

УДК 546.654

МОНОГИДРАТ ПРОПИОНАТА ЛАНТАНА И РАЗНОЛИГАНДНЫЙ КОМПЛЕКС С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПРИМЕНЕНИЕ В ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИКЕЛАТА ЛАНТАНА

© 2023 г. М. П. Кендин^{a, b}, Р. А. Гашигуллин^b, И. А. Мартынова^a,
А. А. Аносов^{a, b}, Д. М. Цымбаренко^{a, *}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tsymbarenko@gmail.com

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Прием разнолигандного комплексообразования с хелатирующим тридентатным лигандом диэтилентриамином (DETA) использован для модифицирования строения слоистого координационного полимера на основе пропионата (Prop) лантана. Синтезирован моногидрат пропионата лантана, для которого совокупностью методов анализа установлены состав и кристаллическая структура, также определено строение комплексов пропионатов лантана и никеля с диэтилентриамином. Показано, что исходный $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ обладает слоистым строением, в то время как разнолигандный комплекс $[\text{La}_2(\text{DETA})\text{Prop}_6] \cdot \text{MeCN}$ (MeCN – ацетонитрил) представлен цепочечной структурой. Разработана методика химического осаждения из раствора, позволяющая получать фазово-чистые ориентированные пленки LaNiO_3 , демонстрирующие металлическую проводимость и допускающие применение в качестве проводящих подслоев.

Ключевые слова: карбоксилат, кристаллическая структура, рентгеновская дифракция, тонкие пленки, никелат

DOI: 10.31857/S0044457X2360113X, **EDN:** WODXEF

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) привлекают внимание многих исследователей как перспективные материалы с необычными функциональными свойствами (люминесцентными [1], магнитными [2, 3] и пр.), а также как прекурсоры неорганических наноматериалов [4, 5]. В частности, низшие алифатические карбоксилаты РЗЭ широко исследуются как эффективные прекурсоры для нанесения оксидных тонкопленочных структур методом химического осаждения из раствора [5–8]. Важнейшим требованием, предъявляемым к соединениям-прекурсорам, является способность образовывать однородное аморфное покрытие на поверхности подложки без кристаллизации твердых комплексов. Образование последних можно предотвратить путем введения дополнительных нейтральных лигандов, к примеру, алифатических полиаминов или аминок спиртов [9–11], а также за счет использова-

ния карбоксилат-анионов с объемными конформационно гибкими алифатическими группами, например, пропионатов [7]. Таким образом, исследование пропионатов РЗЭ и их взаимодействия с полиаминами представляет серьезный интерес для нанесения тонких пленок.

Хотя для пропионатов РЗЭ подробно исследованы процессы термического разложения в окислительной и инертной атмосфере [12–15], а также имеются разрозненные данные о кристаллических структурах (табл. S1), сообщения о применении указанных соединений непосредственно для нанесения оксидных пленок сравнительно немногочисленны. В частности, в литературе нет данных по нанесению тонких пленок никелата лантана LaNiO_3 , обладающих металлической проводимостью, из растворов пропионатов металлов с полиаминами. Разработка новых координационных соединений металлов неразрывно связана с выполнением рентгеноструктурного анализа как одного из наиболее достоверных методов идентификации со-

единений. В то же время структурная химия пропионатов РЗЭ изучена менее подробно по сравнению с гомологичными ацетатами, а данные о структурах разнолигандных комплексов (РЛК) пропионатов РЗЭ с алифатическими полиаминами отсутствуют, это прежде всего связано с чувствительностью подобных соединений к гидролизу [11].

В настоящей работе синтезирован моногидрат пропионата (**Prop**) лантана, для которого совокупностью методов анализа установлены состав и кристаллическая структура, также определено строение комплексов пропионатов лантана и никеля с диэтилентриамином (**DETA**). Растворы на основе карбоксилатов лантана и никеля с **DETA** использованы для нанесения ориентированных тонких пленок никелата лантана LaNiO_3 методом химического осаждения из раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для синтеза использовали следующие реактивы без дополнительной очистки: $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Реахим, х. ч.), $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Реахим, х. ч.), пропионовая кислота (**HProp**; Русхим, 99%), диэтилентриамин (**DETA**; Sigma-Aldrich, 99%), диэтиловый эфир (МЕДХИМПРОМ, ч. д. а.), изопропанол ($i\text{PrOH}$; НПП “ГАММА”, х. ч.). Ацетонитрил (**MeCN**; Иреа2000, х. ч.) абсолютировали над P_2O_5 , перегоняли в токе сухого аргона и хранили под избыточным давлением аргона над молекулярными ситами (3 Å, Acros).

Синтез моногидрата пропионата лантана $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ (1). Порошок $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.00 г, 7.07 ммоль) диспергировали в 75 мл дистиллированной воды и добавляли 6 мл (~80 ммоль) **HProp**. Реакционную смесь перемешивали при 70°C в течение нескольких часов до растворения основной части осадка, затем фильтровали и упаривали маточный раствор при 70°C до 10% от начального объема. Выпавший хлопьевидный осадок отделяли фильтрованием, промывали несколькими миллилитрами диэтилового эфира и сушили в эксикаторе над **NaOH** при пониженном давлении в течение 48 ч. Выход продукта составил ~75%. Монокристаллы соединения **1**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были выращены путем медленного упаривания маточного раствора в течение нескольких суток при комнатной температуре.

	La	C	H
Найдено, %:	37.2;	28.7;	4.4.
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{La}_2\text{O}_{14}$			
рассчитано, %:	36.9;	28.7;	4.6.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3515 (пл.), 3398, 3168 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 2977, 2940, 2879 $\nu(\text{C}-\text{H})$; 1669 $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 1534 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1465 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 1412 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$; 1378 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; 1294,

1286, 1242, 1080, 1020, 1013, 1003, 892, 816, 756 (ш.), 666 (пл.), 642, 628 (пл.)

