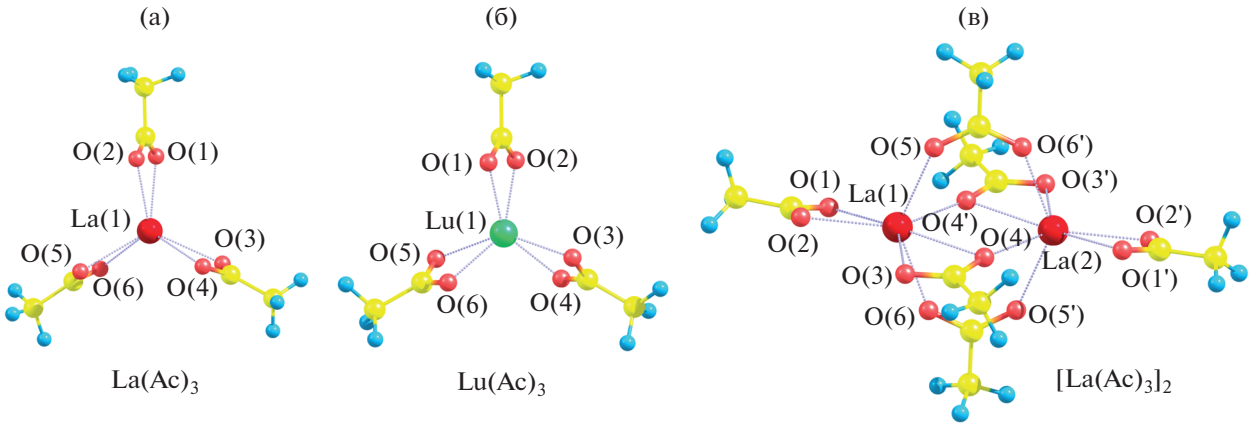


Рис. 3. Оптимизированная геометрия молекул $[Ln(Ac)_3]$ и $[Ln(Ac)_3]_2$.

анионами и представляет собой трехшапочную тригональную призму (КЧ 9, рис. 4а). Координационный полиэдр центрального иона Lu(1) в $[Lu(Ac)_3]_5$ представляет собой октаэдр (КЧ 6, рис. 4б), образованный атомами кислорода мостиковых ацетат-анионов (среднее расстояние Lu–O = = 2.23 ± 0.02 Å). Аналогичный тип координации обнаружен в полимерной кристаллической структуре $[Tm(Piv)_3]_\infty$ (рис. 4в), полимерные цепочки в которой образованы только за счет мостиковых функций пивалат-анионов (среднее расстояние Tm–O = 2.176(8) Å) [31].

Изменение полной энергии (ΔE_{poly}) системы в результате образования полимерных молекул $[Ln(Ac)_3]_n$ (n = 5) можно оценить по модельной реакции

$$[Ln(Ac)_3]_4 + Ln(Ac)_3 = [Ln(Ac)_3]_5. \qquad (4)$$

Благодаря цепочечному строению молекул $[Ln(Ac)_3]_n$, при $n \geqslant 5$ координационное окружение "внутренних" катионов РЗЭ (Ln(1)–Ln(3) (рис. 4а, 4б) практически не меняется с увеличением n. Это позволяет считать изменение энергии системы (ΔE_4) в результате реакции (4), равным изменению энергии системы в результате полимеризации в расчете на один атом Ln ($\Delta E_{poly} = \Delta E_4$). Значения ΔE_{poly} составили –167 и –245 кДж/моль для $[La(Ac)_3]_\infty$ и $[Lu(Ac)_3]_\infty$, т.е. образование полимерных цепочек энергетически более выгодно, чем димерных молекул ($|\Delta E_{poly}| > |\Delta E_3|$). При этом устойчивость карбоксилатов полимерного строения возрастает по ряду РЗЭ.

Разнолигандные карбоксилаты РЗЭ с моноэтаноламином

Квантово-химическое моделирование проведено для продуктов присоединения нейтрального MEA и двух ионных пар к пивалатам La, Eu, Tb и Lu – $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ и $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ соответственно.

Расчеты показали, что в молекуле $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ (Ln = La, Eu, Tb) катион РЗЭ с КЧ 9 координирует три бидентатных хелатных и два монодентатных концевых пивалат-аниона, а также один атом кислорода катиона $MEAH^+$ (рис. 5а). В молекуле $[Lu(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ катион лютеция имеет КЧ 8 и координирует только три бидентатных хелатных и два монодентатных концевых пивалат-аниона.

Таблица 1. Межатомные расстояния Ln–O (Å) в изолированных молекулах $[Ln(Ac)_3]$, $[Ln(Piv)_3]$ и $[Ln(Ac)_3]_2$ (Ln = La, Lu) по данным квантово-химических расчетов

Связь	$La(Ac)_3$	$Lu(Ac)_3$	$La(Piv)_3$	$Lu(Piv)_3$	$[La(Ac)_3]_2$	$[Lu(Ac)_3]_2$
Ln–O(1)	2.486	2.285	2.488	2.283	2.535	2.327
Ln–O(2)	2.493	2.277	2.486	2.276	2.505	2.293
Ln–O(3)	2.485	2.280	2.480	2.274	2.553	2.351
Ln–O(4)	2.495	2.281	2.495	2.284	2.760	2.495
Ln–O(5)	2.495	2.280	2.494	2.285	2.444	2.249
Ln–O(6)	2.484	2.282	2.482	2.275	2.453	2.250
Ln–O(4')					2.468	2.255

