

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Гребенюк Дмитрий Ильич

**Координационные полимеры и полиядерные комплексы на
основе алифатических карбоксилатов РЗЭ**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва — 2022

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель

Цымбаренко Дмитрий Михайлович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты

Лысенко Константин Александрович

доктор химических наук, профессор РАН, профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Адонин Сергей Александрович

доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза комплексных соединений ИХХ СО РАН

Николаевский Станислав Александрович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

Защита диссертации состоится «18» ноября 2022 г. в 17:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovetinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), dimitrygrebenyuk@gmail.com (Гребенюк Д.И., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., дом 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/495819109/>

Автореферат разослан «18» октября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Химия координационных полимеров на основе РЗЭ — стремительно развивающаяся область науки. Уникальные физико-химические свойства этих элементов, связанные с наличием у большинства из них частично заполненных электронами f-орбиталей, обеспечивают перспективу применения их соединений в качестве катализаторов, материалов для хранения и разделения газов, люминесцентных и сенсорных материалов.

Полиядерные комплексы РЗЭ также привлекают внимание исследователей. Близость нескольких ионов в одной молекуле способствует переносу энергии между ними, что важно для создания новых люминесцентных термометров, ап-конверсионных и магнетокалорических материалов. С другой стороны, на проявляемые свойства оказывают влияние кристаллическая и локальная структура вещества, а также супрамолекулярная организация структурных фрагментов, все вместе определяющие особенности передачи энергии между ионами РЗЭ. Кроме того, в последние годы молекулярные кластеры РЗЭ также рассматриваются в литературе в качестве вторичных структурных блоков для создания новых координационных полимеров, в том числе металл-органических каркасов.

Бликие структурные свойства элементов в ряду РЗЭ и различающиеся люминесцентные и магнитные свойства, определяемые f-электронами, обеспечивают возможность тонкой настройки функциональных свойств получаемого материала. В то же время высокие координационные числа РЗЭ и преимущественно ионный характер их связи с лигандами приводят к лабильности комплексов, разнообразию их строения и осложняют их направленный синтез.

Поэтому **актуальными задачами**, представляющими как фундаментальный, так и практический интерес, являются поиск методов синтеза координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе РЗЭ, а также выявление корреляций между их составом, строением и свойствами.

Несмотря на большое число описанных в литературе кристаллических структур карбоксилатов РЗЭ, среди алифатических карбоксилатов основное внимание исследователей было уделено формиатам и ацетатам (более тысячи структур в CSD), в то время как алифатические карбоксилаты с большим количеством атомов углерода исследованы менее подробно (десятки структур).

Целью настоящей работы явилось выявление закономерностей формирования полимерных и полиядерных алифатических карбоксилатов РЗЭ и факторов, определяющих строение их металл-кислородного остова и супрамолекулярную организацию. Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Разработка методик синтеза и получение новых полимерных и полиядерных алифатических карбоксилатов РЗЭ в виде порошков и монокристаллов, установление их кристаллической структуры.
2. Установление влияния ионного радиуса РЗЭ, стерических свойств карбоксилат-аниона, условий синтеза на состав, кристаллическую структуру и супрамолекулярную организацию образующихся соединений.
3. Изучение супрамолекулярной организации структурных фрагментов синтезированных соединений совокупностью методов рентгеновской дифракции и полного рентгеновского рассеяния, а также факторов, влияющих на супрамолекулярную организацию: стерические особенности лигандов, наличие молекул растворителя в структуре, изменение температуры.

4. Выявление потенциальных областей практического применения синтезированных соединений изучением их физико-химических свойств: люминесцентных, магнитных, каталитических.

Объектами исследования были выбраны координационные соединения РЗЭ с анионами карбоновых кислот — пивалевой (2,2-диметилпропановой), циклогексанкарбоновой, терефталевой (1,4-бензолдикарбоновой) — и их комплексы с дополнительными нейтральными лигандами — этилендиамином и диэтилентриамином.

В работе в качестве **методов исследования** синтезированных соединений были использованы:

- рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, полное рентгеновское рассеяние с анализом функции парного распределения; в том числе *in situ* и с использованием источников синхротронного излучения;
- термогравиметрический анализ (в том числе с масс-спектрометрией отходящих газов), элементный анализ (CHN), растровая электронная микроскопия с локальным рентгеноспектральным микроанализом, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ИК-спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения;
- фотолюминесцентная спектроскопия, исследования магнитных свойств, исследования каталитических свойств;
- квантовохимические расчеты.

Научная новизна заключается в том, что в результате работы:

Впервые были синтезированы 69 новых РЗЭ-содержащих координационных полимеров и полиядерных комплексов и установлены 27 кристаллических структур пивалатов и циклогексанкарбоксилатов РЗЭ.

Впервые синтезировано и систематически исследовано семейство частично гидролизированных карбоксилатов большинства РЗЭ и подробно охарактеризованы их кристаллическая и локальная структура, термическое поведение, полиморфизм и функциональные свойства.

Впервые синтезировано и систематически исследовано семейство РЗЭ-содержащих октаэдрических молекулярных кластеров и прослежено влияние ионного радиуса РЗЭ на состав и строение комплексов.

Впервые разработана методика синтеза анионного металл-органического каркаса с темплатирующим катионом диметиламония за счет целенаправленного введения диметиламина в реакцию смесь.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методики воспроизводимого синтеза, состав и кристаллические структуры трис-пивалатов РЗЭ и их разнолигандных комплексов с этилендиамином, полимерных гидроксопивалатов РЗЭ и циклогексанкарбоксилатов РЗЭ, а также выявленные области существования их структурных типов по ряду РЗЭ.
2. Методики воспроизводимого синтеза, состав и кристаллические структуры островных шестиядерных гидроксопивалатов РЗЭ.
3. Существование островных шестиядерных гидроксопивалатов РЗЭ схожего строения как с ядром $\{Ln_6(\mu_3-OH)_8\}$, так и с ядром $\{Ln_6(\mu_3-OH)_8(\mu_6-O)\}$.
4. Существование двух полиморфов полимерных гидроксопивалатов РЗЭ с аналогичным строением полимерных лент и различным способом их упаковки, а также возможность перехода между ними за счет последовательной дегидратации и регидратации, выявленные совокупностью методов монокристаллической рентгеновской дифракции и полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения.

5. Новый подход к синтезу анионных металл-органических каркасов на основе карбоксилатов РЗЭ, основанный на направленном введении диметиламина в реакционную смесь.

Достоверность результатов работы обеспечивается применением широкого спектра физико-химических методов исследования веществ с использованием современного оборудования. Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, были представлены в докладах на российских и международных конференциях, а также в публикациях в рецензируемых журналах. Полученные результаты воспроизводимы, внутренне непротиворечивы и соответствуют общим физико-химическим законам.

Практическая и теоретическая значимость работы. Полученные в работе данные расширяют представления о координационной химии карбоксилатов РЗЭ и вносят вклад в совершенствование подходов к их направленному синтезу.

В рамках работы синтезированы соединения, проявляющие перспективные прикладные свойства: смешаннометаллический разнолигандный комплекс пивалата европия-тербия с этилендиамином проявляет температурно-зависимую люминесценцию в широком интервале температур и может использоваться для создания люминесцентного термометра; гидроксопивалат диспрозия демонстрирует свойства молекулярного магнетика; новый металл-органический каркас на основе церия проявляет каталитическую активность в практически важной реакции окисления угарного газа.

Материалы диссертации использованы при разработке оригинального учебно-методического комплекса — задачи спецпрактикума «Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов».

Кристаллографические данные 21 соединения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CSD).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-00277) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 20-33-90313, 20-33-70096).

Личный вклад автора. В основу диссертационной работы положены результаты научных исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии во время обучения в очной аспирантуре на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ в период 2018–2022 гг. Личный вклад автора состоял в анализе и систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальной работы, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях. Автор самостоятельно проводил синтез всех описанных в работе соединений, интерпретацию их рентгенограмм, ИК-спектров, термограмм, спектров люминесценции, пробоподготовку для всех использованных в работе методов исследования. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов (выращивание кристаллов, их отбор, дифракционный эксперимент, решение и уточнение структуры) циклогексанкарбоксилатов РЗЭ и металл-органического каркаса на основе Се выполнен лично автором, остальных соединений — совместно с научным руководителем. Автор самостоятельно проводил эксперименты по полному рентгеновскому рассеянию (сбор данных, расчет функции парного распределения, уточнения структурных моделей). Обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем при участии соавторов публикаций.

Часть исследований описанных в работе соединений была выполнена Ливиу Унгуром (Dr. Liviu Ungur, Национальный университет Сингапура, квантовохимические расчеты магнетизма); к.х.н. Александром Кустовым с сотр. (МГУ, измерения каталитических свойств);

Ильей Садыковым (Институт Пауля Шеррера, Швейцария, регистрация и обработка рентгеновских спектров поглощения); к.х.н. Юрием Белоусовым (МГУ, регистрация спектров возбуждения люминесценции), к.ф.-м.н. Павлом Дегтяренко (ОИВТ РАН, измерения магнитных свойств).

Автор принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации полученных данных.

Публикации и апробация работы. Результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus (из них 4 — в журналах первого квартиля), и 17 тезисах докладов на российских и международных конференциях, среди которых X Национальная кристаллохимическая конференция (2021, Терскол, Россия), Всероссийская конференция «Химия элементоорганических соединений и полимеров» (2019, Москва, Россия), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2019, Санкт-Петербург, Россия), 5-я Европейская конференция по неорганической химии (2019, Москва, Россия), Всероссийский кластер конференций по неорганической химии InorgChem 2018 (2018, Астрахань, Россия), IX Национальная кристаллохимическая конференция (2018, Суздаль, Россия), 21st International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (2018, Вена, Австрия), XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (2017, Нижний Новгород, Россия), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2016–2021, Москва), школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии» (2017, 2019, 2020, Звенигород).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, включающих заключение, выводов, благодарностей, списка цитируемой литературы и приложений; изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 75 рисунков, 5 схем, 21 таблицу и 12 приложений. Список литературы включает 212 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены объекты и методы исследования, отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, степень достоверности, апробация полученных результатов, личный вклад автора.

В **литературном обзоре** проанализированы наиболее распространённые структурные типы алифатических карбоксилатов РЗЭ: ацетатов, пивалатов (2,2-диметилпропаноатов) и высших карбоксилатов. Описан принцип контролируемого гидролиза соединений РЗЭ в растворе, приводящего к образованию полиядерных комплексов, а также рассмотрены наиболее распространенные архитектуры таких комплексов: четырехядерные и шестиядерные. На примере терефталатов РЗЭ рассмотрены основные особенности строения трехмерных РЗЭ-содержащих координационных полимеров и подходы к управлению размерами пор: изоретикулярный и темплатный синтез. Также проанализированы описанные в литературе попытки использовать полиядерные комплексы в качестве заранее синтезированных строительных блоков для получения новых координационных полимеров. В завершении литературного обзора сформулированы основные задачи в области координационной химии алифатических карбоксилатов РЗЭ, решению которых посвящена диссертационная работа.

В **экспериментальной части** описаны разработанные в ходе исследования методики синтеза координационных соединений РЗЭ, методы физико-химического анализа полученных

веществ, дана сводная таблица, содержащая сведения о 69 новых соединениях, синтезированных и охарактеризованных в ходе работы.

Синтез координационных соединений проводили по различным оригинальным растворным методикам, в том числе в безводных условиях аппарата Шленка и в сольвотермальных условиях. Для синтеза трис-пивалатов $\text{Ln}(\text{piv})_3$ использовали двухстадийную методику, в которой сначала реакцией нитрата РЗЭ с $[\text{ВН}]^+\text{piv}^-$ (В — основание: аммиак или моноэтанолламин) в CH_3CN после медленного упаривания получали сольват $\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{Hpiv})_3$. Затем нагреванием сольвата в вакууме получали $\text{Ln}(\text{piv})_3$. Разнолигандные комплексы пивалатов с этилендиамином $\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})$ синтезировали добавляя этилендиамин к дисперсии $\text{Ln}(\text{piv})_3$ в смеси $\text{CH}_3\text{CN}+\text{C}_6\text{H}_6$, реакцию смесь перемешивали 2 часа. Осадок продукта отделяли фильтрованием. Гидроксопивалаты $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{Ln} = \text{La}$, $n = 4$; $\text{Ln} = \text{Ce}-\text{Er}$, $n=2$) получали приливанием водного растворов нитрата РЗЭ к водному раствору смеси Hpiv и $\text{Na}(\text{piv})$ с соотношением $\text{Ln} : \text{Hpiv} : \text{piv}^- = 1 : 3 : 3$. Выпавший осадок продукта отделяли фильтрованием. Шестиядерные гидроксопивалаты $\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4$ и $\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ синтезировали в атмосфере аргона с использованием Шленк-аппаратуры. К предварительно дегидратированным гидроксопивалатам $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$ добавляли CH_3CN , а затем к полученной дисперсии прикапывали диэтилентриамин. После перемешивания реакционной смеси при комнатной температуре отбирали 1 мл маточного раствора, смешивали с 1 мл C_6H_6 , переносили в Λ-образную стеклянную ампулу и запаивали под вакуумом. После медленной (в течение нескольких месяцев) перегонки растворителя из одного колена ампулы в другое в температурном градиенте 1–2 °С в исходном колене образовывались монокристаллы продукта, пригодные для структурного анализа. Синтез циклогексанкарбоксилатов $\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{solv})_x$ проводили смешиванием водного раствора нитратов РЗЭ с раствором смеси Hchc и $\text{Na}(\text{chc})$. Основной поликристаллический продукт выделялся в виде осадка, монокристаллы были получены медленным упариванием маточного раствора. Варьированием растворителя и соотношения $\text{Hchc} : \text{chc}^-$ были получены представители четырех структурных типов. Металл-органический каркас $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтезировали при нагревании в автоклаве смеси $\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$, терефталевой кислоты (H_2bdc), диметилформамида и диметиламина.

