

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



**Гребенюк Димитрий Ильич**

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

1.4.1. Неорганическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
с.н.с., к.х.н. Цымбаренко Дмитрий Михайлович

Москва — 2022

# Оглавление

<b>1. Введение .....</b>	<b>6</b>
<b>2. Обзор литературы .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1. Алифатические карбоксилаты РЗЭ .....</b>	<b>13</b>
2.1.1. Ацетаты .....	13
2.1.2. Пивалаты .....	16
2.1.3. Высшие карбоксилаты .....	18
<b>2.2. Полиядерные карбоксилаты РЗЭ .....</b>	<b>20</b>
2.2.1. Контролируемый гидролиз .....	21
2.2.2. Четырехъядерные кластеры .....	23
2.2.3. Шестиядерные кластеры .....	29
2.2.4. Методы исследования полиядерных фрагментов в растворе .....	32
<b>2.3. РЗЭ-содержащие металл-органические каркасы .....</b>	<b>33</b>
2.3.1. Терефталаты РЗЭ .....	33
2.3.2. Изоретикулярный и темплатный синтез .....	35
2.3.3. Металл-органические каркасы с полиядерными строительными блоками .....	41
<b>2.4. Заключение .....</b>	<b>45</b>
<b>3. Экспериментальная часть .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1. Квантовохимическое моделирование .....</b>	<b>46</b>
<b>3.2. Исходные вещества и реактивы .....</b>	<b>46</b>
<b>3.3. Методики синтеза .....</b>	<b>46</b>
3.3.1. $\text{Ln}(\text{piv})_3$ .....	46
3.3.2. $\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})$ .....	47
3.3.3. $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n$ .....	47
3.3.4. $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ , $\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4$ и $\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ .....	48
3.3.5. $\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{solv})_x$ .....	48
3.3.6. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	49
<b>3.4. Методы физико-химического анализа .....</b>	<b>49</b>
<b>3.5. Рентгеновская дифракция .....</b>	<b>51</b>
<b>4. Результаты и их обсуждение .....</b>	<b>54</b>
<b>4.1. Одномерные координационные полимеры с моноядерным строительным блоком <math>[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty</math> .....</b>	<b>54</b>

4.1.1. Синтез $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ .....	54
4.1.2. Кристаллическая структура $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ .....	55
4.1.2. Изменение структуры $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ по ряду РЗЭ.....	58
<b>4.2. Одномерные координационные полимеры с моноядерным строительным блоком</b>	
<b><math>[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty</math> .....</b>	<b>61</b>
4.2.1. Синтез и кристаллическая структура $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ .....	61
4.2.2. Люминесцентные свойства $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ .....	64
<b>4.3. Одномерные координационные полимеры с четырехъядерным строительным блоком</b>	
<b><math>[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty</math> .....</b>	<b>68</b>
4.3.1. Синтез $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$ .....	68
4.3.2. Кристаллическая структура $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$ .....	70
4.3.3. Переключение супрамолекулярной упаковки при дегидратации-регидратации .....	76
4.3.4. Эволюция структуры $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$ при переключении упаковки .....	77
4.3.5. Магнитные свойства .....	80
<b>4.4. Шестиядерные молекулярные комплексы <math>[\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4]</math> и <math>[\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4]</math> .....</b>	<b>83</b>
4.4.1. Синтез шестиядерных комплексов .....	83
4.4.2. Кристаллические структуры $\text{Ln}_6\text{L}_4$ .....	84
4.4.3. Супрамолекулярная организация $\text{Ln}_6\text{L}_4$ .....	88
4.4.4. Люминесцентные свойства $\text{Ln}_6\text{L}_4$ .....	89
4.4.5. Квантовохимическое моделирование .....	91
<b>4.5. Одномерные координационные полимеры с моноядерным строительным блоком</b>	
<b><math>[\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{solv})_x]_\infty</math> .....</b>	<b>94</b>
4.5.1. Общие замечания .....	94
4.5.2. $[\text{Ln}_3(\text{chc})_9](\text{Hchc})_{0.5}$ ( $\text{Ln} = \text{Dy-Tm}$ ) .....	95
4.5.3. $[\text{Ln}_8(\text{chc})_{24}(\text{H}_2\text{O})_8]$ ( $\text{Ln} = \text{Nd-Lu}$ ) .....	101
4.5.4. $[\text{Ln}_2(\text{chc})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})](\text{Hchc})$ ( $\text{Ln} = \text{Ce-Nd}$ ) .....	104
4.5.5. $[\text{La}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	107
<b>4.6. Металл-органический каркас с биядерным строительным блоком</b>	
<b><math>[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2](\text{H}_2\text{O})_2</math> .....</b>	<b>109</b>
4.6.1. Общие замечания о синтезе .....	110
4.6.2. Синтез $\text{Ce5}$ и $\text{CeO}_2@ \text{Ce5}$ .....	111
4.6.3. Синтез $\text{Ce-MOF}$ .....	114
4.6.4. Кристаллическая структура $\text{Ce-MOF}$ .....	114
4.6.5. Термическое поведение $\text{Ce-MOF}$ .....	116
4.6.6. Каталитические свойства $\text{Ce-MOF}$ .....	119

<b>4.7. Заключение .....</b>	<b>121</b>
<b>5. Основные результаты и выводы .....</b>	<b>123</b>
<b>6. Благодарности .....</b>	<b>125</b>
<b>7. Список литературы .....</b>	<b>126</b>
<b>8. Приложение .....</b>	<b>139</b>

## Список сокращений и обозначений, принятых в работе

RЗЭ, Ln — редкоземельные элементы (скандий, иттрий, лантан и лантаниды)

isonicotinate — изоникотинат, 4-пиридинкарбоксилат

py — пиридин

en — этилендиамин

mea — моноэтаноламин

deta — диэтилентриамин

mdeaH<sub>2</sub> — N-метилдиэтаноламин

phen — 1,10-фенантролин

Hcarb — карбоновая кислота

Hpro — пролин

H<sub>2</sub>asp — аспарагиновая кислота

Hac — уксусная кислота

H(<sup>i</sup>val) — изовалериановая кислота

Hbut — бутановая кислота

Hprop — пропионовая кислота

Hbz — бензойная кислота

Hriv — пивалевая, 2,2-диметилпропановая кислота

H<sub>2</sub>bdc — терефталевая кислота

Hchc — циклогексанкарбоновая кислота

DMF, ДМФ — N,N-диметилформаид

DMSO, ДМСО — диметилсульфоксид

DEF — диэтилформаид

NMP — N-метилпирролидон

e-urea — этиленмочевина

mdeaH<sub>2</sub> — N-метилдиэтаноламин

MeOH — метанол

EtOH — этанол

<sup>i</sup>PrOH — пропанол-2

solv — молекула растворителя

TGA — термогравиметрический анализ

ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия

# 1. Введение

## **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 (часто называемые молекулярными кластерами в согласии с определением IUPAC) 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 количеством f-электронов, 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 бóльшим 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 (СНN), 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.

**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).

**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 гидролизованных 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 диметиламмония за счет целенаправленного введения диметиламина в реакционную смесь.



**Положения, выносимые на защиту:**

1. Методики воспроизводимого синтеза, состав и кристаллические структуры триспивалатов 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.

**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), 21<sup>st</sup> 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).

**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 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.

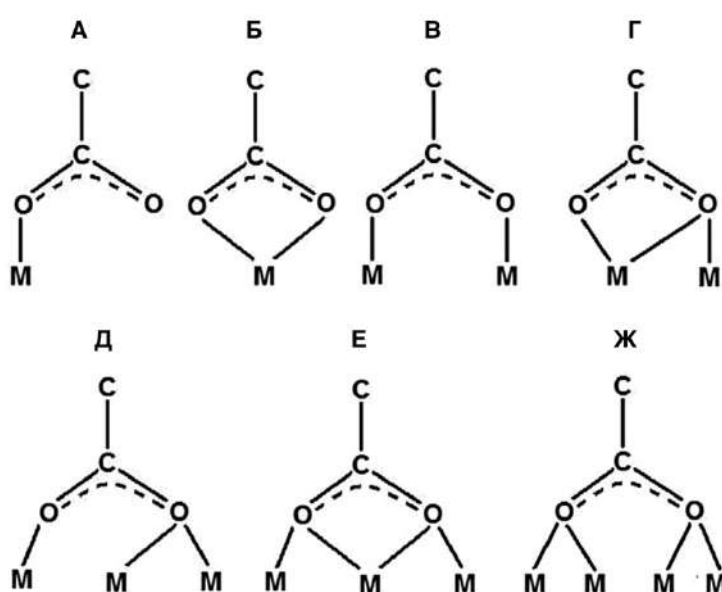
**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, включающих заключение, выводов, благодарностей, списка цитируемой литературы и приложений; изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 75 рисунков, 5 схем, 21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

**Публикации по теме работы:**

1. **Grebenyuk 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<sub>4</sub> 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., **Grebenyuk 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. **Grebenyuk 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. **Grebenyuk 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. Tsymbarenko D., Martynova I., **Grebenyuk 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%.

## 2. Обзор литературы

Карбоксилаты РЗЭ представляют собой обширный класс соединений с разнообразными кристаллическими структурами и функциональными свойствами. Отсутствие у ионов РЗЭ предпочтения строго определенных координационных полиэдров, преимущественно ионный вклад в связь металл–кислород и эффект лантанидного сжатия приводят к разнообразию их координационных чисел (от 6 до 12) и лабильности комплексов. Необходимость заполнить большое число позиций в координационной сфере РЗЭ вместе с гибкостью органических лигандов и разнообразием их структурных функций (Рис. 2.1) определяют богатство координационной химии карбоксилатов РЗЭ.



**Рис. 2.1.** Возможные структурные функции карбоксилат-анионов в комплексах РЗЭ: (А) монодентатная  $kO$ ; (Б) хелатная  $k^2O, O'$ ; (В) мостиковая  $1kO; 2kO'$ ; (Г) хелатно-мостиковая  $1:2k^2O; 1O'$ ; (Д) двойная мостиковая  $1kO; 2:3k^2O'$ ; (Е) двойная хелатно-мостиковая  $1:2k^2O; 1:3k^2O'$ ; (Ж) тройная мостиковая  $1:2k^2O; 3:4k^2O'$ . [1]

Среди карбоксилатов РЗЭ в настоящее время особый интерес представляют полиядерные комплексы и координационные полимеры. Литературные сведения о них обширны и являются предметом рассмотрения нескольких опубликованных обзоров. В следующих трех разделах будут рассмотрены особенности строения и способы синтеза полимерных алифатических карбоксилатов РЗЭ (ацетатов, пивалатов и некоторых других), полиядерных карбоксилатов РЗЭ, а также РЗЭ-содержащих металл-органических каркасов. Отметим, что здесь и далее под алифатическими карбоновыми кислотами будем подразумевать соединения, в которых карбоксильная группа связана с  $sp^3$ -гибридным атомом углерода.

## 2.1. Алифатические карбоксилаты РЗЭ

### 2.1.1. Ацетаты

Семейство описанных структур ацетатов РЗЭ богато — база CSD содержит сведения о более чем 1000 структурах, содержащих РЗЭ и ацетат-анион, среди них порядка 100 записей со структурами сольватов и гидратов ацетатов РЗЭ общего состава  $\text{Ln}(\text{ac})_3(\text{Hac})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ . Распространенным структурным мотивом среди них являются биядерные молекулы  $\{\text{Ln}_2(\text{ac})_6(\text{solv})_x\}$ , в которых ацетат-анионы выполняют мостиковую, хелатно-мостиковую и хелатную функции, а координационная сфера также насыщается за счет молекул воды или уксусной кислоты. Наибольший интерес в контексте настоящей работы представляют гомолигандные ацетаты РЗЭ состава  $\text{Ln}(\text{ac})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}, \text{Sm-Lu}, \text{Y}$ ). Все они являются координационными полимерами и кристаллизуются в одном из пяти структурных типов (Табл. 2.1).

**Таблица 2.1.** Описанные в литературе ацетаты РЗЭ.

Формула	Пр. группа	Мотив структуры	Структурные функции лигандов	Ссылка
$\text{La}(\text{ac})_3^*$	$\text{R}\bar{3}$	Каркасная	Хелатная, хелатно-мостиковая	[2]
$\text{Pr}(\text{ac})_3$	$\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$	Каркасная	Хелатные, хелатно-мостиковые, мостиковые	[3]
$\text{Nd}(\text{ac})_3$	$\text{P}2_1/\text{a}$	Слоистая	Хелатно-мостиковые, мостиковые	[4]
$\text{Ho}(\text{ac})_3^{**}$	$\text{C}2/\text{c}$	Цепочечная	Хелатно-мостиковые, мостиковые	[5]
$\text{Lu}(\text{ac})_3^{***}$	$\text{Ccm}2_1$	Цепочечная	Хелатно-мостиковые, мостиковые	[5]

\* изоструктурен  $\text{Ce}(\text{ac})_3$

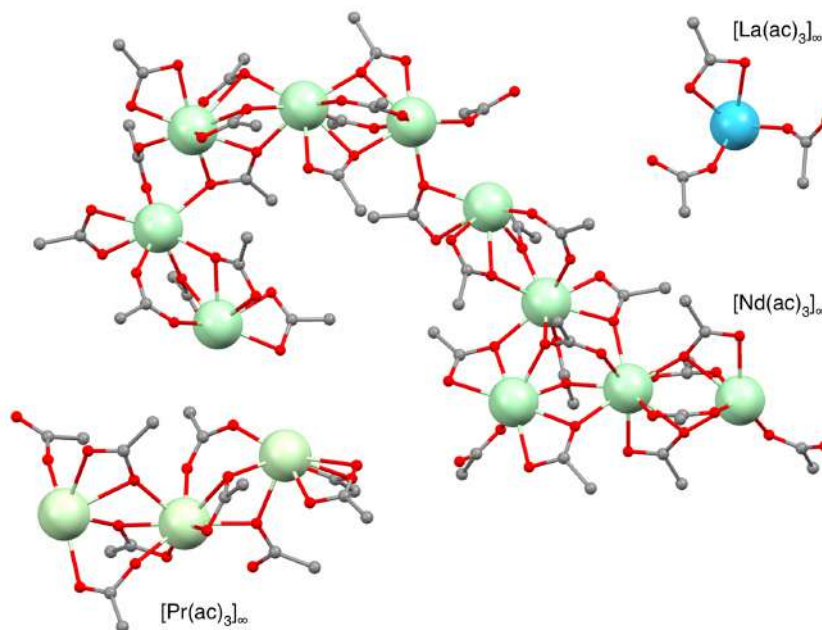
\*\* изоструктурны  $\text{Ln}(\text{ac})_3$ ,  $\text{Ln} = \text{Sm-Er}, \text{Y}$

\*\*\* изоструктурны  $\text{Ln}(\text{ac})_3$ ,  $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$

$\text{La}(\text{ac})_3$  и  $\text{Pr}(\text{ac})_3$  имеют трёхмерную каркасную структуру. В  $\text{La}(\text{ac})_3$  два аниона выполняют хелатно-мостиковую функцию, а один — хелатную так, что КЧ всех атомов La составляет 10.

В структуре  $\text{Pr}(\text{ac})_3$  присутствуют три кристаллографически неэквивалентных атома Pr. Два из них образуют бесконечные ленты  $\{\text{Pr}_2(\text{ac})_5\}^+_\infty$ , распространяющиеся вдоль направления [010]. Атомы Pr в лентах сложным образом координируют мостиковые и хелатно-мостиковые ацетат-анионы так, что координационные числа составляют 9 и 10. Между этими лентами располагаются анионы  $\{\text{Pr}(\text{ac})_4\}^-$  с двумя хелатными и пятью мостиковыми ацетат-анионами, связывающими анионы с бесконечными катионными лентами. КЧ (Pr) в анионном фрагменте равно 9.

Структура  $\text{Nd}(\text{ac})_3$  имеет нетипично высокую сложность по сравнению с другими  $\text{Ln}(\text{ac})_3$  и с гомолигандными алифатическими карбоксилатами РЗЭ вообще (Рис. 2.2). Элементарная ячейка содержит 40 формульных единиц  $\text{Nd}(\text{ac})_3$  с десятью кристаллографически неэквивалентными атомами неодима: восемь из них имеют КЧ 9, два — КЧ 8. Структурные функции ацетат-анионов разнообразны: мостиковые, триаптические и тетрааптические хелатно-мостиковые. Неодим-кислородные полиэдры объединяются в слои, параллельные плоскости (010).

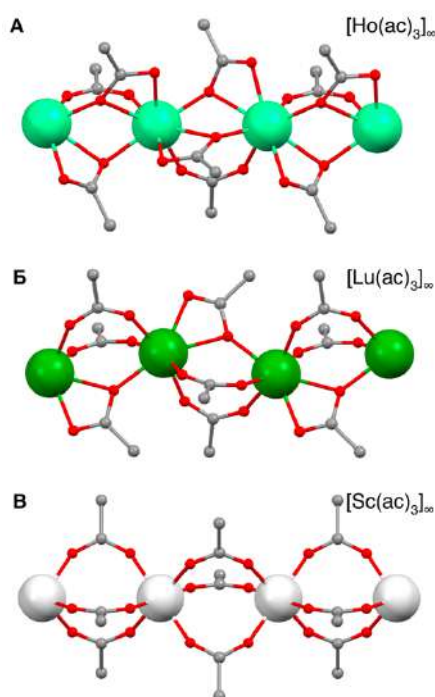


**Рис. 2.2.** Симметрически независимые фрагменты кристаллических структур трис-ацетатов  $\text{Ln}(\text{ac})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ).

Для  $\text{Ln} = \text{Sm}–\text{Er}$ , Y атомы металла в одномерной цепочке  $[\text{Ln}(\text{ac})_3]_\infty$ , распространяющейся вдоль кристаллографического направления [001], связаны за счет двух тридентатных хелатно-мостиковых анионов  $\text{ac}^-$  и одного бидентатного мостикового (Рис. 2.3 А). КЧ ( $\text{Ln}$ ) таким образом составляет 8 (Рис. 2.3). Ацетаты  $[\text{Ln}(\text{ac})_3]_\infty$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}–\text{Lu}$ ) имеют схожее строение, за исключением того, что в их структурах только один ион  $\text{ac}^-$  на формульную единицу является тридентатным хелатно-мостиковым, а два других — бидентатными мостиковыми, КЧ ( $\text{Ln}$ ) = 7 (Рис. 2.3 Б). Таким образом, по мере уменьшения ионного радиуса РЗЭ число хелатно-мостиковых лигандов в структуре  $\text{Ln}(\text{ac})_3$  уменьшается с 2 для  $\text{Sm}–\text{Er}$  до 1 для  $\text{Tm}–\text{Lu}$ . Полное исчезновение лигандов с хелатно-мостиковой функцией наблюдается в структуре  $\text{Sc}(\text{ac})_3$  с еще меньшим ионным радиусом центрального иона [6] (Рис. 2.3 В). Важной особенностью кристаллической структуры  $\text{Ln}(\text{ac})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}–\text{Lu}$ ) является наличие у них фазового перехода в структурный тип  $\text{Sc}(\text{ac})_3$  со всеми карбоксилатами выполняющими мостиковую функцию и КЧ( $\text{Ln}$ ) = 6. Фазовый переход

происходит при 180 °С для  $Ln = Sm-Er, Y$  и в диапазоне 230–255 °С для  $Ln=Tm-Lu$ . Во втором случае переход является обратимым.