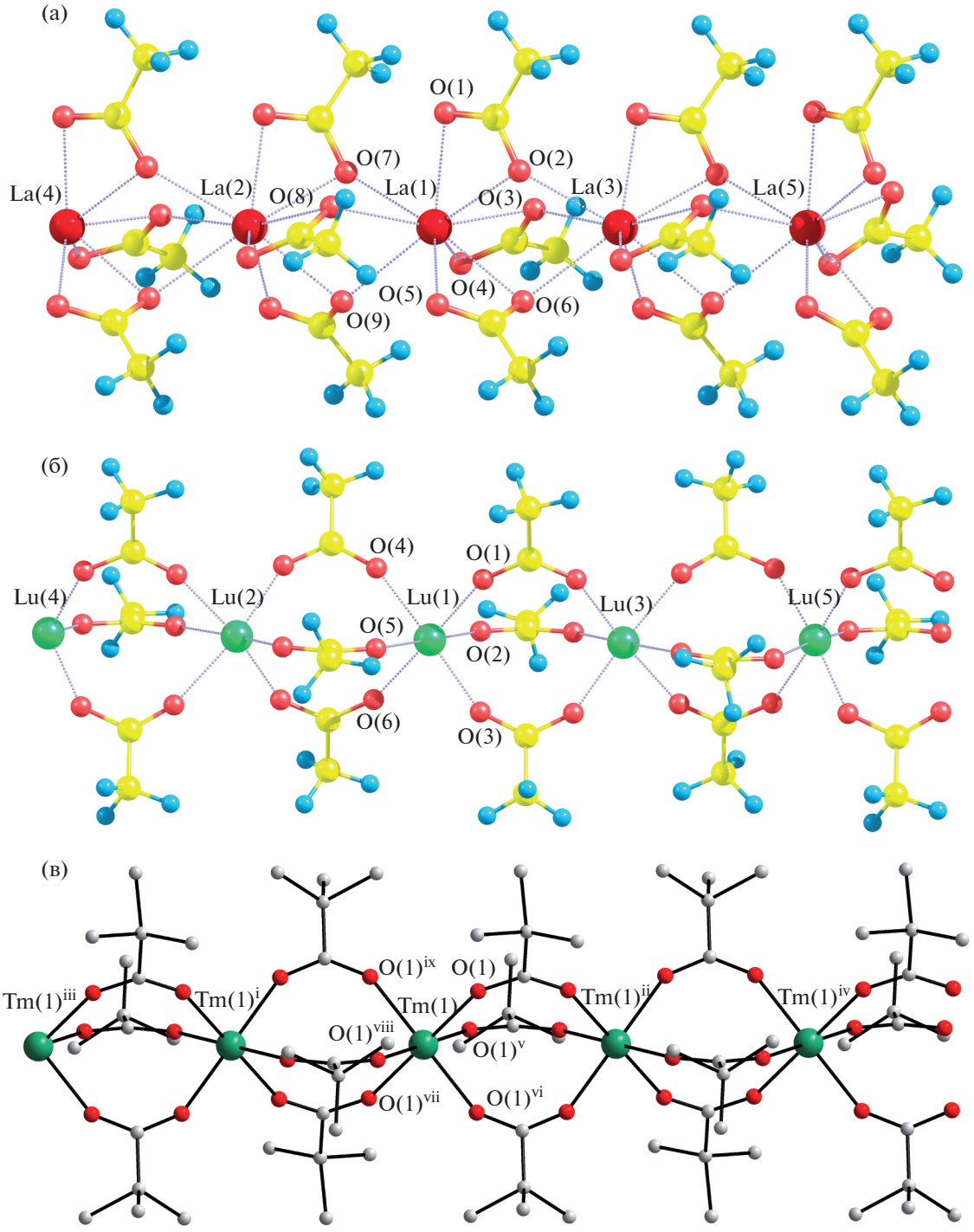


Рис. 4. Оптимизированная геометрия молекул $[La(Ac)_3]_5$ (а) и $[Lu(Ac)_3]_5$ (б), моделирующих строение полимерных карбоксилатов РЗЭ; фрагмент кристаллической структуры $[Tm(Piv)_3]_\infty$ (в) [31].

При переходе от La к Lu сохраняется основной структурный мотив молекул $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$, но сокращаются длины связи с атомами кислорода пивалат-анионов O(1)–O(11) (табл. 2). Длина связи Ln–O(12) с атомом кислорода катиона $MEAH^+$ изменяется не монотонно – убывает при переходе от La к Eu, а затем возрастает от Eu к Tb и Lu. Это указывает на стерические затруднения для РЗЭ иттриевой подгруппы при образовании молекул $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$.

Строение модельных молекул $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ достаточно хорошо

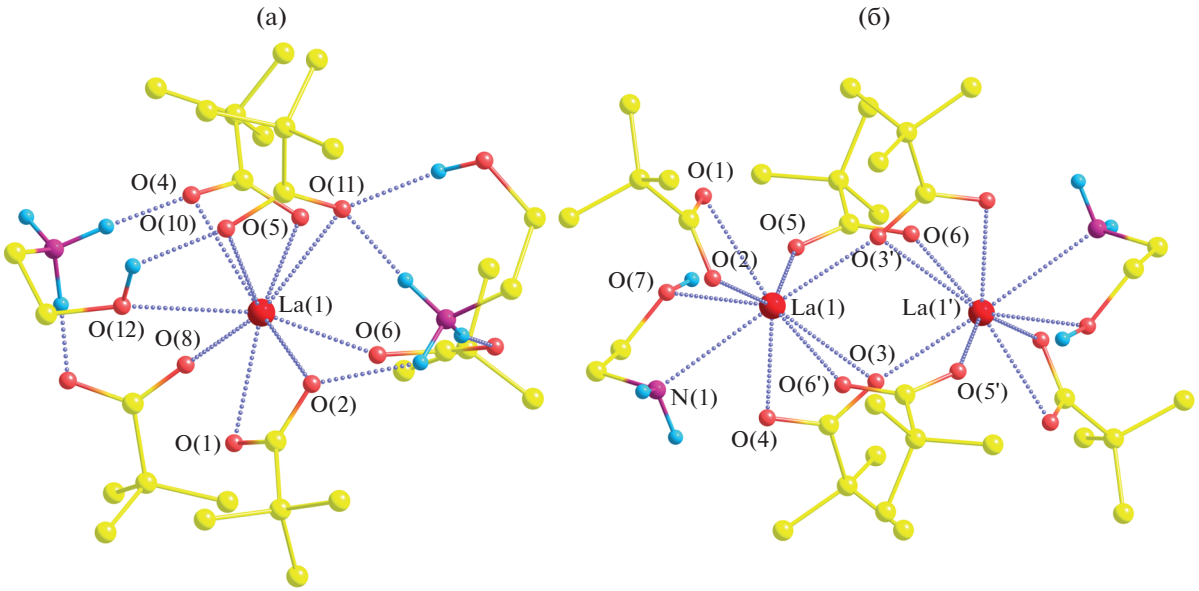


Рис. 5. Оптимизированная геометрия молекул $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ (а) и $[La(Piv)_3(MEA)]_2$ (б), Ln = La, Eu, Tb, Lu (часть атомов водорода не показана).