Для характеристики полученных соединений использовали комплекс методов физико-химического анализа, среди которых термогравиметрический и элементный анализ, ИК-спектроскопия, а также совокупность МС с ИСП и ЛРСМА для количественного определения содержания РЗЭ в смешаннометаллических комплексах.

Рентгеновское исследование кристаллической и локальной структуры веществ проводили совокупностью методов рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, а также полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF, pair distribution function). Исследования проводились как на лабораторных дифрактометрах, так и на источниках синхротронного излучения (Elettra, Триест, Италия, станции МСХ и XRD1; Курчатовский источник синхротронного излучения, Москва, станция РСА-БЕЛОК). Дифракционные эксперименты проводили как при постоянной температуре, так и *in situ* при нагревании.

Исследования функциональных свойств проводили для выявления потенциальных областей применения синтезированных комплексов. Спектры возбуждения и испускания люминесценции регистрировали на спектрометрах Perkin-Elmer LS 45 и Shimadzu RF-1501 при комнатной температуре. Исследования температурной зависимости люминесценции в диапазоне от –150 до +80 °С проводили на оригинальной лабораторной установке,

оснащенной портативным оптоволоконным спектрометром Ocean Optics USB2000 (10 °/мин, запись спектра каждые 2 секунды). Намагниченность и магнитную восприимчивость в постоянном поле измеряли с использованием системы измерений магнитных свойств MPMS-7T в температурном диапазоне 2–300 К в поле до $B = 7$ Тл. Магнитную восприимчивость в переменном поле измеряли с использованием системы измерения физических свойства PPMS-9 в температурном диапазоне 2–10 К с амплитудой переменного поля 5 Э и частотами от 11 до 9989 Гц либо без приложения поля, либо в постоянном внешнем поле 3000 Э. Каталитические свойства металл-органического каркаса изучали после предварительной активации при 400 °С в реакции окисления СО при атмосферном давлении в температурном диапазоне 100–400 °С. Реакционная смесь СО + воздух подавалась в реактор со скоростью потока 20 мл/мин, соотношение СО : воздух = 1 : 1. Катализатор представлял собой смесь 400 мг образца и 600 мг кварцевого песка. Анализ продуктов реакции проводился с использованием газового хроматографа Chromatec-Crystal 5000.

В **обсуждении результатов** описаны особенности каждой из шести исследованных систем: синтез соединений, кристаллическая структура и супрамолекулярная организация, области существования структурных типов по ряду РЗЭ; для большинства систем приведены результаты исследований функциональных свойств. В конце раздела представлено заключение, обобщающее основные закономерности, установленные в работе.

1. Одномерные координационные полимеры с моноядерным строительным блоком $[Ln(piv)_3]_\infty$

Для синтеза трис-пивалатов $[Ln(piv)_3]_\infty$ применяли обменную реакцию $Ln(NO_3)_3$ с пивалатом аммония или моноэтаноламмония в воде или ацетонитриле, соответственно. В первом случае в реакционную смесь также был добавлен избыток $Hpiv$, что привело к образованию кристаллических сольватов $[Ln_2(piv)_6(Hpiv)_6]$, превращающихся при нагревании до 130 °С в $[Ln(piv)_3]_\infty$. Во втором случае осадки кристаллических $[Ln(piv)_3]_\infty$ удалось получить только для $Ln = La, Y, Tm, Yb, Lu$, для нитратов остальных Ln прошел частичный гидролиз с образованием осадков гидроксопивалатов $[Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2]_\infty$.

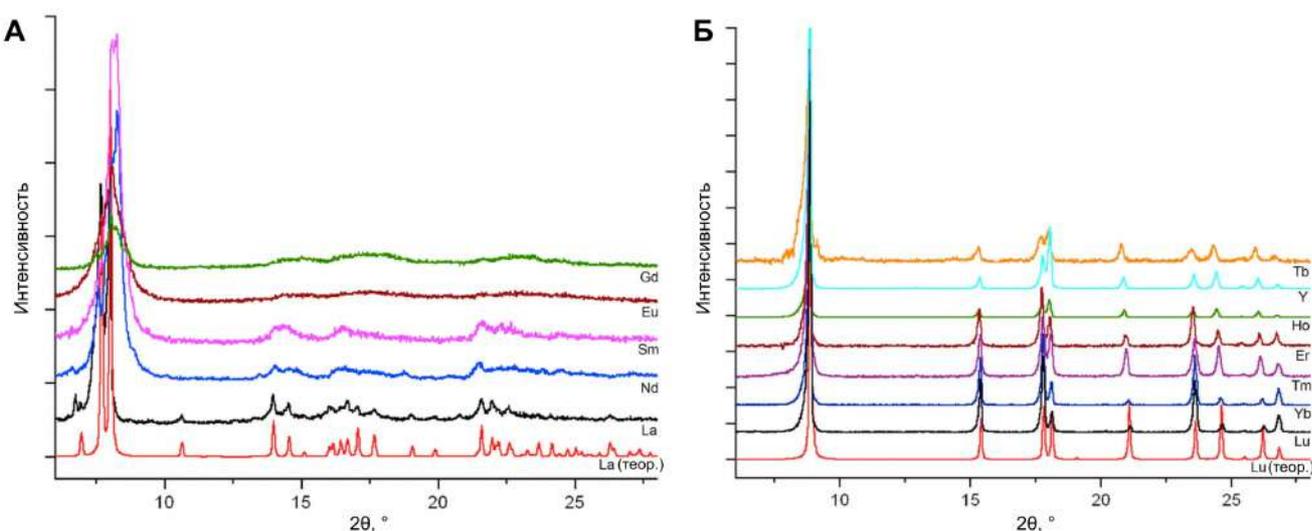


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы $[Ln(piv)_3]_\infty$ ($Ln = La-Lu$) и теоретические рентгенограммы $[La(piv)_3]_\infty$ (А) и $[Lu(piv)_3]_\infty$ (Б), рассчитанные с использованием параметров ячейки при комнатной температуре.

$[Ln(piv)_3]_\infty$ кристаллизуются в одном из двух структурных типов, крайними представителями которых являются $[La(piv)_3]_\infty$ (пр. гр. $P2_1/c$) и $[Lu(piv)_3]_\infty$ (пр. гр. $P6_3/m$). Оба

структурных типа представляют собой одномерные координационные полимеры с линейным расположением атомов металла вдоль винтовой оси. В $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$ все анионные лиганды имеют хелатно-мостиковую структурную функцию ($\text{KЧ}(\text{La}) = 9$), а в $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$ — мостиковую ($\text{KЧ}(\text{Lu}) = 6$). Полимерные цепи упакованы в кристалле параллельно друг другу: по гексагональному мотиву в $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$ и псевдо-гексагональному в $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$.

Принадлежность $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ к одному из структурных типов установили на основании порошковых рентгенограмм (Рис. 1).

Низкая кристалличность $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ РЗЭ середины ряда потребовала дополнительного исследования изменения структурной функции лиганда piv^- по ряду $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$. Разница в структурной функции лигандов проявляется в ИК-спектрах соединений в виде изменения полос поглощения. Наиболее чувствительными к способу координации карбоксильной группы являются полосы поглощения симметричного валентного колебания $\nu_c(\text{COO})$ в области $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ и деформационного колебания $\delta(\text{COO})$ в области $770\text{--}820\text{ см}^{-1}$ (Рис. 2) [1].

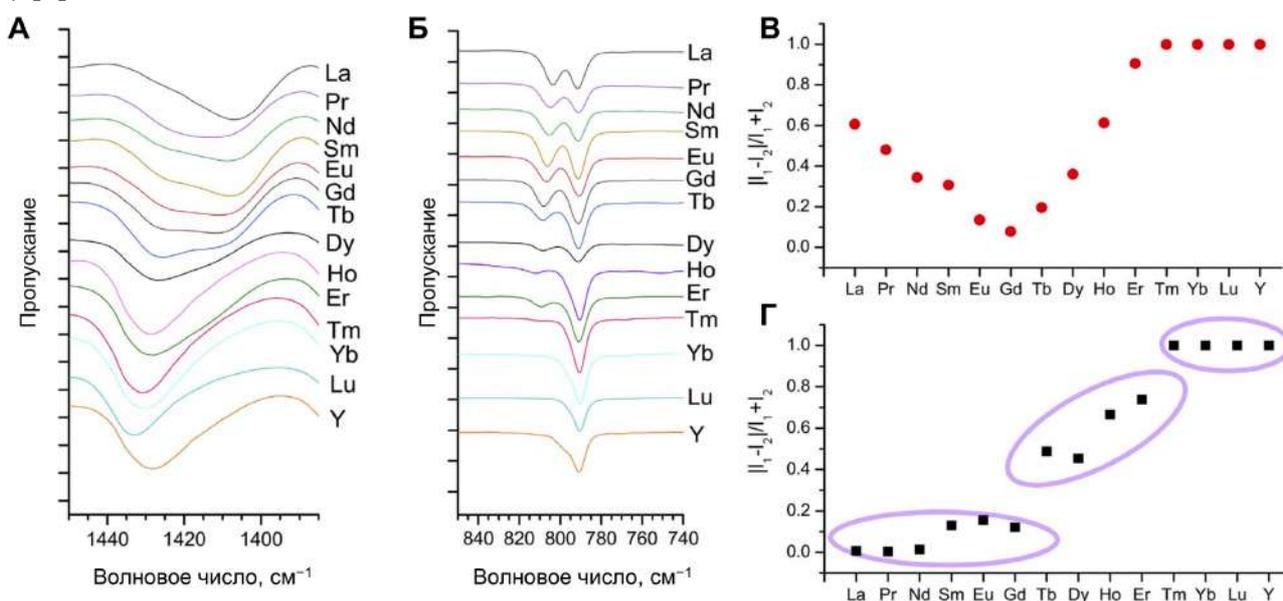


Рис. 2. ИК-спектры $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$, $\text{Ln} = \text{La}\text{--}\text{Lu}$, Y . (А) Полоса поглощения $\nu_c(\text{COO})$. (Б) Расщепление полосы поглощения $\delta(\text{COO})$. (В) и (Г) Соотношение интенсивностей $|I_1 - I_2| / (I_1 + I_2)$ двух компонент полос $\nu_c(\text{COO})$ и $\delta(\text{COO})$, соответственно.

Изменение соотношения компонент полос указывает на постепенное изменение структурной функции лиганда piv^- с хелатно-мостиковой на мостиковую в подгруппе $\text{Ln} = \text{La}\text{--}\text{Gd}$ с сохранением мотива упаковки (по данным порошковой дифракции). Схожее поведение было описано в литературе для трис-ацетатов РЗЭ $[\text{Ln}(\text{ac})_3]_\infty$ [2,3]. Однако в последнем случае изменение структурной функции лигандов согласно данным структурного анализа происходило дискретно по одному аниону из трех, в отличие от $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$. Таким образом, низкая кристалличность $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) происходит от неупорядоченного переключения структурной функции piv^- , которое в свою очередь вызвано уменьшением ионного радиуса центрального атома и стерическими напряжениями пивалат-аниона.

2. Одномерные координационные полимеры с моноядерным строительным блоком $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$

Одним из способов снять стерические напряжения в $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ является введение нейтрального лиганда, частично замещающего позиции пивалат-аниона в координационной сфере. В рамках этого подхода были синтезированы комплексы с этилендиамином

$[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$), также представляющие собой линейные координационные полимеры (Рис. 3).

Ромбическая элементарная ячейка (пр. гр. $Iba2$) содержит один кристаллографически независимый атом Ln , координирующий четыре симметрично-связанных аниона piv^- (атомы O3 , O4 и их эквиваленты), являющихся мостиковыми и связывающих атомы Ln с образованием полимерной цепи, распространяющейся вдоль оси c . Дополнительно атом Ln координирует хелатирующий piv^- (O1 , O2) и хелатирующий en (N1 , N2), оба лиганда статистически разупорядочены по двум позициям с одинаковой заселенностью 0.5. $\text{KЧ}(\text{Ln}) = 8$, а координационный полиэдр описывается как двухшапочная тригональная призма.