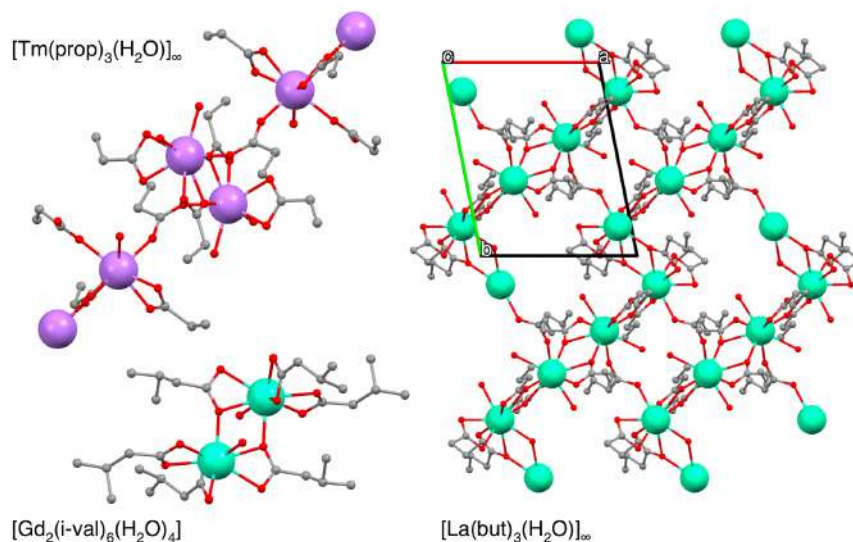
Трис-ацетаты получали кристаллизацией раствора оксида соответствующего РЗЭ в уксусной кислоте (50%) при 120 °С на песчаной бане. Авторы отмечают, что  $Ln(ac)_3$  для  $Ln = Tm-Lu$  также можно получить дегидратацией в вакууме при 200 °С соответствующих тетрагидратов  $Ln(ac)_3(H_2O)_4$ . Последние легко получают кристаллизацией из водных растворов уксусной кислоты. Монокристаллы  $Ln(ac)_3$ , пригодные для структурного анализа, получали из схожей системы, дополнительно содержащей ацетат церия или ацетат аммония в качестве высаливающего агента. Отмечается высокая гигроскопичность  $Ln(ac)_3$ , определяющая необходимость манипуляций с веществами в безводной атмосфере.



**Рис. 2.3.** Фрагменты кристаллических структур трис-ацетатов  $Ln(ac)_3$  ( $Ln = Ho, Lu$ ),  $Sc(ac)_3$ .

### 2.1.2. Пивалаты

Карбоксилаты РЗЭ, содержащие более крупные анионы (пропионаты, изовалераты, пивалаты) существуют в виде сольватов или гидратов молекулярного [7–10], цепочечного [11–13], слоистого [14–16] строения (Рис. 2.4).



**Рис. 2.4.** Структурные фрагменты комплексов некоторых алифатических карбоксилатов РЗЭ с различным мотивом структуры: цепь  $[Tm(prop)_3(H_2O)]_\infty$ , изолированная молекула  $[Gd_2(i-val)_6(H_2O)_4]$ , слой  $[La(but)_3(H_2O)]_\infty$ .

Из-за более крупного размера этих карбоксилат-анионов по сравнению с рассмотренными выше ацетатами (Табл. 2.2) их стерические свойства не позволяют плотно и эффективно экранировать металл-кислородный остов, вследствие этого не удастся кристаллизовать соответствующие трис-карбоксилаты, не содержащих координированных молекул растворителя или карбоновой кислоты.

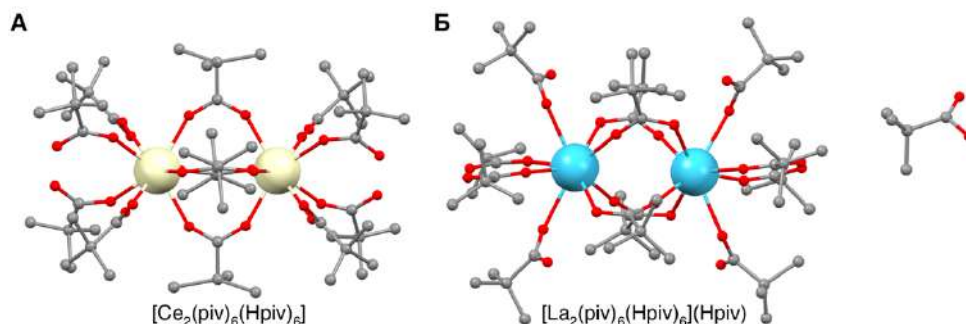
**Таблица 2.2.** Ван-дер-ваальсовы объемы некоторых алифатических карбоновых кислот [17,18].

Название кислоты	Формула	$V_{vdW}, \text{Å}^3$
Уксусная	$CH_3COOH$	58
Пропионовая	$CH_3CH_2COOH$	75
Масляная	$CH_3CH_2CH_2COOH$	92
Валериановая	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	110
Пивалевая	$(CH_3)_3CCOOH$	110
Циклогексанкарбоновая	$C_6H_{11}COOH$	132



Распространенной структурной единицей таких соединений является биядерный фрагмент  $\{Ln_2(carb)_6(solv)_x\}$  с характерным расстоянием между ионами металлов 4–5 Å.

Ранее были описаны структуры и термическое поведение сольватов пивалатов РЗЭ с пивалеовой кислотой двух структурных типов:  $Ln(piv)_3(Hpiv)_3$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Y$ ) [8,9,19–21] и  $Ln(piv)_3(Hpiv)_{3.5}$  ( $Ln = La, Sm, Eu, Gd, Er$ ) [22,23].

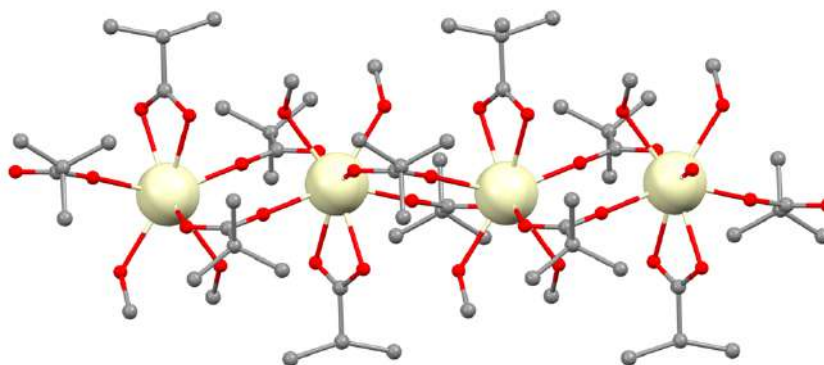


**Рис. 2.5.** Структурные фрагменты комплексов  $[Ce_2(piv)_6(Hpiv)_6]$  (А) и  $[La_2(piv)_6(Hpiv)_6](Hpiv)$  (Б).

В основе первого структурного типа лежат centrosymmetric биядерные молекулы  $\{Ln_2(piv)_6(Hpiv)_6\}$  (Рис 2.5 А). В них можно выделить три типа лигандов. К первому относятся четыре бидентатных мостиковых аниона  $piv^-$ , ко второму — два монодентатных аниона  $piv^-$ , к третьему — шесть монодентатных терминальных лиганда  $Hpiv$ , которые кроме координационной связи с ионом металла также участвуют в образовании системы водородных связей, объединяющей изолированные биядерные молекулы в связную трехмерную структуру, КЧ ( $Ln$ ) = 8. Фрагмент такого же строения лежит в основе кристаллической структуры  $Ln(piv)_3(Hpiv)_{3.5}$ , в которой одна дополнительная молекула  $Hpiv$  не координирована металлом и участвует в образовании системы водородных связей (Рис. 2.5. Б).  $Ln(piv)_3(Hpiv)_3$  синтезировали по реакции пивалеовой кислоты, которая одновременно выступала растворителем, с соответствующими карбонатами или ацетатами РЗЭ.  $Ln(piv)_3(Hpiv)_{3.5}$  получали перекристаллизацией соответствующих  $Ln(piv)_3(Hpiv)_3$  в присутствии избытка пивалеовой кислоты — либо из самой  $Hpiv$ , либо из ее смеси с уксусной кислотой.

Среди одномерных координационных полимеров на основе пивалатов РЗЭ был описан  $[Ce(piv)_3(MeOH)_2]_\infty$  [13] (Рис. 2.6). Из трех симметрически неэквивалентных лигандов  $piv^-$  два выполняют мостиковую функцию, один — хелатную. Два атома О молекул метанола дополняют координационную сферу Ce до КЧ 8. Координационный полиэдр центрального иона с хорошей степенью приближения представляет собой квадратную антипризму. Комплекс синтезировали в

метаноле добавлением к раствору  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  пивалевой кислоты и триэтиламина и последующим медленным упариванием растворителя.

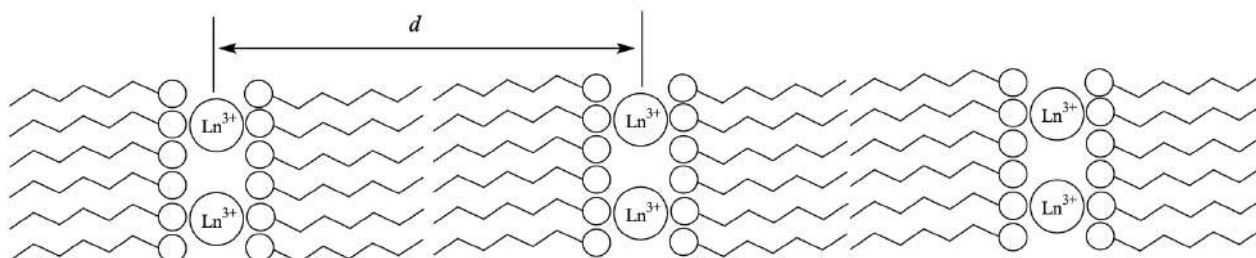


**Рис. 2.6.** Участок цепи 1D координационного полимера  $[\text{Ce}(\text{piv})_3(\text{MeOH})_2]_\infty$ .

### 2.1.3. Высшие карбоксилаты

Многообразие кристаллических структур рассмотренных выше карбоксилатов РЗЭ с небольшим количеством атомов углерода в карбоксилатном заместителе, в том числе содержащих координированные молекулы растворителя или кислоты, ставит вопрос об особенностях строения высших карбоксилатов с более длинными алифатическими карбоксилат-анионами.

Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что карбоксилаты лантанидов от бутиратов  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO})_3\text{Ln}$  до эйкозаноатов  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO})_3\text{Ln}$  [24–27] имеют схожие ламеллярные структуры (Рис. 2.7) за счет сегрегации неполярных углеводородных цепей в параллельные слои. Для карбоксилатов с более короткими цепями (меньше 4 атомов углерода) энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий недостаточна чтобы обеспечить такую сегрегацию и параллельную укладку в слой.



**Рис. 2.7.** Схематичное представление слоистой структуры высших карбоксилатов РЗЭ [26].

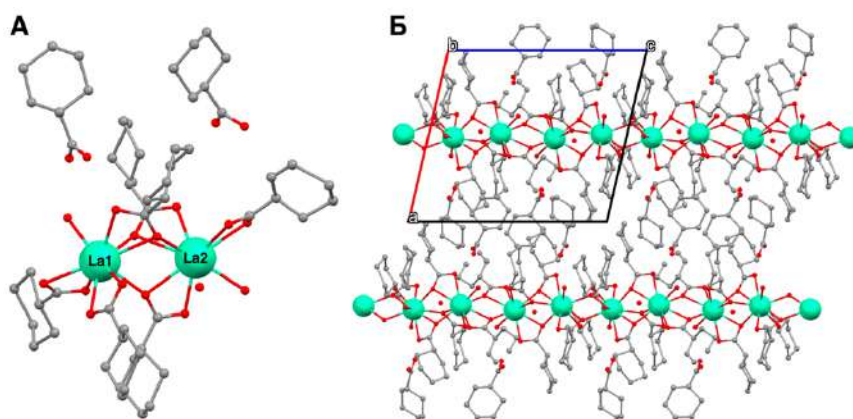
Полярный металл-кислородный остов формирует бесконечные параллельные эквидистантные плоскости. Эти плоскости разделены друг от друга бислоем алкильных

заместителей. Расстояние между плоскостями  $d$ , рассчитанное по данным порошковой дифракции из условия Брэгга-Вульфа, хорошо соответствует удвоенной длине алкильной цепи, рассчитанной исходя из типичных длин связей C–H, C–C, C–O и валентных углов C–C–C. Несмотря на наличие неполярного углеводородного бислоя, соединения не являются безводными, а содержат от 0.5 до 1 молекулы воды на формульную единицу, вероятно расположенных в полярном металл-кислородном слое.

Данные ТГА и ДСК указывают на схожее термическое поведение высших алканоатов лантанидов. Рассмотрим его на примере додеcanoатов РЗЭ  $\text{Ln}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}–\text{Lu}, 0 \leq x \leq 1$ ) [25]. При нагревании сначала происходит отщепление молекул воды, далее происходит плавление. Температуры плавления соединений монотонно уменьшаются с уменьшением ионного радиуса РЗЭ от 110 °С для соединения La до 78 °С для соединения Lu. Авторы связывают это с увеличением напряжения структуры при уменьшении ионного радиуса РЗЭ — меньший ионный радиус требует более плотно упакованного металл-кислородного остова, что приводит к большему стерическому напряжению в углеводородном бислое и приводит к понижению температуры плавления. Додеcanoаты La, Ce, Pr, Nd между кристаллическим состоянием и состоянием изотропной жидкости образуют так называемые мезофазы. Мезофаза представляет собой состояние подобное жидкому кристаллу: в нем сохраняется структура бислоя, но активируются колебания атомов алкильных цепей, приводящие к потере дальнего порядка.

Высшие карбоксилаты РЗЭ синтезировали по обменной реакции между нитратом или хлоридом РЗЭ и соответствующим карбоксилатом натрия в водно-спиртовом растворе. Отметим, что из-за низкой растворимости высших карбоксилатов в литературе отсутствуют данные рентгеноструктурного анализа монокристаллов, а низкая информативность порошковых дифрактограмм (наличие лишь нескольких интенсивных брэгговских пиков) не позволяет провести уточнение структуры методом Ритвельда. Поэтому высказываемые в литературе соображения относительно строения этих соединений и его изменения при нагревании чаще всего основаны лишь на качественном анализе порошковых дифрактограмм.

Литературные сведения об алифатических карбоксилатах РЗЭ, содержащих алифатический заместитель в  $\alpha$ -положении немногочисленны. Среди негидролизированных циклогексанкарбоксилатов РЗЭ описаны несколько кристаллических структур:  $[\text{La}_2(\text{chc})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{Hchc})_2$  [28],  $[\text{Nd}(\text{chc})_3(\text{EtOH})_2]_\infty$  [29],  $[\text{LaY}(\text{chc})_4\text{Cl}_2(\text{Hchc})_4(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_\infty$  [30]. Все они являются одномерными координационными полимерами, содержащие цепочки из отдельных атомов металла. Рассмотрим их строение на примере  $[\text{La}_2(\text{chc})_6(\text{Hchc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$  [28] (Рис. 2.8).



**Рис. 2.8.** (А) Симметрически независимый фрагмент кристаллической структуры  $[La_2(chc)_6(H_2O)_3](Hchc)_2$ ; (Б) упаковка полимерных цепей в кристаллической структуре.

В структуре содержится два симметрически независимых атома лантана. Они соединяются в одномерную цепь координационного полимера с помощью циклогексанкарбоксилат-анионов с хелатно-мостиковой функцией (3 аниона между La1 и La2, по 2 аниона между La1 и La1, La2 и La2). Еще один анион с хелатной функцией координирован атомом La1. Каждый из двух атомов дополнительно координирует по одной молекуле воды. Координационное окружение обоих атомов металла схоже, КЧ = 10, а координационный полиэдр лучше всего описывается как искаженная двухшапочная квадратная антипризма. Две некоординированные молекулы кислоты и молекула воды расположены в пространстве между полимерными цепями и образуют систему водородных связей с анионами и координированными молекулами воды. Цепочка атомов металла полимерной цепи образует форму зигзага, а цепи уложены в кристаллическую структуру параллельной укладкой с расстоянием между цепями 14.2 Å. Комплекс синтезировали добавляя к буферной смеси циклогексанкарбоновой кислоты и циклогексанкарбоксилата натрия в водно-этанольном растворе раствор  $LaCl_3$ . Пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы получали медленным упариванием маточного раствора в течение нескольких дней.

## 2.2. Полиядерные карбоксилаты РЗЭ

Полиядерные комплексы РЗЭ, также называемые в литературе молекулярными кластерами, или просто — кластерами [31], занимают важное место в современной координационной химии РЗЭ. Интерес к полиядерным соединениям РЗЭ вызван, с одной стороны, возможностью энергетического обмена между близко расположенными ионами металла, а с другой — высоким магнитным моментом и магнитной анизотропией некоторых

лантанидов. Эти особенности открывают возможности для создания на основе лантанидов люминесцентных и магнитных материалов: молекулярных ап-конвертеров, люминесцентных термометров, магнетокалорических материалов, молекулярных магнитов, материалов для медицинской диагностики. Отметим, что в настоящее время теоретическое описание энергетического обмена внутри кластера чаще всего строится исходя из собранных экспериментальных данных для каждого конкретного случая, или с привлечением методов квантовой химии. [32]

На сегодняшний день опубликовано несколько обзоров, посвященных кластерам РЗЭ, большинство из которых представляют собой полиядерные карбоксилаты. Также описаны комплексы с другими анионными и нейтральными лигандами: алкоксидами [33–37], основаниями Шиффа [38–40], дикетонатами [41–44], иодидами [45], нитратами [46–48]. Многочисленны смешаннометаллические полиядерные комплексы, содержащие помимо кластеров на основе лантанидов также полиоксоанионы d-металлов, например вольфрама и молибдена [49,50].

Большинство описанных в литературе кластеров РЗЭ представляют собой молекулы или координационные полимеры, содержащие оксо- или гидроксо-фрагменты общей формулы  $\{Ln_x(OH)_yO_z\}$ , формирующиеся в результате гидролиза гидратированных ионов РЗЭ в растворе.

В этом разделе будут рассмотрены особенности синтеза и структуры полиядерных комплексов в растворе в результате гидролиза, а также примеры кластеров наиболее распространенного строения: четырехъядерных (с тетраэдрическим и плоским расположением ионов металла) и шестиядерных.

### *2.2.1. Контролируемый гидролиз*

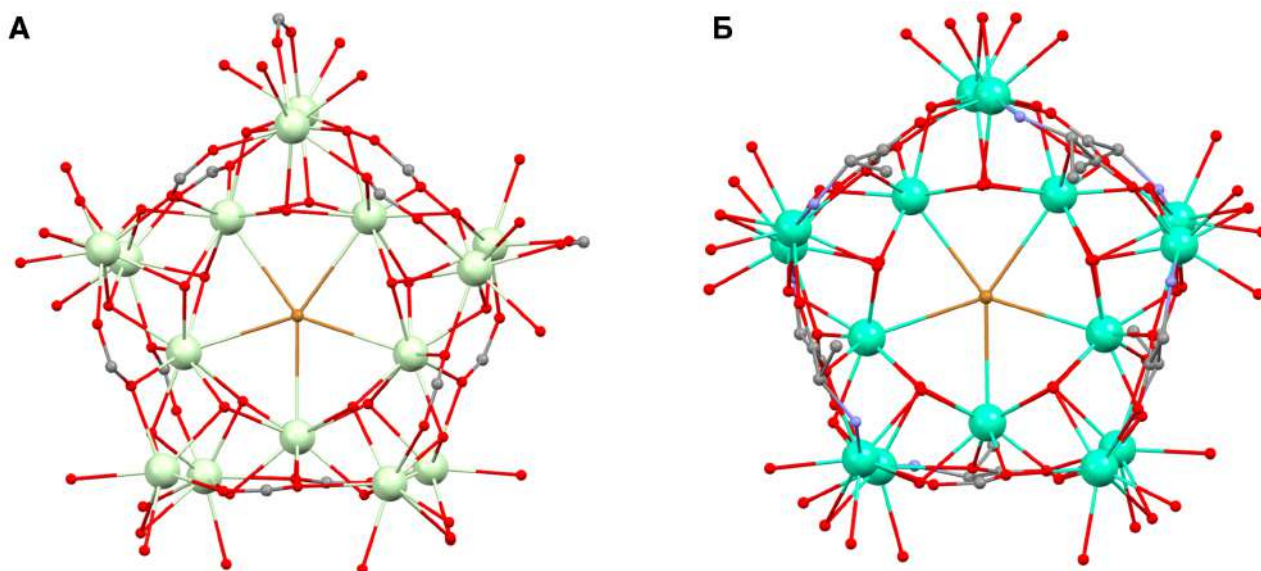
В кислых водных растворах ионы лантанидов существуют в виде аквакомплексов  $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$ , где  $n = 9$  для  $Ln = La-Nd$ ,  $n = 8$  для  $Ln = Dy-Lu$ . Для  $Ln = Sm-Tb$  возможны оба варианта. При повышении pH образуются моно- и полиядерные комплексы, а затем и продукты полного гидролиза —  $Ln(OH)_3$ . Величины ионных радиусов и, как следствие, произведений растворимости  $Ln(OH)_3$  являются ключевыми параметрами, определяющими диапазон pH раствора, в котором существуют гидроксокластеры, а выше него — происходит осаждение соответствующих гидроксидов. Установлено, что значения pH осаждения  $Ln(OH)_3$  составляют от 7.47 до 5.74 от La до Lu, соответственно [51].