согласуется с данными кристаллической структуры $[Ce(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ (табл. 2). Наибольшие различия в межатомных расстояниях Ln–O наблюдаются для атомов O(11) и O(12) и связаны с тем, что в кристаллической структуре $[Ce(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ они участвуют в межмолекулярных ВС, в то время как в рассчитанных изолированных молекулах они образуют внутримолекулярные связи (рис. 5а).

Поскольку для карбоксилатов РЗЭ, в том числе и разнолигандных, характерно образование биядерных молекул, расчеты РЛК были проведены для биядерных $[Ln(Piv)_3(MEA)]_2$ (Ln = La, Eu, Tb, Lu) и моноядерных $[Ln(Piv)_3(MEA)]$, результаты которых использованы для оценки энергии димеризации.

В центросимметричной молекуле $[La(Piv)_3(MEA)]_2$ катион La^{3+} (КЧ 9) координирует хелатный бидентатный (O(1), O(2)), хелатно-мостиковый тридентатный (O(3), O(4), O(3')) и мостиковый бидентатный (O(5), O(6')) пивалат-анионы, а также хелатный бидентатный (O(7), N(1)) нейтральный МЕА (рис. 5б, табл. 3). При движении по ряду РЗЭ (на примере Eu, Tb, Lu) хелатно-мостиковая функция O(3)–C–O(4) лиганда преобразуются в хелатную, а КЧ центрального иона становится равным 8 (рис. 5б, табл. 3). Это влечет за собой резкое возрастание длин связей $Ln–O_{MEA}$ и Ln–N(1) при переходе от La к Eu, в то время как в ряду Eu–Lu они закономерно уменьшаются.

При оценке энергий образования РЛК мы учитывали не только возможность протекания реакций (5)–(8), но и конкурентную реакцию (4) образования полимерных молекул $[Ln(Piv)_3]_n$. Значения ΔE для всех рассмотренных конкурирующих реакций суммированы на рис. 6.

$$[Ln(Piv)_3] + 2[MEAH]^+[Piv]^- = [Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH], \quad (5)$$

$$[Ln(Piv)_3] + MEA = [Ln(Piv)_3(MEA)], \quad (6)$$

$$[Ln(Piv)_3(MEA)] = 1/2[Ln(Piv)_3(MEA)]_2, \quad (7)$$

$$Ln(Piv)_3 + MEA = 1/2[Ln(Piv)_3(MEA)]_2. \quad (8)$$

Согласно расчетам (рис. 6), образование $[Ln(Piv)_5(MEAH)_2]$, $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ и $[Ln(Piv)_3(MEA)]_2$ из молекул $Ln(Piv)_3$ энергетически вы-

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в рассчитанных молекулах $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ (Ln = La, Eu, Tb, Lu) и кристаллической структуре $[Ce(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$

Связь	La	Eu	Tb	Lu	Ce
Ln–O(1)	2.586	2.477	2.442	2.348	2.547(2)
Ln–O(2)	2.679	2.580	2.560	2.480	2.558(2)
Ln–O(4)	2.688	2.598	2.572	2.524	2.562(2)
Ln–O(5)	2.627	2.522	2.496	2.397	2.607(2)
Ln–O(6)	2.414	2.318	2.295	2.224	2.394(2)
Ln–O(8)	2.462	2.364	2.335	2.202	2.369(2)
Ln–O(10)	2.623	2.539	2.520	2.430	2.566(2)
Ln–O(11)	2.864	2.766	2.719	2.514	2.551(2)
Ln–O(12)	2.766	2.718	2.740	3.827	2.568(2)

Таблица 3. Межатомные расстояния Ln–O (Å) в молекулах $[Ln(Piv)_3(MEA)]_2$ (Ln = La, Eu, Tb, Lu)

Связь	$[Ln(Piv)_3(MEA)]_2$			
	La	Eu	Tb	Lu
Ln(1)–O(1)	2.617	2.528	2.506	2.448
Ln(1)–O(2)	2.573	2.471	2.438	2.356
Ln(1)–O(3)	2.911			
Ln(1)–O(4)	2.620	2.509	2.473	2.390
Ln(1)–O(5)	2.542	2.423	2.393	2.317
Ln(1)–O(7)	2.504	2.570	2.539	2.467
Ln(1)–N(1)	2.483	2.653	2.623	2.548
Ln(1)–O(3')	2.664	2.358	2.317	2.234
Ln(1)–O(6')	2.773	2.403	2.374	2.295

годно для всех рассмотренных РЗЭ. Заметно бóльшие выигрыши в образовании моноядерных молекул $[Ln(Piv)_5(MEAH)_2]$ по сравнению с моноядерными $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ объясняются наличием дополнительных внутримолекулярных ВС в молекуле $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$. В то же время, за счет димеризации молекулы $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ (реакция (7)), энергия дополнительно понижается на 58–80 кДж/моль и образуются наиболее устойчивые молекулы РЛК состава $[Ln(Piv)_3(MEA)]_2$ (рис. 6).

По мере уменьшения радиуса центрального иона термодинамическая устойчивость $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$, $[Ln(Piv)_3(MEA)]_2$ и $[Ln(Piv)_3]_n$ меняется разнонаправленно. Значения ΔE для реакций образования $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ и $[Ln(Piv)_3(MEA)]_2$ возрастают от La к Lu с разной скоростью, а для $[Ln(Piv)_3]_n$, напротив, убывают. Это вполне ожидаемо, так как высокое КЧ 9 (в молекулах РЛК) не характерно для РЗЭ конца ряда. В результате в ряду РЗЭ могут быть выделены ограниченные области устойчивости этих соединений. Так, от La до Eu наиболее устойчивы $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ и $[Ln(Piv)_3(MEA)]_2$ (значения ΔE_5 и ΔE_8 различается менее чем на 20 кДж/моль). В области от Gd до Er преобладает устойчивость $[Ln(Piv)_3(MEA)]_2$. Наконец, для элементов конца ряда от Tm до Lu наибольшую устойчивость демонстрируют соединения $[Ln(Piv)_3]_n$.