Синтез разнолигандного комплекса пропионата лантана с диэтилентриамином $[\text{La}_2(\text{DETA})\text{Prop}_6] \cdot \text{MeCN}$ (2). Порошок **1** (0.50 г, 0.67 ммоль) помещали в Шленк-ампулу и просушивали в динамическом вакууме при 130°C в течение 30 мин. Затем ампулу заполняли сухим аргоном и охлаждали до комнатной температуры. В реакционную среду в противотоке аргона вносили 1.5 мл **MeCN** и 145 мкл (1.34 ммоль) **DETA** при перемешивании до образования прозрачного раствора, из которого через 5 мин выделялся мелкокристаллический осадок. К раствору с осадком добавляли еще 2.3 мл **MeCN** и нагревали реакционную смесь до 90°C при непрерывном перемешивании до полного растворения. Медленное охлаждение раствора в течение нескольких часов до комнатной температуры привело к образованию крупнокристаллического осадка, из которого были отобраны пригодные для РСА монокристаллы **2**. Маточный раствор декантировали, а кристаллы, неустойчивые в атмосферных условиях, хранили в Шленк-ампуле под избыточным давлением аргона и извлекали непосредственно перед дифракционным экспериментом.

Приготовление растворов для нанесения тонких пленок. Навески 0.225 г (0.30 ммоль) $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ и 0.150 г (0.60 ммоль) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ помещали в стеклянную вialу, после чего добавляли 270 мкл (2.50 ммоль) **DETA** и 260 мкл $i\text{PrOH}$. Реакционную смесь перемешивали в закрытой вiale при нагревании до 65°C до образования вязкого прозрачного раствора фиолетового цвета, который затем разбавляли $i\text{PrOH}$ до объема 6 мл. Приготовленный раствор фильтровали для удаления нерастворимых примесей и немедленно использовали для нанесения тонких пленок. После медленного упаривания раствора на воздухе через неделю в вязком гелеобразном продукте были обнаружены единичные монокристаллы комплекса никеля **3**, для которых также был выполнен рентгеноструктурный анализ.

Нанесение тонких пленок никелата лантана LaNiO_3 . Монокристаллическую подложку $\text{SrTiO}_3(001)$ (**STO**) размером $10 \times 3 \times 0.5 \text{ мм}^3$ очищали от поверхностных загрязнений ультразвуковой обработкой в дистиллированной воде и изопропанол. Подложку обмакивали в раствор прекурсоров и вытягивали с постоянной скоростью 1 мм/с, после чего производили предварительную сушку в вертикальной печи при 150°C в течение 10 мин в воздушной атмосфере, затем отжигали при 500°C в той же печи в течение 10 мин. После этого подложку с нанесенной пленкой помещали в горизонтальную трубчатую печь и отжигали в токе кислорода при 700°C в течение 2 ч.

Методы физико-химического анализа. Термогравиметрический анализ проводили на приборе Derivatograph Q-1500 D в воздушной атмосфере в алундовых тиглях без крышек при скорости на-

грева 10 град/мин в диапазоне температур 40–1000°C. Элементный анализ на С и Н выполняли на приборе Elementar Vario MICRO cube. Содержание La определяли из данных ТГА при 1000°C.

ИК-спектры записывали на приборе Perkin–Elmer Spectrum 3 в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (диапазон волновых чисел 520–4000 см⁻¹).

Данные рентгеновской дифракции для порошков и тонких пленок при комнатной температуре записывали на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (напряжение и ток рентгеновской трубки 40 кВ и 15 мА, CuK_α-излучение, K_β-фильтр, однокоординатный детектор D/teX Ultra, ω-2θ-сканирование, диапазон углов 2θ = 3°–60°). Параметры решетки для соединения [La₂(H₂O)₂Prop₆] при комнатной температуре определяли из полнопрофильного уточнения порошковой рентгенограммы с моделью кристаллической структуры [La₂(H₂O)₂Prop₆], установленной на основании данных РСА, в программе JANA2006 [16].

Дифракционные эксперименты на монокристаллах проводили на приборах Bruker Smart APEX II (MoK_α-излучение, двухкоординатный CCD-детектор, 120 К) и Bruker D8 QUEST (MoK_α-излучение, оптика Монтеля, двухкоординатный детектор Photon III, 100 К). Первичные дифракционные данные индентировали и интегрировали в программе SAINT из пакета SHELXTL PLUS [17–19]. Кристаллические структуры были решены прямыми методами (SHELXS) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL) с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов и фиксированными изотропными тепловыми параметрами для атомов водорода. Атомы водорода молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены с мягкими ограничениями на длины связей О–Н и валентные углы НОН. Остальные атомы водорода были введены в расчет из геометрических соображений и уточнены в модели “наездника”. Коррекция поглощения выполнена по методу multi-scan в программе SADABS [20]. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения для кристаллических структур **1**, **2** и **3** приведены в табл. 1, избранные межатомные расстояния – в табл. 2. Полный набор кристаллографических данных для соединений **1**, **2** и **3** депонирован в Кембриджском банке кристаллографических данных (CCDC № 2259948, 2259949 и 2263976) и может быть получен по ссылке www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Анализ геометрии координационного окружения ионов РЗЭ и никеля в терминах идеализированных многогранников выполнен в программе Shape v.2.1 [21].

Исследование поверхности тонких пленок LaNiO₃ методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводили на приборе NT-MDT NTegra Aura в полуконтактном режиме. Измерение температурной зависимости проводимости пленок

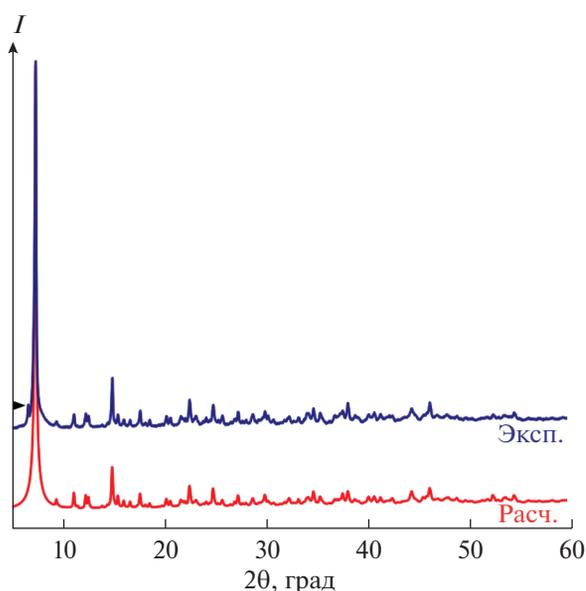


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма для соединения [La₂(H₂O)₂Prop₆] (**1**) в сопоставлении с теоретическим профилем, рассчитанным с использованием структуры **1**, определенной из данных РСА, и параметров решетки при 300 К, полученных из полнопрофильного уточнения: $a = 9.513(4)$, $b = 12.500(3)$, $c = 12.317(6)$ Å, $\alpha = 98.28(2)^\circ$, $\beta = 92.40(4)^\circ$, $\gamma = 107.34(2)^\circ$, $V = 1377.9(9)$ Å³ (при уточнении учтены поправки на (010)-текстуру и равномерное шкалирование тепловых параметров). Отмеченный маркером пик соответствует отражению остаточного CuK_β-излучения от плоскости (010).