Полиядерные оксо- или гидроксокомплексы могут быть получены при меньших значениях pH: типичные значения составляют от 4 до 7. Образованию частично гидролизованых комплексов способствует присутствие в растворе хелатирующих групп или объемных лигандов, предотвращающих их конденсацию с образованием  $Ln(OH)_3$ . Кроме того показано, что

стерические свойства лиганда могут определять степень конденсации металл-кислородных ядер при прочих равных условиях синтеза [44].

Пионерскими работами в области химии полиядерных комплексов РЗЭ стали исследования октаэдрических гидроксонитратов  $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(NO_3)_6(H_2O)_x](NO_3)_2$  ( $Ln = Pr - Lu$ ,  $x = 3 - 6$ ), синтезированных осторожным гидролизом соответствующих нитратов под действием водного раствора щелочи при нагревании [46–48], затем схожим образом были синтезированы гидроксоперхлораты, например  $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{24}](ClO_4)_8$  ( $Ln = Nd, Gd$ ) [52] и гидроксоиодиды, например  $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{24}]I_8$  ( $Ln = Nd, Eu, Tb, Dy$ ) [53]. Особенностью этих структур является отсутствие органических лигандов, которые могли бы стабилизировать полиядерный комплекс за счет координации к ионам металла. Это приводит к низкой устойчивости комплексов как в растворе по отношению к более глубокому гидролизу, так и к нагреванию [54].

Более плодотворным для синтеза устойчивых полиядерных комплексов оказался подход, предложенный Чжэн Чжипином (Zhiping Zheng). Он заключается в частичном гидролизе соединений лантанидов в водных растворах аминокислот и приводит к сборке полиядерных комплексов, содержащих ядро  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_4\}$  [55,56] (Рис. 2.9). Растворы аминокислот обладают буферными свойствами, что позволяет поддерживать pH в ходе синтеза; такой подход получил название контролируемого лигандом гидролиза (ligand-controlled hydrolysis). Большая часть описанных в литературе полиядерных комплексов синтезирована в рамках этого подхода.

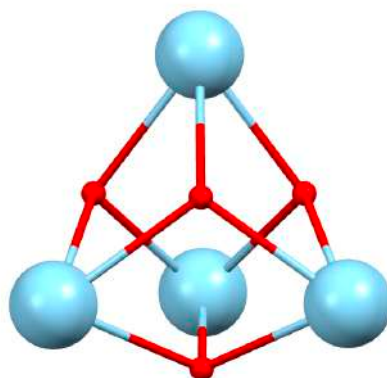


**Рис. 2.9.** Строение металл-кислородного остова в комплексных катионах  $[Pr_{15}(\mu_3-OH)_{20}(\mu_5-Br)(\mu_3-Tyr)_{10}(\mu_2-TyrH)_2(\mu_2-H_2O)_3(H_2O)_{20}]^{14+}$  (А) и  $[Eu_{15}(\mu_3-OH)_{20}(\mu_5-Br)(\mu_3-Tyr)_{10}(\mu_2-H_2O)_5(H_2O)_{20}]^{14+}$  (Б). Для ясности показаны донорные атомы лигандов, TyrH – L-тирозин.

Отметим, что процессы формирования молекулярных кластеров в растворе и последующего зародышеобразования к настоящему времени практически не изучены и представлены лишь ограниченными сведениями о соединениях некоторых р и d-металлов [57–60]. В некоторых случаях возможной движущей силой образования полиядерных кластеров является темплатный эффект аниона, вокруг которого происходит образование кластера [56,61].

### 2.2.2. Четырехъядерные кластеры

Так называемый «кубановый» мотив четырехъядерного кластера  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_4\}$  (Рис. 2.10) является одним из самых распространенных полиядерных мотивов в гидроксокомплексах РЗЭ.

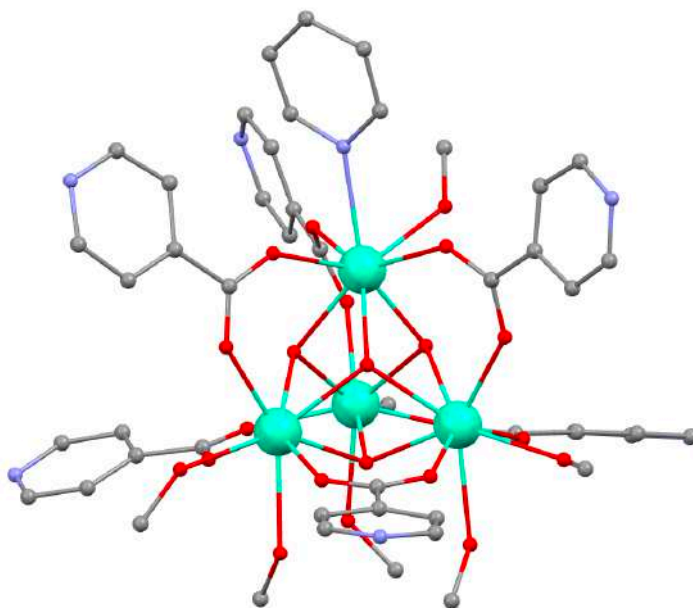


**Рис. 2.10.** Строение металл-кислородного ядра кубанового кластера  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_4\}$ .

В таком кластере четыре иона РЗЭ расположены в четырех вершинах искаженного куба, а группы  $\mu_3-OH$  занимают другие четыре вершины. Мотив встречается как в изолированных комплексах [62,63], так и в координационных полимерах [64–66]. Описано большое число кубановых кластеров РЗЭ, содержащих аминокислоты в качестве лигандов [63,66–68], — это объясняется оптимальным для протекания неполного гидролиза значением рН в их растворах и свидетельствует об устойчивости такого фрагмента. Также в литературе встречается описание нескольких кластеров с кубановым остовом, содержащих в качестве анионного лиганда трифторацетат-анион [69–73].

Кроме непосредственного гидролиза соединений металлов в растворе, описано получение таких кластеров взаимодействием соответствующих оксидов РЗЭ с сильными карбоновыми кислотами — трифторуксусной [71] и трихлоруксусной [74].

Рассмотрим строение типичного комплексного катиона с кубановым остовом на примере  $[Dy_4(\mu_3-OH)_4(isonicotinate)_6(py)(CH_3OH)_7]^{2+}$  [62] (Рис. 2.11).



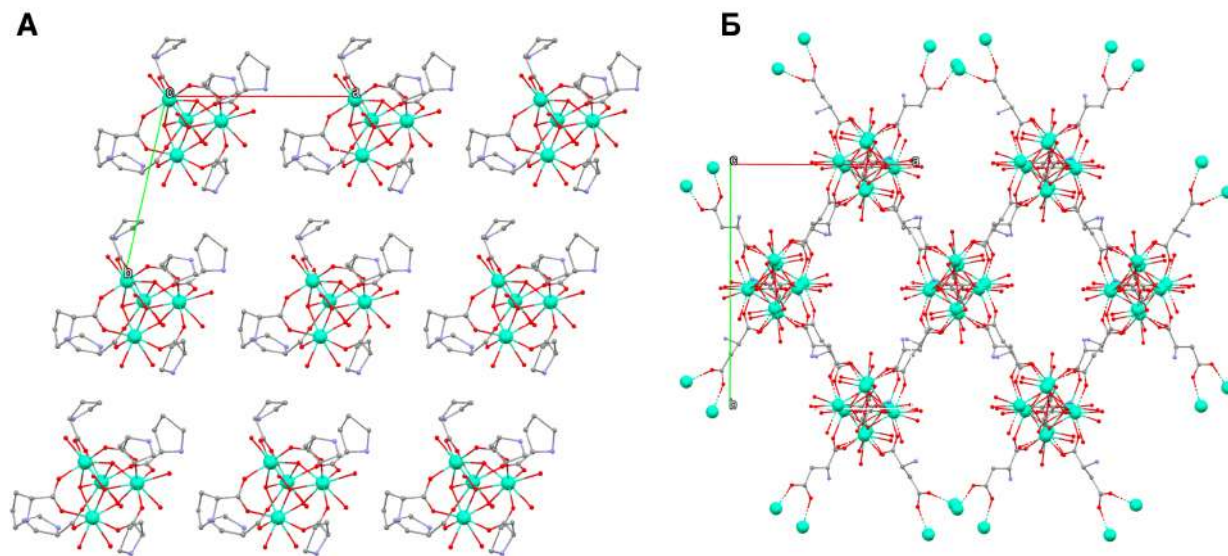
**Рис. 2.11.** Строение комплексного катиона  $[Dy_4(\mu_3-OH)_4(isonicotinate)_6(py)(CH_3OH)_7]^{2+}$ . Атомы водорода для ясности не показаны.

Четыре иона диспрозия и четыре группы  $\mu_3$ -ОН находятся в вершинах искаженного куба, составляя кубановое ядро кластера  $\{Dy_4(\mu_3-OH)_4\}$ . Ядро окружено шестью изоникотинат-анионами, координированными соседними ионами Dy и выполняющими мостиковую функцию, координационное окружение металла дополняется молекулами пиридина и метанола до КЧ = 8. Расстояния между ионами Dy внутри кластера лежат в диапазоне 3.720–3.857 Å. Комплексные катионы являются изолированными и лежат на расстоянии 9.732 Å между ближайшими ионами Dy из соседних катионов. В пространстве между катионами расположены перхлорат-анионы, компенсирующие заряд, а также молекулы пиридина и метанола. Комплекс был синтезирован взаимодействием  $Dy(ClO_4)_3$  с изоникотиновой кислотой в смеси метанола и пиридина. Авторы отмечают, что присутствие пиридина в реакционной смеси позволило заполнить позицию в координационной сфере Dy, предотвращая возможную конденсацию кубановых фрагментов за счет мостиковых изоникотинат-анионов во фрагменты с большей ядерностью.

В работе [66] описан синтез комплексов с кубановым остовом с использованием подхода контролируемого гидролиза перхлоратов РЗЭ в водных растворах L-пролина и L-аспарагиновой кислоты. В результате были получены комплексы  $[Gd_4(Hpro)_4(pro)_2(\mu_3-OH)_4(H_2O)_7](ClO_4)_6 \cdot 6H_2O$  и  $\{[Dy_4(\mu_3-OH)_4(asp)_3(H_2O)_8](ClO_4)_2 \cdot 10H_2O\}_\infty$  соответственно (Рис. 2.12). Первый имеет островное расположение комплексных катионов, в пространстве между катионами расположены перхлорат-анионы и внешнесферные молекулы воды; КЧ Gd составляет 7 и 8. Второй представляет собой трехмерный координационный

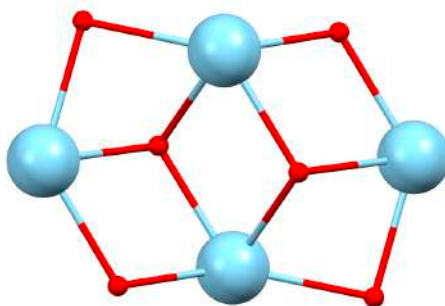


полимер, в котором ядра с кубановым строением связаны друг с другом в трехмерный катионный каркас за счет дикарбоновой аспарагиновой кислоты. В пустотах каркаса располагаются перхлорат-анионы и внешнесферные молекулы воды;  $KЧ(Dy) = 8$ .



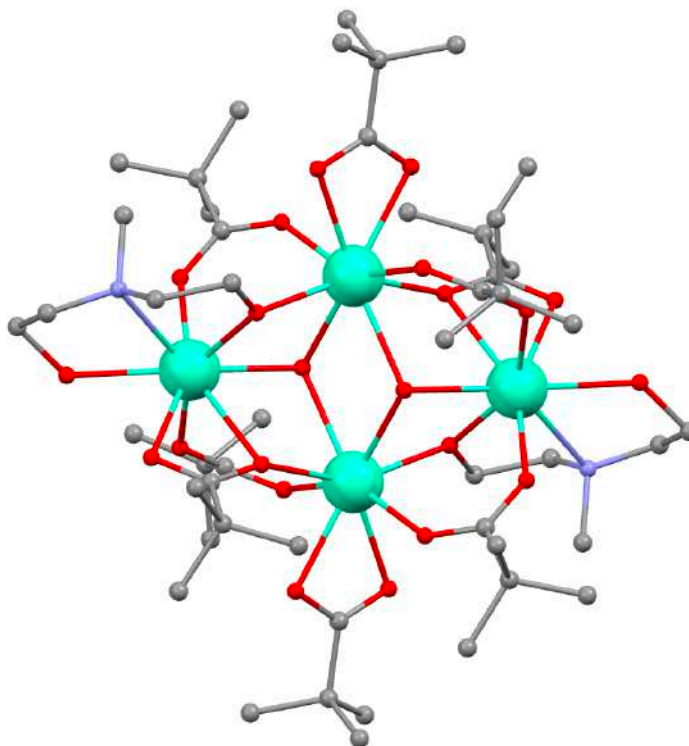
**Рис. 2.12.** Фрагменты кристаллических структур  $[Gd_4(Hpro)_4(pro)_2(\mu_3-OH)_4(H_2O)_7](ClO_4)_6 \cdot 6H_2O$  (островной мотив) (А) и  $\{[Dy_4(\mu_3-OH)_4(asp)_3(H_2O)_8](ClO_4)_2 \cdot 10H_2O\}_\infty$  (трехмерный координационный полимер) (Б). Атомы водорода, перхлорат-анионы, внешнесферные молекулы воды не показаны для ясности.

Другим распространенным вариантом строения четырехъядерного кластера является плоское ядро  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$  или  $\{Ln_4(\mu_3-O)_2\}$ , часто называемое в литературе «бабочкой» (Рис. 2.13).



**Рис. 2.13.** Строение плоского кластера  $\{Ln_4(\mu_3-O)_2\}$ . Четыре атома  $\mu_2-O$  относятся к органическим лигандам и показаны для ясности.

Четыре атома РЗЭ лежат в одной плоскости, а две группы  $\mu_3$ -ОН или атомы  $\mu_3$ -О расположены над и под этой плоскостью на расстоянии 0.8–0.9 Å. Так же, как и кубановое ядро  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_4\}$ , плоское ядро  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$  встречается в основе как молекулярных комплексов, так и координационных полимеров. В качестве примера изолированного комплекса на основе ядра  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$  рассмотрим изоструктурные  $[Ln_4(\mu_3-OH)_2(mdeaH)_2(piv)_8]$  ( $Ln = Tb-Tm$ ) [75] (Рис. 2.14).



**Рис. 2.14.** Структура молекулярного комплекса  $[Tb_4(\mu_3-OH)_2(mdeaH)_2(piv)_8]$ .

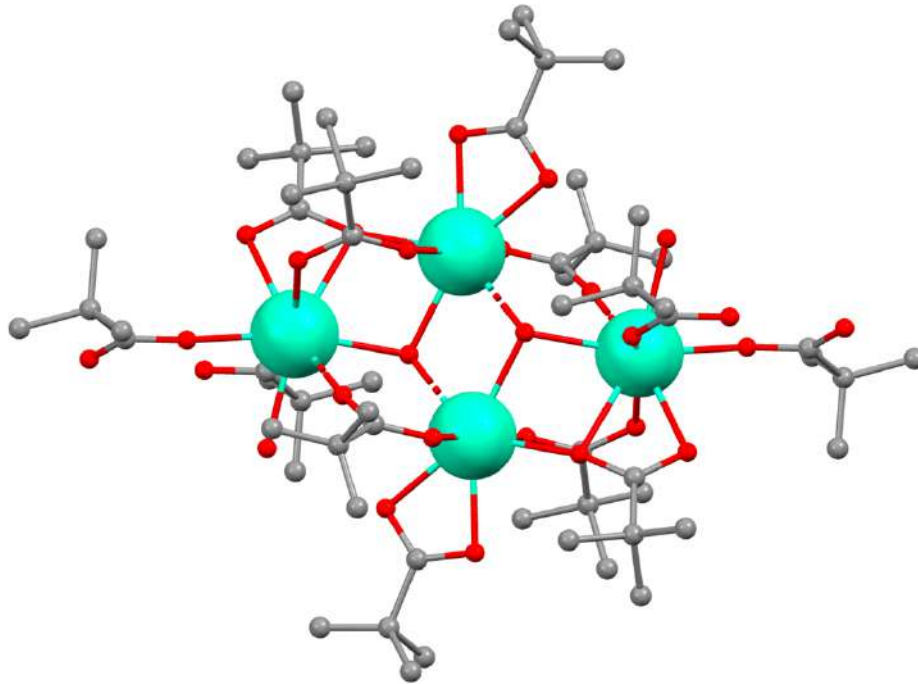
В основе молекулы лежит центросимметричное ядро  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$  с плоским расположением четырех ионов Ln, две группы  $\mu_3$ -ОН находятся на расстоянии 0.872 Å над и под плоскостью. Ядро содержит два кристаллографически неэквивалентных атома Ln и окружено 8 пивалат анионами с хелатной, мостиковой и хелатно-мостиковой функцией (2 + 4 + 2, соответственно). Анион  $mdeaH^-$  и его симметрический эквивалент хелатируют один атом Ln, а депротонированный атом кислорода является мостиком ко второму Ln; КЧ (Ln) = 8. Комплекс был получен в рамках подхода контролируемого гидролиза  $Ln(NO_3)_3$  в ацетонитриле в присутствии  $Hpiv$  и  $mdeaH_2$  ( $Ln : Hpiv : mdeaH_2 = 1 : 4 : 3$ ). Последний является не только лигандом, но и основанием инициирующим гидролиз. Авторы отмечают, что им удалось синтезировать комплекс только в ацетонитриле и только с указанным соотношением реагентов.

Другие примеры молекулярных комплексов на основе плоского ядра  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$  включают соединения с основаниями Шиффа [76], дикетонами [77], производными триазола [64]

и фенола [78,79]. В большинстве случаев они были синтезированы с использованием триэтиламина в качестве не способного координироваться металлом основания в присутствии соответствующего крупного лиганда, предотвращающего более глубокий гидролиз и конденсацию образующихся молекулярных кластеров в кластеры большей ядерности или координационные полимеры.