Несмотря на условность приведенных оценок, выявленных на основании расчетов закономерности находятся в полном соответствии с экспериментальными результатами (рис. 6, схема 2).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ *трис*-ПИВАЛАТОВ ЛАНТАНА И ЛЮТЕЦИЯ

Изучение состава газовой фазы над $[La(Piv)_3]_\infty$ и $[Lu(Piv)_3]_\infty$ проводили в интервале температур

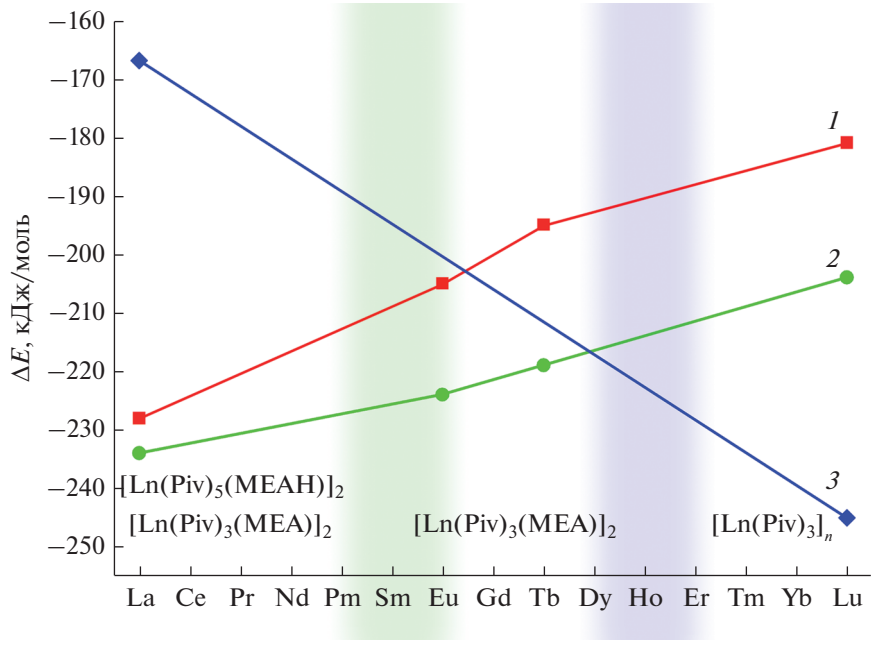


Рис. 6. Изменения полной энергии систем (ΔE) в ходе конкурирующих реакций образования $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ (*1*), $[Ln(Piv)_3(MEA)]_2$ (*2*) и $[La(Piv)_3]_n$ (*3*) для различных РЗЭ. Отрицательная величина ΔE соответствует энергетически выгодному процессу. Вертикальные полосы соответствуют границам областей устойчивости молекул указанного на рисунке состава.

533–643 и 580–690 K соответственно. В масс-спектрах газовой фазы над обоими веществами (см. Экспериментальную часть) наиболее интенсивным линиям отвечает ионный ток $I[Ln_2(Piv)_5]^+$. Насыщенный пар над соединениями $[La(Piv)_3]_\infty$ и $[Lu(Piv)_3]_\infty$ состоит из димерных молекул $[Ln_2(Piv)_6]$. По результатам полного изотермического испарения [32] и исследования температурных зависимостей интенсивностей ионных токов $[La_2(Piv)_5]^+$, $[La_2(Piv)_4]^+$, $[La_2(Piv)_3]^+$ и $[Lu_2(Piv)_5]^+$, $[Lu(Piv)_2OH]^+$, $[Lu_2(Piv)_2 - 3CH_3]^+$ рассчитаны величины давления насыщенного пара и энтальпии сублимации димерных молекул по реакциям (9) и (10):

$$2[La(Piv)_3]_{тв} = [La_2(Piv)_6]_г, \quad (9)$$

$\Delta_s H°(La(Piv)_3$, тв.) = 208.7 ± 16.3 кДж/моль (530 ⩽ ⩽ T ⩽ 636 K),

$P(La_2(Ppiv)_6$, 590 K) = 3.1×10^{-1} Па;

$$2[Lu(Piv)_3]_{тв} = [Lu_2(Piv)_6]_г, \quad (10)$$

$\Delta_s H°(Lu(Piv)_3$, тв.) = 230.1 ± 16.3 кДж/моль (580 ⩽ T ⩽ 683 K),

$P(Lu_2(Piv)_6$, 673 K) = 9.8×10^{-2} Па.

Полученные нами величины энтальпий сублимации пивалатов лантана и лютеция в виде молекул $[Ln_2(Piv)_6]$ согласуются с полученными ранее данными для димерных молекул пивалатов самария (211.7 ± 9.5 кДж/моль) [33], европия (209.5 ± 11.2 кДж/моль) [34] и тулия (228.8 ± ± 3.6 кДж/моль) [31]. Из данных [35] по температурной зависимости давления насыщенного пара оценены также энтальпии сублимации $[Nd(Piv)_3]_{тв}$ и $[Er(Piv)_3]_{тв}$, которые составили 205 и 219 кДж/моль соответственно.

Таким образом, энтальпия сублимации пивалатов РЗЭ возрастает от La к Lu, что связано с наличием в их структуре полимерных цепочек, прочность которых возрастает с уменьшением ионного радиуса РЗЭ. Это отличает летучие полимерные пивалаты от широко известных летучих дипивалоилметанатов РЗЭ, в которых межмолекулярные взаимодействия ослабевают по ряду РЗЭ, что приводит к увеличению летучести (рис. 7).

Отметим, что в газовой фазе над пивалатом самария кроме димерных молекул $[Sm_2(Piv)_6]$ наблюдали также мономерные молекулы $[Sm(Piv)_3]$, энтальпия сублимации которых составила 189.2 ± ± 11.3 кДж/моль [33]. Полученные данные позволяют рассчитать энтальпию диссоциации димера по газофазной реакции (11):

$$1/2[Sm_2(Piv)_6]_г = [Sm(Piv)_3]_г, \quad (11)$$

которая составляет 83.3 ± 9.3 кДж/моль и хорошо согласуется с ΔE_3 для для Ln = La (106 кДж/моль), теоретически рассчитанной для обратной реакции (3).