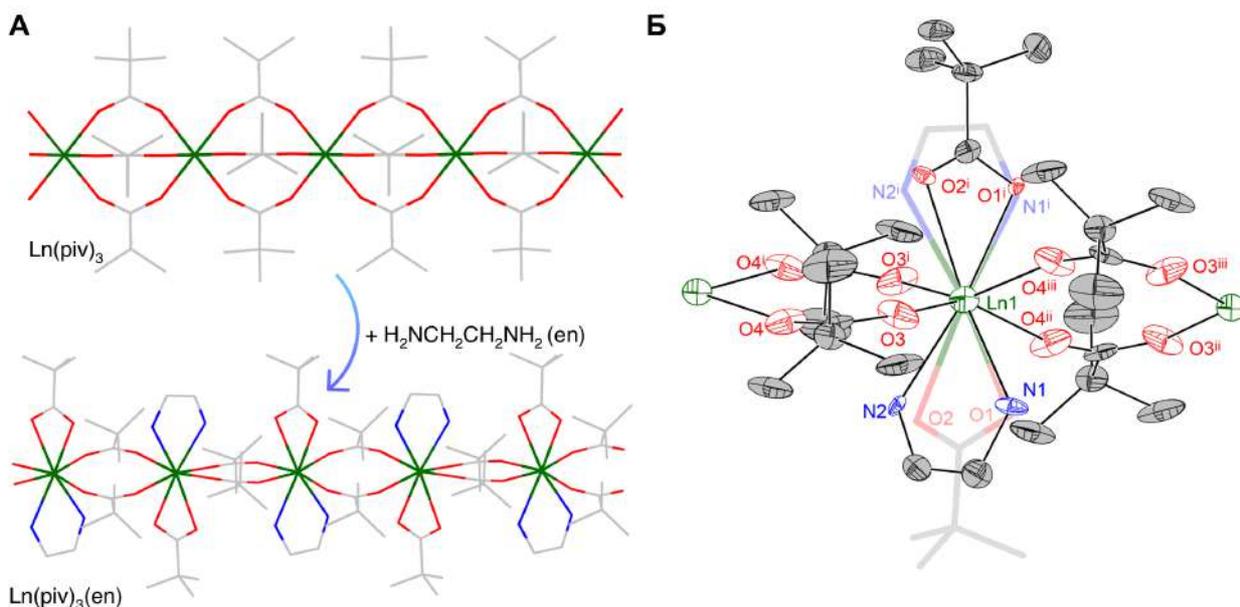


Рис. 3. (А) Превращение координационного полимера $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ в координационный полимер $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$). (Б) Кристаллическая структура $[\text{Eu}_{0.53}\text{Tb}_{0.47}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$. Бледными широкими линиями показана вторая позиция лигандов с заселенностью 0.5. Коды симметрии: (i) $-x, -y, z$; (ii) $x, -y, 0.5+z$; (iii) $-x, y, 0.5+z$.

По данным порошковой рентгеновской дифракции $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ изоструктурны для $\text{Ln} = \text{La-Lu}$, этот факт открывает возможность синтеза смешаннометаллических координационных полимеров на основе этого структурного типа в качестве потенциальных люминесцентных материалов. В рамках настоящей работы были исследованы люминесцентные свойства комплексов серии $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ ($x = 0, 0.05, 0.53, 1$), синтезированных из соответствующих $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{piv})_3]_\infty$.

Спектры испускания соединений, записанные при комнатной температуре при возбуждении источником света 365 нм, демонстрируют характеристическую люминесценцию Tb и Eu за счет переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (Eu^{3+} , $J=0-4$) и ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (Tb^{3+} , $J=3-6$) (Рис. 4 А). Температурную зависимость люминесценции $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ изучали в диапазоне от -150 °С до 80 °С. В качестве термометрического параметра (LIR, luminescence intensity ratio) использовали соотношение интегральных интенсивностей пиков, соответствующих переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}) и ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}). LIR линейно зависит от температуры в диапазоне от -80 °С до 80 °С (Рис. 4 В). Максимальное значение относительной чувствительности $S_r = 1/\text{LIR} \times (\text{dLIR}/\text{dT})$ составило 0.2 %/К, что сопоставимо со значениями для люминофоров с неорганическими и органическими неароматическими матрицами [4,5].

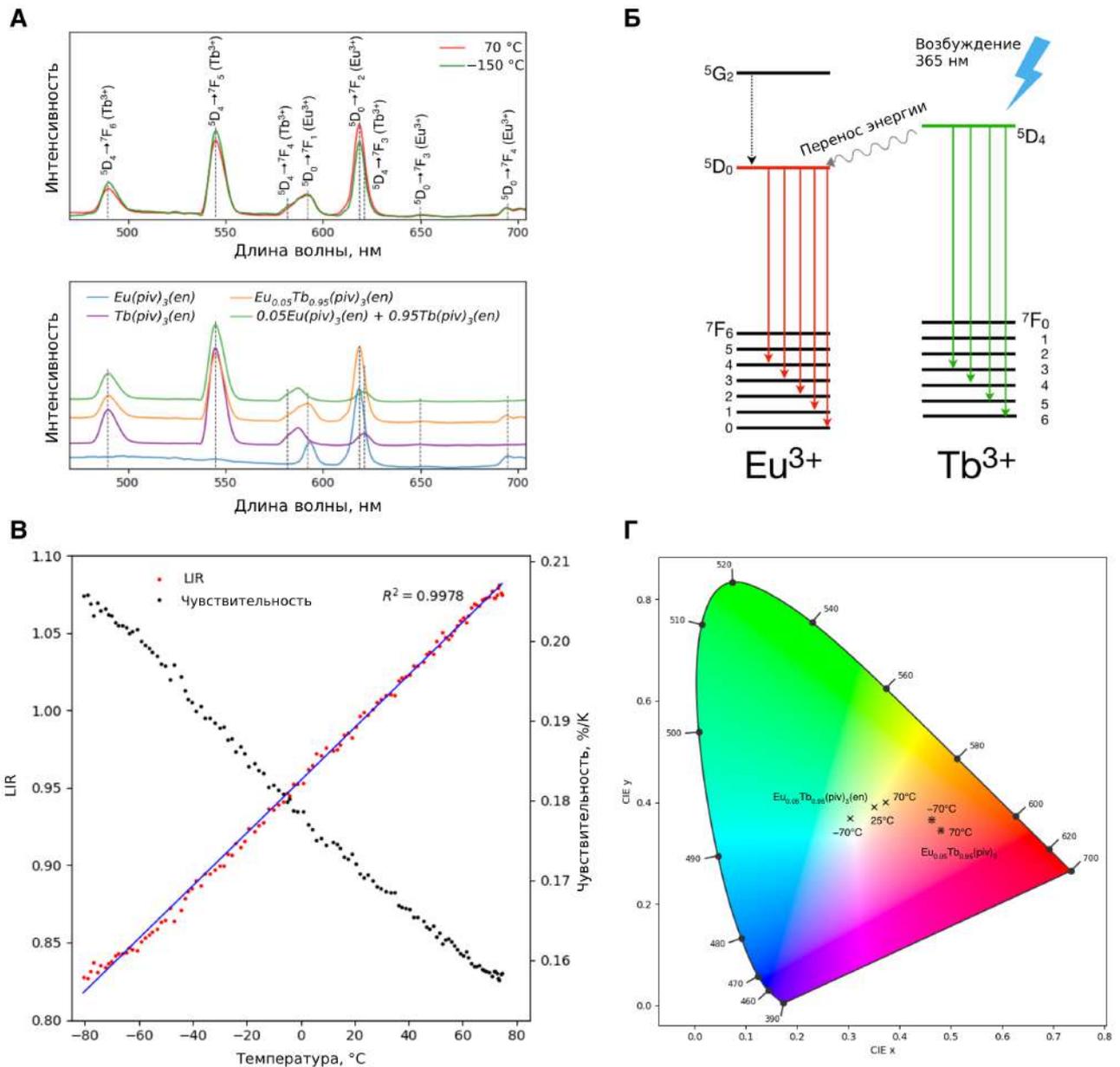


Рис. 4. (А) Спектры испускания люминесценции $[Eu_{0.05}Tb_{0.95}(piv)_3(en)]_{\infty}$ при высокой и низкой температуре (верхний рисунок); спектры испускания люминесценции $[Eu_xTb_{1-x}(piv)_3(en)]_{\infty}$ ($x = 0, 0.05, 1$) при комнатной температуре (нижний рисунок). (Б) Схематичное представление энергетических уровней ионов Eu и Tb . (В) Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей пиков, соответствующих переходам $Eu^{3+} 5D_0 \rightarrow 7F_2$ (612 нм) и $Tb^{3+} 5D_4 \rightarrow 7F_5$ (545 нм) (LIR, luminescence intensity ratio) в $[Eu_{0.05}Tb_{0.95}(piv)_3(en)]_{\infty}$ (красные маркеры); ее линейная аппроксимация (синяя линия) и относительная чувствительность (черные маркеры). Длина волны возбуждения 365 нм. (Г) Диаграмма цветности CIE 1931 с нанесенными координатами $[Eu_{0.05}Tb_{0.95}(piv)_3(en)]_{\infty}$ (x) и $[Eu_{0.05}Tb_{0.95}(piv)_3]_{\infty}$ (*) при разных температурах. Длина волны возбуждения 365 нм.

3. Одномерные координационные полимеры с четырехъядерным строительным блоком $[Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_n]_{\infty}$

Как было отмечено выше, одним из возможных продуктов в синтезе $[Ln(piv)_3]_{\infty}$ являются гидроксопивалаты $[Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_n]_{\infty}$. Для определения диапазона их существования в ряду РЗЭ и выбора оптимальной методики воспроизводимого синтеза было исследовано три буферных системы, содержащих пивалат-анион, в которых может

происходить самоконтролируемый за счет буферных свойств системы ($pK_a(\text{H piv}) = 5.0$) гидролиз нитратов РЗЭ. Результаты поиска суммированы на Рис. 5.

Наилучшей воспроизводимостью, выходом и широтой охвата ряда РЗЭ характеризуется реакция в водном растворе между нитратом РЗЭ и буферным раствором $\text{Na}(\text{piv})$ и H piv , по которой гидроксопивалаты $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$ образуются для РЗЭ от La до Er (**Ln₄**; Ln = La, n = 4; Ln = Ce–Er, n=2).

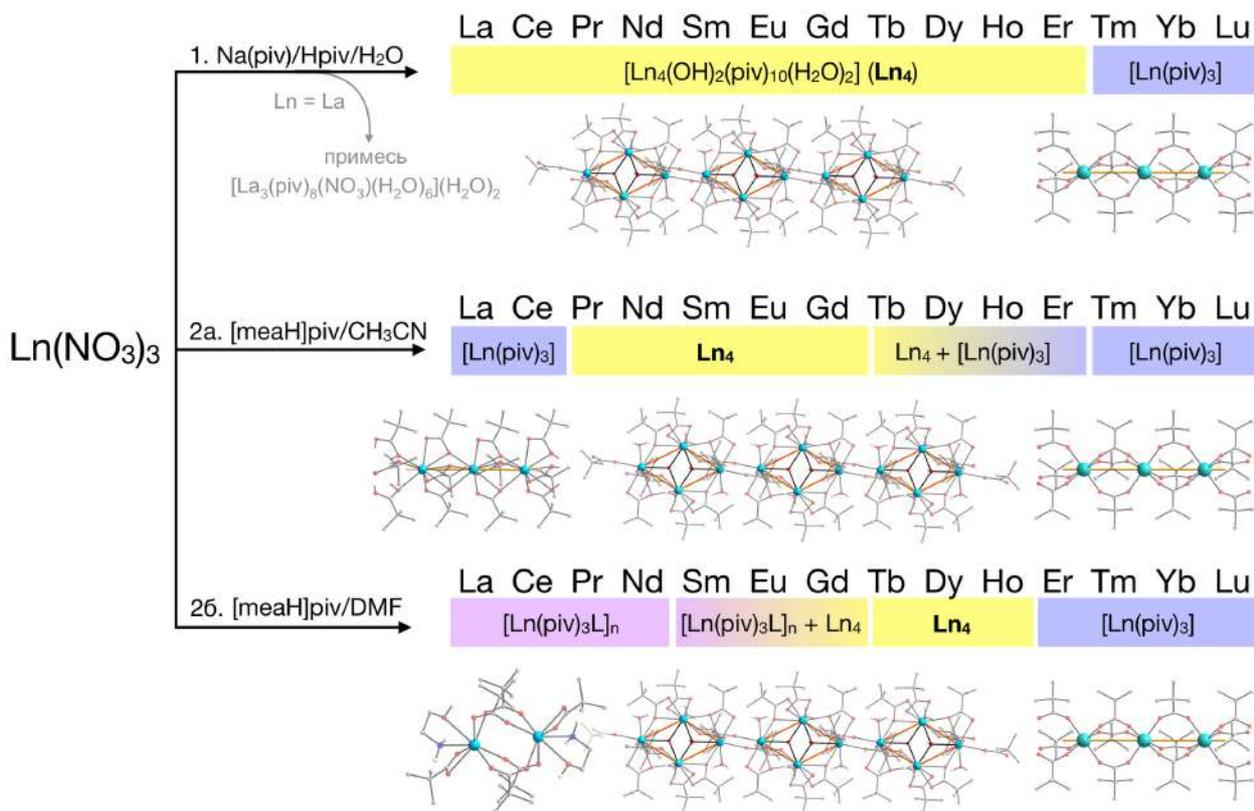


Рис. 5. Методики синтеза, использованные для синтеза гидроксопивалатов РЗЭ и соответствующие продукты для различных РЗЭ. Каждая окрашенная полоска соответствует продукту с определенным составом. Двухцветные полоски с градиентом обозначают образование смеси продуктов для соответствующих РЗЭ. $[\text{Ln}(\text{piv})_3\text{L}]_n$ — общая формула разнолигандных комплексов пивалатов РЗЭ с моноэтаноламином [6], не являющихся предметом рассмотрения данной диссертации.