LaNiO₃ осуществляли четырехконтактным методом с использованием установки на основе прецизионного мультиметра Keithley 2700 и криостата замкнутого цикла Advanced Research Systems 8200, оснащенного температурным контроллером Lake-Shore 331. Спектры импеданса для пленок LaNiO₃ записывали на приборе GWINSTEK LCR-78101G в диапазоне частот 20–100000 Гц с амплитудным значением напряжения 50 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез соединений [La₂(H₂O)₂Prop₆] (**1**) и [La₂(DETA)Prop₆]·MeCN (**2**)

Большинство карбоксилатов РЗЭ достаточно просты в синтезе, обычно их получают протолитическими [22–25] или обменными [26, 27] реакциями. Синтез моногидрата пропионата лантана **1** взаимодействием La₂(CO₃)₃ · 6H₂O с водным раствором НРгор является технически удобным и дает требуемый продукт, не загрязненный примесями (например, сольватами пропионата лантана иного состава).

Рентгенограмма порошкового образца **1** содержит только рефлексы, совпадающие с расчетными пиками для соединения **1** (рис. 1), что подтверждает фазовую чистоту полученного продукта.

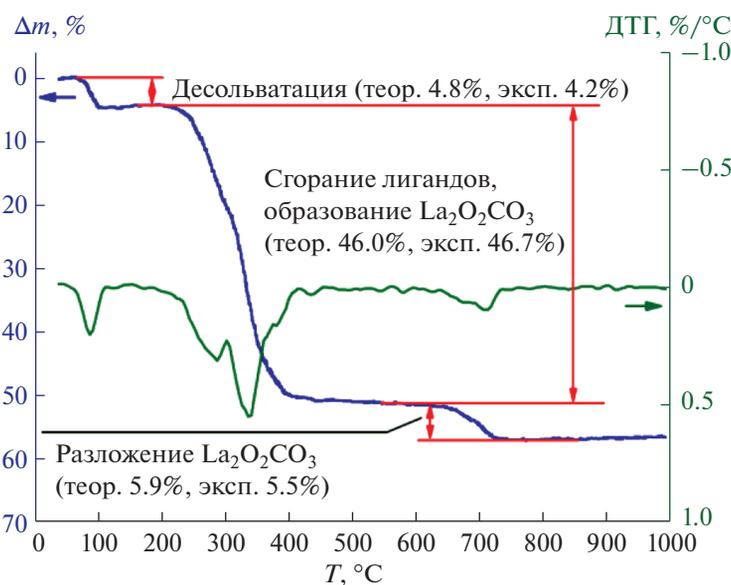


Рис. 2. Данные ТГА для соединения $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ (**1**).

Согласно данным ТГА, соединение **1** устойчиво до $\sim 65\text{--}70^\circ\text{C}$, а при дальнейшем нагревании оно подвергается десольватации, а затем — термодеструкции органических лигандов ($\sim 200\text{--}400^\circ\text{C}$) с образованием промежуточного продукта $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, который, в свою очередь, разлагается при температурах $>600\text{--}650^\circ\text{C}$ (рис. 2) с образованием La_2O_3 . Таким образом, является оправданным проведение отжига тонких пленок LaNiO_3 при 700°C , поскольку при этой температуре загрязнение пленки остаточным $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ исключено.

Пропионаты РЗЭ, многие из которых обладают полимерным строением [22, 24, 28], зачастую демонстрируют низкую растворимость в большинстве органических растворителей, вследствие чего необходимо вводить в координационную сферу ионов РЗЭ дополнительные нейтральные лиганды (в данном случае ДЕТА) для разрушения полимерной структуры и образования мономерных комплексов. Ранее нами было показано, что комплексообразование карбоксилатов РЗЭ с ДЕТА в мольном соотношении $\text{Ln}^{3+} : \text{DETA} = 1 : 2$ зачастую приводит к образованию хорошо растворимых молекулярных или ионных соединений, пригодных для использования в нанесении неорганических тонких пленок (например, сложных фторидов РЗЭ-натрия [29]). Таким образом, для приготовления раствора для нанесения тонких пленок использовали соотношение компонентов $\text{La}^{3+} : \text{Ni}^{2+} : \text{DETA} \sim 1 : 1 : 4$ (по 2 экв ДЕТА на комплексообразование с ионами металлов обоих типов). Тем не менее выделить из полученного раствора смешанометаллический РЛК лантана-никеля, который мог бы служить непосредственным предшественником никелата лантана, не удалось,

вследствие чего является целесообразным приготовление растворов для нанесения непосредственно из соответствующих карбоксилатов металлов с добавлением ДЕТА; при этом смешанометаллические комплексы, если они существуют в растворе, генерируются *in situ*. Попытки получить твердый РЛК пропионата лантана с ДЕТА из растворов с соотношением концентраций $\text{La}^{3+} : \text{DETA} = 1 : 2$ также оказались безуспешными ввиду протекания необратимого гидролиза комплекса в присутствии следов влаги (даже в условиях использования Шленк-аппаратуры), поэтому синтез РЛК проводили с соотношением компонентов $\text{La}^{3+} : \text{DETA} = 1 : 1$. Полученный продукт **2** хотя формально и не соответствует стехиометрии, используемой при приготовлении растворов, все же демонстрирует роль нейтрального лиганда ДЕТА при комплексообразовании, а именно — частичное разрушение и снижение размерности полимерной сети, образуемой ионами РЗЭ и пропионат-анионами.