Таким образом, данные масс-спектрометрических исследований складываются в единую картину с результатами синтеза и квантово-химических расчетов. Повышенная прочность полимерных цепочек пивалатов РЗЭ конца ряда приводит к понижению летучести в ряду пивалатов РЗЭ и к образованию в системе с моноэтаноламином однороднолигандных пивалатов вместо разнолигандных комплексов, как это имеет место для РЗЭ начала ряда.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ РЛК КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ С МЕА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для оценки перспективности полученных РЛК карбоксилатов РЗЭ с МЕА в качестве МОП в методе MOCSD изучили их термическую устойчивость на воздухе и сравнили с таковой для $Ln(Carb)_3 \cdot nH_2O$ (HCarb = HAc, HProp, HPiv) (рис. 8) [21].

Термическое поведение на воздухе ацетатов, пропионатов и пивалатов РЗЭ схоже [3–8, 25]. Превращение в соответствующие оксиды представляет собой многоступенчатый процесс, протекающий через стадию образования оксокарбоната, отчетливо прослеживающуюся на ТГ кривых. В целом температура образования оксидов из карбоксилатов РЗЭ снижается по ряду РЗЭ и при переходе от $[Ln(Ac)_3]$ к $[Ln(Piv)_3]$ с ~900 до 700°C. Полное разложение карбоксилатов церия протекает при 400–450°C, что связано с окислением Ce^{3+} до Ce^{4+}.

Термический анализ показал, что разнолигандные гидроксокомплексы $[Ln(Carb)_{3-x-y}(NO_3)_x(OH)_y(MEA)_w(H_2O)_z]$ (HCarb = HAc, HProp) разлагаются до соответствующих оксидов при более низких температурах (на 50–180°C), чем соответствующие $Ln(Carb)_3$ (рис. 8). РЛК состава $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ отщепляют МЕА в области 150–300°C, а затем разлагаются также как исходные пивалаты.

Исходя из данных ТА в качестве МОП наиболее интересны и перспективные разнолигандные гидроксоацетаты и гидроксопропионаты РЗЭ с МЕА, разлагающиеся до оксидов при более низких температурах [38]. Эффективность таких прекурсоров была продемонстрирована при осаждении биаксильно текстурированных пленок CeO_2 [20].

Для получения оксидного покрытия CeO_2 нами был синтезирован металл-органический прекурсор состава $\{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 3HAc + MEA\text{-диглим}\}$. Осаждение проводили на Ni-содержащую ленту-подложку при установленных раннее оптимальных условиях [20]. Поверхность полученного оксидного покрытия не имеет дефектов и сформи-

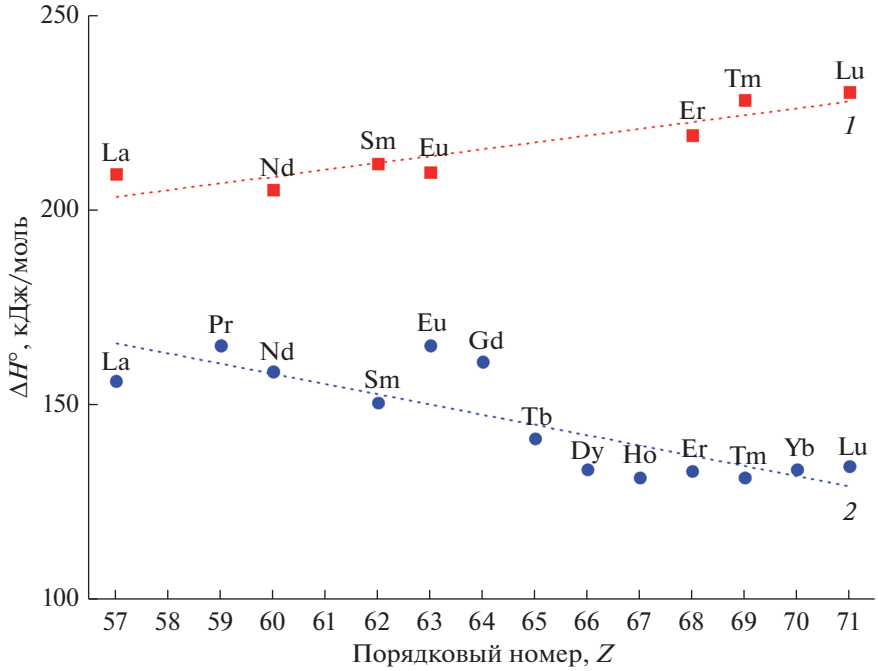


Рис. 7. Изменение энтальпии сублимации пивалатов (*1*) и дипивалоилметанатов (*2*) по ряду РЗЭ [36, 37].

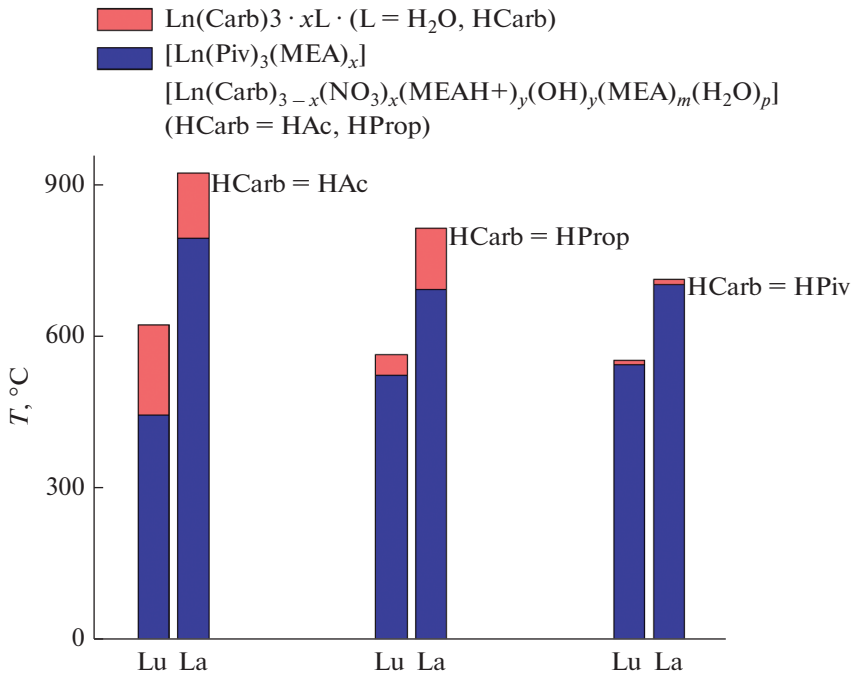


Рис. 8. Диаграмма изменения температур полного разложения карборксилатов РЗЭ и их РЛК с МЕА на воздухе.