Гидроксопивалаты $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$ существуют в виде двух полиморфов — триклинной α -фазы и моноклинной β -фазы. Они имеют идентичное строение полимерных лент, но разный способ их укладки в кристалле. Триклинный полиморф α -**Ln₄** существует для Ln = La–Er как при низкой, так и при комнатной температуре. Он включает в себя три подтипа: $[\text{La}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ (α -**La₄**); $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$, Ln = Ce–Dy (α -**Ce₄**); $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$, Ln = Ho, Er (α -**Er₄**). α -**Ce₄** кристаллизуется в триклинной сингонии. Элементарная ячейка содержит четырехъядерный centrosymmetric фрагмент $\{\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2\}$, а его ядро $\{\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_2\}$, называемое в литературе «бабочкой», можно рассматривать как строительный блок полимерной ленты α -**Ce₄** (Рис. 6). Два кристаллографически неэквивалентных атома Ln1 и Ln2 имеют различное координационное окружение с одинаковым КЧ = 8.

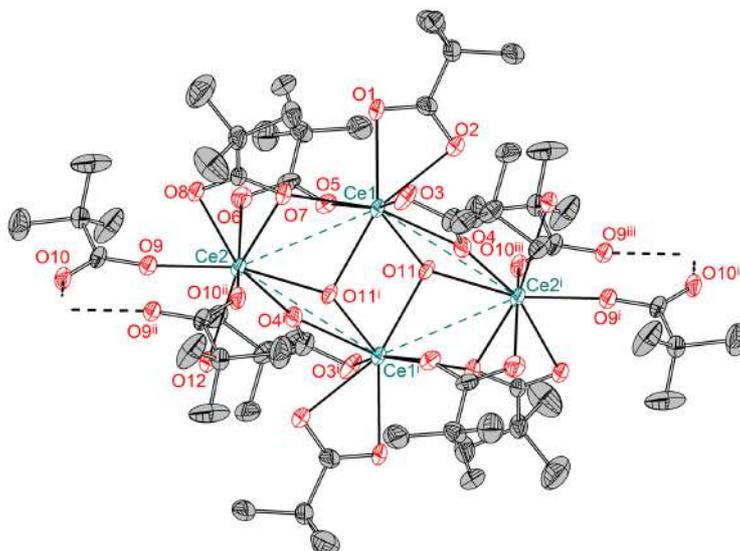


Рис. 6. *Четырехъядерный фрагмент $[Ce_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2]$ кристаллической структуры α - Ce_4 . Коды симметрии: (i) $1 - x, 1 - y, 2 - z$; (ii) $2 - x, 1 - y, 2 - z$; (iii) $1 - x, y, z$. Штриховыми линиями, соединяющими атомы Ce, выделено плоское ядро $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$.*

Каждый атом металла координирует пять анионов piv^- с различными структурными функциями. Ln1 координирует атомы O1 и O2 мостикового пивалата (κ^2), атомы O3 и O4 хелатно-мостикового пивалата ($\mu_2-\kappa^1:\kappa^2$), атом O7 другого хелатно-мостикового пивалата ($\mu_2-\kappa^1:\kappa^2$), атом O5 мостикового пивалата ($\mu_2-\kappa^1:\kappa^1$) и атомы O11 и O11ⁱ двух мостиковых групп μ_3 -ОН. Ln2 координирует атом O6 мостикового пивалата ($\mu_2-\kappa^1:\kappa^1$), атомы O7 и O8 хелатно-мостикового пивалата ($\mu_2-\kappa^1:\kappa^2$), атом O11 мостиковой группы μ_3 -ОН, атом O12 молекулы воды и атомы O9, O10ⁱⁱ двух мостиковых пивалатов ($\mu_2-\kappa^1:\kappa^1$), соединяющих четырехъядерный кластер с соседним кластером полимерной ленты.

Кристаллическая структура α - La_4 отличается от α - Ce_4 наличием дополнительной молекулы воды (O13), координированной атомом La1, имеющим КЧ = 9. В кристаллической структуре α - Er_4 один из пивалат-анионов (O3, O4) имеет мостиковую структурную функцию, в отличие от хелатно-мостиковой, которую он проявляет в α - Ce_4 , что приводит к КЧ(Er1) = 7 (Рис. 7 А). Примечательно, что такое различие в локальной структуре кластера трех подтипов не приводит к значительным различиям в порошковых рентгенограммах соответствующих веществ (Рис. 7 Б). Поэтому для более подробного изучения локальной структуры мы воспользовались методом полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF, pair distribution function), представляющей собой гистограмму межатомных расстояний в веществе. Данные для анализа PDF были собраны для порошков α - La_4 , α - Ce_4 и α - Er_4 , а структурные модели построены на основе данных монокристаллографического РСТА (Рис. 7 В). Экспериментальные данные хорошо описываются выбранными структурными моделями, включая заметное изменение в области 3–5 Å, происходящее из-за изменения локальной структуры металл-кислородного ядра (Рис. 7 А). Дополнительные уточнения, проведенные для экспериментальных данных α - La_4 , α - Ce_4 и α - Er_4 с использованием одной только структурной модели α - La_4 приводит к худшим результатам, что также поддерживает исходные данные монокристаллографической дифракции, свидетельствующие о существовании трех подтипов.

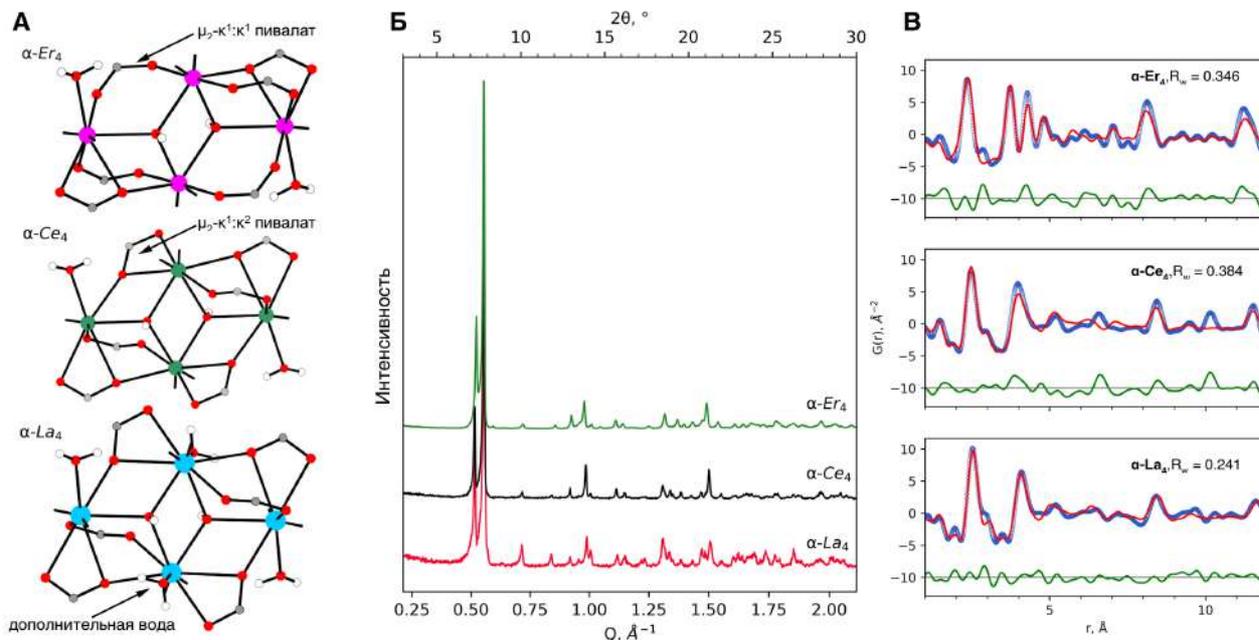


Рис. 7. (А) Строение металл-кислородного ядра трех подтипов $\alpha\text{-Ln}_4$ по данным монокристаллической рентгеновской дифракции. (Б) Порошковые рентгенограммы $\alpha\text{-Ln}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Er}$), относящихся к трем различным подтипам, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ — модуль вектора рассеяния. (В) Результаты уточнения PDF $\alpha\text{-Ln}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Er}$) (красные линии) и экспериментальные PDF (синие маркеры). Разностные кривые (зеленые линии) вынесены вниз для ясности.

Моноклинная ячейка $\beta\text{-Ln}_4$ содержит centrosymmetric четырехъядерный фрагмент $\{\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2\}$, устроенный аналогично $\alpha\text{-Ln}_4$: различие в длинах связей $\text{Ln}-\text{O}$ на примере Nd не превышает 0.03 \AA . В отличие от однослойной укладки лент в плоскости bc (перпендикулярной оси ленты) $\alpha\text{-Ln}_4$, полимерные ленты $\beta\text{-Ln}_4$ образуют двухслойную упаковку в плоскости bc .

Нагревание порошков $\alpha\text{-Ln}_4$ на воздухе или в вакууме приводит к образованию частично кристаллических $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}]_\infty$ (Ln_4'). Порошковая рентгенограмма Ln_4' содержит небольшое число брэгговских пиков, которые индексируются как отражения от гексагональной 2D решетки Бравэ с параметрами для Nd_4' $u = v = 13.074 \text{ \AA}$, $\varphi = 120^\circ$, соответствующими супрамолекулярной организации цилиндрических лент (Рис. 8). Вымачивание Ln_4' в воде приводит к их регидратации и образованию Ln_4 с таким же содержанием воды, как и в исходных Ln_4 . Образующийся при регидратации полиморф зависит от лантанида: для $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ образуется $\alpha\text{-Ln}_4$, а для $\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Er}$ — $\beta\text{-Ln}_4$.

Для того, чтобы получить информацию о локальной структуре частично кристаллической фазы и ее перестройке в процессе дегидратации-регидратации, мы воспользовались анализом PDF на примере Sm_4 . Локальная структура исходного $\alpha\text{-Sm}_4$ и регидратированного $\beta\text{-Sm}_4$ схожи и находятся в соответствии с данными РСТА для Ln_4 (Рис. 9 А, В). Так, самые интенсивные пики на экспериментальной PDF соответствуют расстояниям $\text{Sm}\cdots\text{O}$ (2.5 \AA) и $\text{Sm}\cdots\text{Sm}$ (4.0 \AA , 8.1 \AA , 11.3 \AA). Для уточнений PDF кристаллических $\alpha\text{-Sm}_4$ и $\beta\text{-Sm}_4$ была построена структурная модель одиночной полимерной ленты длиной около 80 \AA на основе данных монокристаллической дифракции. Экспериментальная PDF удовлетворительно описывается этой моделью без дальнейшего уточнения ее параметров (координат атомов и параметров атомного смещения).