В отличие от соединения **1**, которое допускает хранение в атмосферных условиях, разнолигандный комплекс **2** чрезвычайно неустойчив на воздухе, что не позволяет провести фазовый и химический анализ объемных образцов. Поэтому соединение **2** было исследовано только методом РСА монокристалла. Соединение **3**, полученное в количестве единичных кристаллов, также было исследовано только методом РСА.

Кристаллическая структура $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ (**1**)

Согласно данным РСА, кристаллическая структура $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ (**1**) представляет собой слои-

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения для кристаллических структур **1**, **2** и **3**

Параметр	[La ₂ (H ₂ O) ₂ Prop ₆] (1)	[La ₂ (DETA)Prop ₆] · MeCN (2)	[Ni(DETA) ₂]Prop ₂ · 2H ₂ O (3)
Брутто-формула	C ₁₈ H ₃₄ La ₂ O ₁₄	C ₂₄ H ₄₆ La ₂ N ₄ O ₁₂	C ₁₄ H ₄₀ N ₆ NiO ₆
<i>M</i> , г/моль	752.27	860.47	447.23
Дифрактометр, излучение	Bruker Smart APEX II, MoK _α		Bruker D8 QUEST, MoK _α
Метод сканирования	ω-сканирование		
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> –1	<i>P</i> –1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>T</i> , К	120(2)	120(2)	100(2)
<i>a</i> , Å	9.5195(7)	12.1598(11)	8.6567(3)
<i>b</i> , Å	11.7158(9)	12.4080(12)	11.4072(5)
<i>c</i> , Å	12.2493(9)	13.1287(12)	22.2139(9)
α, град	98.2714(12)	64.9848(16)	90
β, град	91.2558(12)	68.0270(16)	95.9763(16)
γ, град	106.2163(13)	74.5245(17)	90
<i>V</i> , Å ³	1295.37(17)	1650.7(3)	2181.67(15)
<i>Z</i>	2	2	4
Цвет, габитус	Бесцветная пластина	Бесцветная иголка	Розовый блок
Размеры, мм	0.38 × 0.15 × 0.05	0.62 × 0.10 × 0.09	0.290 × 0.230 × 0.190
<i>d</i> _{расч.} , г/см ³	1.929	1.731	1.362
μ, мм ^{–1}	3.317	2.614	0.929
Уникальных отражений (<i>R</i> _{int})	7449 (0.0209)	9620 (0.0285)	6102 (0.0488)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6449	8095	4975
Число параметров, число мягких ограничений	334, 1	380, 0	268, 4
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)], <i>wR</i> ₂	0.0220, 0.0489	0.0253, 0.0537	0.0406, 0.0986
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1.027	1.013	1.037
Коррекция поглощения	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.3807, 0.9484	0.5037, 0.7045	0.6154, 0.7459
ρ _{min} , ρ _{max} , e Å ^{–3}	–0.731, 1.234	–0.547, 0.990	–0.312, 0.803

стый координационный полимер. Данное соединение кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. *P*–1). В кристалле присутствуют симметрически неэквивалентные атомы La двух типов: La(1) и La(2). Каждый атом La(1) координирует атомы кислорода трех хелатно-мостиковых (O(1)–O(2), O(3)–O(4), O(5)) и одного мостикового (O(9)) пропионат-анионов, молекулы воды (O(13)), а также атомы кислорода хелатно-мостикового (O(1)ⁱ) и мостикового (O(12)ⁱⁱ) пропионат-ионов от симметрически связанных фрагментов. Таким образом, КЧ (La(1)) = 9, а координационный полиэдр наилучшим образом описывается как “маффин” 1 : 5 : 3 (MFF-9, фактор невязки

CShM 1.938 [21]). Атом La(2) обладает схожим строением координационной сферы, за исключением перестановки лигандов и искажением полиэдра, который в данном случае описывается как одношапочная тетрагональная антипризма (CSAPR-9, фактор невязки CShM 2.360). Пары атомов La(1)–La(1)ⁱ и La(2)–La(2)ⁱⁱ объединяются хелатно-мостиковыми лигандами в димеры [La₂(H₂O)₂Prop₆], которые, в свою очередь, последовательно связываются друг с другом в полимерные цепи, параллельные направлению [101]. Данные цепи сшиваются мостиковыми пропионат-анионами, образуя протяженные слои, па-

Таблица 2. Избранные длины связей в структурах **1**, **2** и **3**

[La ₂ (H ₂ O) ₂ Prop ₆] (1)		[La ₂ (DETA)Prop ₆] · MeCN (2)		[Ni(DETA) ₂]Prop ₂ · 2H ₂ O (3)	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
La(1)–O(1)	2.7163(15)	La(1)–O(1)	2.5641(16)	Ni(1)–N(1)	2.1558(15)
La(1)–O(2)	2.5625(17)	La(1)–O(2)	2.6733(15)	Ni(1)–N(2)	2.0748(15)
La(1)–O(1 ^{<i>i</i>})	2.5334(16)	La(1)–O(2 ^{<i>i</i>})	2.4953(15)	Ni(1)–N(3)	2.1292(16)
La(1)–O(3)	2.7389(16)	La(1)–O(3)	2.6521(17)	Ni(1)–N(4)	2.1578(15)
La(1)–O(4)	2.5794(15)	La(1)–O(4)	2.7447(16)	Ni(1)–N(5)	2.0728(15)
La(1)–O(5)	2.5165(15)	La(1)–O(5)	2.6163(16)	Ni(1)–N(6)	2.1258(16)
La(1)–O(9)	2.5075(15)	La(1)–O(6)	2.6563(16)		
La(1)–O(12 ^{<i>ii</i>})	2.4451(17)	La(1)–N(1)	2.6673(19)		
La(1)–O(13)	2.5031(17)	La(1)–N(2)	2.7170(19)		
La(2)–O(3)	2.5663(15)	La(1)–N(3)	2.6996(19)		
La(2)–O(5)	2.6118(16)	La(2)–O(4)	2.5145(16)		
La(2)–O(6)	2.5803(18)	La(2)–O(6)	2.5525(16)		
La(2)–O(7)	2.5870(17)	La(2)–O(7)	2.6108(16)		
La(2)–O(8)	2.6318(16)	La(2)–O(8)	2.5761(16)		
La(2)–O(8 ^{<i>iii</i>})	2.5718(14)	La(2)–O(9)	2.6352(17)		
La(2)–O(10)	2.4554(14)	La(2)–O(10)	2.6966(16)		
La(2)–O(11)	2.4625(15)	La(2)–O(10 ^{<i>ii</i>})	2.5066(15)		
La(2)–O(14)	2.6153(14)	La(2)–O(11)	2.5048(16)		
		La(2)–O(12 ^{<i>ii</i>})	2.4825(16)		