рована из сферических образований размером ~0.3 мкм (рис. 9). По текстуре и морфологии пленки CeO_2 полностью соответствуют требованиям предъявляемым к буферным слоям в гетероструктурах ВТСП проводов второго поколения.

Таким образом, на примере ацетатов, пропионатов и пивалатов РЗЭ цериевой и иттриевой групп выявлены особенности их взаимодействия с МЕА, основные различия в неводных средах. Главными факторами, оказывающими влияние

на состав продукта синтеза, являются природа карбоксилатного лиганда, иона РЗЭ и условия синтеза. В случае ацетатов и пропионатов РЗЭ, независимо от метода синтеза, происходит образование гелеобразных разнолигандных гидроксокомплексов $[Ln(Carb)_{3-x-y}(NO_3)_x(OH)_y(MEA)_w(H_2O)_z]$, в то время как для пивалатов возможно образование нескольких продуктов $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$, $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ или $[Ln(Piv)_3]$. Для интерпретации особенностей образования РЛК пивалатов РЗЭ с МЕА использовано квантово-химическое моделирование. Показано, что состав продукта синтеза определяется природой РЗЭ: для начала ряда характерно образование $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ и/или $[Ln(Piv)_3(MEA)]$, середины ряда – только $[Ln(Piv)_3(MEA)]$, а для РЗЭ конца ряда разнолигандное комплексообразование вообще не протекает. Возрастание устойчивости пивалатов по ряду РЗЭ подтверждено и масс-спектрометрическими данными. Термический анализ полученных РЛК показал, что разнолигандные гидроксокомплексы $[Ln(Carb)_{3-x-y}(NO_3)_x(OH)_y(MEA)_w(H_2O)_z]$ (HCarb = = HAc, HProp) разлагаются до оксидов при более низких температурах, чем исходные карбоксилаты или РЛК $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ и $[Ln(Piv)_3(MEA)]$. Как МОП особый интерес представляют $[Ce(Carb)_{n-x-y}(NO_3)_x(OH)_y(MEA)_w(H_2O)_z$, поскольку имеют высокую растворимость в органических растворителях и легко разлагаются на воздухе с образованием оксида в интервале 350–400°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ соединений проводили на C, H, N анализаторе Vario Micro Cube(Elementar, Германия) кафедры органической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Анализ на РЗЭ проводили комплексонометрическим титрованием. ИК-спектры комплексов записывали на приборе FTIR Spectrum One фирмы Perkin Elmer в режиме нарушенного полного внутреннего отражения, в области 400–4000 $см^{-1}$.

Синтез $[MEAH^+][Piv^-]$. Добавляли 4 ммоля МЕА к раствору HPiv (4 ммоля) в CH_3CN (5 мл), перемешивали в течение 2 ч и медленно испаряли растворитель. Выход белого кристаллического осадка $[MEAH^+][Piv^-]$ 0.62 г (95%).

Найдено, %:	C, 51.5;	H, 10.2;	N, 8.6.
Для $C_7H_{17}NO_3$			
вычислено, %:	C, 51.5;	H, 10.4;	N, 8.6.

ИК (ν, $см^{-1}$): 3305, 2956, 2904, 2871, 1649, 1619, 1507, 1487, 1458, 1407, 1361, 1306, 1278, 1226, 1180, 1130, 1068, 1032, 938, 887, 838, 796, 593. ЯМР ^1H ($CDCl_3$; δ, м.д.): 1.19 s. (9H), 2.99 tr. (2H), 3.76 tr. (2H), 6.65 s. (4H).

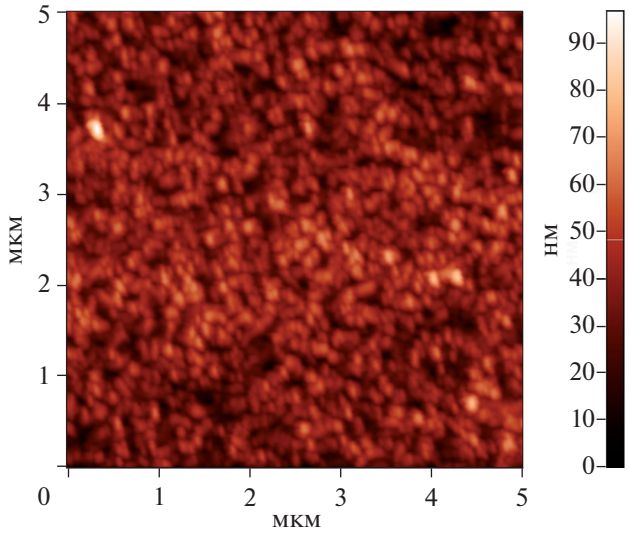


Рис. 9. Морфология поверхности пленки CeO_2 по данным атомно-силовой микроскопии на площади 5 × 5 $мкм^2$ [20].

Синтез РЛК. Исходные $Ln(Piv)_3$ (Ln = La, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er, Tm, Yb, Lu) получали по методике [12]. По методике [21] раствор $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1 ммоль) в CH_3CN (20 мл) добавляли к раствору $[MEAH^+][Piv^-]$ (5 ммолей) в CH_3CN (100 мл) с последующим перемешиванием в течение 2 ч без нагревания. Получили мелкокристаллические осадки РЛК $[La(Piv)_3(MEA)]$ (тип I) (Ln = La, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er) и $Ln(Piv)_3$ (Ln = Tm, Yb, Lu) (выход ~0.4 г). Аналогично, но при использовании соответствующих $Ln(Piv)_3$ в качестве исходных соединений получали осадки РЛК состава $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ (Ln = La, Eu, Gd), $[La(Piv)_3(MEA)]$ (тип II) (Ln = Tb, Dy, Y, Ho, Er) и $Ln(Piv)_3$ (Ln = Tm, Yb, Lu). Идентичность состава полученных продуктов приписываемым формулам установлена по совокупности результатов элементного, ИК, рентгенофазового анализов и данных литературы [12, 21, 22].