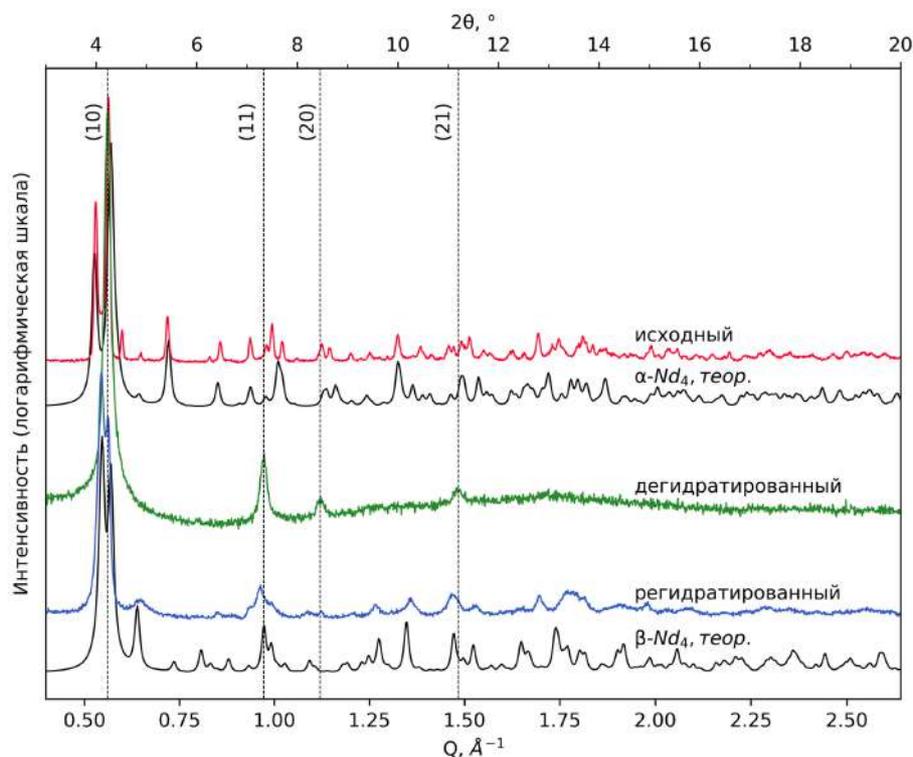


Рис. 8. Порошковые рентгенограммы исходного Ln_4 , дегидратированного Ln_4' и регидратированного Ln_4 для $\text{Ln} = \text{Er}$. Для сравнения приведены теоретические рентгенограммы $\alpha\text{-Nd}_4$ и $\beta\text{-Nd}_4$. Вертикальные штриховые линии показывают расчётные положения пиков гексагональной $2D$ решетки с параметрами $u = v = 12.95 \text{ \AA}$. $\lambda = 0.8266 \text{ \AA}$. $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ — модуль вектора рассеяния.

Кривая PDF дегидратированного Sm_4' схожа с кривыми кристаллических $\alpha\text{-Sm}_4$ и $\beta\text{-Sm}_4$ в области малых расстояний $\text{Sm}\cdots\text{O}$ (2.5 \AA) и ближайшего расстояния $\text{Sm}\cdots\text{Sm}$ (4.0 \AA) (Рис. 9 Б). В области больших расстояний PDF, а значит и структура, отличаются. На кривой дегидратированного Sm_4' отсутствуют пики на 8.1 и 11.3 \AA , соответствующие расстояниям $\text{Sm}\cdots\text{Sm}$ из соседних кластеров. В качестве структурной модели для уточнения данных Sm_4' была выбрана DFT-оптимизированная модель изолированного кластера $\text{Sm}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}$, имеющего такую же локальную структуру, как и Sm_4 . Экспериментальные данные удовлетворительно описываются такой моделью, что говорит о сохранении в Sm_4' локальной структуры четырехъядерного кластера при потере трансляционной симметрии вдоль полимерной ленты по данным рентгеновской дифракции. Таким образом, можно заключить, что в процессе дегидратации-регидратации происходит обратимое разупорядочение четырехъядерных кластеров внутри полимерной ленты.

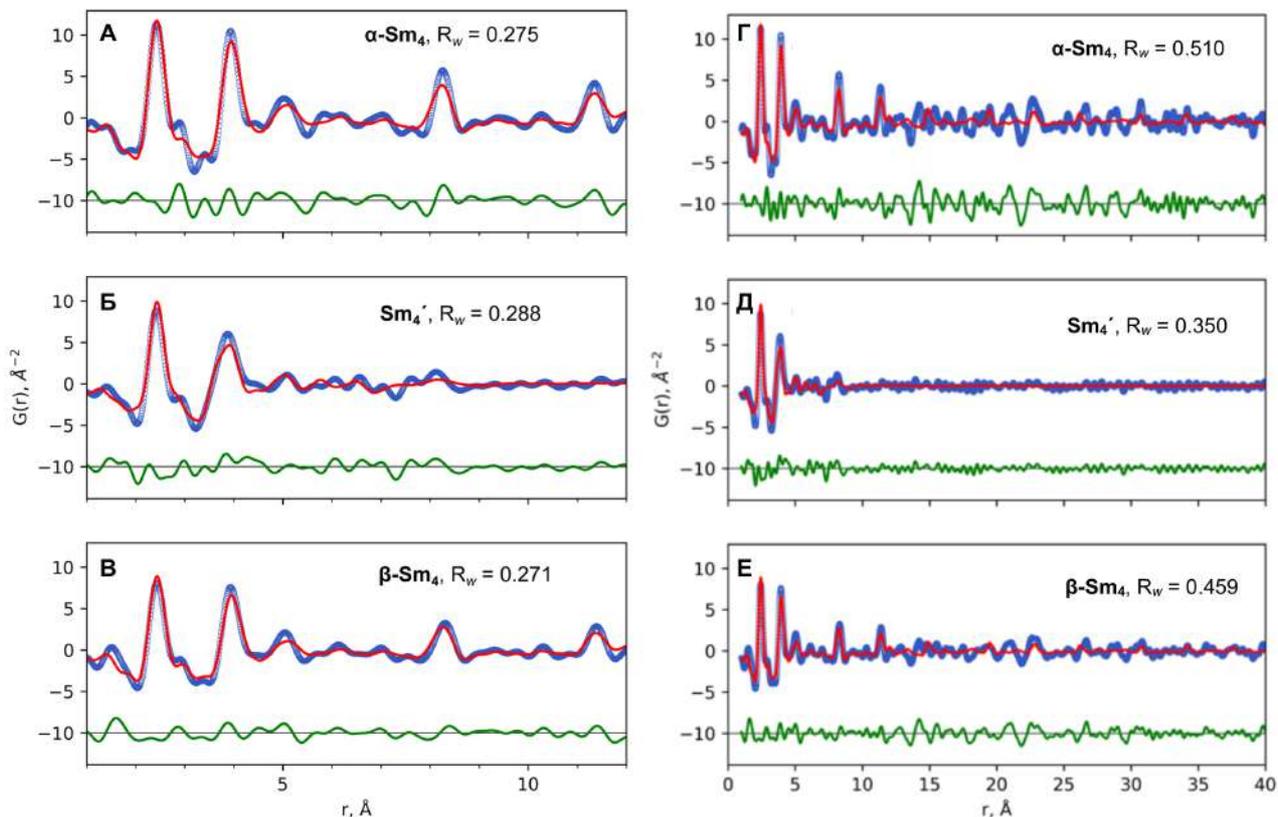


Рис. 9. Результаты уточнения PDF (красная линия) для различных структурных моделей гидроксикарboxилата Sm с экспериментальными данными (синие маркеры). (А) Исходный триклинный α - Sm_4 с моделью одиночной полимерной ленты. (Б) Аморфизованный (дегидратированный) Sm_4' с моделью изолированного кластера $Sm_4(OH)_2(priv)_{10}$. (В) Моноклинный β - Sm_4 (продукт регидратации) с моделью одиночной полимерной ленты. (Г)–(Е) Аналогичные (А)–(В) уточнения в диапазоне расстояний до 40 Å.

Магнитные свойства порошков исходных Dy_4 , Ho_4 , Er_4 (α полиморфов), а также дегидратированного Dy_4' были исследованы в постоянном и переменном поле в температурном диапазоне 2–300 К. Температурные зависимости величины $\chi_m T$ схожи для Dy_4 , Ho_4 , Er_4 и Dy_4' — $\chi_m T$ слабо зависит от температуры в диапазоне 300–50 К и монотонно уменьшается при дальнейшем охлаждении за счет термической депопуляции штарковских подуровней ионов Ln^{3+} , а также из-за антиферромагнитного обмена. Такое поведение является типичным для карбоксилатных комплексов лантанидов. Для качественного сравнения магнитного поведения веществ в ряду была проведена аппроксимация температурной зависимости величины $\chi_m T$ законом Кюри-Вейсса в температурном диапазоне 30–300 К, указавшая на антиферромагнитное упорядочение для всех соединений. Измерение динамической магнитной восприимчивости Dy_4 , Ho_4 , Er_4 и Dy_4' проводили в переменном магнитном поле в температурном диапазоне 2–10 К. $\chi''(T)$ для Dy_4 , Ho_4 , Er_4 и Dy_4' демонстрирует выраженную частотную зависимость при температуре ниже 6 К что свидетельствует о наличии медленной магнитной релаксации. В то же время отсутствие максимумов на зависимостях $\chi''(T)$ и $\chi'(T)$ в отсутствие внешнего поля не позволило оценить времена релаксации при различных температурах. Отсутствие максимума типично для лантанид-содержащих молекулярных магнетиков и происходит из-за квантового туннелирования намагниченности (QTM, quantum tunneling of magnetization). Приложение к Dy_4 постоянного внешнего поля 3000 Э подавляет QTM, а на $\chi''(T)$ появляется максимум при температуре 3 К на частотах выше 3000 Гц.

4. Шестиядерные молекулярные комплексы $[Ln_6(OH)_8(piv)_{10}(deta)_4]$ и $[Ln_6(OH)_8O(piv)_8(deta)_4]$

Добавление к гидроксопивалатам $[Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2]_\infty$ (Ln_4 , $Ln = Pr-Er$) диэтилентриамина приводит к разрушению координационного полимера, углублению гидролиза и образованию шестиядерных молекулярных комплексов $[Ln_6(OH)_8(piv)_{10}(deta)_4]$ (Ln_6L_4 , $Ln = Pr, Nd$) и $[Ln_6(OH)_8O(piv)_8(deta)_4]$ (Ln_6L_4 , $Ln = Eu-Dy, Er$) с октаэдрическим ядром $\{Ln_6(\mu_3-OH)_8\}$. Комплекс $Ce_6O_8(piv)_8(deta)_4$ (Ce_6L_4) схожего строения, содержащий Ce^{4+} в составе ядра $\{Ce_6(\mu_3-O)_8\}$, был получен за счет окисления Ce^{3+} кислородом воздуха при нагревании в системе $Ce(NO_3)_3-Hpiv-deta$ в ацетонитриле.

В основе трех структурных типов лежат изолированные centrosymmetric молекулы с октаэдрическим металл-кислородным ядром. Атомы Ln расположены в вершинах октаэдра, а восемь мостиковых групп μ_3-OH или атомов μ_3-O занимают позиции над каждой гранью октаэдра (Рис. 10).

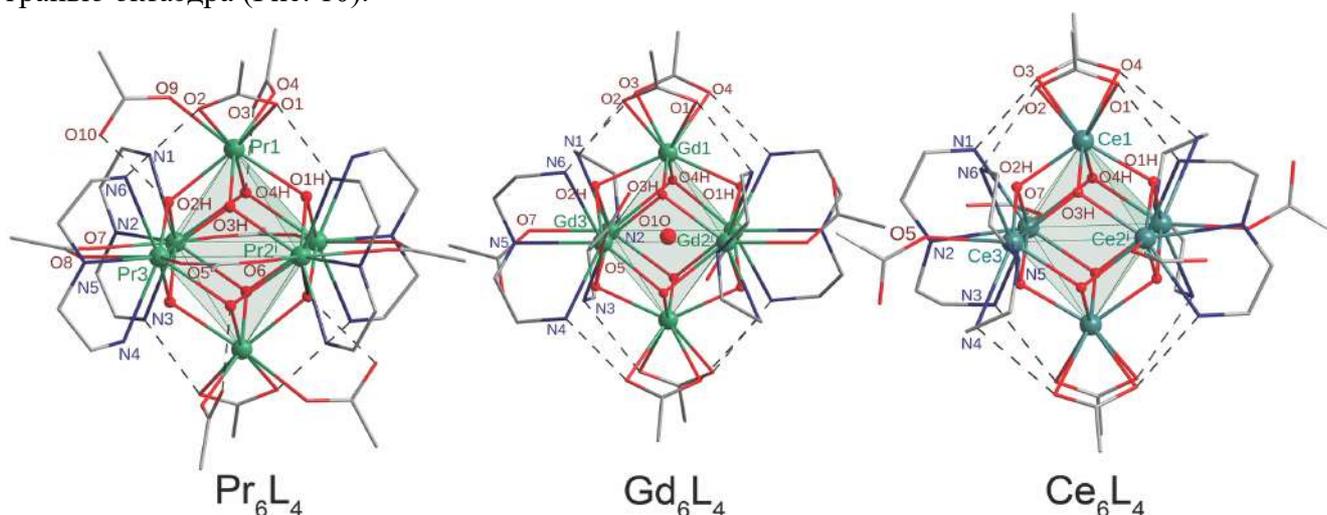


Рис. 10. Кристаллические структуры представителей трех обнаруженных структурных типов октаэдрических пивалатов РЗЭ Ln_6L_4 . Коды симметрии: (i) $2-x, 2-y, 1-z$ (Pr_6L_4), $-1-x, -y, -1-z$ (Gd_6L_4, Ce_6L_4). Трет-бутильные группы и атомы водорода не показаны для ясности.