раллельные плоскости (010) (рис. 3), внутри которых присутствуют водородные связи между молекулами воды и пропионат-анионами ($d(\text{O}\cdots\text{O}) \sim 2.72\text{--}2.94 \text{ \AA}$, $\angle(\text{O}=\text{H}\cdots\text{O}) \sim 156^\circ\text{--}173^\circ$). При этом взаимодействие между слоями осуществляется только посредством сил Ван-дер-Ваальса.

Следует отметить, что димерные блоки типа [Ln₂(H₂O)_{*n*}Prop₆], присутствующие в кристалли-

ческой структуре **1**, также наблюдали для пропионатов и ацетатов прочих РЗЭ, однако для ацетатов РЗЭ наиболее характерно образование сольватов [Ln₂(Solv)_{*n*}(OAc)₆] · *n*Solv молекулярного строения [30, 31], а пропионаты при кристаллизации из водных растворов могут образовывать сольваты разного состава и структуры в зависимости от конкретного РЗЭ: [Ln₂(H₂O)₃Prop₆] · 3H₂O

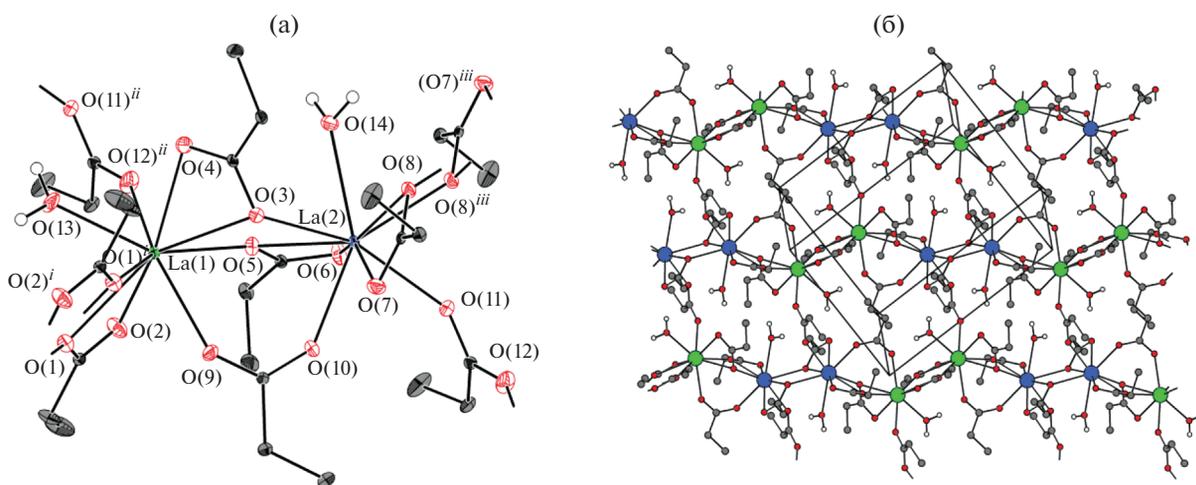


Рис. 3. Кристаллическая структура [La₂(H₂O)₂Prop₆] (**1**): выделенный фрагмент (а); полимерный слой (б). Тепловые эллипсоиды соответствуют 30%-ной вероятности нахождения для атомов углерода и 50%-ной вероятности для остальных неводородных атомов. La(1) и La(2) обозначены для наглядности зеленым и синим цветом соответственно. Коды симметрии: ^{*i*} 1 – *x*, –*y*, –*z*; ^{*ii*} –1 + *x*, *y*, *z*; ^{*iii*} 2 – *x*, –*y*, –1 – *z*. Атомы водорода этильных групп скрыты для наглядности.

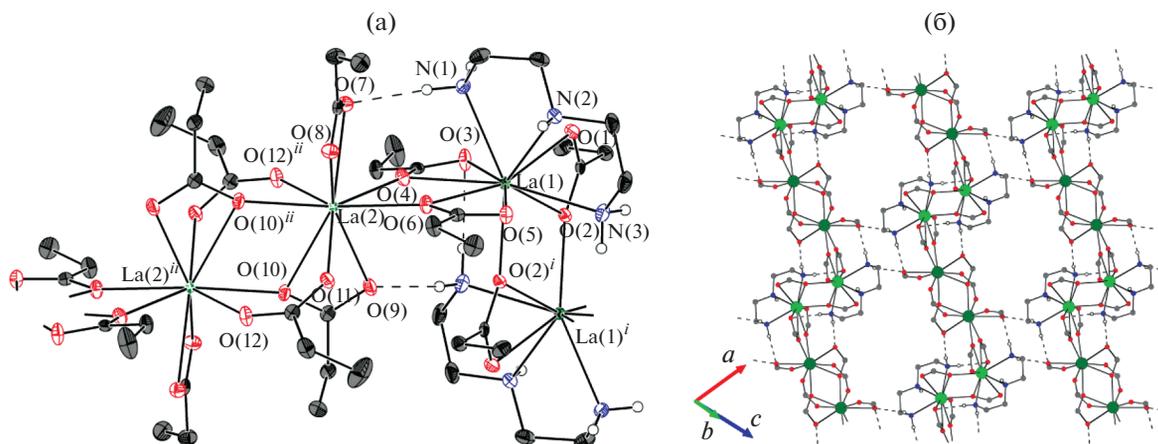


Рис. 4. Кристаллическая структура $[La_2(DETA)Prop_6] \cdot MeCN$ (**2**): выделенный фрагмент (а); полимерный слой (б). Тепловые эллипсоиды соответствуют 50%-ной вероятности нахождения атома для всех неводородных атомов. Коды симметрии: $^i -x, 1-y, 1-z$; $^{ii} 1-x, 1-y, -z$. Атомы водорода этильных и этиленовых групп скрыты для наглядности.