Анализ ЭСИ-МС растворов в органических растворителях проводили на приборе Agilent LCMSD 1100 SL с ионизацией пробы при атмосферном давлении в режиме регистрации положительных ионов, масс-анализатор типа “ионная ловушка” (табл. 4). Условия съемки спектров: скорость подачи раствора 10 мкл/мин, температура газа-осушителя (N_2) 120–320°C, напряжение на небулайзере 3.5–6.0 кВ, напряжение на капилляре изменяли в диапазоне 0–220 В. Расчеты величин m/z и изотопное распределение (^{151}Eu, ^{153}Eu; ^{140}Ce, ^{142}Ce) проводили с помощью программы IsoPro.

Таблица 4. Наиболее интенсивные ионы в ЭСИ-МС спектрах MEA и ионных пар $[MEAH]^+$ $[Carb]^-$ в *изо*-PrOH

Состав раствора	Основные ионы (*m/z*)
MEA	$[Na(MEA)_3]^+$ (206.2/206.2); $[(MEAH)^+(MEA)_3]^+$ (244.2/245.3); $[Na(MEA)(H_2O)]^+$ (102.3/103.0); $[Na_2(MEA\text{-}H)(MEA)_3]^+$ (289.2/289.3); $[MEAH]^+$(62.4/62.0)
HAc–MEA	$[(MEAH)_2(HAc)_3]^{2+}$ (152/152.17); $[Na_2(Ac)(MEA)]$ (166.0/166.1); $[Na(MEA)_2]$ (145.0/145.2); $[MEAH]^+$(62.4/62.0)
HProp–MEA	$[Na_2(Prop)_2(MEAH)(HProp)_2]^{2+}$ (201/201.2); $[Na(MEA)(H_2O)]^+$ (102.3/103.0); $[MEAH]^+$ (62.4/62.0)
HPiv–MEA	$[(HPiv)(MEAH)(H_2O)_2]^+$ (201.5/200.26); $[(HPiv)(MEAH)]^+$ (163.4/164.2); $[MEAH]^+$(62.4/62.0)

Таблица 5. Кристаллографические параметры для РЛК $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ (Ln = La, Ce, Eu, Gd)

Параметр	$[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$			
	La	Ce [22]	Eu	Gd
T, K	300	100	300	300
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Z	4	4	4	4
a, Å	15.427(5)	15.3743(16)	15.347(5)	15.340(5)
b, Å	11.537(4)	11.4614(12)	11.505(4)	11.505(5)
c, Å	23.570(7)	22.985(2)	23.245(6)	23.229(7)
β, град	105.267(19)	105.515(2)	105.37(2)	105.50(2)
V, Å^3	4047.0(12)	3902.6(7)	3957.3(12)	3950.7(16)
FOM	$F_{29} = 47$	$R_1 = 0.0394$ $\omega R_2 = 0.0966$	$F_{27} = 43$	$F_{26} = 32$

Спектры ПМР записывали на приборе Bruker Avance-400 (400 МГц; $CDCl_3$, CD_3CN/ТМС).

РФА порошков проводили на дифрактометре Rigaku SmartLab (CuK_α, графитовый монохроматор, λ = 1.54187 Å) в геометрии Брегга–Брентано, 2θ = 5°–60°. Рентгенограммы всех соединений проиндицированы, параметры элементарной ячейки РЛК $[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH]$ приведены в табл. 5.

Термический анализ проводили на приборах Derivatograph Q1500D и NETZSCH (Германия) серии STA 409 в интервале температур 20–1000°C в токе воздуха или аргона (навеска 40–50 мг, скорость нагрева 10°/мин, алундовый тигель).

РСА проведены на дифрактометре Bruker SMART APEX2 CCD (MoK_α, графитовый монохроматор, λ = 0.71072 Å) при 100 K. Монокристаллы $[MEAH^+][Piv^-]$, пригодные для анализа, получены при медленной кристаллизации в ампуле для ЯМР раствора в $CDCl_3$ при 5°C. Все вычисления выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS 5.0 [39]. Структура решена прямыми методами и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов. Атомы водорода групп OH и NH_3^+ локализованы из разностных Фурье-синтезов и уточнены в модели "наездника". Положение остальных атомов водорода рассчитано геометрически и уточнено в модели "наездника" с фиксированными изотропными тепловыми параметрами. Полный набор кристаллографических данных для структуры $[MEAH^+][Piv^-]$ депонирован в Кембриджском банке структурных данных (№ 867336; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Квантово-химическое моделирование карбоксилатов РЗЭ проводили для изолированных молекул в программном пакете FireFly 8.1 [40] в рамках теории функционала электронной плотности (функционал B3LYP) с использованием базисных наборов 6-31G* для атомов C, O, N, H и квази-ре-

Таблица 6. Масс-спектры насыщенного пара над $[La(Piv)_3]_\infty$ и $[Lu(Piv)_3]_\infty$, ($U_{иониз}$ = 70 В)

$[La(Piv)_3]_\infty$ (T = 593 K)		$[Lu(Piv)_3]_\infty$ (T = 672 K)	
Ион	Ионный ток, %	Ион	Ионный ток, %
$[La(Piv)OH]^+$	29	$[Lu(Piv)]^+$	8
$[La(Piv)OOC]^+$	9	$[Lu(Piv)_2OH]^+$	65
$[La(Piv)_2 - CH_3]^+$	17	$[Lu_2(Piv)_2 - 3CH_3]^+$	21
$[La(Piv)_2OH]^+$	43	$[Lu_2(Piv)_2CO]^+$	11
$[La_2(Piv)OCC]^+$	16	$[Lu_2(Piv)_3]^+$	9
$[La_2(Piv)_2 - CH_3]^+$	34	$[Lu_2(Piv)_3OH]^+$	4.5
$[La_2(Piv)_3OCC]^+$	14	$[Lu_2(Piv)_5 - CH_3]^+$	3
$[La_2(Piv)_3]^+$	26	$[Lu_2(Piv)_5]^+$	100
$[La_2(Piv)_4]^+$	65		
$[La_2(Piv)_5]^+$	100		

лятивистких эффективных остовных потенциалов Штутгарт–Кельн с большим остовом (ECP46MWB, ECP52MWB, ECP54MWB и ECP60MWB) с соответствующими базисными наборами для La, Eu, Tb и Lu [41, 42]. Геометрию молекул оптимизировали без ограничений по симметрии.