В Ce_6L_4 апикальный атом $Ce1$ координирует четыре атома O двух хелатирующих piv^- ($O1-O4$) и четыре μ_3 -мостиковых атома кислорода ($O1H-O4H$). Экваториальные атомы $Ce2$ и $Ce3$ координируют три атома N диэтилентриамина ($N1-N3, N4-N6$, соответственно) и один атом O терминального piv^- ($O7, O5$, соответственно). КЧ (Ce) = 8, а координационный полиэдр представляет собой квадратную антипризму. Молекула Pr_6L_4 имеет несколько отличную структуру: четыре аниона piv^- , лежащие в экваториальной плоскости, являются не терминальными, а мостиковыми между соседними экваториальными атомами Pr ; апикальный атом Pr дополнительно координирует терминальный piv^- для компенсации заряда металл-кислородного кластера. КЧ (Pr) = 9, а координационный полиэдр представляет собой одношапочную квадратную антипризму. Молекула Gd_6L_4 имеет схожее строение с Ce_6L_4 , основным отличием является наличие внутри октаэдра мостикового аниона μ_6-O^{2-} , компенсирующего заряд, КЧ (Gd) = 9. Такой центрированный μ_6-O октаэдр на основе РЗЭ значительно более распространен в литературе по сравнению с нецентрированным октаэдром, обнаруженным в Pr_6L_4 [7]. Молекулы всех трех описанных структурных типов содержат развитую систему внутримолекулярных водородных связей между $deta$ и piv^- . Несмотря на наибольший размер иона Pr среди исследованных Ln_6L_4 , водородные связи в Pr_6L_4 самые

короткие и значит наиболее прочные, что вносит вклад в стабильность структуры в отсутствие темплатирующего $\mu_6\text{-O}$.

В рамках исследования люминесцентных свойств октаэдрических комплексов были синтезированы смешаннометаллические комплексы, содержащие Eu и Tb. Спектры испускания люминесценции **(Eu, Tb)₄** и **(Eu, Tb)₆L₄** регистрировали при длинах возбуждения 487 нм ($\text{Tb}^{3+}: {}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$) и 365 нм ($\text{Eu}^{3+}: {}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$). Гидроксопивалат **(Eu, Tb)₄** демонстрирует только характерную люминесценцию Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J, J = 0-4$) при обеих длинах волн возбуждения, а в спектре шестиядерного комплекса **(Eu, Tb)₆L₄** присутствуют как линии Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J, J = 0-4$), так и линии Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J, J = 3-6$) при обеих длинах волн. Спектры возбуждения люминесценции записывали на длинах волн регистрации 615 нм и 545 нм, соответствующим максимальным значениям длин волн испускания Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) и Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$), соответственно. Спектр **(Eu, Tb)₄** при 615 нм указывает на возбуждение обоих ионов, в то время как при длине волны регистрации 545 нм в спектре отсутствуют пики, соответствующие возбуждению. Это указывает на полный перенос энергии с возбужденных ионов Tb^{3+} на ионы Eu^{3+} , так как в спектре испускания присутствуют только линии, соответствующие Eu^{3+} . Спектры возбуждения **(Eu, Tb)₆L₄** на длинах волн регистрации 615 и 545 нм указывают на возбуждение обоих Eu и Tb. Это в совокупности со спектрами испускания означает, что в **(Eu, Tb)₆L₄** происходит частичный перенос энергии между Tb^{3+} и Eu^{3+} , так как в спектре испускания проявляются линии, соответствующие каждому из ионов. Перенос энергии возможен в обоих направлениях, так как уровень ${}^5\text{D}_0$ Eu^{3+} (17300 см^{-1}) находится вблизи уровня ${}^5\text{D}_4$ Tb^{3+} (20500 см^{-1}). По данным литературы перенос энергии между ионами РЗЭ сильно зависит от расстояния между ними, а критическим расстоянием, выше которого перенос перестает быть значимым, считается 10 \AA . По данным РСтА **(Eu, Tb)₆L₄** расстояния между ионами металла, принадлежащих соседним молекулам, находятся в диапазоне $11-14 \text{ \AA}$. Поэтому, учитывая наличие проявляющегося в спектрах люминесценции переноса энергии, можно заключить, что атомы Eu и Tb находятся внутри одной молекулы.

5. Одномерные координационные полимеры с моноядерным строительным блоком $[\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{solv})_x]_{\infty}$

Циклогексанкарбоновая кислота (Hchc) содержит алициклический заместитель с разветвлением в α положении, что вместе со значением константы кислотности, близким к Hprv (4.9 и 5.0, соответственно), позволяет *a priori* предположить схожесть строения и химии соответствующих карбоксилатов. На самом деле анион chc^- обладает особыми стерическими свойствами — его относительно крупный размер и неплоская конформация могут препятствовать образованию плотных молекулярных упаковок, приводить к образованию неупорядоченных рентгеноаморфных соединений, способствовать включению сольватных молекул в пустоты упаковки. В рамках работы было установлено, что указанные особенности приводят к уникальному разнообразию кристаллических структур циклогексанкарбоксилатов РЗЭ, отличающему эту систему от других алифатических карбоксилатов РЗЭ, описанных в литературе. В результате подбора методик вариацией растворителя (этанол, вода, ацетонитрил, их смеси) и источника chc^- (кислота Hchc, ее натриевая соль, их буферная смесь) в системе было обнаружено четыре структурных типа и выделено четыре методики, позволяющие воспроизводимо синтезировать представители этих структурных типов (Рис 11).



Рис. 11. Обнаруженные структурные типы в системе нитрат РЗЭ – циклогексанкарбоксилат и соответствующие методики синтеза. Голубым цветом обозначены области существования структурных типов, вишневым треугольником — соединения, для которых были выращены монокристаллы и выполнен дифракционный эксперимент. Серым цветом обозначены элементы, для которых не были получены однозначно идентифицированные однофазные продукты синтеза.

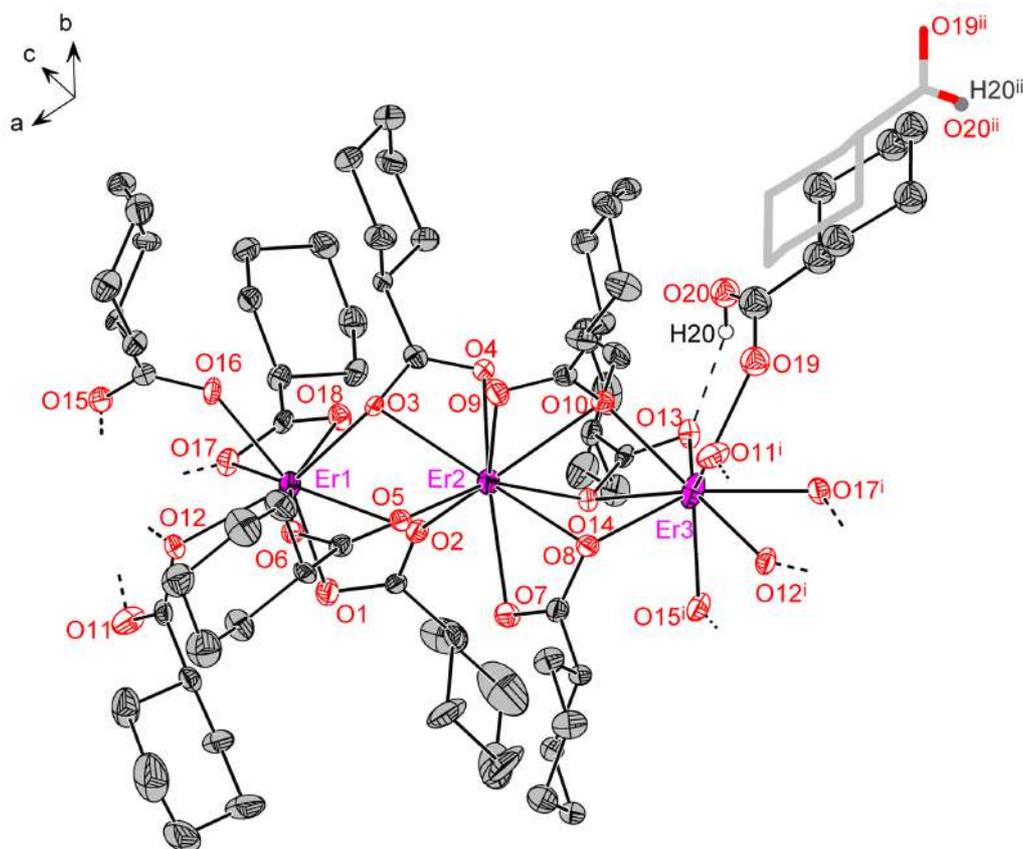


Рис. 12. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Er}_3(\text{chc})_9](\text{Hchc})_{0.5}$. В стержневой модели показано второе положение молекулы Hchc , лежащей на центре инверсии; штриховой линией — водородная связь. Коды симметрии: (i) $-0.5 + x, 0.5 - y, -0.5 + z$; (ii) $-x, 1 - y, 1 - z$.

Изоструктурные соединения $[\text{Ln}_3(\text{chc})_9](\text{Hchc})_{0.5}$ ($\text{Ln} = \text{Dy-Tm}$) получали сливанием водных растворов соответствующего нитрата РЗЭ с водным раствором буферной смеси Hchc ($\text{pK}_a = 4.9$) и $\text{Na}(\text{chc})$ мольным соотношением $\text{Ln} : \text{Hchc} : \text{Na}(\text{chc}) = 1 : 3 : 3$. По аналогичной

методике в буферном растворе на основе Hpriv ($\text{pK}_a = 5.0$) были получены описанные выше полиядерные гидроксопивалаты. Оказывается, что замена трет-бутильного заместителя в Hpriv на циклогексильный в Hchc приводит к выделению 1D координационных полимеров без протекания гидролиза. Кристаллическую структуру комплексов структурного типа $[\text{Ln}_3(\text{chc})_9](\text{Hchc})_{0.5}$ рассмотрим на примере $[\text{Er}_3(\text{chc})_9](\text{Hchc})_{0.5}$. Соединение кристаллизуется в пространственной группе $\text{P2}_1/\text{n}$ и представляет собой 1D координационный полимер (Рис. 12). В симметрически независимой части элементарной ячейки расположены три атома Er, каждый из которых координирует мостиковые и хелатно-мостиковые циклогексанкарбоксилат-анионы, обеспечивающие полимерную структуру цепи. Некоординированная молекула Hchc расположена на центре инверсии и разупорядочена по двум частично перекрывающимся позициям с равной заселенностью 0.5. Второй атом кислорода карбоновой кислоты O20 является донором водородной связи с атомом O13 соседнего хелатно-мостикового аниона. В цепи 1D координационного полимера $[\text{Er}_3(\text{chc})_9](\text{Hchc})_{0.5}$ атомы Er не лежат ни на одной прямой, как например в полимерных цепях описанных выше $[\text{Ln}(\text{priv})_3]_\infty$, ни в одной плоскости, а образуют спираль с выносом относительно средней плоскости 0.3 \AA , которая в проекции описывает знак ∞ . Цепи координационного полимера уложены параллельно друг другу, образуя псевдогексагональную упаковку.

Отметим, что для РЗЭ первой половины ряда (La–Tb) в аналогичных условиях образуются рентгеноаморфные продукты $\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})_x(\text{Hchc})_y$; РЗЭ конца ряда (Yb, Lu) образуют кристаллические продукты, изоструктурные $\text{Er}(\text{chc})_3$ — продукту десольватации $[\text{Er}_3(\text{chc})_9](\text{Hchc})_{0.5}$.

Наиболее обширным структурным типом, существующим для РЗЭ от Nd до Lu является структура $[\text{Ln}_8(\text{chc})_{24}(\text{H}_2\text{O})_8]_\infty$. Соединения этого типа были получены сливанием спиртовых растворов соответствующих $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и смеси $\text{Na}(\text{chc}) + \text{Hchc}$ с мольным соотношением $\text{Ln} : \text{Hchc} : \text{Na}(\text{chc}) = 1 : 3 : 3$. Для $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Tm–Lu}$ были выращены монокристаллы и проведен дифракционный эксперимент. Соединения кристаллизуются в пространственной группе I2 и содержат 8 независимых атомов металла в элементарной ячейке. Большой объем элементарной ячейки, двойникование, малые размеры кристаллов и быстрое угловое затухание интенсивности дифракционных максимумов не позволили провести полноценное уточнение структуры даже по данным, собранным с использованием синхротронного источника (XRD1, Elettra): по данным РСТА надежно удалось установить только строение металл-кислородного остова. Как и в случае структурного типа $[\text{Ln}_3(\text{chc})_9](\text{Hchc})_{0.5}$, разупорядочение анионов chc^- не позволяет осуществить плотную упаковку полимерных цепей, что приводит к их спиральной форме. Однако в отличие от $[\text{Ln}_3(\text{chc})_9](\text{Hchc})_{0.5}$, в $[\text{Ln}_8(\text{chc})_{24}(\text{H}_2\text{O})_8]$ спирали имеют два выделенных скрещивающихся направления, которые послойно чередуются.

