СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.66+546-3+541.49+546.05+537.621.3+538.956+537.226.1

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СТЕАРАТА ГАДОЛИНИЯ

© 2020 г. С. Н. Иванин^{а,*}, В. Ю. Бузько^а, А. И. Горячко^а, В. Т. Панюшкин^а

а Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

*e-mail: Ivanin18071993@mail.ru

Поступила в редакцию 08.11.2019 г. После доработки 08.11.2019 г. Принята к публикации 21.01.2020 г.

Исследовано влияние вхождения бета-дикетонов (ацетилацетона, бензоилацетона, дибензоилметана, бензоилтрифторацетона) в координационную сферу стеарата гадолиния на частотные магнитные и диэлектрические свойства гетеролигандных комплексов. Методами термогравиметрического анализа и элементного анализа установлены составы синтезированных гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с бета-дикетонами. Методом растровой электронной микроскопии исследованы микроструктуры порошков гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния.

Ключевые слова: стеарат гадолиния, бета-дикетоны, комплексные соединения, электромагнитные характеристики, магнитная проницаемость, диэлектрическая проницаемость

DOI: 10.31857/S0044453720080130

Применение стеарата гадолиния, проявляющего выраженные магнитные свойства, в различных областях науки и техники вызывает большой интерес. Это подтверждается результатами работ по изучению свойств пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе стеарата гадолиния в зависимости от количества слоев и температуры исследования [1–7], применением комплексного соединения на основе стеарата гадолиния (Gd-DTPA-SA) в качестве магнитно-релаксационного контрастного агента для магнитно-резонансной томографии [8, 9], возможностью использования стеарата гадолиния в качестве магнитных 2D-устройств высокой плотности для хранения информационных данных [10, 11].

В данной работе нами растворным методом были синтезированы порошки гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с интересующими бета-дикетонатными лигандами: ацетилацетоном ($C_5H_8O_2$), бензоилацетоном ($C_{10}H_{10}O_2$), дибензоилметаном ($C_{15}H_{12}O_2$) и бензоилтрифторацетоном ($C_{10}H_7F_3O_2$), установлен их состав, исследована микроструктура порошков и с помощью векторного анализатора цепей исследованы их электродинамические параметры (частотные зависимости магнитной и диэлектрической проницаемостей).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки стеарата гадолиния и его гетеролигандных комплексов были синтезированы по данным из работы [12], согласно которым стеараты редкоземельных элементов синтезируются добавлением по каплям водного раствора гидроксида аммония к смеси водного раствора хлорида гадолиния (GdCl₃) квалификации "х. ч.", стеариновой кислоты (С₁₇Н₃₅СООН) квалификации "чистая" (чистота более 98%) и используемого бета-дикетона (ацетилацетон чистотой 99% фирмы Sigma-Aldrich, бензоилацетон чистотой 99% фирмы Aldrich, дибензоилметан чистотой 98% фирмы Aldrich, бензоилтрифторацетон чистотой 99% фирмы Aldrich) в соотношении 1:2:1 соответственно. Стеаратные комплексы синтезировались в течение часа при температуре раствора 76°С и постоянном значении pH в ходе синтеза на уровне 7.0 ± 0.1 . После завершения реакции восковидный порошок синтезируемых веществ отделялся от маточного раствора центрифугированием. Затем порошки выделенных стеаратных соединений трижды промывались смесью деионизированной воды с этанолом (1:1 по объему) и высушивались при 75°С в течение 24 ч в сушильном шкафу.

Состав синтезированных веществ был установлен методом термогравиметрии в среде воздуха с использованием NETZSCH STA 409 PC/PG и C,H,N-анализатора vario MICRO cube. Микроструктура порошков синтезированных стеаратных комплексов гадолиния исследовалась методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа сверхвысокого разрешения JEOL JSM-7500F.