цепочечного строения ($Ln = Pr$ [28], Nd [22]), $[Dy_2(H_2O)_4Prop_6] \cdot 0.5H_2O$ молекулярного строения [32], а также семейство слоистых соединений $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]$ ($Ln = Y, Ho-Lu$) [24] (табл. S1). Таким образом, соединение **1** представляет собой первый пример слоистых гидратов пропионатов РЗЭ цериевой подгруппы, но при этом оно не изоморфно соединениям семейства $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]$ ($Ln = Y, Ho-Lu$) и отличается большим КЧ (Ln^{3+}) (9 и 8 для La и $Ho-Lu, Y$ соответственно) и структурной функцией части пропионат-анионов [24].

Кристаллическая структура $[La_2(DETA)Prop_6] \cdot MeCN$ (**2**)

Структура разнолигандного комплекса $[La_2(DETA)Prop_6] \cdot MeCN$ (**2**) построена из чередующихся биядерных блоков $[La_2(DETA)_2Prop_6]$ и $[La_2Prop_6]$ (рис. 4), напоминающих по своему строению димеры $[La_2(H_2O)_2Prop_6]$, обнаруженные в кристаллической структуре **1**, однако недостающие позиции в координационной сфере РЗЭ в структурных единицах $[La_2(DETA)_2Prop_6]$ вместо двух молекул растворителя занимают тридентатные лиганды DETA. Таким образом, КЧ центрального иона повышается с 9 до 10 (координационный полиэдр — тетрадекаэдр TD-10 2 : 6 : 2, фактор невязки CShM 4.429). Ионы РЗЭ в составе блоков $[La_2Prop_6]$ достраивают свое координационное окружение до КЧ = 9 (“маффин” MFF-9 1 : 5 : 3, фактор невязки CShM 1.659), присоединяя хелатно-мостиковые пропионат-анионы от соседних структурных единиц, что обеспечивает сшивку последних в бесконечные цепи, распространяющиеся вдоль направления $[10\bar{1}]$. Полимерные цепи дополнительно связываются друг с другом слабыми контактами $N-H \cdots O$ ($d(N \cdots O) \sim 3.12-3.42 \text{ \AA}$, $\angle(N-H \cdots O) \sim$

$140^\circ-172^\circ$) в слое, параллельные плоскости (010). Молекулы MeCN занимают пустоты в межслоевом пространстве.

Любопытно отметить, что структура **2** одновременно содержит биядерные блоки $[La_2(L)_nProp_6]$ двух различных типов, каждый из которых встречается по отдельности в структурах карбоксилатов РЗЭ. Так, во фрагментах $[La_2(DETA)_2Prop_6]$ ионы РЗЭ объединяются парой хелатно-мостиковых лигандов, а в случае блоков $[La_2Prop_6]$ — парой мостиковых и парой хелатно-мостиковых пропионат-анионов (рис. 4); молекулярные димеры данных типов наблюдались, в частности, в кристаллических структурах сольватов ацетатов РЗЭ $[Eu_2(H_2O)_4(OAc)_6] \cdot nH_2O$ и $[Eu_2(H_2O)_2(NOAc)_2(OAc)_6] \cdot 4HOAc$ соответственно [31].

Кристаллическая структура $[Ni(DETA)_2]Prop_2 \cdot 2H_2O$ (**3**)

Соединение $[Ni(DETA)_2]Prop_2 \cdot 2H_2O$ (**3**) кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$). Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит комплексный катион $[Ni(DETA)_2]^{2+}$, два пропионат-аниона и две молекулы воды. Атом Ni(1) координирует атомы азота двух молекул DETA (N(1), ... N(6); КЧ = 6, $d(Ni-N) \sim 2.07-2.16 \text{ \AA}$, табл. 2) в меридиональной конфигурации (рис. 5), при этом координационный полиэдр Ni(1) наилучшим образом описывается как искаженный октаэдр (OC-6, фактор невязки CShM 1.508). Все пропионат-анионы и молекулы воды располагаются во внешней сфере и образуют множественные водородные связи $O-H \cdots O$ и $N-H \cdots O$ ($d(O \cdots O) \sim 2.70-2.91 \text{ \AA}$, $\angle(O-$

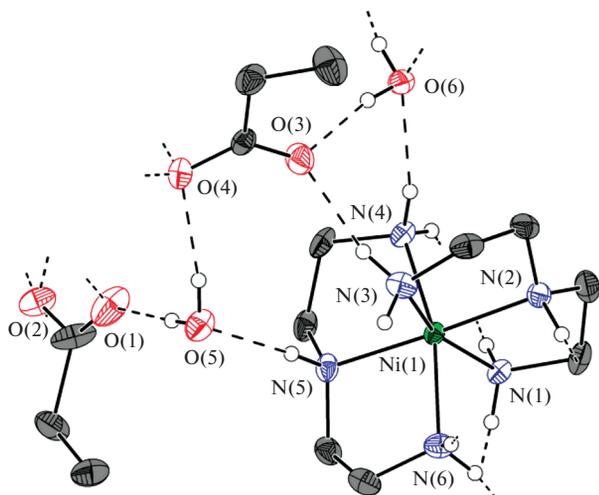


Рис. 5. Выделенный фрагмент кристаллической структуры $[\text{Ni}(\text{DETA})_2]\text{Pror}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3). Тепловые эллипсоиды соответствуют 50%-ной вероятности нахождения атома для всех неводородных атомов. Атомы водорода этильных и этиленовых групп скрыты для наглядности.

$\text{H}\cdots\text{O} \sim 167^\circ\text{--}176^\circ$; $d(\text{N}\cdots\text{O}) \sim 2.87\text{--}3.06 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}) \sim 149^\circ\text{--}177^\circ$), формируя трехмерную упаковку.