Для элементов $\text{Ln} = \text{La–Nd}$ в этих же условиях образуются аморфные продукты с количественным составом $\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})$, идентичным кристаллическим аналогам. Изучение их локальной структуры проводили методом полного рентгеновского рассеяния с анализом PDF на примере порошков кристаллического $[\text{Sm}_8(\text{chc})_{24}(\text{H}_2\text{O})_8]_\infty$ и аморфного $\text{Nd}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})$. Установлено, что несмотря на различный вид порошковых рентгенограмм, они имеют схожий вид кривой PDF, а значит и схожую локальную структуру (Рис. 13).

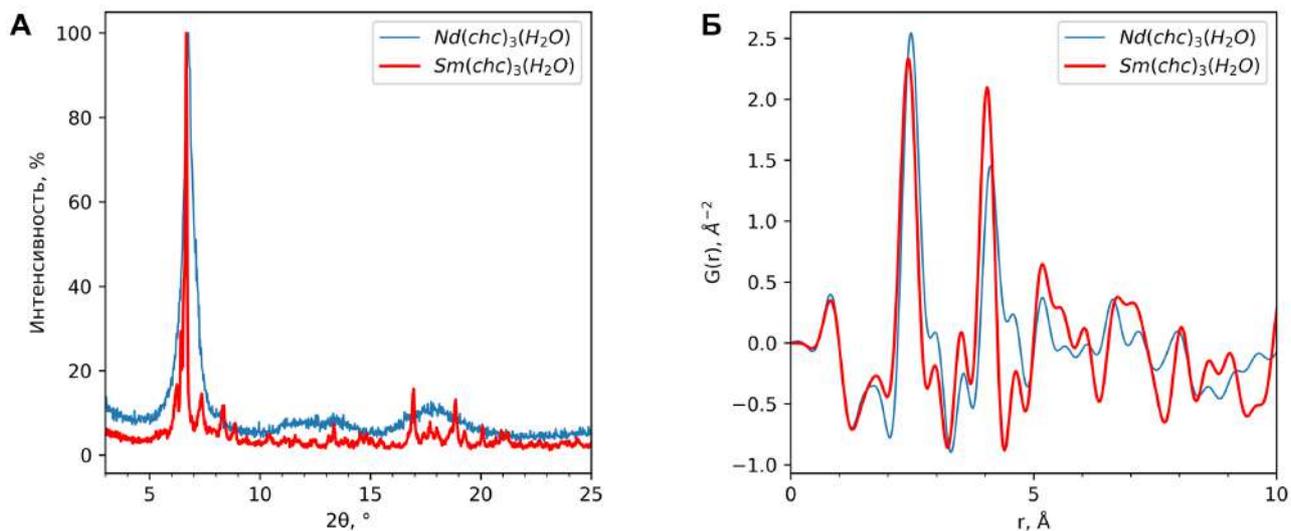


Рис. 13. (А) Порошковые рентгенограммы $Nd(chc)_3(H_2O)$ и $Sm(chc)_3(H_2O)$. (Б) Экспериментальные PDF порошков $Nd(chc)_3(H_2O)$ и $Sm(chc)_3(H_2O)$.

Представители двух рассмотренных структурных типов были получены взаимодействием нитратов РЗЭ со смесью $Na(chc) + Hchc$ в водном и спиртовом растворе. Была проведена серия синтезов с использованием водно-спиртового раствора смеси $Na(chc) + Hchc$ ($V_{H_2O} : V_{EtOH} = 3 : 1$). Из этих растворов удалось вырастить монокристаллы изоструктурных соединений элементов начала ряда общего состава $[Ln_2(chc)_6(H_2O)(EtOH)](Hchc)$ ($Ln = Ce-Nd$) медленной кристаллизацией на воздухе. Они представляют собой одномерные координационные полимеры с двумя кристаллографически неэквивалентными атомами РЗЭ, $KЧ(Ln1) = 10$, $KЧ(Ln2) = 8$. В пространстве между рыхло упакованными полимерными цепями располагается некоординированная молекула $Hchc$, удерживаемая в кристалле за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий и системы водородных связей с координированной молекулой воды и одним из анионов chc^- . В структурном типе также реализуется спиральная форма цепей и укладка по искаженному гексагональному мотиву. Отметим, что основной продукт синтеза, образующийся в виде осадка при сливании растворов $Ln(NO_3)_3$ и $Na(chc) + Hchc$ имеет низкую кристалличность и не содержит фаз $Ln_2(chc)_6(Hchc)(H_2O)(EtOH)$ или $Ln_2(chc)_6(Hchc)(H_2O)_3$, кристаллы которых образуются при упаривании маточного раствора. Для $Ln = La$ в этих условиях образуются кристаллы ранее описанной в литературе фазы $La_2(chc)_6(Hchc)(H_2O)_3$ [8].

Единственным обнаруженным представителем четвертого структурного типа в системе циклогексанкарбоксилатов является $[La(chc)_3(H_2O)_2]$, полученный взаимодействием водных растворов $La(NO_3)_3$ и $Na(chc)$ в отсутствие свободной кислоты $Hchc$. $[La(chc)_3(H_2O)_2]$ представляет собой 1D координационный полимер с одним кристаллографически независимым атомом La и проявляет температурно-индуцированный фазовый переход $C2/c \rightarrow P\bar{1}$ с понижением симметрии при охлаждении. La координирует один хелатный и два хелатно-мостиковых аниона chc^- , а также две молекулы H_2O , что соответствует $KЧ(La) = 10$. Как и в случае остальных соединений, обнаруженных в системе, полимерные цепи $[La(chc)_3(H_2O)_2]$ имеют нелинейную форму. В кристаллической структуре они уложены по псевдогексагональному мотиву.

6. Металл-органический каркас с биядерным строительным блоком $[(CH_3)_2NH_2]_2[Ce_2(bdc)_4(DMF)_2](H_2O)_2$

Одной из задач координационной химии является создание молекулярных прекурсоров, которые выступали бы источником металлических центров при сборке новых

координационных полимеров и металл-органических каркасов. В этой части работы мы исследовали возможность образования церий-содержащих металл-органических каркасов взаимодействием представителей ранее описанных семейств комплексов пивалатов $[\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ (**Ce4**) и $[\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$ (**Ce6L4**) с линкерным лигандом 1,4-бензолдикарбоновой (терефталевой) кислотой (H_2bdc).

Новый металл-органический каркас $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (**Ce-MOF**) и ранее описанный в литературе каркас $[\text{Ce}_5(\text{bdc})_{7.5}(\text{DMF})_4]$ (**Ce5**) [9] синтезировали сольвотермальным методом из трех различных церий-содержащих прекурсоров, (i) $\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$, или (ii) $\text{Ce}_2(\text{ac})_6(\text{H}_2\text{O})_3$ (Hac — уксусная кислота), или (iii) $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ и H_2bdc в диметилформамиде в соответствии с Рис. 14.

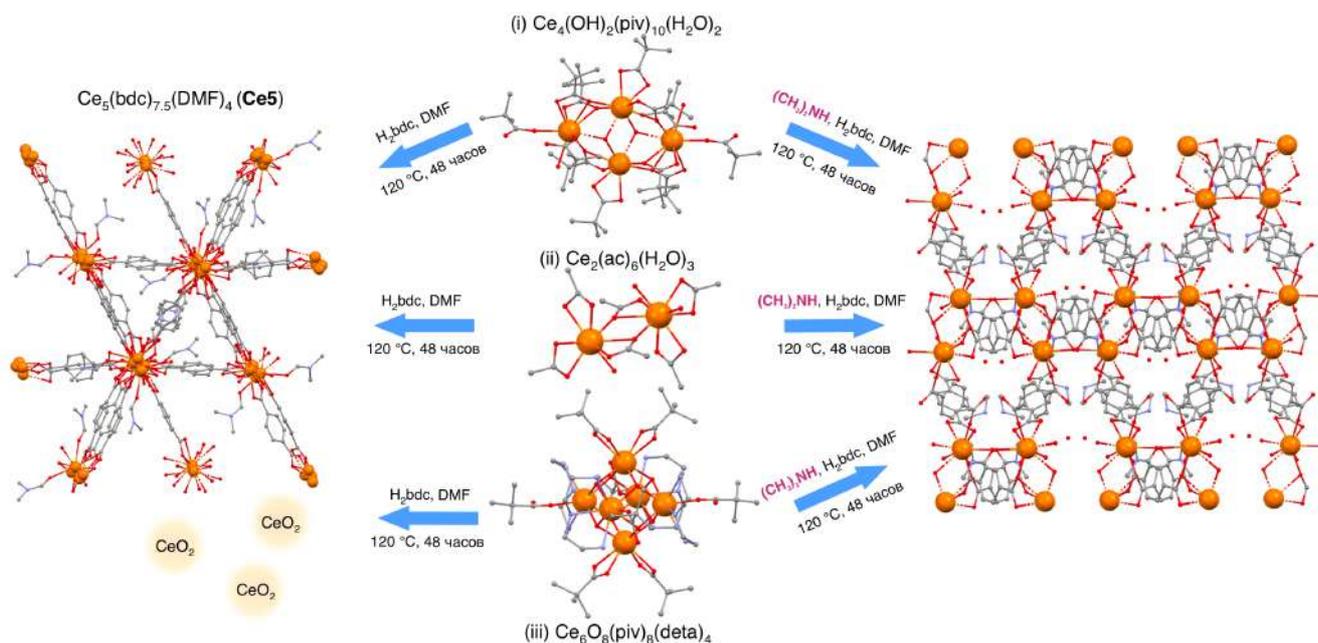


Рис. 14. Схема синтеза **Ce-MOF** и **Ce5** из различных церий-содержащих прекурсоров.

Реакция между H_2bdc и **Ce4** (i) или (ii) $\text{Ce}_2(\text{ac})_6(\text{H}_2\text{O})_3$ в ДМФ приводит к образованию **Ce5** в широком диапазоне условий (120–160 °C, 48–96 ч) (Рис. 14). Если в качестве прекурсора был использован **Ce6L4**, Ce^{4+} лишь частично восстанавливается до Ce^{3+} , а реакция приводит к образованию композита $\text{CeO}_2@/\text{Ce5}$. Наноразмерное состояние CeO_2 в композите было подтверждено методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии, а средний размер частиц, уточненный из кривой PDF составил 4.48 ± 0.06 нм. Данные рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES) подтверждают валентное состояние Ce в композите, а уточнение расчетного спектра как суммы двух компонент Ce^{3+} и Ce^{4+} дает значение мольного отношения $\text{Ce}^{3+} : \text{Ce}^{4+} 0.47 \pm 0.01 : 0.53 \pm 0.01$.

Намеренное добавление диметиламина в реакцию смесь (Рис. 14) приводит к образованию **Ce-MOF** для всех трех исследованных прекурсоров — $\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Ce}_2(\text{ac})_6(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$. Примечательно, что при использовании в качестве источника церия коммерчески доступного $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ не удалось найти условий сольвотермальной реакции для образования чистого **Ce-MOF**, что подчеркивает важность предорганизации атомов Ce в карбоксилатном прекурсор.

Ce-MOF кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$, элементарная ячейка содержит один кристаллографически независимый атом Ce, а кристаллическая структура построена из centrosymmetric биядерных фрагментов с расстоянием $\text{Ce} \cdots \text{Ce}$ 4.185 Å, в которых атомы церия связаны двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми

карбокисильными группами четырех анионов bdc^{2-} ; $KЧ(Сe) = 9$. Биядерные фрагменты $\{Ce_2(bdc)_8\}$ объединены в трехмерный анионный каркас, образуя сеть переплетающихся каналов с наибольшей апертурой вдоль оси c . Каналы заполнены компенсирующими заряд каркаса катионами диметиламмония и некоординированными молекулами воды, образующими систему водородных связей с атомами O2, O4, O8 терефталат-аниона. Координированные молекулы ДМФ также направлены внутрь каналов. Анализ пористости показывает, что **Ce-MOF** занимает третье место по свободному объему пор среди каркасов Ce^{3+} с терефталатным линкером. Термическое поведение **Ce-MOF** было исследовано совокупностью методов *in situ* порошковой рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа с масс-спектрометрией выделяющихся газов и полного рентгеновского рассеяния с анализом PDF (Рис. 15).