Для определения магнитных и диэлектрических свойств стеаратных комплексов гадолиния были измерены параметры рассеяния (*S*-параметры) в коаксиальной ячейке. Для этого применялся режим линии передачи между первым и вторым портами с использованием векторного анализатора цепей "Deepace KC901V" в диапазоне 0.03–7.0 ГГц. Исследуемые образцы были спрессованы в специальной латунной форме тороида с размерами внутреннего диаметра 3.05 мм, внешнего диаметра 7.0 мм и толщиной 3.0 мм с усилием ~2 тонна/см².

Магнитная и диэлектрическая проницаемости исследуемых образцов в комплексном виде рассчитываются из экспериментально измеренных значений S_{11} и S_{21} в коаксиальной линии по алгоритму Николсона—Росса—Вейра [13—15], согласно которому коэффициент отражения определяется как:

где

$$X = \frac{(S_{11}^2 - S_{21}^2) + 1}{2S_{11}}$$

 $\Gamma = X + \sqrt{X^2 - 1}$

Соответствующий знак выбирается так, что $|\Gamma| \leq 1$.

Коэффициент пропускания определяется как

$$T = \frac{(S_{11} - S_{21}) - \Gamma}{1 - (S_{11} - S_{21})\Gamma}.$$

Диэлектрическая и магнитная проницаемости рассчитываются из формул:

$$\varepsilon_r = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r} \left(\frac{1}{\lambda_c^2} - \left[\frac{1}{2\pi L} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \right]^2 \right),$$
$$\mu_r = \frac{1 + \Gamma_1}{\Lambda(1 - \Gamma)\sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}},$$

где

$$\frac{1}{\Lambda^2} = -\left[\frac{1}{2\pi d}\ln\left(\frac{1}{T}\right)\right]^2,$$
$$\operatorname{Re}\left(\frac{1}{\Lambda}\right) = \frac{1}{\lambda_g},$$

 λ_c — длина волны отсечки линии передачи, λ_0 — длина волны в свободном пространстве, μ_r — магнитная проницаемость, ε_r — диэлектрическая проницаемость, d — толщина образца и λ_g — длина волны в линии передачи.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 94 № 8 2020

Для характеристики эффективности радиоэкранирования исследуемых стеаратных комплексных соединений используется модуль коэффициента передачи, то есть $|S_{21}|$, как представлено в выражении:

$$SE = 20 \lg (|S_{21}|).$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены обработанные данные термогравиметрического анализа, согласно которым потеря массы во всех синтезированных стеаратных комплексных соединениях происходит в несколько этапов. Уменьшение массы комплексов в диапазоне температур от 20 до 320-340°С можно отнести к потере молекул координационной волы и потере с разрушением молекул координированных бета-дикетонов. Далее, для всех комплексов при температурах от 320-340°С до 460-500°С идет основная потеря массы, что связано с термическим разложением стеаратных фрагментов комплексов гадолиния и далее при повышении температуры происходит разложение образующегося карбоната гадолиния до смеси оксида гадолиния (Gd₂O₃) и монооксида гадолиния (GdO).

В работе [16] по изучению смешенного LDHстеарата происходящие при термолизе изменения обычно приписывают потере межслойной воды, реакции дегидроксилирования и сочетанию реакций дегидроксилирования-декарбонилирования/-декарбоксилирования стеаратного фрагмента соответственно.

Аналогичный вывод можно сделать и по выполненному дифференциальному термическому анализу, согласно которому превращения гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с бета-дикетонами сопровождаются интенсивными экзотермическими пиками при температурах: 439°С для ацетилацетона, 389°С – пик с наибольшей интенсивностью и 466°С пик с меньшей интенсивностью для бензоилацетона, два пика примерной идентичной интенсивностью при 360 и 491°С для дибинзоилметана и три пика с наименьшими интенсивностями при 355 и 428°С и наибольшей интенсивностью при 485°С для бензоилтрифторацетона. Таким образом, экспериментально наблюдаемые значения остаточной массы для исследуемых гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с бетадикетонами после конечной стадии разложения составляют 24.45, 20.75, 19.46 и 23.13% соответственно, что можно отнести к смеси оксидов GdO и Gd_2O_3 .