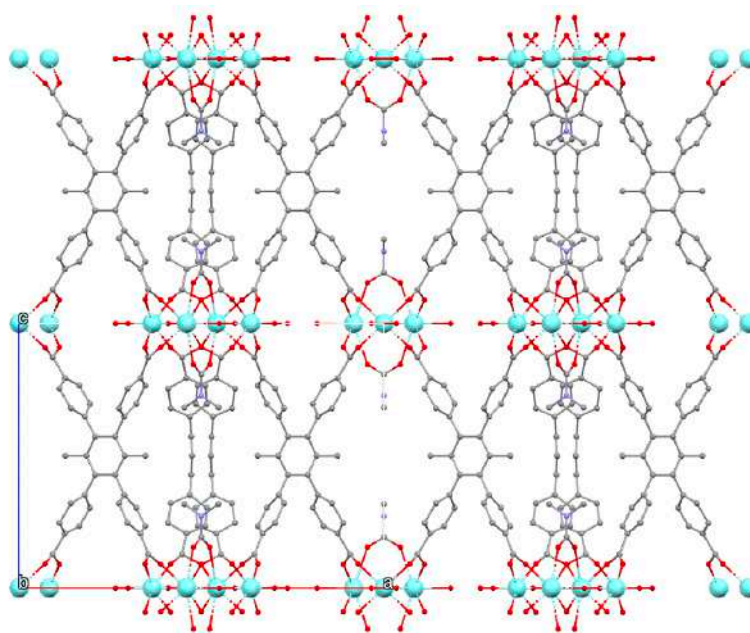
Сведения о координационных полимерах на основе фрагментов  $\{Ln_4(\mu_3-O)_2\}$  или  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$  ограничены несколькими примерами [80–82].

Имеется единичное сообщение о синтезе частично гидролизованного пивалата диспрозия  $[Dy_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2]_\infty$  [82] (Рис. 2.15). Он представляет собой одномерный координационный полимер, в котором четырехъядерные фрагменты соединены с соседними двумя парами мостиковых пивалат-анионов. В centrosymmetric четырехъядерном фрагменте  $\{Dy_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2\}$  присутствуют два симметрически независимых иона Dy с КЧ 7 и 8. Каждый из них координирует пивалат-анионы, молекулу воды и мостиковую  $\mu_3-OH$  группу. Пивалат-анионы имеют мостиковую и хелатно-мостиковую структурную функцию. Соединение было получено в неконтролируемых условиях гидротермальной реакции между  $Dy_2O_3$  и  $Hpiv$  с низким выходом около 20%.



**Рис. 2.15.** Фрагмент кристаллической структуры  $[Dy_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2]_\infty$ .

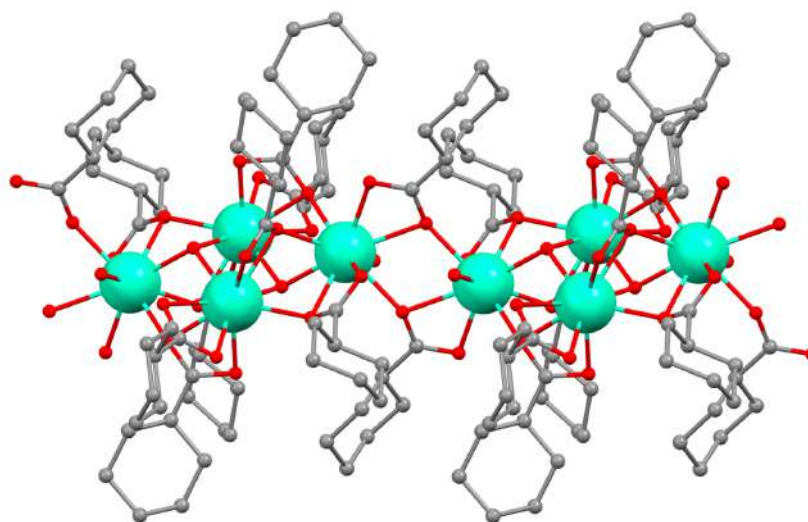
В работе [81] были синтезированы соединения  $[Ln_4(\mu_3-O)_2(DMF)_2(H_2O)_4L_2]_\infty$  ( $Ln = Tb-Er, Yb, Y$ ;  $H_4L = 1,2,4,5$ -тетракис(4-карбоксифенил)-3,6-диметилбензол) (Рис. 2.16).



**Рис. 2.16.** Фрагмент кристаллической структуры  $[Y_4(\mu_3-O)_2(DMF)_2(H_2O)_4L_2]_\infty$ ;  $H_4L = 1,2,4,5$ -тетракис(4-карбоксифенил)-3,6-диметилбензол.

Плоское центросимметричное металл-кислородное ядро  $\{Ln_4(\mu_3-O)_2\}$  в этих комплексах содержит катионы Ln двух типов. Один из них и его симметрический эквивалент координируют два атома  $\mu_3-O$ , четыре атома кислорода из четырех различных карбоксильных групп лигандов  $L^{4-}$ , одну молекулу DMF и одну молекулу  $H_2O$ . Два иона Ln второго типа координируют четыре атома кислорода четырех карбоксильных групп и одну молекулу  $H_2O$ . Таким образом, к каждому четырехъядерному кластеру координированы в общей сложности восемь карбоксильных групп тетракарбоксилат-аниона  $L^{4-}$ , за счет чего происходит объединение кластеров в трехмерную сеть координационного полимера. Комплексы синтезировали в сольвотермальных условиях в DMF взаимодействием соответствующих  $Ln(NO_3)_3$  и  $H_4L$  ( $H_4L = 1,2,4,5$ -тетракис(4-карбоксифенил)-3,6-диметилбензол) в присутствии уксусной и 2-фторбензойной кислот, выполнявших роль модуляторов для получения качественных монокристаллов.

Особенностью другого координационного полимера на основе плоских четырехъядерных кластеров  $[Gd_4(OH)_2(chc)_{10}(H_2O)_2]_\infty$  [80] является отсутствие ди- или политопных линкерных лигандов. Четырехъядерные кластеры связаны в одномерный координационный полимер с помощью хелатно-мостиковых циклогексанкарбоксилат-анионов (Рис. 2.17).



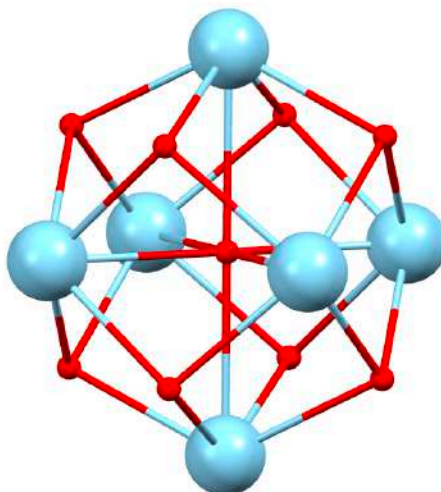
**Рис. 2.17.** Фрагмент кристаллической структуры  $[Gd_4(OH)_2(chc)_{10}(H_2O)_2]_{\infty}$ .

Авторы утверждают, что комплекс был синтезирован кипячением  $Gd_2O_3$  с избытком  $Hchc$  при  $160^{\circ}C$  с обратным холодильником.

Отметим, что несмотря на схожее расположение четырех атомов металла в одной плоскости в кластерах  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$  и  $\{Ln_4(\mu_3-O)_2\}$ , расположение  $\mu_3-OH$  и  $\mu_3-O$  в них различно. Гидроксогруппы в  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$  располагаются над и под плоскостью, в которой лежат четыре атома  $Ln$ , на расстоянии около  $0.8-0.9 \text{ \AA}$ , а оксид-анионы в  $\{Ln_4(\mu_3-O)_2\}$  лежат в этой плоскости.

### 2.2.3. Шестиядерные кластеры

Наиболее изученными на сегодняшний день являются шестиядерные кластеры, содержащие в основе октаэдрический фрагмент  $\{Ln_6(\mu_3-O)_8\}$ , хотя в литературе описаны и другие примеры, например, с плоским расположением шести атомов, схожим с  $\{Ln_4(OH)_2\}$  [83,84]. В кластере  $\{Ln_6(\mu_3-O)_8\}$  ионы РЗЭ занимают позиции в вершинах правильного октаэдра (Рис. 2.18), над каждой гранью октаэдра располагается либо атом  $\mu_3-O$ , либо группа  $\mu_3-OH$ . Большинство описанных октаэдрических кластеров РЗЭ также содержат анион  $\mu_6-O^{2-}$ , расположенный в центре октаэдра  $Ln_6$ , хотя описаны и примеры октаэдров на основе  $Ln^{3+}$ , не центрированных дополнительным анионом кислорода [85,86]. Роль центрирующего  $\mu_6-O$ , таким образом, не является решающей в стабилизации кластера и к настоящему моменту не изучена полностью. В то же время для некоторых кластеров большой ядерности ( $Ln_{12}-Ln_{60}$ ) сообщается об особой роли темплатного анионного лиганда, регулирующего размер полости и, соответственно, строение полиядерного кластера, собирающегося из нескольких более простых структурных блоков [87].



**Рис. 2.18.** *Строение октаэдрического кластера  $\{Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-O)_8\}$ .*

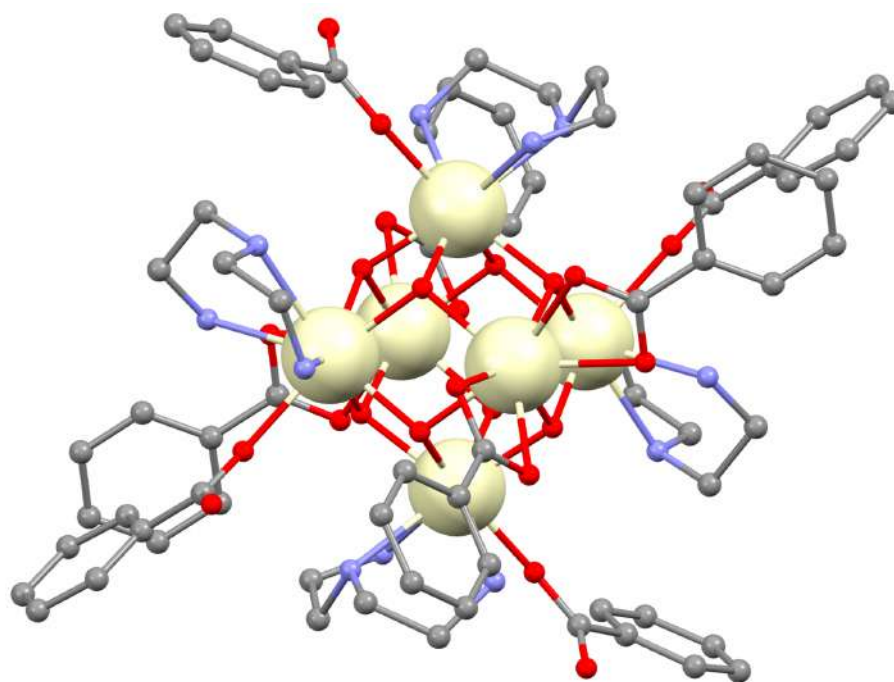
Октаэдрические кластеры на основе фрагмента  $\{Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-O)_8\}$  были подробно описаны в основных нитратах  $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(\eta^2-NO_3)_6](NO_3)_2 \cdot xH_2O$  ( $Ln = Sm-Lu, Y$ ) [46–48]. Все они содержат в основе кристаллической структуры идентичный фрагмент  $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(\eta^2-NO_3)_6]^{2+}$  с локальной симметрией  $32/m$ , образованный октаэдром  $Ln_6$  с анионом кислорода в центре металлического кластера. Восемь  $\mu_3-OH$ -групп размещены над гранями октаэдра и образуют куб. Две молекулы воды и два атома O нитрат-аниона дополняют координационную сферу каждого атома Ln до КЧ = 9. Два внешнесферных аниона  $NO_3^-$  компенсируют заряд кластера, а 3, 4, 5 или 6 внешнесферных молекул воды участвуют в образовании системы водородных связей. Соединения синтезировали по реакции  $Ln_2O_3$  с водным раствором азотной кислоты с последующим упариванием и частичным термическим разложением образующихся нитратов [88]. К образовавшейся массе приливали воду и отделяли основной продукт с помощью вакуумного фильтрования. Подходящие для рентгеноструктурного анализа монокристаллы выращивали медленной перекристаллизацией вещества из водного раствора соответствующего  $Ln(NO_3)_3$ . Авторы отмечают, что в зависимости от концентрации  $Ln(NO_3)_3$  и температуры перекристаллизации удастся получить кристаллы относящиеся к 7 различным структурным типам, отличающимся количеством внешнесферных молекул воды. Позднее также были описаны гидроксонитраты лантанидов начала ряда (Ce, Pr, Nd) аналогичного состава [89]. В работе [90] описан синтез наноагрегатов кластеров основных нитратов с этиленгликолем. Будучи O-донорным лигандом, этиленгликоль замещает воду в координационной сфере металла и способствует образованию системы водородных связей между отдельными октаэдрическими кластерами, формируя агрегаты с характерным размером около 200 нм. Такое состояние можно рассматривать как промежуточное между молекулярными

шестиядерными комплексами и координационными полимерами на их основе, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

Кроме основных нитратов также описаны основные перхлораты  $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{ClO}_4)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ ) [52] и основные иодиды  $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{I}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) [53]. Гидроксоперхлораты получали по реакции частичного гидролиза  $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в водном растворе при добавлении  $\text{NaOH}$  в присутствии L-серина, гидроксоиодиды — растворением карбоната или оксида соответствующего РЗЭ в иодоводородной кислоте при нагревании и последующим медленным упариванием.

Многочисленны соединения  $\text{Ce}^{4+}$  на основе октаэдрического кластера  $\text{Ce}_6(\mu_3\text{-O})_8$ , повторяющего флюоритоподобный фрагмент структуры  $\text{CeO}_2$  и обладающего особой стабильностью [91]. Среди них описаны как комплексы, в которых над гранями октаэдра  $\text{Ce}_6$  расположены только атомы  $\mu_3\text{-O}$  [92], так и кластеры, имеющие смешанное окружение  $\mu_3\text{-O}$  и  $\mu_3\text{-OH}$  [92–98].

Рассмотрим структуру комплекса  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{bz})_8(\text{deta})_4$  [92] (Рис. 2.19).



**Рис. 2.19.** Структура молекулы  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{bz})_8(\text{deta})_4$ .

Молекула комплекса содержит в основе октаэдр  $\text{Ce}_6^{4+}$ , над гранями которого расположены восемь атомов  $\mu_3\text{-O}$ . Каждый из двух апикальных атомов  $\text{Ce}$  в октаэдре координирует два хелатных аниона  $\text{bz}^-$ , а каждый из четырех экваториальных — тридентатную бихелатную молекулу  $\text{deta}$  и один терминальный монодентатный анион  $\text{bz}^-$ , КЧ = 8. Аналогичное строение и

мотив организации лигандов имеют описанные в той же работе комплексы  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$  и  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{OCH}_3)_8(\text{deta})_4$ .

В последние несколько лет активное развитие получила химия так называемых «атомарно точных наночастиц» (atomically precise nanoparticles) на основе церий-кислородных молекулярных кластеров [96,99–102]. Церий-кислородное ядро в таких кластерах повторяет фрагмент флюоритоподобной структуры  $\text{CeO}_2$  и окружено координированными поверхностными атомами церия органическими лигандами. Количество атомов церия в таких кластерах может достигать сотни. По своей химической природе такие соединения родственны описанным октаэдрическим кластерам церия.

Среди изолированных шестиядерных комплексов других РЗЭ с органическими лигандами описаны лишь два примера:  $[\text{Tb}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{O}_2\text{C}-1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_{11}(\text{DMF})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$  [85] и  $[\text{Ln}_6(\text{PO}_2\text{F}_2)_{12}(\text{OH})_8(\text{L})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$ ;  $\text{L} = [4,5\text{-бис}(2\text{-пиридил-N-оксидметилтио})\text{-}4',5'\text{-метилдитиотетратиафульвален}]$ ) [103]. Координационные полимеры, содержащие ядра  $\{\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_8\}$  или  $\{\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8\}$  более многочисленны и будут рассмотрены в следующем разделе.

#### 2.2.4. Методы исследования полиядерных фрагментов в растворе

Учитывая лабильность комплексов РЗЭ, в частности кластеров на их основе, важной задачей становится *in situ* исследование процессов образования, разрушения и конденсации полиядерных фрагментов в растворе.

Долгое время образование кластеров в растворе описывалось в виде умозрительных моделей без возможности напрямую исследовать происходящие процессы, так как количество методов, которым доступна такая информация, сильно ограничено. Так, например рентгеновская спектроскопия поглощения с анализом протяженной структуры (EXAFS) позволяя исследовать координационное окружение металлов в кластере, все же не позволяет заглянуть дальше второй координационной сферы (ближайшего расстояния металл-металл), а часто — даже дальше первой [104].

В последние годы вместе с совершенствованием источников синхротронного излучения и лабораторных дифрактометров активное развитие получил метод полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF, pair distribution function). Благодаря извлечению структурной информации не только из брэгговской компоненты рассеяния, но также из диффузной компоненты, метод позволяет изучить локальную структуру объектов с нарушенным или отсутствующим дальним порядком [105,106].

С помощью анализа PDF были исследованы *in situ* процессы образования и эволюции в растворе кластеров на основе Zr и Hf [58,107,108], а также Zn [109] при синтезе соответствующих металл-органических каркасов. Отметим, что до настоящей работы примеры успешного



применения метода полного рентгеновского рассеяния к карбоксилатам РЗЭ ограничивались одной работой, в которой метод использовали для подтверждения сходства локальной структуры кристаллических и аморфных комплексов РЗЭ с витамином В14 [110].

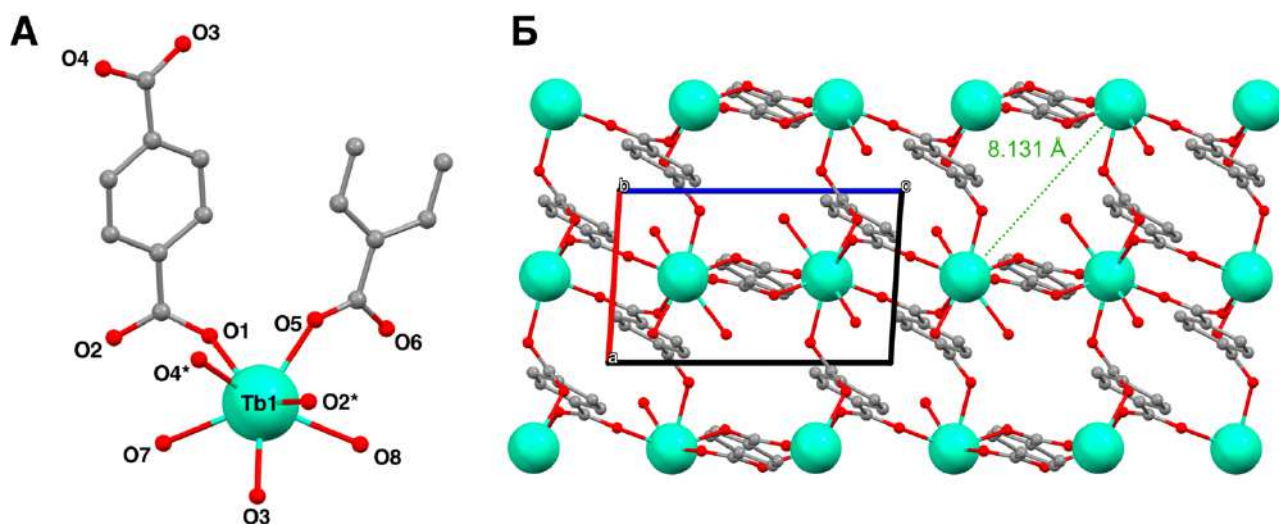
### 2.3. РЗЭ-содержащие металл-органические каркасы

В последнее время наблюдается стремительный рост интереса научного сообщества к металл-органическим каркасам (МОК, Metal-Organic Frameworks, MOF) — пористым координационным полимерам, в которых металлические центры связаны органическими политопными лигандами (линкерами). Число публикаций об этих материалах в рецензируемых журналах превысило 5000 в год и продолжает расти [111]. Описано множество примеров MOF на основе p- и d-металлов с разнообразными архитектурами различной сложности. Их особенностью является устойчивость образуемых каркасов и перспективы использования их в качестве пористых материалов для хранения и разделения газов [112,113], сенсорных материалов [114,115], материалов для доставки лекарств [116,117] и катализа [118–120].