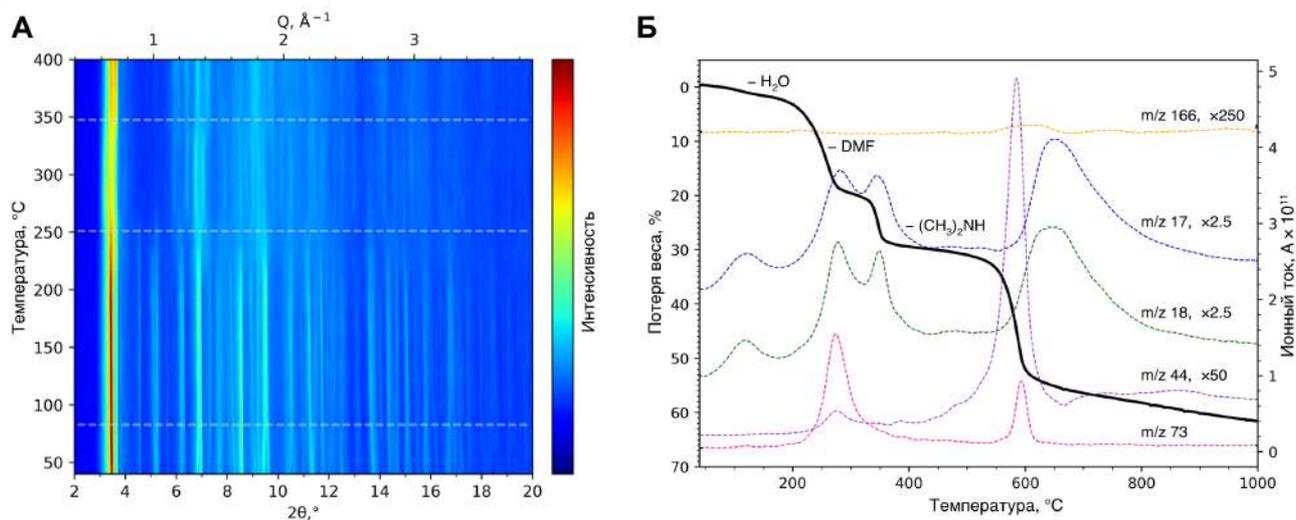


Рис. 15. (А) *In situ* порошковая рентгенограмма **Ce-MOF** ($\lambda = 0.5594 \text{ \AA}$) при нагревании в запаянном под вакуумом капилляре. Серыми штриховыми линиями обозначены стадии изменения структуры. $\lambda = 0.5594 \text{ \AA}$. $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ — модуль вектора рассеяния. (Б) Термограмма **Ce-MOF** и ионные токи частиц с соответствующим m/z в выделяющемся газе.

Молекулы-гости (H_2O , DMF, $(CH_3)_2NH$) последовательно покидают поры каркаса, при этом драматических изменений в структуре или ее разрушения не происходит, что видно из сохранения пиков на дифракционной картине выше $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Согласно данным ТГА каркас сохраняет устойчивость до $500 \text{ }^\circ\text{C}$, а присутствие при более высоких температурах пиков с $m/z = 44, 73, 166$, соответствующих терефталату, указывает на разрушение каркаса. Неокислительная атмосфера аргона предотвращает полный пиролиз с образованием CeO_2 (теоретическая потеря веса 72%) даже при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Термограмма на воздухе содержит те же стадии десольватации при температурах $100, 200$ и $300 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом разрушение каркаса с окислением органических фрагментов начинается при температуре около $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce-MOF проявляет каталитическую активность в реакции окисления CO кислородом воздуха. Показано, что она зависит от использованного прекурсора, что подчеркивает важный вклад предорганизации атомов металла в структуре прекурсора в проявляемые функциональные свойства.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые методики растворного синтеза и синтезированы 69 новых координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе карбоксилатов РЗЭ. Совокупностью методов рентгеновской дифракции, полного рентгеновского рассеяния, ИК-спектроскопии и квантовохимического моделирования установлено их строение, выявлены 14 новых структурных типов и области их существования в ряду РЗЭ; определено 27 кристаллических структур. Выявлены закономерности формирования полимерных и полиядерных алифатических карбоксилатов и установлена взаимосвязь между их составом и структурой. Получен ряд соединений с практически значимыми функциональными свойствами.

2. Одномерные координационные полимеры $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Lu}, \text{Y}$) относятся к двум структурным типам (от La до Gd и от Tb до Lu), отличающихся структурной функцией лиганда. Показано, что смена структурной функции с хелатно-мостиковой на мостиковую по ряду РЗЭ происходит постепенно с нарушением дальнего порядка для элементов середины ряда.

3. Реакция этилендиамина с $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ приводит к изоструктурным координационным полимерам $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$), сохраняющих одномерную топологию при изменении структурных функций лигандов. Комплекс $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ демонстрирует температурно-зависимую фотолюминесценцию в диапазоне от -80°C до $+80^\circ\text{C}$ с максимальным значением относительной чувствительности $0.2\ \%/^\circ\text{C}$.

4. В условиях контролируемого гидролиза РЗЭ от La до Er образуют одномерные координационные полимеры, существующие в виде двух полиморфов с различной упаковкой лент $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$ одинакового строения. Последовательная дегидратация и регидратация позволяет осуществить переход между полиморфами через фазу с нарушенным дальним порядком. $[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ проявляет слабый антиферромагнитный обмен внутри четырехъядерных кластеров и свойства молекулярного магнетика во внешнем магнитном поле.

5. При взаимодействии $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ с диэтилентриамином образуются молекулярные гидроксокомплексы с октаэдрическим ядром $\{\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_8\}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\{\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8\}$ ($\text{Ln} = \text{Gd-Dy}, \text{Er}$). Квантовохимические расчеты указывают на отсутствие решающей роли центрирующего $\mu_6\text{-O}$ внутри октаэдрического ядра для его формирования.

6. Циклогексанкарбоксилаты РЗЭ образуют одномерные координационные полимеры четырех структурных типов, содержащих схожие цепи $\{\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{solv})_x\}_\infty$, различающиеся мотивом упаковки и сольватным составом. Состав и строение образующихся комплексов определяется как положением металла в ряду РЗЭ, так и выбором растворителя и условий кристаллизации. Стерические особенности циклогексанкарбоксилат-аниона приводят к образованию спиралевидных полимерных цепей, в отличие от линейных цепей $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$.

7. С использованием оригинального синтетического подхода синтезирован новый церий-содержащий анионный металл-органический каркас $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2](\text{H}_2\text{O})_2$. При нагревании каркаса молекулы-гости последовательно покидают его поры, при этом сохраняется локальная структура и не происходит потери дальнего порядка. Каркас проявляет каталитические свойства в практически важной реакции окисления угарного газа.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 6th Edition. **2009**.
2. Fuchs R., Strähle J. Die Kristallstruktur von $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, ein Metall(III) Acetat mit Kettenstruktur // *Zeitschrift für Naturforschung*. **1984**. Vol. 39b. P. 1662–1663.
3. Lossin A., Meyer G. Wasserfreie Selten-Erd-Acetate, $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (M = Sm-Lu, Y) mit Kettenstruktur. Kristallstrukturen von $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ und $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. **1993**. Vol. 619. P. 1609–1615.
4. Fu L., Fu Z., Yu Y., Wu Z., Jeong J.H. An Eu/Tb-codoped inorganic apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ luminescent thermometer // *Ceramics International*. **2015**. Vol. 41, № 5. P. 7010–7016.
5. Marciniak L., Bednarkiewicz A. The influence of dopant concentration on temperature dependent emission spectra in $\text{LiLa}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{P}_4\text{O}_{12}$ nanocrystals: toward rational design of highly-sensitive luminescent nanothermometers // *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2016**. Vol. 18, № 23. P. 15584–15592.
6. Tsymbarenko D.M., Martynova I.A., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Kuzmina N.P. Mixed ligand acetate, propionate, and pivalate complexes of rare earth metals with monoethanolamine: A new approach to the synthesis, composition, structure, and use for the preparation of oxide materials // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. **2016**. Vol. 42, № 10. P. 662–678.
7. Giester G., Žák Z., Unfried P. Syntheses and crystal structures of rare earth basic nitrates hydrates. Part III. $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}(\eta^2\text{-NO}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; x = 3, 4, 5, 6 // *Journal of Alloys and Compounds*. **2009**. Vol. 481, № 1–2. P. 116–128.
8. Gao F., Meng Q., Chi Y., Bu W., Fan Y., Ye L., Yang G. SIBFOY: experimental crystal structure determination. **1997**.
9. D'Arras L., Sassoie C., Rozes L., Sanchez C., Marrot J., Marre S., Aymonier C. Fast and continuous processing of a new sub-micronic lanthanide-based metal-organic framework // *New Journal of Chemistry*. **2014**. Vol. 38, № 4. P. 1477–1483.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах, опубликованных в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus:

1. **Grebnyuk D.**, Zobel M., Polentarutti M., Ungur L., Kendin M., Zakharov K., Degtyarenko P., Vasiliev A., Tsymbarenko D. A Family of Lanthanide Hydroxo Carboxylates with 1D Polymeric Topology and Ln_4 Butterfly Core Exhibits Switchable Supramolecular Arrangement // *Inorganic Chemistry*. **2021**. Vol. 60, № 11. P. 8049–8061. **IF = 5.165** (WoS). Доля участия 35%.
2. Tsymbarenko D., **Grebnyuk D.**, Burlakova M., Zobel M. Quick and robust PDF data acquisition using a laboratory single-crystal X-ray diffractometer for study of polynuclear lanthanide complexes in solid form and in solution // *Journal of Applied Crystallography*. **2022**. Vol. 55, № 4. P. 890–900. **IF = 3.304** (WoS). Доля участия 25%.
3. **Grebnyuk D.**, Zobel M., Tsymbarenko D. Partially ordered lanthanide carboxylates with highly adaptable 1D polymeric structure // *Polymers*. **2022**. Vol. 14, № 16. P. 3328. **IF = 4.329** (WoS). Доля участия 45%.
4. **Grebnyuk D.**, Martynova I., Tsymbarenko D. Self-Assembly of Hexanuclear Lanthanide Carboxylate Clusters of Three Architectures // *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2019**. Vol. 2019, № 26. P. 3103–3111. **IF = 2.524** (WoS). Доля участия 45%.

5. Tsybarenko D., Martynova I., **Grebnyuk D.**, Shegolev V., Kuzmina N. One-dimensional coordination polymers of whole row rare earth tris-pivalates // *Journal of Solid State Chemistry*. **2018**. Vol. 258. P. 876–884. **IF = 3.498** (WoS). Доля участия 35%.
6. **Гребенюк Д.И.**, Цымбаренко Д.М. Синтез и кристаллическая структура полимерного циклогексанкарбоксилата эрбия с необычным строением полимерной цепи // *Журнал Структурной Химии*. **2022**. Т. 63, № 3. С. 338–346. **IF = 1.004**. Доля участия 50%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.х.н. Дмитрию Михайловичу Цымбаренко за мудрое руководство на протяжении почти десяти лет работы и пример преданности своему делу, а также за возможность перенять уникальные знания и опыт, которой автор воспользовался в меру своих способностей.

Автор благодарит заведующего лабораторией химии координационных соединений д.х.н. Андрея Рафаиловича Кауля и весь коллектив лаборатории, в которой начал свою исследовательскую деятельность в 2012 году, поступив на химический факультет МГУ. В частности, автор благодарит своих коллег Руслана Гашигуллина, Михаила Кендина, Артема Шевченко, Марию Шаульскую, Альбину Николаеву и Всеволода Щеголева за помощь в синтезе и исследовании соединений, а также за возможность неформального обсуждения результатов.

Автор благодарит проф. Мириам Цобель за знакомство с методом полного рентгеновского рассеяния и уникальный опыт работы в Университете Байройта и на источнике синхротронного излучения Diamond. Кроме того, автор считает важным поблагодарить сотрудников группы проф. Цобель — Сабрину Томэ, Нильса Принца, Мирко Экардта — за помощь в экспериментах по полному рентгеновскому рассеянию и комфортное знакомство с непривычной академической средой.

Автор благодарен сотрудникам источника синхротронного излучения Elettra Маурицио Полентарутти, Джорджо Баису, Ясперу Плезиру за помощь во время рентгеновских исследований и уникальный опыт.

Автор благодарен к.х.н. Александру Кустову, к.х.н. Юрию Белоусову, к.ф.-м.н. Павлу Дегтяренко, к.ф.-м.н. Константину Захарову, д.ф.-м.н. Александру Васильеву, проф. Ливиу Унгуру, Илье Садыкову за помощь в исследовании функциональных свойств соединений.

Автор благодарен своему учителю Ольге Георгиевне Степаненко за задание направленности в сторону химической науки, неизменную многолетнюю поддержку и дружбу.

Автор особенно благодарен своим родным и близким за веру в него и поддержку на долгом и непростом пути к ученой степени.