Данные С,Н-анализа исследованных гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с бета-дикетонами в предположении наиболее близ-

Соединение	$\Delta m, \%$	<i>ΔT</i> , °C
Гетерокомплекс	3.4	0-115
стеарата гадолиния	4.42	115-320
с ацетилацетоном	63.72	320-460
	3.15	460-555
Гетерокомплекс	3.02	0-142
стеарата гадолиния	6.49	142-338
с бензоилацетоном	28.18	338-396
	37.01	396-482
	4.34	482-592
Гетерокомплекс	2.08	0-128
стеарата гадолиния	11.15	128-340
с дибензоилметаном	25.6	340-372
	35.63	372-508
	5.5	508-540
Гетерокомплекс	1.19	20-92
стеарата гадолиния	19.17	92-338
с бензоилтрифтора-	14.45	338-390
цетоном	27.96	390-448
	13.74	448-498

Таблица 1. Обработанные данные термогравиметрического анализа исследованных гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с бета-дикетонами

кого состава комплексных соединений приведены в табл. 2.

По данным проведенного термического анализа с использованием данных работы [17] и данным, полученных с помощью элементного анализа, составы синтезированных гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния можно оценить следующим образом: с ацетилацетоном — $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_5H_8O_2)(H_2O)_3$, с бензоилацетоном — $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_{10}O_2)(H_2O)_3$, с дибензоилметаном — $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{15}H_{12}O_2)(H_2O)_2$, с бензоилтрифторацетоном — $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_{10}O_2)(H_2O)_2$, с бензоилтри-

Метод растровой электронной микроскопии позволяет сделать вывод о влиянии бета-дикето-

на в координационном узле на микроструктуры порошков исследуемых гетерокомплексов. На рис. 1 показаны изображения порошков гетерокомплексов стеарата гадолиния с ацетилацетоном (а), стеарата гадолиния с бензоилацетоном (б), стеарата гадолиния с дибензоилметаном (в) и стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном (г).

При увеличении в 2500 раз (рис. 1) видно, что порошок комплексов стеарата гадолиния с ацетилацетоном и бензоилацетоном представляют собой агломераты микрочастиц, имеющие слабовыраженную слоистую структуру (рис. 1а и 1б). В свою очередь комплекс стеарата гадолиния с дибензоилметаном состоит из агломератов частиц с ярко выраженной многослойной структурой (рис. 1в). Комплекс стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном состоит из смеси сферических и эллипсоидных частиц, обладающих слабо выраженной слоистой структурой и низкой степенью однородности поверхности (рис. 1г).

Графики зависимости рассчитанной магнитной и диэлектрической проницаемостей для образцов из спрессованных порошков синтезированных гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния от частоты приложенного электромагнитного излучения представлены на рис. 2.

На графиках представлены зависимости только действительных частей комплексных чисел электромагнитных составляющих, так как их мнимые части малы и близки к нулю во всем частотном диапазоне измерений. Так, определенные средние значения тангенса угла магнитных и диэлектрических потерь для исследуемых гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния представлены в табл. 3.

Из полученных графиков зависимости магнитной и диэлектрической проницаемостей от частоты приложенного электромагнитного излучения можно сделать вывод, что замещение одного из стеарат-анионов на молекулы ацетилацетона, дибензоилметана и бензолтрифторацетона в координационной сфере стеарата гадолиния приводит к увеличению его магнитных свойств, но для комплекса на основе дибензоилметана $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{15}H_{12}O_2)$ при частоте от 5.5 до 7 ГГц наблюдается резкое падение значения маг-

Таблица 2. Данные C,H-анализа исследованных гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с бета-дикетонами

Комплекс	С, % измерение/расчет	Н, % измерение/расчет
$Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_5H_8O_2)(H_2O)_3$	56.14/56.06	9.57/9.64
$Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_{10}O_2)(H_2O)_3$	58.82/58.75	9.18/9.22
$Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{15}H_{12}O_2)(H_2O)_2$	62.28/62.22	8.87/8.81
$Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_7F_3O_2)(H_2O)_2$	56.67/56.59	8.70/8.67



Рис. 1. Изображения исследуемых комплексов: $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_5H_8O_2)$ (а), $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_{10}O_2)$ (б), $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{15}H_{12}O_2)$ (в), $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_7F_3O_2)$ (г), полученные на растровом электронном микроскопе при увеличении в 2500 раз (маркер внизу изображений эквивалентен размеру частиц в 10 мкм).