Среди комплексов никеля с DETA, содержащих карбоксилат-анионы во внешней сфере, известно соединение $[\text{Ni}(\text{DETA})_2](\text{HCOO})_2$, также содержащее октаэдрические комплексные катионы $[\text{Ni}(\text{DETA})_2]^{2+}$ с аналогичной меридиональной конфигурацией [33].

Фазовый состав, морфология и электропроводность тонких пленок никелата лантана

В рамках работы выполнено нанесение тонкой пленки LaNiO_3 на монокристаллическую ориентирующую подложку $\text{SrTiO}_3(001)$ (STO). Анализ рентгенограммы полученной пленки выявил наличие только рефлексов (00 l) фазы LaNiO_3 (рис. 6). Таким образом, нанесенная тонкая пленка является фазово-чистой и (001)-ориентированной. При этом положения рефлексов пленки демонстрируют сдвиг относительно пиков объемной фазы LaNiO_3 , что связано с упругой деформацией пленки за счет эпитаксиального взаимодействия с подложкой (растяжение в плоскости подложки приводит к сжатию в направлении нормали к подложке).

Согласно данным АСМ, средняя толщина пленки составляет 46 нм при средней шероховатости 2.3 нм (на области $5 \times 5 \text{ мкм}^2$). На карте поверхности отчетливо видны прямоугольные зерна среднего размера $50 \times 120 \text{ нм}^2$, расположенные под прямым углом друг к другу и ориентированные вдоль кристаллографических осей подложки (рис. 7). Таким образом, можно предположить,

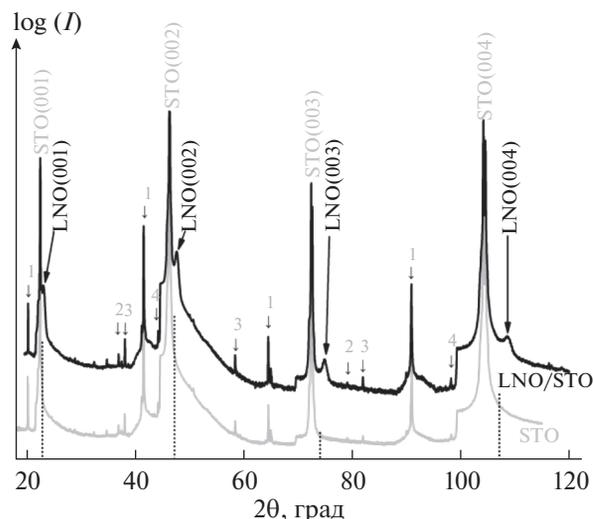


Рис. 6. Рентгенограммы тонкой пленки $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ (кривая LNO/STO) и исходной подложки $\text{SrTiO}_3(001)$ (кривая STO), зарегистрированные при ω - 2θ -сканировании. Рефлексы пленки обозначены псевдокубическими индексами LNO (00 l), вертикальными прерывистыми линиями показаны положения пиков (00 l) для объемной фазы. Рефлексы, обозначенные цифрами 1–4, отвечают отражениям от плоскостей (00 l) подложки линий $\text{CuK}\beta$ (1), $\text{WL}_{\beta 2}$ (2), $\text{WL}_{\beta 1}$ (3) и WL_{α} (4).

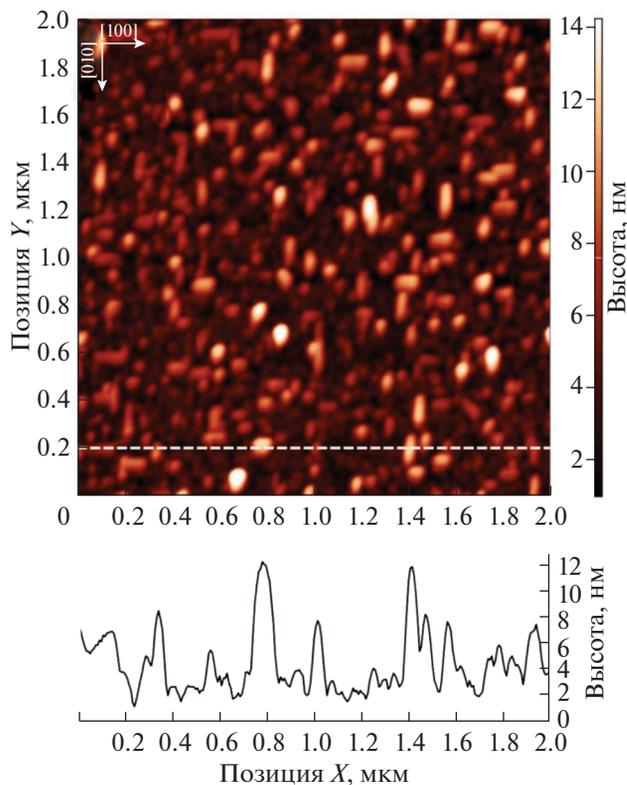


Рис. 7. Морфология поверхности тонкой пленки $\text{LaNiO}_3/\text{STO}(001)$: двумерная карта участка поверхности $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ (сверху) и линейное сечение карты (снизу, линия сечения выделена пунктиром). Кристаллографические оси подложки обозначены стрелками.

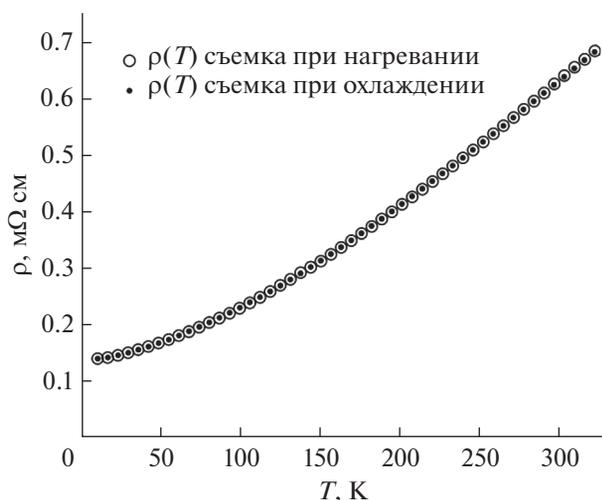


Рис. 8. Данные измерений температурной зависимости удельного сопротивления для тонкой пленки $\text{LaNiO}_3/\text{STO}(001)$, записанные при охлаждении и нагревании.