Каркасы на основе РЗЭ также привлекают внимание исследователей благодаря наличию у некоторых РЗЭ неспаренных электронов, открывающих возможности использования их в качестве люминесцентных и магнитных материалов. Важной особенностью таких MOF является сходство химических свойств лантанидов при разнице проявляемых физических свойств, что может быть использовано для тонкой настройки свойств материала.

#### 2.3.1. Терефталаты РЗЭ

Терефталат-анион ( $\text{bdc}^{2-}$ ) является небольшим (с максимальным линейным размером около 7.3 Å) жестким линкером со стержнеобразной топологией и благодаря отсутствию выраженных стерических затруднений образует с ионами РЗЭ несколько различных семейств координационных полимеров, многие из которых были получены сольвотермальным методом [121–126], а некоторые — по реакции в растворе [127,128]. Самым обширным семейством терефталатов РЗЭ, охватывающим весь ряд лантанидов, лантан и иттрий, являются соединения  $\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}, \text{Y}$ ) [121,128]. Порошки  $\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  синтезировали по простой обменной реакцией между водными растворами соответствующих  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Na}_2\text{bdc}$ .



**Рис. 2.20.** (А) Симметрически независимый фрагмент кристаллической структуры  $Tb_2(bdc)_3(H_2O)_4$ . Атомы, обозначенные звездочкой, симметрически эквивалентны соответствующим атомам без звездочки. (Б) Фрагмент кристаллической структуры  $Tb_2(bdc)_3(H_2O)_4$  в проекции на плоскость  $ac$ . Координированные молекулы воды направлены внутрь канала пористой структуры, зеленым числом обозначен максимальный размер (апертура) канала.

$Ln_2(bdc)_3(H_2O)_4$  ( $Ln = Y, La-Tm$ ) изоструктурны, кристаллическая структура была установлена для соединения Tb (Рис. 2.20). В структуре симметрически независимый фрагмент включает один атом Tb (Tb1), полтора терефталат-аниона (включающие атомы O1–O4, O5–O6) и две молекулы воды (O7, O8). Первый анион  $bdc^{2-}$  находится в общей позиции, а второй — лежит на центре инверсии. Каждый атом Tb координирует шесть атомов кислорода анионов  $bdc^{2-}$ , — все карбоксильные группы являются мостиковыми, а расстояния Tb–O( $bdc$ ) имеют типичные значения 2.25–2.45 Å. Еще две позиции в координационной сфере металла занимают две молекулы воды с немного бóльшим расстоянием Tb–O 2.53 Å. КЧ Tb таким образом составляет 8. Упаковку структуры можно представить как набор параллелепипедов, в восьми вершинах которых находятся атомы Tb, а анионы  $bdc^{2-}$  (O1–O4) образуют четыре из шести граней. Второй анион  $bdc^{2-}$  (O5–O6) обеспечивает связывание структуры в трехмерный каркас (Рис. 2.20 Б). Координированные молекулы воды расположены в плоскости  $ac$  и направлены к центру параллелепипеда, а их удаление формирует одномерные каналы пористой структуры, распространяющиеся вдоль кристаллографической оси  $b$ .

Отмечается, что все  $Ln_2(bdc)_3(H_2O)_4$  демонстрируют схожее термическое поведение. Отщепление воды происходит в одну стадию при температуре около 150 °С с образованием безводных  $Ln_2(bdc)_3$ . При этом в случае РЗЭ начала ряда (La–Eu) кристаллическая структура не

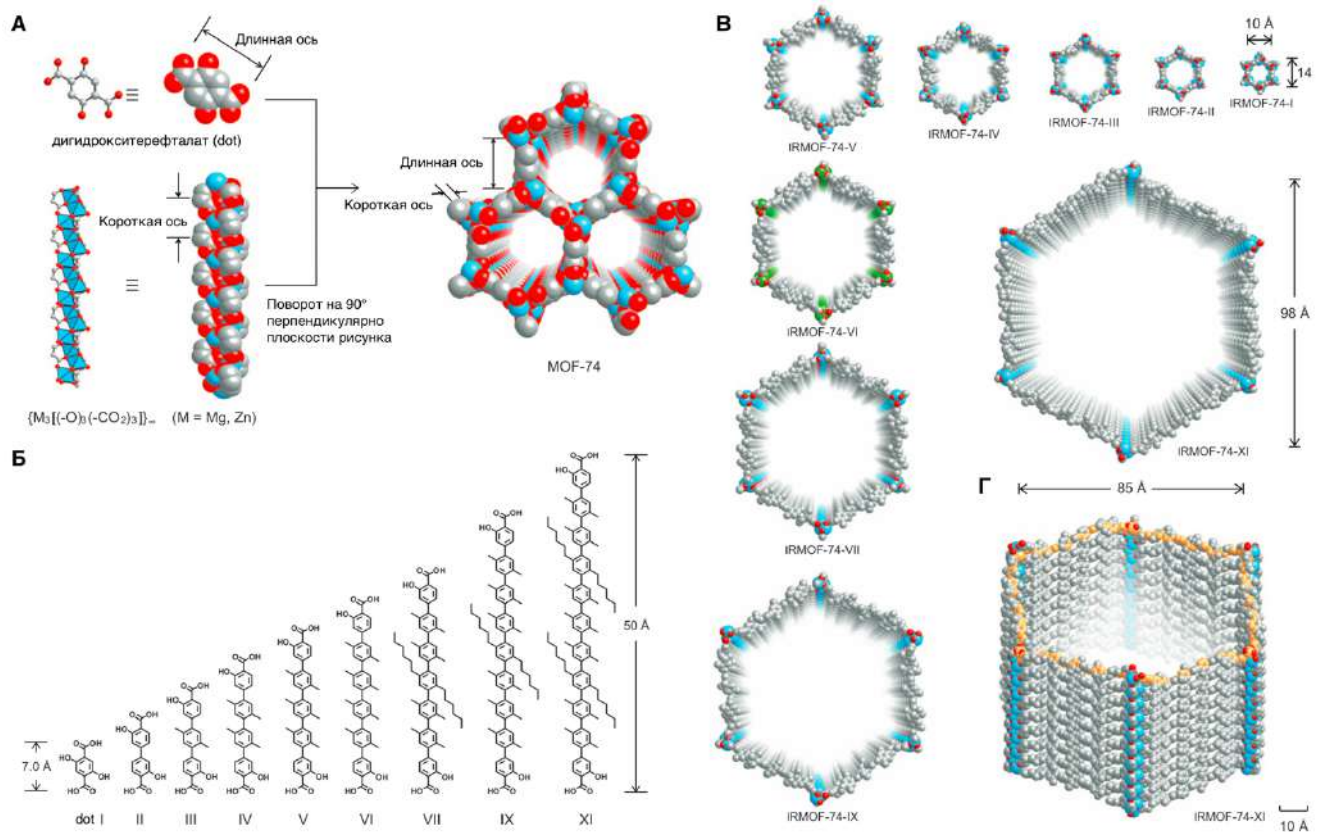
изменяется при дегидратации, а для  $L_n = Tb-Tm$  одновременно с дегидратацией происходит перестройка структуры. Согласно данным порошковой дифракции новое соединение сохраняет трехмерную каркасную структуру, а удаление молекул воды приводит к изменению структурной функции одного из лигандов  $bdc^{2-}$  с мостиковой на хелатно-мостиковую. За счет изменения структурной функции пары атомов  $L_n$  оказываются дополнительно связанными  $\mu_3$ -мостиковым атомом O, что приводит к укорочению расстояний  $L_n \cdots L_n$  между ближайшими атомами до 3.5 Å от 5 Å (на примере Er) в исходной структуре гидрата  $L_n(bdc)_3(H_2O)_4$ . Для всех  $L_n$  отщепление воды обратимо и при воздействии влаги на дегидратированную фазу происходит восстановление исходной структуры гидрата. Авторы при этом отмечают, что поры каркаса слишком малы для использования его в качестве потенциального материала для сорбции, а регидратация оказывается возможной из-за наличия в структуре  $L_n(bdc)_3$  незанятых позиций в координационной сфере  $L_n$ .

Расстояния  $L_n \cdots L_n$  в структуре  $L_n(bdc)_3(H_2O)_4$  естественным образом ограничены линейным размером линейного лиганда и составляют 10–11 Å, что напрямую влияет на ограниченность объема полостей каркаса. В то же время каркасы с большим размером пор позволили бы улучшить доступность последних и ускорить диффузию молекул-гостей, что сделало бы материалы более привлекательными с точки зрения практического применения. Поэтому важной задачей является разработка синтетических подходов для получения новых металл-органических каркасов с настраиваемыми и контролируруемыми размерами и формой пор. В настоящее время в литературе выделяется два основных способа контролировать строение и размеры пор синтезируемых каркасов.

### 2.3.2. Изоретикулярный и темплатный синтез

Первый заключается в концепции так называемого изоретикулярного синтеза (isoreticular synthesis, от лат. *reticulum* — сеть) каркасов с идентичной топологией, но различным размером пор за счет изменения длины линкера.

Хрестоматийными примерами изоретикулярного подхода являются работы группы Омара Яги (Omar Yaghi) по синтезу семейств металл-органических каркасов на основе *p* и *d*-металлов, производных от MOF-74 ( $M_2(2,5\text{-dot})$ ,  $M = Mg, Zn$ ; dot — дигидрокситерефталат) [129] и MOF-5 ( $Zn_4O(bdc)_3$ ) [130]. В них металл-кислородный центр неизменного строения (формирующийся *in situ* в реакционном растворе) соединяется лигандами аналогичной линейной топологии и увеличивающейся длины (Рис. 2.21).



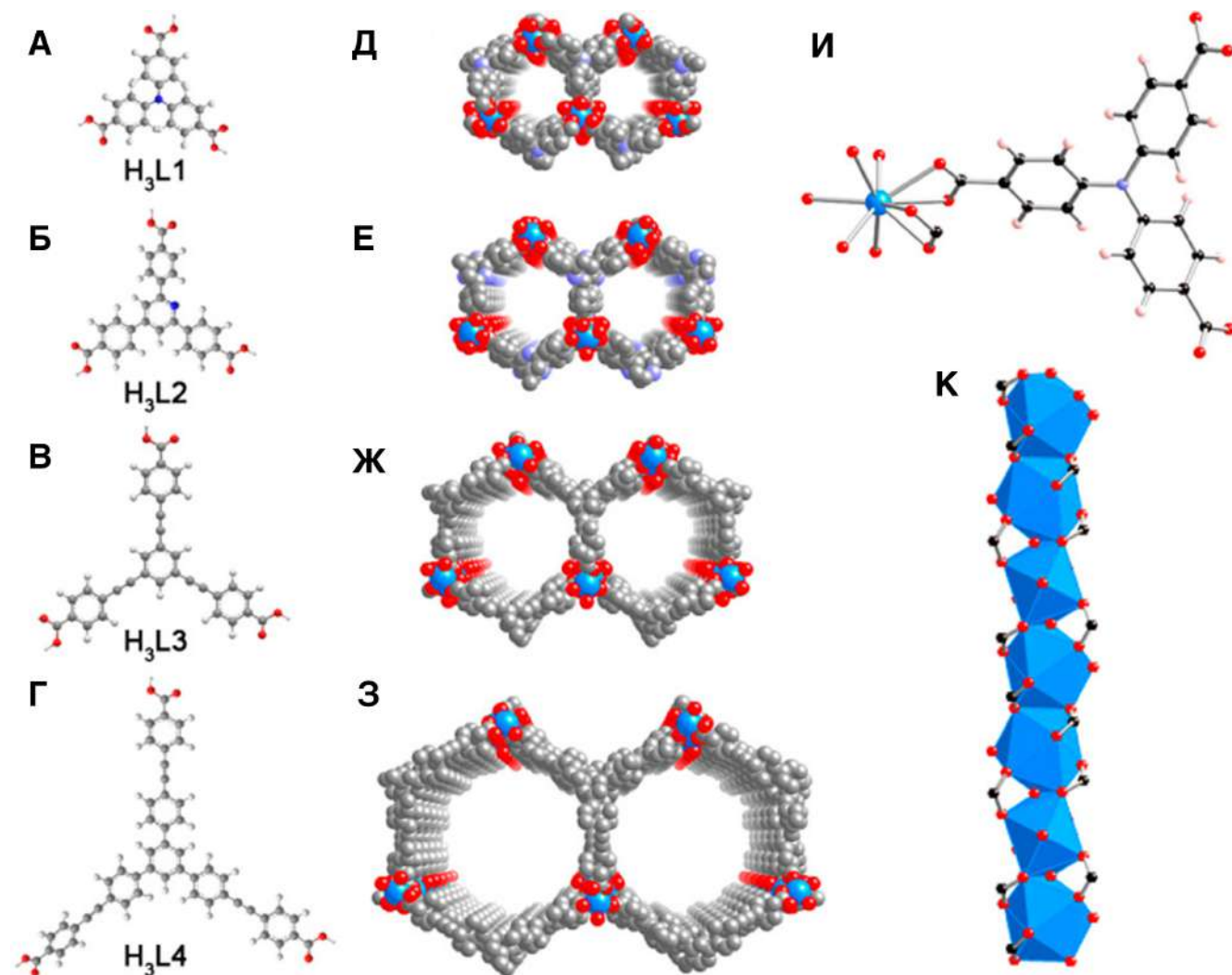
**Рис. 2.21.** (А) Кристаллическая структура MOF-74. Дигидрокситерефталат объединяет металл-кислородные структурные блоки в трехмерную каркасную структуру MOF-74 с одномерными гексагональными каналами. (Б) Структурные формулы органических линкеров, использованных для синтеза семейства изоретикулярных каркасов. (В) Кристаллические структуры изоретикулярных каркасов семейства IRMOF-74 (isorecticular MOF-74), вид вдоль гексагонального канала. Голубым показаны атомы Mg, зеленым — атомы Zn. (Г) Вид гексагонального канала IRMOF-74-XI — члена семейства с наибольшим размером канала [129].

Авторы отмечают, что для получения семейств каркасов использовалась одна воспроизводимая методика сольвотермального синтеза в диметилформамиде (для IRMOF-74) или диэтилформамиде (для IRMOF-5) при 90–120 °С из нитратов металлов и соответствующего органического линкера — производного терефталевой кислоты.

Важно, что идентичность топологии синтезируемого каркаса обеспечивается как схожими условиями реакции, обеспечивающими воспроизводимое образование неорганического металл-кислородного строительного блока, так и жесткостью органического линкера. Несоблюдение второго требования даже при сохранении формы и топологии линкера может приводить к нарушению изоретикулярности и образованию каркаса с иной топологией и структурой пор [131].

В литературе описано несколько примеров синтеза изоретикулярных лантанид-содержащих каркасов за счет направленного изменения длины линкера. В качестве

неорганических строительных блоков в них выступают как изолированные атомы металла [132,133], так и металл-кислородные кластеры [134]. Рассмотрим подробнее семейство изоретикулярных каркасов  $\text{Ln}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{SUMOF-7}$ ,  $\text{Ln} = \text{La-Gd}$ ) [133] (Рис. 2.22).



**Рис. 2.22.** (А–Г) Структурные формулы тритопных органических линкеров разных размеров, использованных в синтезе соединений семейства  $\text{SUMOF-7I-7IV}$ ;  $\text{H}_3\text{L1}$  (А),  $\text{H}_3\text{L2}$  (Б),  $\text{H}_3\text{L3}$  (В),  $\text{H}_3\text{L4}$  (Г). (Д–З) Кристаллические структуры  $\text{SUMOF-7I}$  (Д),  $\text{SUMOF-7II}$  (Е),  $\text{SUMOF-7III}$  (Ж) и  $\text{SUMOF-7IV}$  (З). Диаметры пор составляют 8,4, 11,3, 16,3, 23,9 Å, соответственно. (И) Симметрически независимая часть  $\text{SUMOF-7I}$ . (К) Строение металл-кислородной цепи в соединениях семейства  $\text{SUMOF}$  [133].

Родоначальником этого семейства является каркас  $\text{Ln}(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{MIL-103}$ ,  $\text{Ln} = \text{Y, La-Ho}$ ,  $\text{btc}$  — бензолтрикарбоксилат) [135], в котором тритопный линкер  $\text{btc}^{3-}$  соединяет три лантанид-кислородные цепи, что приводит к образованию гексагональных каналов около 10 Å в диаметре. За счет постоянной пористости каркаса авторы [133] рассмотрели его в качестве родоначальника изоретикулярного семейства, используя линкеры большего размера и предположив, что форма

пор преимущественно определяется строением линкера за счет отсутствия у лантанидов предпочтительных направлений связи Ln–O, в отличие от *d*-металлов.

Все соединения изоретикулярного семейства кристаллизуются в пространственной группе R32. В кристаллической структуре содержится один симметрически независимый атом Ln и один симметрически независимый тритоппый линкер. Лантанид-кислородная цепь расположена вдоль винтовой оси  $3_1$ , в то время как центр тритоппного линкера расположен вблизи винтовой оси  $3_2$ . Каждый атом Ln связан с восемью атомами O карбоксильных групп и одним атомом O молекулы воды (КЧ=9). Полиэдры [LaO<sub>9</sub>] сочленены ребрами и образуют неорганический структурный блок — 1D лантанид-кислородную цепь. Каждый линкер связывает три лантанид-кислородные цепи, что приводит к образованию 3D каркасной структуры с одномерными гексагональными каналами вдоль кристаллографической оси *c*. Жесткость лантанид-кислородного структурного блока приводит к тому, что его строение практически не изменяется для всего семейства при замене тритоппного лиганда, а изменения в структуре заключаются в увеличении размера гексагонального канала при увеличении размера линкера.

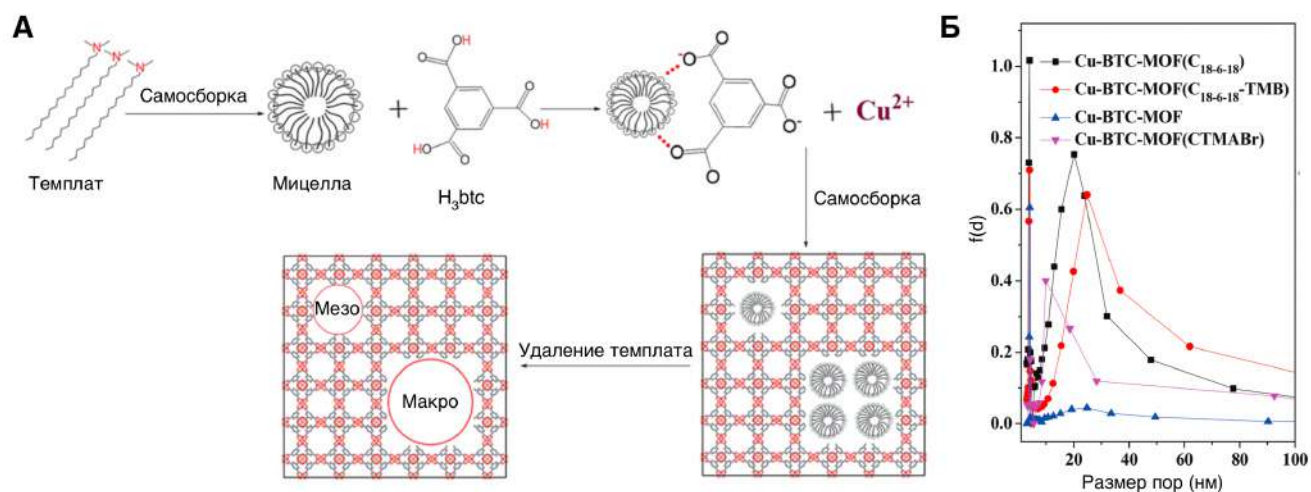
Показано, что некоординированные молекулы растворителя полностью удаляются из пор при температурах 275, 250 и 150 °C для SUMOF-7I, -7II и -7III, соответственно. При этом остаются свободные от молекул-гостей каркасы с постоянной пористостью. После этого они стабильно существуют до температур 400, 500 и 370 °C, соответственно, после чего происходит их термическое разложение. Сравнение с термическим поведением родоначальника семейства MIL-103(La), стабильного до 500 °C, позволяет авторам заключить, что высокая термическая стабильность связана более с особенностями топологии этого изоретикулярного семейства, чем с химической природой конкретного линкера. Отмечается, что термическая стабильность и устойчивость к длительной обработке растворителями при повышенных температурах (диметилформамидом при 120 °C и водой при 100 °C до 30 дней) для этого семейства является примечательно высокой среди всех известных к настоящему моменту металл-органических каркасов. Данные рентгеноструктурного анализа монокристаллов при температурах от 100 до 500 K показывают, что отщепление координированных молекул воды происходит обратимо — при 500 K происходит их полное удаление из каркаса с образованием восьмикоординированных металлических центров, а при хранении дегидратированного кристалла на воздухе в течение одного дня происходит регидратация с полным восстановлением структуры, что, как отмечают авторы, аналогично поведению MIL-103 и означает доступность ненасыщенных металлических центров дегидратированного каркаса для координации потенциальных нейтральных лигандов.