Изменение полной энергии системы (ΔE_i) в результате протекания модельных реакций (3)–(8) рассчитывали по формулам:

$$\Delta E_3 = 1/2[Ln(Ac)_3]_2 - [Ln(Ac)_3],$$

$$\Delta E_{poly} = \Delta E_4 = E[Ln(Ac)_3]_5 - E[Ln(Ac)_3]_4 - E[Ln(Ac)_3],$$

$$\Delta E_5 = E[Ln(Piv)_5(MEAH)][MEAH] - 2E[MEAH]^+[Piv]^- - E[Ln(Piv)_3],$$

$$\Delta E_6 = E[Ln(Piv)_3(MEA)] - E[MEA] - E[Ln(Piv)_3],$$

$$\Delta E_7 = 1/2(E[Ln(Piv)_3(MEA)]_2 - 2E[Ln(Piv)_3(MEA)]),$$

$$\Delta E_8 = \Delta E_4 + \Delta E_5.$$

Здесь E – величины полной энергии указанных молекул.

Масс-спектральный анализ газовой фазы. Процессы парообразования $[La(Piv)_3]_\infty$ и $[Lu(Piv)_3]_\infty$ изучали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы на приборе МС 1301 с расширенным диапазоном массовых чисел (до 1300 а.е.м., табл. 6). В экспериментах использовали стандартные молибденовые ячейки Кнудсена с отношением площади испарения к площади эффузии ~600. Температуру измеряли Pt/Pt (Rh)-термопарой и поддерживали постоянной с точностью ±1°C.

Авторы выражают благодарность Центру рентгеноструктурных исследований ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН и лично К.А. Лысенко за возможность проведения РСА. Квантово-химические расчеты выполнены с использованием ресурсов Суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-01208-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin L.W., Chu Y.-H., Ramesh R.* // Mater. Sci. Eng. R. 2010. V. 68. P. 165.
2. *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films* / Eds. Schneller T., Waser R., Kosec M., Payne D. Wien–Heidelberg–New York–Dordrecht–London–Springer, 2013. 796 p.
3. *Shaplygin I.S., Komarov V.P., Lazarev V.B.* // J. Therm. Anal. 1979. V. 15. P. 215.
4. *Mayer I., Kassierer F.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 2430.
5. *Patil K.C., Chandrashekhar G.V., George M.V. et al.* // Can. J. Chem. 1968. V. 46. P. 257.
6. *Arii T., Kishi A., Ogawa M. et al.* // Anal. Sci. 2001. V. 17. P. 875.
7. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Syst No. 39, V. D5, Berlin–Heidelberg–New York–Tokyo, 1984. 423 p.
8. *Junk P.C., Kepert C.J., Min W. et al.* // Aust. J. Chem. 1999. V. 52. P. 437.
9. *Ouchi A.* // Coord. Chem. Rev. 1988. V. 92. P. 29.
10. *Ciontea L., Nasui M., Petrisor T. Jr. et al.* // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45. P. 1203.
11. *Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М., Кузьмина Н.П.* // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 8. С. 494.

12. *Худяков М.Ю., Кузьмина Н.П., Писаревский А.П. и др.* // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 7. С. 556.
13. *Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г., Александров Г.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 727.
14. *Кисилёва Е.А., Троянов С.И., Коренев Ю.М.* // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 1. С. 61.
15. *Порай-Кошиц М.А.* // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНИТИ, 1981. 126 с.
16. *Gharia K.S., Singh M., Mathur S. et al.* // Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1980. V. 10. P. 403.
17. *Tudor V., Marin G., Lloret F. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. P. 3446.
18. *Kufelnicki A., Tomyn S.V., Nedelkov R.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. P. 2996.
19. *Yilmaz V.T., Andac O., Karadag A. et al.* // J. Mol. Struct. 2002. V. 641. P. 119.
20. *Kuzmina N.P., Ibragimov S.A., Makarevich A.M. et al.* // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 5803.
21. *Мартынова И.А., Кардашев С.В., Кузьмина Н.П.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. 2012. Т. 53. № 1. С. 24.
22. *Kuzmina N.P., Martynova I.A., Tsymbarenko D.M. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. P. 180.
23. *Pinkert A., Marsh K.N., Pang S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 11809.
24. *Temin S.C.* // J. Org. Chem. 1956. V. 21. P. 250.
25. *Кузьмина Н.П., Мартыненко Л.И., Зоан Ань Ту и др.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 4. С. 538.
26. *Abbas G., Lan Y., Kostakis G. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. P. 3494.
27. *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. Ч. 3. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004. С. 421.
28. *Gutmann V.* The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions. New York: Plenum, 1978. P. 279.
29. *Burger. K.* Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1983. P. 268.
30. *Харченко А.В., Макаревич А.М., Лысенко К.А. и др.* // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 11. С. 814.
31. *Fomina I., Dobrokhotova Zh., Aleksandrov G.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 185. P. 49.
32. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 208 с.
33. *Малкерова И.П., Алиханян А.С., Фомина И.Г. и др.* // Ж. неорг. хим. 2009. Т. 54. № 5. С. 793.
34. *Малкерова И.П., Алиханян А.С., Фомина И.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 1. С. 56.
35. *Zoan Tu A., Kuzmina N.P., Frolovskaya S.N. et al.* // J. Alloys Comp. 1995. V. 225. P. 396.
36. *Santos L.S.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 661.
37. *Sicre J.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 13. P. 3476.
38. *Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М., Каменев А.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2013. Т. 62. № 6. С. 1454.
39. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Version 5.10. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 1998.
40. *Granovsky A.A.* Firefly version 8. http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.htm
41. *Dolg M., Stoll H., Savin A. et al.* // Theor. Chim. Acta. 1989. V. 75. P. 173.
42. *Dolg M., Stoll H., Preuss H.* // Theor. Chim. Acta. 1993. V. 85. P. 441.