что нанесенная пленка обладает двухосной текстурой. Анализ линейного сечения двумерной карты поверхности позволил оценить среднюю высоту отдельного зерна, которая составляет ~ 12 нм.

Температурный ход удельного сопротивления пленки $\text{LaNiO}_3/\text{STO}$ соответствует металлическому типу проводимости (рис. 8), что типично для объемных и тонкопленочных образцов LaNiO_3 [29, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые использован подход разнолигандного комплексообразования карбоксилатов лантана и никеля с полиаминами для химического осаждения тонких пленок никелата лантана. Синтезирован моногидрат пропионата лантана, для которого совокупностью методов анализа установлены состав и кристаллическая структура. Определено строение комплексов пропионатов лантана и никеля с диэтилентриамином. Разработана методика, позволяющая получать из растворов на основе карбоксилатов лантана и никеля с диэтилентриамином фазово-чистые ориентированные пленки LaNiO_3 , которые демонстрируют металлическую проводимость и могут применяться в качестве проводящих подслоев в многослойных гетероструктурах (например, в полевых транзисторах).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-73-10089. В работе использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Табл. S1. Кристаллические структуры сольватов пропионатов РЗЭ, описанные в литературе; **рис. S1.** Данные спектроскопии импеданса для тонкой пленки $\text{LaNiO}_3/\text{STO}(001)$.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Д.М. Цымбаренко и И.А. Мартынова придумали и разработали эксперимент, Д.М. Цымбаренко руководил работой. М.П. Кендин и Р.А. Гашигуллин синтезировали соединения и провели их химический и фазовый анализ. Д.М. Цымбаренко выполнил рентгеноструктурный анализ монокристаллов. А.А. Аносов разработал, создал и поддерживал экспериментальную установку для нанесения тонких пленок. Р.А. Гашигуллин провел эксперименты по нанесению тонких пленок, а также по исследованию их проводящих свойств. Д.М. Цымбаренко провел эксперименты по рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии для полученных тонких пленок. М.П. Кендин, Р.А. Гашигуллин и Д.М. Цымбаренко участвовали в обработке данных. М.П. Кендин выполнял главную роль в написании текста статьи при поддержке Д.М. Цымбаренко и Р.А. Гашигуллина. Все авторы подтвердили согласие с итоговым текстом статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eliseeva S. V., Bünzli J.-C.G.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 1. P. 189. <https://doi.org/10.1039/B905604C>
2. *Sessoli R., Powell A.K.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 19–20. P. 2328. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.12.014>
3. *Woodruff D.N., Winpenny R.E.P., Layfield R.A.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 7. P. 5110. <https://doi.org/10.1021/cr400018q>
4. *Mishra S., Daniele S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 16. P. 8379. <https://doi.org/10.1021/cr400637c>
5. *Schneller T., Waser R., Kosec M. et al.* // Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. Vienna: Springer Vienna, 2013. 796 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-211-99311-8>
6. *Vermeir P., Cardinael I., Bäcker M. et al.* // Supercond. Sci. Technol. 2009. V. 22. № 7. P. 075009. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/22/7/075009>
7. *Kendin M., Tsybarenko D.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2019. V. 140. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.016>
8. *Rasi S., Silveri F., Ricart S. et al.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2019. V. 140. P. 312. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.008>

9. Sheehan C., Jung Y., Holesinger T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 7. P. 071907. <https://doi.org/10.1063/1.3554754>
10. Schwartz R.W. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 11. P. 2325. <https://doi.org/10.1021/cm970286f>
11. Tsybarenko D.M., Martynova I.A., Malkerova I.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 662. <https://doi.org/10.1134/S1070328416100043>
12. Grivel J.-C. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2010. V. 89. № 2. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.08.011>
13. Grivel J.C. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 109. № 1. P. 81. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1745-9>
14. Grivel J.C. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. № 2. P. 1253. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3467-7>
15. Grivel J.C. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. V. 101. P. 185. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.011>
16. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. – Cryst. Mater. 2014. V. 229. № 5. P. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
17. Sheldrick G.M. // SHELXTL Ver. 5.10, Structure Determination Software Suite. Madison, WI, USA: Bruker AXS, 1998.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2008. V. 64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
19. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
20. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
21. Casanova D., Llundell M., Alemany P. et al. // Chem. – A Eur. J. 2005. V. 11. № 5. P. 1479. <https://doi.org/10.1002/chem.200400799>
22. Scales N., Zhang Y., Bhadbhade M. et al. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.07.065>
23. Grivel J.C., Zhao Y., Tang X. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2020. V. 150. № August. P. 104898. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104898>
24. Kendin M., Tsybarenko D. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 5. P. 3316. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00110>
25. Martynova I.A., Tsybarenko D.M., Kuz'mina N.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 8. P. 565. <https://doi.org/10.1134/S1070328414080077>
26. Bußkamp H., Deacon G.B., Hilder M. et al. // CrystEng-Comm. 2007. V. 9. № 5. P. 394. <https://doi.org/10.1039/B700980A>
27. Tsybarenko D., Martynova I., Grebenyuk D. et al. // J. Solid State Chem. 2018. V. 258. № December. 2017. P. 876. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.12.024>
28. Dieters D., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. V. 622. № 2. P. 325. <https://doi.org/10.1002/zaac.19966220220>
29. Grebenyuk D., Ryzhkov N., Tsybarenko D. // J. Fluor. Chem. 2017. V. 202. № September. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.08.014>
30. Kepert C.J., Wei-Min L., Junk P.C. et al. // Aust. J. Chem. 1999. V. 52. № 6. P. 437. <https://doi.org/10.1071/CH98041>
31. Gomez Torres S., Pantenburg I., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. № 12–13. P. 1989. <https://doi.org/10.1002/zaac.200600154>
32. Zhang Y., Bhadbhade M., Scales N. et al. // J. Solid State Chem. 2014. V. 219. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.07.007>
33. Rühlig K., Abylaikhan A., Aliabadi A. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 12. P. 3963. <https://doi.org/10.1039/C6DT04556A>