Все соединения семейства синтезировали в сольвотермальных условиях из соли лантанида (хлорида или нитрата) и соответствующей трикарбоновой кислоты. В качестве

растворителя использовали смесь диметилформамида, циклогексанола, воды и 0.1 М соляной кислоты. Синтез проводили при температуре 85 °С в течение различного времени в зависимости от конкретного линкера (от 16 до 66 часов).

Несмотря на свои преимущества, подход изоретикулярного синтеза имеет некоторые ограничения. Во-первых, сама суть подхода не позволяет получить каркасы новой топологии путем использования линкеров неизменной топологии. Во-вторых, использование более длинных линкеров часто подразумевает их многостадийный сложный органический синтез. В-третьих, увеличение размера линкера приводит к снижению его растворимости, что может отрицательно сказываться на выходе конечного металл-органического каркаса.

В качестве способа преодолеть эти ограничения в литературе рассматривается так называемый темплатный синтез металл-органических каркасов [136]. Суть подхода заключается в добавлении в реакцию смесь дополнительных молекул, которые действуя как темплат (матрица) влияют на геометрию пор и топологию образующегося каркаса. Кроме того, при достаточно больших размерах молекулы-темплата (например, поверхностно-активных веществ с длинным углеводородным хвостом) возможно образование иерархических пористых структур, содержащих поры различного размера — от микропор, размеры которых определяются кристаллической структурой каркаса (обычно единицы-десятки ангстрем для простых линкеров), до мезо- (десятки нм) и макропор [137,138] (Рис. 2.23).



**Рис. 2.23.** (А) Возможный механизм образования иерархических пористых структур за счет темплатного синтеза [137]. (Б) Распределение пор в иерархических каркасах Cu-BTC [138].

Подход темплатного синтеза металл-органических каркасов активно развивается и в настоящее время в качестве темплатов используются самые разнообразные объекты, включая индивидуальные координационные соединения [139], полиоксометаллаты [140,141], полимеры [142] и биополимеры [143,144]. Такие темплаты используются в указанных работах как для

направления микро- и мезо-структуры каркасов, так и в качестве самостоятельных материалов, для которых металл-органический каркас выступает в качестве матрицы-носителя. Для темплатного синтеза металл-органических каркасов на основе РЗЭ в качестве темплата чаще всего выступают молекулы растворителя или другие небольшие органические молекулы: карбоновые кислоты [145], азотсодержащие гетероциклические соединения [145–147].

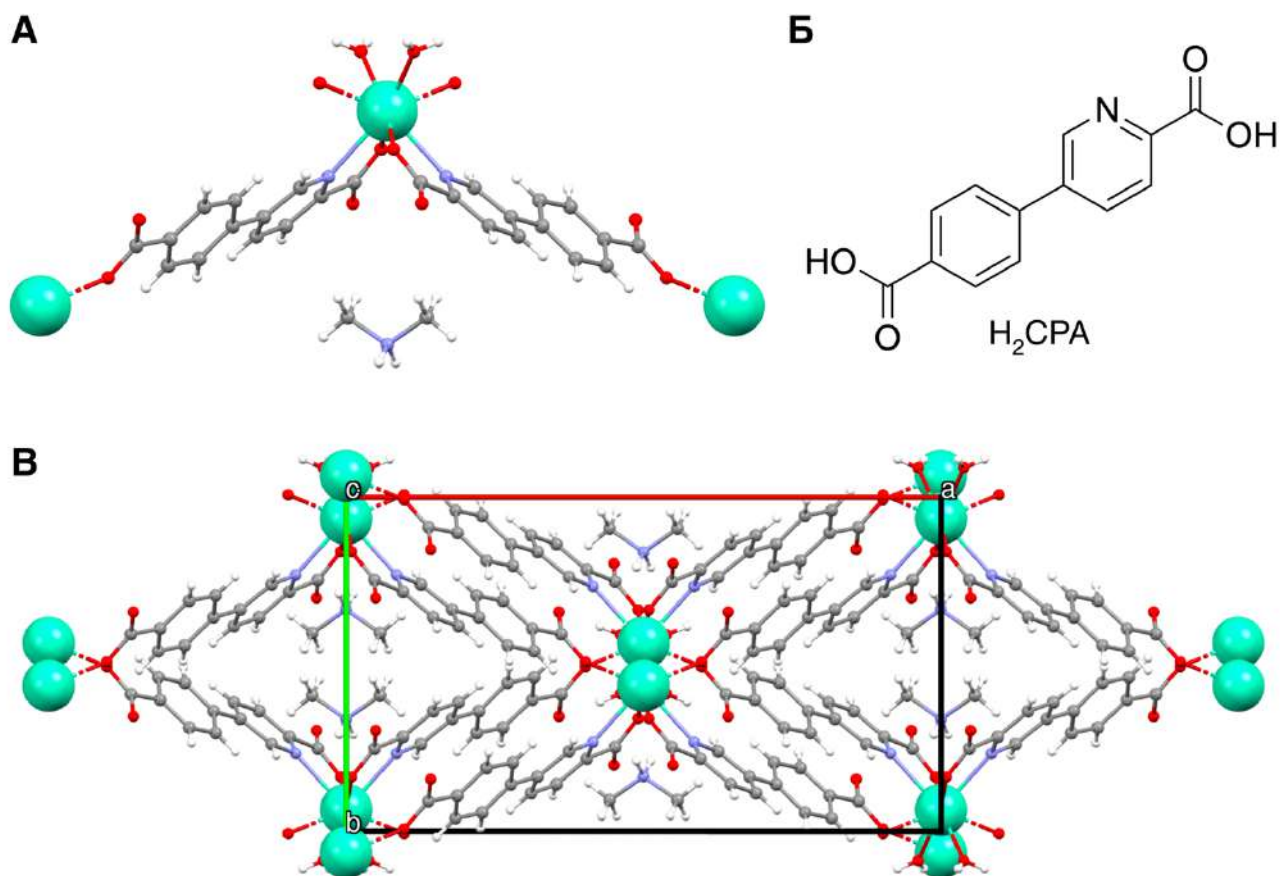
В рамках настоящей работы важным представляется рассмотреть анионные каркасы, в порах которых расположены катионы диметиламония. Примеры таких каркасов многочисленны [148], так как они образуются за счет *in situ* гидролиза диметилформамида или диметилацетамида, являющихся распространенными растворителями в процессе гидротермального синтеза MOF. Благодаря наличию у таких каркасов заряда и потенциально подвижных катионов в порах, их рассматривают в качестве потенциальных сенсоров на ионы металлов и заряженные органические молекулы [149–151], материалов для поглощения тяжелых металлов [152], протонных проводников [153–155]. Отдельно отметим, что к настоящему времени в литературе отсутствуют примеры получения анионных каркасов с диметиламонием за счет целенаправленного добавления диметиламина в реакцию смесь.

В качестве примера рассмотрим каркас  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Eu}(\text{CPA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{CPA}^{2-}$  — дианион 5-(4-карбоксифенил)пиколиновой кислоты) (Рис. 2.24).

Каркас кристаллизуется в пространственной группе  $C2/c$ , а асимметричная часть элементарной ячейки содержит один катион  $\text{Eu}^{3+}$ , две аниона  $\text{CPA}^{2-}$  и две молекулы воды. Eu координирует четыре атома кислорода карбоксильных групп, два атома N и два атома O координированных молекул воды.  $\text{KЧ}(\text{Eu}) = 8$ , координационный полиэдр описывается как искаженная двухшапочная треугольная призма. Каждый анион  $\text{CPA}^{2-}$  соединяет два катиона  $\text{Eu}^{3+}$  с помощью двух карбоксильных групп и атома азота, в результате формируется 2D сетка. Соседние слои соединены друг с другом с помощью водородных связей между карбоксильными группами и координированными молекулами воды, что приводит к образованию псевдо-3D пористого каркаса с 1D ромбовидными в сечении каналами вдоль оси *c*. В этих каналах располагаются катионы диметиламония, компенсирующие отрицательный заряд каркаса.

Каркас синтезировали в сольвотермальных условиях при 140 °C в течение 3 дней из  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{CPA}$  с использованием в качестве растворителя смеси DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  с добавлением нескольких капель азотной кислоты для усиления гидролиза и образования диметиламина.





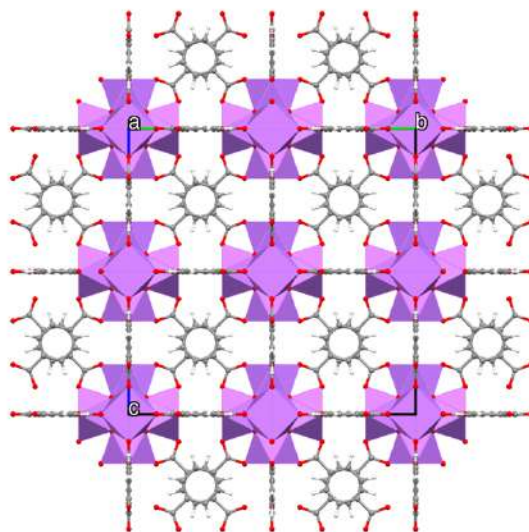
**Рис. 2.24.** (А) Фрагмент кристаллической структуры  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Eu}(\text{CPA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{CPA}^{2-}$  — дианион 5-(4-карбоксифенил)пиколиновой кислоты). (Б) 5-(4-карбоксифенил)пиколиновая кислота. (В) Вид кристаллической структуры вдоль оси с параллельно каналам, в которых располагаются катиона диметиламмония.

### 2.3.3. Металл-органические каркасы с полиядерными строительными блоками

Отдельное место в современной науке о металл-органических каркасах занимают соединения, содержащие устойчивые полиядерные оксо- и гидроксокарбоксилаты металлов в качестве строительных блоков. Такие металлические центры открывают возможности для направленного дизайна MOF с предсказуемой структурой, а также заданными оптическими и электронными свойствами за счет возможных процессов переноса энергии между атомами металлов внутри полиядерного фрагмента [156,157].

Существует два основных подхода к синтезу MOF, содержащих полиядерный фрагмент в качестве структурной единицы. Первый и наиболее распространенный заключается в растворном, в том числе сольвотермальном, синтезе из неорганических солей соответствующих металлов, в ходе которого оксо- или гидроксокластер создается в реакционном растворе в процессе частичного гидролиза исходного соединения металла при повышенных температурах (100–

150 °С). В частности, таким способом был получен один из наиболее известных каркасов на основе циркония  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$  (UiO-66) [158,159] и позже соответствующие РЗЭ-содержащие каркасы на основе церия  $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$  [160] и других РЗЭ  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{bdc})_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) [161].



**Рис. 2.25.** Фрагмент кристаллической структуры  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Tm}_6(\text{OH})_8(\text{bdc})_6]$ , проекция на плоскость  $bc$ . Кластеры  $\{\text{Tm}_6(\text{OH})_8\}$  показаны в представлении полиэдров.

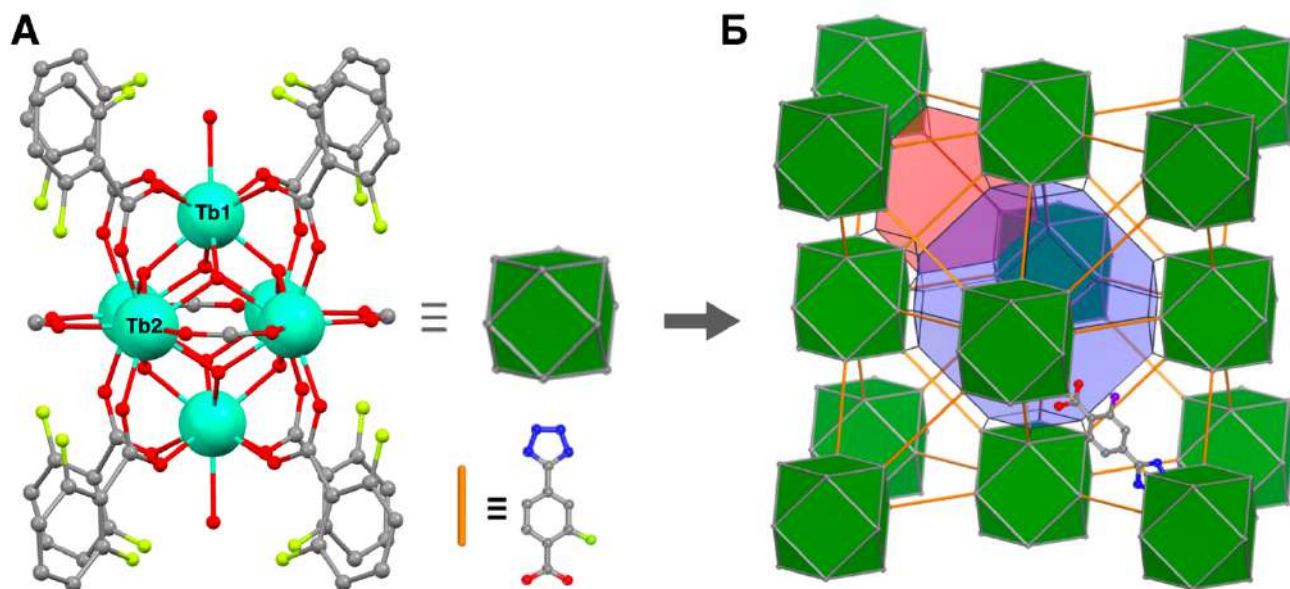
В последнем случае (Рис. 2.25) металл-кислородное ядро  $\{\text{Ln}_6(\text{OH})_8\}^{10+}$  содержит трехзарядные катионы металла и только гидроксид-анионы, в отличие от ядер  $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}^{12+}$  и  $\{\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}^{12+}$ , содержащих четырехзарядные катионы металла и как оксид-, так и гидроксид-анионы. Из-за разницы в заряде ионов металла каркас  $\{\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{bdc})_6\}^{2-}$  является анионным, и для сохранения электронейтральности в порах каркаса дополнительно размещаются катионы диметиламмония, образующиеся в результате гидролиза диметилформамида и диметилацетамида, используемых в качестве растворителей при синтезе. Для синтеза трех указанных каркасов используются схожие условия (Табл. 2.3).

**Таблица 2.3.** Условия синтеза металл-органических каркасов с шестиядерным строительным блоком  $\{\text{M}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$  ( $\text{M} = \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}$ ) и  $\{\text{M}_6(\text{OH})_8\}$  ( $\text{M} = \text{Ln}^{3+}$ ).

Каркас	Источник металла	Растворитель	Температура и время
$[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$	$\text{ZrCl}_4$	DMF	120 °С, 24 ч
$[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	DMF	100 °С, 15 мин
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{bdc})_6]$	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	DMF+DMA	120 °С, 36-72 ч

С точки зрения координационной химии полиядерных комплексов лантанидов интересно сопоставить особенности строения аналогичных кластеров в схожих по химической природе

веществах, одно из которых является молекулярным комплексом, содержащим изолированные кластеры, а другое — координационным полимером, в котором кластеры связаны линкерами. В качестве примера упомянем синтезированные в разное время одной научной группой структуры  $[\text{Tb}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{F})_{11}(\text{DMF})(\text{NO}_3^-)(\text{H}_2\text{O})_6]$  (изолированный кластер, КЧ(Тб) = 8, 9) [85] и  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Tb}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{FTZB})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{22}$  ( $\text{FTZB}^{2-}$  = дианион 4-(1H-тетразол-5-ил)бензойной кислоты) (трехмерный координационный полимер, КЧ(Тб) = 9) [162] (Рис. 2.26).



**Рис. 2.26.** Кристаллические структуры изолированного кластера  $[\text{Tb}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{F})_{11}(\text{DMF})(\text{NO}_3^-)(\text{H}_2\text{O})_6]$  и координационного полимера  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Tb}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{FTZB})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{22}$ .

**Таблица 2.4.** Средние межатомные расстояния (Å) в молекулярном кластере  $[\text{Tb}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{F})_{11}(\text{DMF})(\text{NO}_3^-)(\text{H}_2\text{O})_6]$  (**Tb<sub>6</sub>**) и аналогичном кластере, являющимся строительным блоком металл-органического каркаса  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Tb}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{FTZB})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{22}$  (**Tb<sub>6</sub>-MOF**).

Расстояние	<b>Tb<sub>6</sub></b>	<b>Tb<sub>6</sub>-MOF</b>
Tb1–O <sub>карб</sub>	2.361	2.318
Tb1–O <sub>μ<sub>3</sub>OH</sub>	2.363	2.339
Tb1…Tb2	3.927	3.924
Tb1…Tb1	5.573	5.550

Координационное окружение металлов в двух комплексах схожее, а расстояния металл-лиганд и металл-металл оказываются близки (Таблица 2.4), при этом расстояния в кластере,

являющимся строительным блоком координационного полимера незначительно меньше расстояний в изолированном кластере.

Другой подход к синтезу MOF, содержащих полиядерные фрагменты, предполагает две отдельные реакции, которые проводят последовательно. В первой происходит гидролиз с образованием полиядерных фрагментов в составе молекулярного прекурсора, а во второй — объединение предорганизованных полиядерных фрагментов в координационный полимер с помощью линкерных лигандов. Существуют многочисленные примеры успешного использования этого подхода для синтеза координационных полимеров на основе металлов d-блока [163]. РЗЭ, в отличие от d-металлов, образуют лабильные комплексы с высокими координационными числами и разнообразными координационными полиэдрами. Это приводит к тому, что их заранее синтезированные предорганизованные молекулярные комплексы оказываются неустойчивыми к дальнейшим превращениям.

Так описано несколько попыток использования шестиядерных кластеров рассмотренных выше гидроксонитратов  $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 2\text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в качестве пре-синтезированных строительных блоков для координационных полимеров, в которых произошло разрушения шестиядерного кластера в ходе реакции и образование координационных полимеров на основе моно-, би-, и трехъядерных металл-содержащих строительных блоков [164–166]. Авторы при этом отмечают, что разрушение кластера является не недостатком, а полезной особенностью синтеза, так как конечный координационный полимер удастся получить только при использовании шестиядерных прекурсоров, что указывает на важность предорганизации атомов металла в прекурсор для сборки конечного координационного полимера.