Рис. 2. Графики зависимости магнитной (а) и диэлектрической (б) проницаемостей от частоты приложенного электромагнитного излучения для исследуемых гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния: $1 - Gd(C_{17}H_{35}COO)_3$, $2 - Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_5H_8O_2)(H_2O)_3$, $3 - Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_{10}O_2)(H_2O)_3$, $4 - Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{15}H_{12}O_2)(H_2O)_2$, $5 - Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_7F_3O_2)(H_2O)_2$.

нитной проницаемости от 1.075 до 1.014, что свидетельствует о сильном уменьшении его магнитных свойств на частотах выше 7 ГГц. Меньшее значение магнитной проницаемости наблюдается только для гетерокомплекса стеарата гадолиния с бензоилацетоном, но стоит отметить, что на частоте выше 6.7 ГГц значение магнитной проницаемости данного комплекса превосходит значение магнитной проницаемости для индивидуального стеарата гадолиния.

Таблица 3. Средние значения тангенса угла магнитных и диэлектрических потерь исследуемых гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния

Соединение	tg μ _r	tg ε _r
Gd(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	0.0152	0.0081
$Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_5H_8O_2)$	0.0475	0.0067
$Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_{10}O_2)$	0.0073	0.0063
$Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{15}H_{12}O_2)$	0.0593	0.0219
$Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_7F_3O_2)$	0.0344	0.0072

Наблюдается значительное увеличение диэлектрической проницаемости, по сравнению с индивидуальным стеаратом гадолиния для гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном с 2.648 до 2.857 на частотах в 30 МГц и эта разница в значениях диэлектрической проницаемости наблюлается почти во всем диапазоне измерений. Для гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния С бензоилацетоном и бензоилметаном значительного изменения лиэлектрической проницаемости не наблюдается. Стоит отметить, что для гетерокомплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном происходит значительное уменьшение диэлектрической проницаемости с 2.648 до 2.371, это может быть связано с уменьшением степени поляризации молекул воды в координационной сфере гетеролигандного комплекса.

Средние значения тангенса угла магнитных потерь для стеаратных гетерокомплексов с ацетилацетоном, дибензоилметаном и бензоилтрифторацетонатом отличительно больше, в среднем в 3 раза, по сравнению с индивидуальным стеаратом гадолиния, что говорит о большей способно-



Рис. 3. Графики зависимости эффективности электромагнитного экранирования от частоты приложенного электромагнитного излучения для исследуемых гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния: $Gd(C_{17}H_{35}COO)_3(I), Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_5H_8O_2)(H_2O)_3$ (2), $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_{10}O_2)(H_2O)_3$ (3), $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{15}H_{12}O_2)(H_2O)_2$ (4), $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_7F_3O_2)(H_2O)_2$ (5).

сти данных гетерокомплексов к диссипации магнитной составляющей энергии высокочастотного электромагнитного поля. Средние значения тангенса угла диэлектрических потерь для гетерокомплекса с дибензоилметаном в 2.7—3.5 больше по сравнению с индивидуальным стеаратом гадолиния и другими гетрокомплексами, что говорит о заметно большей способности данного гетерокомплекса с дибензоилметаном к диссипации электрической составляющей энергии высокочастотного электромагнитного поля.

Частотная зависимость эффективности электромагнитного экранирования для исследуемых гетерокомплексов по сравнению с индивидуальным стеаратом гадолиния приведена на рис. 3.