Яркой иллюстрацией этого утверждения является работа [167], в которой  $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 2\text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{Ln}_6]$ , Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Y) вводят в реакцию с 2-бромбензойной кислотой (2-bbH) в ацетонитриле в сольвотермальных условиях (120 °C, 100 часов) и получают одномерные координационные полимеры общей формулы  $[\text{Ln}_2(2\text{-bb})_6]_\infty$ . Помимо синтеза и исследования люминесцентных свойств большого числа смешаннометаллических комплексов различных составов, явившихся основными объектами работы, были также проведены два модельных синтеза биметаллического координационного полимера  $[\text{EuTb}(2\text{-bb})_6]_\infty$  — один из смешаннометаллического шестиядерного прекурсора  $[\text{Eu}_3\text{Tb}_3]$ , а второй из эквимольной смеси индивидуальных  $[\text{Eu}_6]$  и  $[\text{Tb}_6]$  — и исследовали люминесцентные свойства полученных координационных полимеров. В первом из них преобладает люминесценция европия, в то время как линии тербия имеют низкую интенсивность, а во втором — интенсивность линий тербия и европия сопоставима. Это позволяет авторам предположить, что в первом случае за счет использования смешаннометаллического прекурсора

атомы металла статистически распределены в конечном координационном полимере, а во втором — происходит их сегрегация, что затрудняет перенос энергии с Tb на Eu и приводит к сопоставимым интенсивностям линий обоих металлов в спектре испускания люминесценции. Авторы заключают, что такая особенность синтеза из полиядерных прекурсоров позволит синтезировать новые соединения с контролируемым распределением металлов, даже несмотря на разрушение исходного кластера.

## 2.4. Заключение

Карбоксилаты РЗЭ и комплексы на их основе представляют как фундаментальный интерес в контексте изучения координационной химии, так и практический — благодаря перспективам их использования в качестве функциональных материалов. Насущной проблемой химии карбоксилатов РЗЭ является разработка воспроизводимых синтетических подходов, позволяющих создать полимерные или полиядерные архитектуры с предсказуемой структурой и заданными свойствами.

Среди большого числа описанных в литературе карбоксилатов РЗЭ алифатические карбоксилаты исследованы фрагментарно, подробные сведения представлены только для формиатов и ацетатов.

Получившая распространение концепция контролируемого гидролиза позволяет создать полиядерные комплексы РЗЭ за счет частичного гидролиза их соединений (обычно растворимых неорганических солей) в слабокислом буферном растворе. Такие комплексы представляют интерес как в качестве самостоятельного объекта исследования, так и в качестве потенциальных прекурсоров координационных полимеров.

В последнее время за счет стремительного развития химии металл-органических каркасов обнаружено множество кристаллических структур и сформулировано большое число успешных подходов к их синтезу. Тем не менее важной задачей этой области науки остается поиск новых синтетических подходов и создание новых структур с перспективными функциональными свойствами.

## 3. Экспериментальная часть

### 3.1. Квантовохимическое моделирование

Квантовохимическое моделирование молекулярных систем проводили в рамках теории DFT в программном пакете FireFly 8.2 [168] с использованием функционала PBE0. Оптимизацию геометрии выполняли в точечной группе симметрии  $C_1$ . В качестве исходных структурных моделей для расчета использовались данные рентгеноструктурного анализа. Истинность минимумов энергии проверяли по отсутствию мнимых частот в рассчитанных колебательных спектрах. Для атомов неметаллов использовали валентно-расщепленные базисные наборы Попла, а также набор def2-TZVP. Для атомов РЗЭ использовали полурелятивистские эффективные остовные потенциалы с большим остовом, включающим f-электроны, и оптимизированные под них базисные наборы [169]. Во всех расчетах для учета дисперсионных взаимодействий использовалась поправка D3 по Grimme [170]. Квантовохимические расчеты проводили на лабораторном кластере (оценочная производительность 2 Тфлопс/с) и суперкомпьютере МГУ «Ломоносов».

### 3.2. Исходные вещества и реактивы

Нитраты РЗЭ (Реахим, ч.д.а.; Sigma-Aldrich, 99.9%), ацетат церия (Реахим, ч.д.а.), пивалевая кислота (Merck, 98%; Sigma-Aldrich), циклогексанкарбоновая кислота (Sigma-Aldrich, 98%), терефталевая кислота (Sigma-Aldrich, 98%) гидроксид натрия (Реахим, х.ч.), моноэтаноламин (Sigma-Aldrich, 98%), этилендиамин (Sigma-Aldrich, 99%), диэтилентриамин (Sigma-Aldrich, 99%), диметиламин водный (Реахим, 33%), N,N-диметилформамид (Экос-1, 99.9%), аммиак водный (Сигма Тек, ч.д.а.), дистиллированная вода использовались без дополнительной очистки. Ацетонитрил (Компонент Реактив, 99.85%; Экос-1, ч.) сушили над  $P_2O_5$ , а затем перегоняли в токе аргона; бензол (Компонент Реактив, 99.6%) сушили встряхиванием с концентрированной  $H_2SO_4$ , а затем перегоняли в токе аргона. Сухие растворители хранили под избыточным давлением аргона над молекулярными ситами (3 и 4 Å, Acros).

### 3.3. Методики синтеза

#### 3.3.1. $Ln(piv)_3$

Для синтеза трис-пивалатов РЗЭ использовали две методики. Подробности их использования см. в разделе Результаты и их обсуждение

Методика 1. Раствор  $\text{Hpriv}$  (20 ммоль) в 11 мл воды смешивали с 9 мл 1 М раствора  $\text{NH}_3$  и по каплям добавляли к раствору  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  (3 ммоль) в воде. Раствор перемешивали при 70 °С в течение 80 минут и затем охлаждали до комнатной температуры. Кристаллический осадок  $\text{Ln}(\text{priv})_3(\text{Hpriv})_n$  фильтровали, сушили на воздухе, а затем нагревали в вакууме (0.1 мм рт. ст.) при 130 °С в течение 90 минут для удаления  $\text{Hpriv}$ . Полученные  $\text{Ln}(\text{priv})_3$  хранили в эксикаторе. Выход 90-95%.

Методика 2. Раствор  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.4 ммоль) в 1 мл ацетонитрила по каплям добавляли к раствору  $\text{Hpriv}$  (4.2 ммоль) и  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (4.2 ммоль) в 125 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Полученный прозрачный раствор оставляли упариваться на воздухе. Через несколько дней выпавший осадок фильтровали, промывали чистым  $\text{CH}_3\text{CN}$  и хранили в эксикаторе. Чистая фаза  $\text{Ln}(\text{priv})_3$  была получена по этой методике для La, Y, Tm, Yb, Lu. При этом в случае La, Yb, Lu были получены качественные монокристаллы, для которых был проведен рентгеноструктурный анализ. Для других РЗЭ по этой методике были получены либо гидроксопивалаты  $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{priv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{Ln} = \text{Pr-Gd}$ ) либо смеси гидроксопивалатов с соответствующими трис-пивалатами  $\text{Ln}(\text{priv})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb-Er}$ ).

### 3.3.2. $\text{Ln}(\text{priv})_3(\text{en})$

Трис-пивалаты  $\text{Ln}(\text{priv})_3$  (0.53 ммоль) диспергировали в 11 мл смеси  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ , взятых в объемном отношении 10 : 1. К дисперсии добавляли этилендиамин (36 мкл, 0.53 ммоль) и перемешивали смесь при 80 °С в течение 2 часов. Кристаллический осадок фильтровали, сушили и хранили на воздухе. Выход 90%. Монокристаллы  $[\text{Eu}_{0.53}\text{Tb}_{0.47}(\text{priv})_3(\text{en})]_\infty$ , пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили по реакции соответствующего  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{priv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  с этилендиамином, генерированным *in situ* при разложении диэтилентриамина, добавленного в качестве реагента в исходный раствор. После нагревания в течение нескольких часов раствор охладили и выделили несколько игольчатых кристаллов.

### 3.3.3. $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{priv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n$

Для синтеза гидроксопивалатов РЗЭ использовали две методики. Подробности их использования см. в разделе Результаты и их обсуждение.

Методика 1. Растворением в 30 мл воды 3.33 ммоль  $\text{NaOH}$  и 6.66 ммоль  $\text{Hpriv}$  готовили буферный раствор, содержащий эквимольные количества  $\text{Hpriv}$  и  $\text{Na}(\text{priv})$ . Раствор  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  (1.11 ммоль) в 30 мл воды приливали к приготовленному буферному раствору  $\text{Hpriv}$  и  $\text{Na}(\text{priv})$ . Полученный при сливании прозрачный раствор упаривали при 70 °С до объема 20 мл. В процессе упаривания из раствора выпадал кристаллический осадок продукта. После упаривания продукт фильтровали, промывали несколькими порциями чистой воды, сушили и хранили на воздухе. Выход 60 %. Пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы получали

медленным испарением исходного реакционного раствора при комнатной температуре в течение нескольких недель.

Методика 2а. Идентична методике 2 для синтеза  $\text{Ln}(\text{piv})_3$ . Эта методика дает чистые гидроксопивалаты для  $\text{Ln} = \text{Pr-Gd}$ .

Методика 2б. Схожа с методикой 2а. Используется медленная кристаллизация из раствора  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  и пивалата моноэтаноламмония в диметилформамиде. Эта методика дает чистые гидроксопивалаты для  $\text{Ln} = \text{Tb-Ho}$ .

### 3.3.4. $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ , $\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4$ и $\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4$

$\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$  синтезировали добавлением диэтилентриамина (150 мкл, 1.4 ммоль) к раствору  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (200 мг, 0.447 ммоль) и пивалевой кислоты (0.24 г, 2.353 ммоль) в 30 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Получившийся прозрачный раствор оставляли упариваться на воздухе в течение 3 дней, после чего наблюдали образование продукта в виде монокристаллов, пригодных для структурного анализа. Продукт фильтровали, промывали порцией чистой воды, сушили и хранили на воздухе. Выход 80%.

$\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4$  и  $\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4$  синтезировали в атмосфере аргона с использованием Шленк-аппаратуры. Соответствующие гидроксопивалаты  $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$  (0.125 ммоль) дегидратировали, нагревая в Шленк-ампуле при 110 °С под вакуумом. Затем при перемешивании добавляли 2.5 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  и к полученной дисперсии прикапывали диэтилентриамин (150 мкл, 1.4 ммоль), а затем перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. После этого из реакционной смеси отбирали 1 мл маточного раствора, смешивали с 1 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , переносили в  $\Lambda$ -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. Кристаллы  $[\text{Eu}_{2.64}\text{Tb}_{3.36}(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$  были получены по другой методике. Реакционную смесь в Шленк-ампуле нагревали на водяной бане до 95°С до образования прозрачного раствора и оставляли медленно охлаждаться до комнатной температуры в течение двух дней, после чего на стенках ампулы образовывались монокристаллы продукта.

### 3.3.5. $\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{solv})_x$

В результате поиска синтетических методик были отобраны четыре наиболее успешные методики, по которым были проведены синтезы описанных в работе циклогексанкарбоксилатов РЗЭ. Во всех четырех методиках использовался растворный синтез на воздухе в химических стаканах. Пригодные для РСТА монокристаллы соединений были получены медленной



кристаллизацией из маточного раствора после фильтрования первоначально образовавшегося поликристаллического осадка.

Методика 1. Синтез  $[Ln_3(chc)_9(Hchc)_{0.5}]_\infty$  ( $Ln = Dy-Tm$ )

Раствор  $Ln(NO_3)_3$  (0.56 ммоль) в 15 мл дистиллированной воды приливали к водному раствору, содержащему  $Hchc$  (0.438 г, 3.4 ммоль) и  $NaOH$  (0.068 г, 1.7 ммоль) при перемешивании. Сразу наблюдали выпадение осадка. Его фильтровали на бумажному фильтре, сушили и хранили на воздухе. Выход 60%.

Методика 2. Синтез  $[Ln_8(chc)_{24}(H_2O)_8]_\infty$  ( $Ln = Nd-Lu$ )

Использовали растворы  $Ln(NO_3)_3$  и  $Hchc + NaOH$  в этаноле. Остальные параметры методики аналогичны методике 1.

Методика 3. Синтез  $[Ln_2(chc)_6(Hchc)(H_2O)(EtOH)]_\infty$  ( $Ln = Ce-Nd$ )

Использовали водно-этанольный раствор  $Hchc + NaOH$  ( $V_{H_2O} : V_{EtOH} = 3 : 1$ ). Остальные параметры методики аналогичны методике 2.

Методика 4. Синтез  $[La(chc)_3(H_2O)_2]_\infty$

Аналогична методике 1 с измененным количеством  $Hchc$  — 0.219 г, 1.7 ммоль.

3.3.6.  $[(CH_3)_2NH_2]_2[Ce_2(bdc)_4(DMF)_2] \cdot 2H_2O$

$[(CH_3)_2NH_2]_2[Ce_2(bdc)_4(DMF)_2] \cdot 2H_2O$  синтезировали по одной общей методике, в ее рамках варьировали церий-содержащий прекурсор. Особенности продуктов, полученных из различных прекурсоров см. в разделе Результаты и их обсуждение. Смесь терефталевой кислоты  $H_2bdc$  (136 мг, 0.8 ммоль) и (i) гидроксопivalата церия  $Ce_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2$  (170 мг, 0.1 ммоль) или (ii) ацетата церия  $Ce(CH_3COO)_3(H_2O)_{1.5}$  (136 мг, 0.4 ммоль) или (iii) оксопivalата церия  $Ce_6O_8(piv)_8(deta)_4$  (150 мг, 0.07 ммоль) или (г) нитрата церия  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (178.6 мг, 0.4 ммоль) диспергировали в диметилформамиде (12 мл). Затем добавляли водный раствор диметиламина (340 мкл, 2 ммоль), помещали смесь в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем (23 мл) и нагревали при 120 °С в течение 48 часов. После остывания до комнатной температуры полученный в виде порошка продукт фильтровали, промывали порцией чистого диметилформамида и порцией этанола, сушили и хранили на воздухе. Выход 80%.

### 3.4. Методы физико-химического анализа

**Количественный состав** синтезированных соединений определяли с помощью элементного и термогравиметрического анализа. Элементный анализ проводили с использованием CHN-анализатора Elementar Vario Micro Cube и Perkin Elmer 2400 CHNS/O. Термогравиметрический анализ проводили в атмосфере воздуха на термоанализаторе Derivatograph Q-1500 D (скорость нагрева 10 °С/мин, масса навески около 50 мг).

**Содержание РЗЭ** определяли комплексонометрическим титрованием (ацетатный буфер, ксиленоловый оранжевый), а также МС с ИСП на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500с, рентгеноспектральным микроанализом. Для МС с ИСП рассматривали следующие изотопы:  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ . Для приготовления калибровочных растворов использовали стандартный раствор ICP-MS-68A (High-Purity Standards, США), содержащий 10 мг/л каждого элемента. Растровую электронную микроскопию выполняли на микроскопе Supra 50 VP Leo в режиме низкого вакуума. Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием детектора INCA Energy+ Oxford.

**ИК-спектры** регистрировали на спектрометрах Perkin-Elmer Spectrum One и Shimadzu IRAffinity-1S в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне волновых чисел 650–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Спектры возбуждения и испускания люминесценции** регистрировали на спектрометрах Perkin-Elmer LS 45 и Shimadzu RF-1501 при комнатной температуре. Спектры испускания температурно-зависимой люминесценции регистрировали в температурном диапазоне от  $-150$  до  $+80$  °C с использованием портативного оптоволоконного спектрометра Ocean Optics USB2000 каждые 2 секунды со скоростью изменения температуры 10 °/мин.

**Данные полного рентгеновского рассеяния** для построения функции парного распределения записывали на дифрактометре STOE STADI P в геометрии Дебая-Шеррера с изогнутым германиевым (111) монохроматором с использованием Ag  $\text{K}\alpha_1$  излучения ( $\lambda=0.5594$  Å) в диапазоне углов  $2\theta$  0.6–132° (диапазон Q 0.1–20.5 Å $^{-1}$ ) и детектора Dectris MYTHEN2 4K. Измерения проводили в боросиликатных капиллярах диаметром 0.5 мм. Расчет функции парного распределения выполняли с использованием PDFgetX3 [171], уточнение проводили в пакете DiffPy-CMI [172].

**Спектры рентгеновского поглощения** регистрировали на экспериментальной станции SuperXAS на Швейцарском источнике синхротронного излучения (SLS, Swiss Light Source, Филлиген, Швейцария), оснащенной прорезным Si (111) монохроматором. Спектры были собраны в геометрии на пропускание с использованием пролетной ионной камеры, заполненной азотом (2 бар), для измерения интенсивности первичного и прошедшего через образец пучка. Спектры калибровали по положению спектра стандартного образца хромовой фольги. Спектры обрабатывали с использованием пакетов ProQEXAFS [173] и Demeter [174]. В качестве спектров сравнения, содержащих  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ , использовали экспериментальные спектры  $\text{Ce}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{CeO}_2$ .

**Каталитические свойства**  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  изучали после предварительной активации при 400 °C в реакции окисления CO при атмосферном давлении в

температурном диапазоне 100–400 °С. Реакционная смесь CO + воздух подавалась в реактор со скоростью потока 20 мл/мин, соотношение CO : 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.

**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.

**Ab initio расчеты магнитных свойств** гидроксопивалатов лантанидов  $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) были выполнены используя формализм CASSCF/RASSI-SO, реализованный в пакете MOLCAS 8.3 [175]. В качестве структурной модели для расчета использовался изолированный четырехъядерный фрагмент  $\{\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{Hpiv})_4\}^{2+}$ . Внутри молекулярного кластера каждый отдельный ион РЗЭ оставался неизменным, в то время как три других атома заменялись диамагнитными ионами Lu. Для расчетов был использован базисный набор ANO-RCC VDZP. Полученные в результате состояния использовались для расчета g-тензоров, параметров кристаллического поля, магнитной восприимчивости и намагниченности в программе SINGLE\_ANISO [176]. Обменные и диполь-дипольные взаимодействия между соседними ионами РЗЭ были рассчитаны на основании экспериментальных данных магнитных измерений с использованием модели Лайнса (Lines) [177] в программе POLY\_ANISO [178].

### 3.5. Рентгеновская дифракция

**Рентгенофазовый анализ** проводили с помощью дифрактометров Rigaku SmartLab в геометрии Брэгга-Брентано ( $2\theta = 2\text{--}80^\circ$ , 300 К, Cu K $\alpha$  излучение  $\lambda = 1.5418$  Å, графитовый монохроматор), Rigaku Miniflex 600 ( $2\theta = 3\text{--}60^\circ$ , 300 К, Cu K $\alpha$  излучение  $\lambda = 1.5418$  Å, K $\beta$  фильтр), STOE STADI P в геометрии на пропускание ( $2\theta = 3\text{--}80^\circ$ , 300 К, CuK $\alpha_1$ -излучение, первичный Ge (111) монохроматор,  $\lambda = 1.5406$  Å, изогнутый imaging plate позиционно-чувствительный детектор).

Данные *in situ* порошковой рентгеновской дифракции регистрировали в температурном диапазоне 30–500 °С в геометрии Дебая-Шеррера в боросиликатных капиллярах диаметром 0.5 мм на дифрактометре STOE STADI P (Ag K $\alpha_1$  излучение  $\lambda = 0.5594$  Å, Ge (111) монохроматор), на экспериментальной станции MCX [179] ( $\lambda = 0.8266$  Å, запоминающая люминофорная пластина (imaging plate)) синхротрона Elettra (Триест, Италия) и на

экспериментальной станции РСА-БЕЛОК [180] ( $\lambda=0.7400$  Å, позиционно-чувствительный детектор Rayonix SX-165) Курчатовского источника синхротронного излучения (Москва, Россия).

Полнопрофильное уточнение параметров по Ле Бейлю и Ритвельду проводили с использованием программы JANA2006 [181].