Согласно данным рис. 3, гетерокомплексы с бензоилтрифторацетоном и ацетилацетоном обладают заметно большей эффективностью электромагнитного экранирования по сравнению с индивидуальным стеаратом гадолиния и его гетерокомплексами с дибензоилметаном и бензоилацетоном. Тем не менее, наблюдаемая низкая эффективность электромагнитного экранирования для исследованных стеаратных комплексов гадолиния не является препятствием для их практического использования в качестве тонкопленочных магнитных материалов для записи и хранения информации.

На основании проведенного исследования получены следующие результаты: обнаружено наличие более сильных магнитных свойств у синтезированных гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния с ацетилацетоном, дибензоилметаном и бензоилтрифторацетоном и более сильных диэлектрических свойств у гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном по сравнению с индивидуальным стеаратом гадолиния. Таким образом, введение молекул бета-дикетона в координационный узел стеарата гадолиния позволяет эффективно увеличивать его высокочастотные магнитные характеристики при относительно небольшом изменении высокочастотных диэлектрических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Maiti S., Sanyal M.K., Mukhopadhyay M.K. et al. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 712. P. 177. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.10.003
- Kov'ev E.K., Polyakov S.N., Tishin A.M. et al. // Cryst. Rep. 2002. V. 47. № 3. P. 507. https://doi.org/10.1134/1.1481943
- Khomutov G.B., Tishin A.M., Polyakov S.N. et al. // Colloids Surf. A. 2000. V. 166. P. 33. https://doi.org/10.1016/s0927-7757(99)00523-3
- 4. *Tishin A.M., Koksharov Yu.A., Bohr J. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 17. P. 11064. https://doi.org/10.1103/physrevb.55.11064

1227

- 5. *Tishin A.M., Snigirev O.V., Khomutov G.B. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 234. № 3. P. 499. https://doi.org/10.1016/s0304-8853(01)00389-4
- 6. *Koksharov Yu.A., Bykov I.V., Malakho A.P. et al.* // Mater. Sci. Eng., C. 2002. V. 22. № 2. P. 201. https://doi.org/10.1016/s0928-4931(02)00181-9
- Aktsipetrov O.A., Didenko N.V., Fedyanin A.A. et al. // Ibid. 1999. V. 8. P. 411. https://doi.org/10.1016/s0928-4931(99)00027-2
- Schwendener R.A., Wüthrich R., Duewell S. et al. // Int. J. Pharm. 1989. V. 49. № 3. P. 249. https://doi.org/10.1016/0378-5173(89)90349-9
- 9. Schwendener R.A., Wüthrich R., Duewell S. et al. // Investig. Radiol. 1990. V. 25. № 8. P. 922. https://doi.org/10.1097/00004424-199008000-00009
- 10. *Mukhopadhyay M.K., Sanyal M.K., Mukadam M.D. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. № 17. P. 174427. https://doi.org/10.1103/physrevb.68.174427

- 11. *Mukhopadhyay M.K., Sanyal M.K., Sakakibara T. et al.* // Ibid. 2006. V. 74. № 1. P. 014402. https://doi.org/10.1103/physrevb.74.014402
- Li J., Sun X., Liu S. et al. // Key Eng. Mater. 2013. V. 544. P. 3. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.544.3.
- De Paula A.L., Rezende M.C., Barroso J.J. // SB-MO/IEEE MTT-S Inter. Mic. Optoel. Conf. (IMOC 2011). 2011. https://doi.org/10.1109/imoc.2011.6169293.
- 14. *Nicolson A.M., Ross G.F.* // IEEE Trans. Instrum. Meas. 1970. V. IM-19. № 4. P. 377. https://doi.org/10.1109/tim.1970.4313932
- 15. *Baker-Jarvis J., Janezic M.D., Riddle B.F. et al.* Measuring the permittivity and permeability of lossy materials: Solids, liquids, metals, building materials, and negative-index materials. Washington: U.S. Government Printing Office. 2005. 172 p.
- Focke W.W., Nhlapo N.S., Moyo L. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2010. V. 521. № 1. P. 168. https://doi.org/10.1080/15421401003720116
- 17. Kung H., Teplyakov A. // J. Catal. 2015. V. 330. P. 145.