**Рентгеноструктурный анализ монокристаллов** проводили на дифрактометрах Bruker APEX II Duo, Bruker Smart APEX II с использованием CCD-детектора (Mo K $_{\alpha}$  излучение,  $\lambda=0.7107$  Å, 120 K), на дифрактометре Bruker D8 QUEST с использованием детектора CMOS Photon III и микрофокусного источника Incoatec I $_{\mu}$ S 3.0 (Mo K $_{\alpha}$  излучение,  $\lambda=0.7107$  Å, 100 K), а также на экспериментальной станции XRD1 синхротрона Elettra (Триест, Италия) с использованием детектора Dectris Pilatus 2M и излучения  $\lambda=0.7000$  Å при 100 K. Структуры решали прямыми методами с последующими синтезами Фурье и уточняли полноматричным МНК. Неводородные атомы уточняли в анизотропном приближении. Атомы водорода вводили в рассчитанные позиции (из геометрических соображений и из соображений образования водородных связей) и уточняли в модели наездника с фиксированными параметрами атомного смещения. Вычисления проводили с использованием пакета SHELX [182]. Учет поглощения выполняли в программах SADABS, CrysAlis Pro и XDS [183–185]. Координационные полиэдры ионов РЗЭ в кристаллических структурах определяли в рамках подхода CShM (Continuous Shape Measures) в программе SHAPE 2.1 [186,187].

Таблица 3.1. Синтезированные и охарактеризованные в работе новые соединения.

№	Химическая формула	КЧ	Тип структуры	Супрамолекулярная организация
Трис-пивалаты РЗЭ				
1–6	$[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ ; Ln = La–Gd	9	1D с изолированными атомами металла	Гексагональная упаковка линейных полимерных цепей
7–14	$[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ ; Ln = Tb–Lu, Y	6		
Трис-пивалаты РЗЭ с этилендиамином				
15–28, 29, 30, 31	$[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ ; Ln = La–Lu $[\text{Eu}_{0.53}\text{Tb}_{0.47}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ , $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ , $[\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$	8	1D с изолированными атомами металла	Гексагональная упаковка линейных полимерных цепей
Гидроксопивалаты РЗЭ*				
32	$[\text{La}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$	8, 9	1D с четырехъядерными кластерами	Псевдо-гексагональная упаковка полимерных лент
33–41	$[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ ; Ln = Ce–Dy	8		
42	$[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ ; Ln = Ho, Er	7, 8		
Оксо- и гидроксопивалаты РЗЭ с диэтилентриамином				
43	$[\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$	8	0D с полиядерными молекулами	Псевдо-ГЦК
44, 45	$[\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4]$ ; Ln = Pr, Nd	9		Псевдо-ОЦК
46–48, 49	$[\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$ ; Ln = Gd, Dy, Er, $[\text{Eu}_{2.64}\text{Tb}_{3.36}(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$	9		
Циклогексанкарбоксилаты РЗЭ				
50–53	$[\text{Ln}_3(\text{chc})_9(\text{Hchc})_{0.5}]_\infty$ ; Ln = Dy–Tm	8, 9	1D с изолированными атомами металла	Псевдо-гексагональная упаковка спиральных цепей
54–64	$[\text{Ln}_8(\text{chc})_{24}(\text{H}_2\text{O})_8]_\infty$ ; Ln = Nd, Sm–Lu			Скрещивающаяся упаковка спиральных цепей
65–67	$[\text{Ln}_2(\text{chc})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]_\infty(\text{Hchc})$ ; Ln = Ce–Nd	8, 10		Псевдо-гексагональная упаковка спиральных цепей
68	$[\text{La}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$	10		Псевдо-гексагональная упаковка спиральных цепей
Координационные полимеры РЗЭ с линкерными лигандами				
69	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	9	3D металл-органический каркас	bcu топология со структурным фрагментом $\{\text{Ce}_2(\text{bdc})_8\}$

\* Гидроксопивалаты РЗЭ существуют в виде двух полиморфных модификаций  $\alpha$  и  $\beta$ , отличающихся только упаковкой полимерных лент в кристалле (см. Обсуждение результатов и [188]).

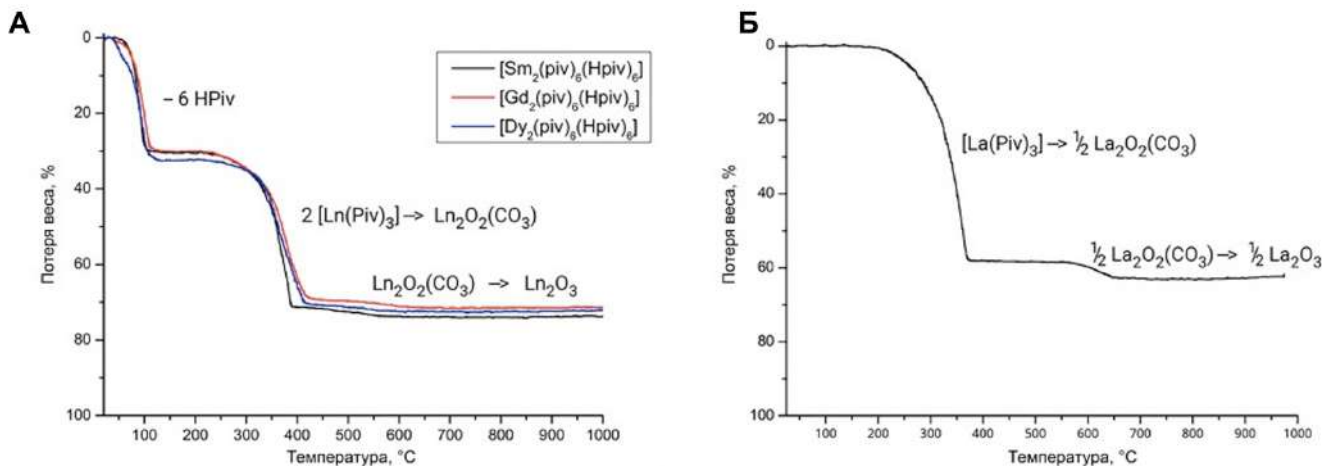
Методом РСТА решено 27 кристаллических структур — 1, 9, 10, 13, 14, 26, 28, 29,  $\alpha$ -32– $\alpha$ -35,  $\beta$ -35, 43–49, 43·0.7CH<sub>3</sub>CN, 52, 65–69. Результаты их уточнения приведены в Приложении.

## 4. Результаты и их обсуждение

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

#### 4.1.1. Синтез $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$

Трис-пивалаты  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}$ ) были синтезированы по двум методикам (Экспериментальная часть, раздел 3.3.1). Первая представляет собой реакцию  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  с  $\text{NH}_4(\text{piv})$  в водном растворе в избытке  $\text{Hpiv}$ , в результате которой происходит образование кристаллических сольватов общей формулы  $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6] \cdot n\text{Hpiv}$ , которые согласно данным ТГА (Рис. 4.1.) отщепляют  $\text{Hpiv}$  при нагревании до  $130^\circ\text{C}$  и дают кристаллические  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ , которые стабильны на воздухе до  $250^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.1.** (А) Термограммы сольватов  $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ . (Б) Термограмма  $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$ .

В рамках второй методики была предпринята попытка синтезировать кристаллические  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  по обменной реакции в растворе, в том числе в виде монокристаллов. Использовали стехиометрическое соотношение  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{meaH}(\text{piv}) = 1 : 3$  для того, чтобы избежать возможного образования разнолигандных комплексов с моноэтаноламином [189], реакцию проводили в ацетонитриле на воздухе. В рамках этого синтеза образование кристаллического продукта происходило за счет медленного упаривания реакционного раствора на воздухе. В результате для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$  были получены кристаллические порошки  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ , а для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Yb}, \text{Lu}$  также пригодные для структурного анализа монокристаллы. Согласно данным ТГА и ИК-спектроскопии в случае остальных элементов в реакционном растворе произошел частичный гидролиз с образованием осадков гидроксопивалатов  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ , являющихся предметом подробного рассмотрения раздела 4.3.

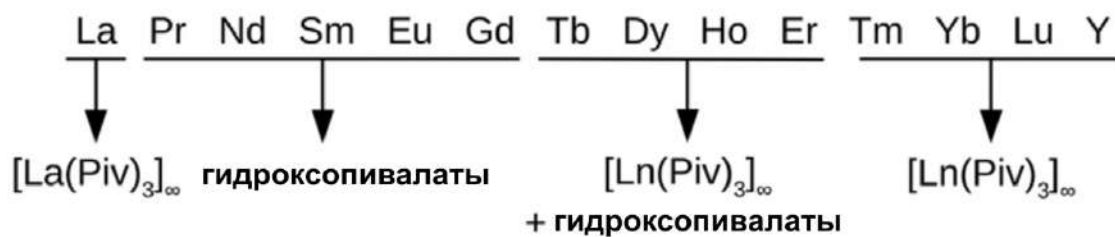


Схема 4.1. Продукты реакции  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 + \text{meaH}(\text{piv})$  в ацетонитриле.

Продукты синтеза по второй методике представлены на Схеме 4.1. Трис-пивалаты  $\text{Ln} = \text{Pr}–\text{Gd}$  являются менее устойчивыми по отношению к гидролизу по сравнению с трис-пивалатами  $\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Er}$ , так как для последних образовалась смесь гидроксопивалатов и трис-пивалатов, причем соотношение зависит от выбранного элемента, а доля трис-пивалата увеличивается при движении по ряду. Причина такой неустойчивости связана со стерическими свойствами пивалат-аниона и будет обсуждена далее в разделе 4.1.2.

#### 4.1.2. Кристаллическая структура $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$

Каждый  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  кристаллизуется в одном из двух структурных типов, крайними представителями которых являются  $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$  и  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$ .

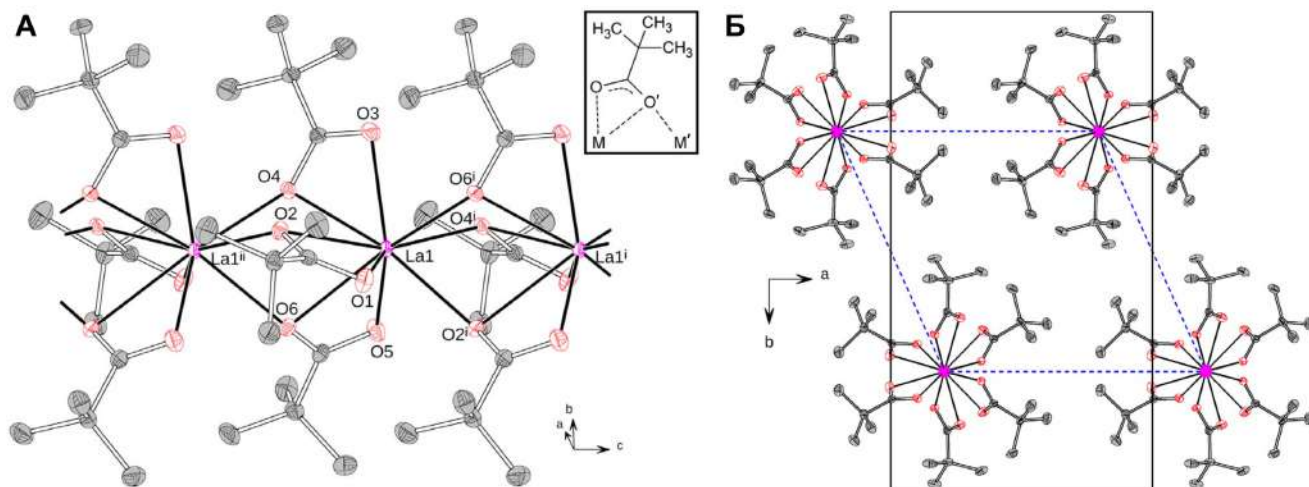


Рис. 4.2. (А) Фрагмент полимерной цепи  $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$ . Атомы водорода для ясности не показаны. Вставка показывает структурную функцию лиганда  $\text{piv}^-$ . Коды симметрии: (i)  $x, 1.5 - y, 0.5 + z$ ; (ii)  $x, 1.5 - y, -0.5 + z$ . (Б) Упаковка 1D полимерных цепей в структуре  $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$ . Сплошной черной линией показана элементарная ячейка, штриховой синей линией — псевдо-гексагональная ячейка, соответствующая псевдо-гексагональной упаковке полимерных лент.

В асимметрической части элементарной ячейки  $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$  (пр. гр.  $\text{P}2_1/\text{c}$ ) содержится один катион  $\text{La1}$  и три аниона  $\text{piv}^-$ .  $\text{KЧ}(\text{La}) = 9$ , а координационный полиэдр представляет собой

трехшпачную тригональную призму. La1 координирует шесть атомов O трех анионов piv<sup>-</sup> (O1,  $\mu_2$ -O2; O3,  $\mu_2$ -O4 и O5,  $\mu_2$ -O6) и три  $\mu_2$ -мостиковых атома O трех анионов piv<sup>-</sup>, координированных также соседним La (O2<sup>i</sup>, O3<sup>i</sup>, O5). Таким образом, все три аниона демонстрируют аналогичный хелатно-мостиковый тип координации с тремя типами контактов La1–O: M–O, M–O' and M'–O' (Рис. 4.2 А).

Важно отметить, что шесть расстояний La1–O (три M–O и три M'–O') (Табл. 4.1) близки к расстояниям металл-кислород в ранее описанных комплексах схожей природы [Ce(piv)<sub>3</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> (2.42–2.58 Å, КЧ = 8) [13] и (meaH)[Ce(piv)<sub>5</sub>(meaH)] (2.55–2.57 Å, КЧ = 9) [190]. В то же время три других расстояния (типа M–O') оказываются удлинёнными на 0.17 Å. Такая асимметричная координация была ранее описана для биядерных комплексов с 1,10-фенантролином [Ln<sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(phen)<sub>2</sub>] (Ln = Sm, Eu, Gd) [9,23,191]

**Таблица 4.1.** Некоторые межатомные расстояния в [La(piv)<sub>3</sub>]<sub>∞</sub>. Код симметрии: (i) x, 1.5 – y, 0.5 + z.

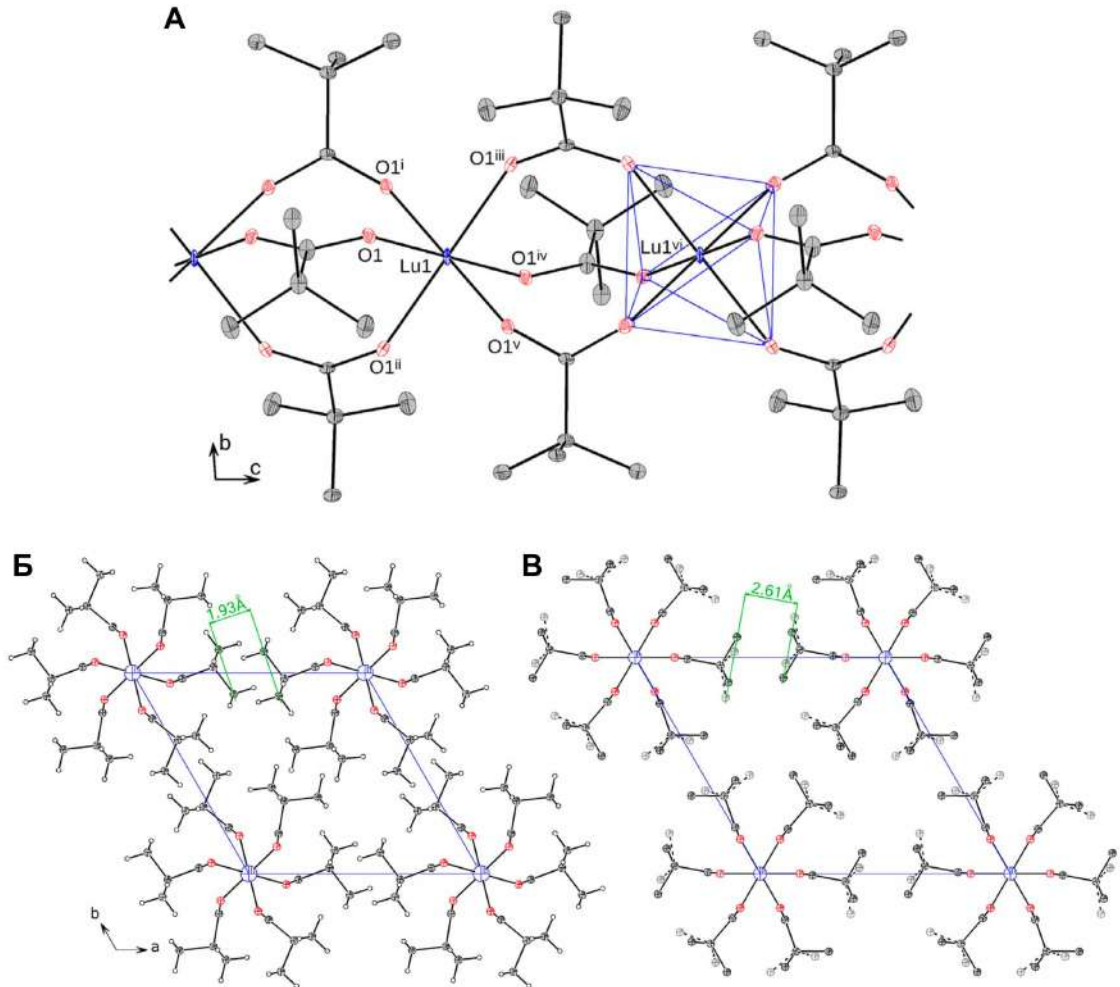
Параметр	Тип контакта	d, Å
La1–O1	M–O	2.514(2)
La1–O2	M–O'	2.677(2)
La1–O3	M–O	2.492(2)
La1–O4	M–O'	2.674(2)
La1–O5	M–O	2.499(2)
La1–O6	M–O'	2.667(2)
La1–O2 <sup>i</sup>	M'–O'	2.513(2)
La1–O4 <sup>i</sup>	M'–O'	2.524(2)
La1–O6 <sup>i</sup>	M'–O'	2.518(2)

Заметное удлинение связи типа M–O' происходит по причине стерических затруднений в металл-кислородном остове {Ln(COO)<sub>3</sub>} координационного полимера. Поэтому для меньших по размеру ионов РЗЭ следует ожидать дальнейшего удлинения расстояния M–O' до полного исчезновения в структуре лигандов с хелатно-мостиковой структурной функцией.

Полимерные цепи [La(piv)<sub>3</sub>]<sub>∞</sub> имеют линейное строение (т.е. все атомы La лежат на одной прямой) и упакованы параллельно друг другу по псевдо-гексагональному мотиву (Рис. 4.2 Б). Объемистые гидрофобные трет-бутильные группы анионов piv<sup>-</sup> экранируют цепи друг от друга, обеспечивая только ван-дер-ваальсовы контакты между цепями.



Кратчайшее расстояние  $\text{La}^{\text{I}} \cdots \text{La}^{\text{I}}$  внутри цепи составляет  $3.9624(3) \text{ \AA}$ , что заметно меньше типичных расстояний  $4.2\text{--}4.9 \text{ \AA}$ , характерных для алифатических карбоксилатов РЗЭ с полимерной или биядерной структурой. Так, например, в 1D координационном полимере  $[\text{Ce}(\text{piv})_3(\text{MeOH})_2]_{\infty}$  расстояние  $\text{Ce} \cdots \text{Ce}$  составляет  $4.8953(10) \text{ \AA}$  [13], а в биядерных молекулах  $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ , в которых два атома Ln соединены четырьмя бидентатными мостиковыми  $\text{piv}^-$  расстояния  $\text{Ln} \cdots \text{Ln}$  находятся в диапазоне  $4.46\text{--}4.55 \text{ \AA}$  [8,19,192]. В биядерных комплексах  $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6\text{Q}_2]$  с нейтральными лигандами (фенантролином и бипиридином) с хелатно-мостиковыми  $\text{piv}^-$  типичные расстояния  $\text{Ln} \cdots \text{Ln}$  находятся в диапазоне  $3.96\text{--}4.20 \text{ \AA}$  [9].



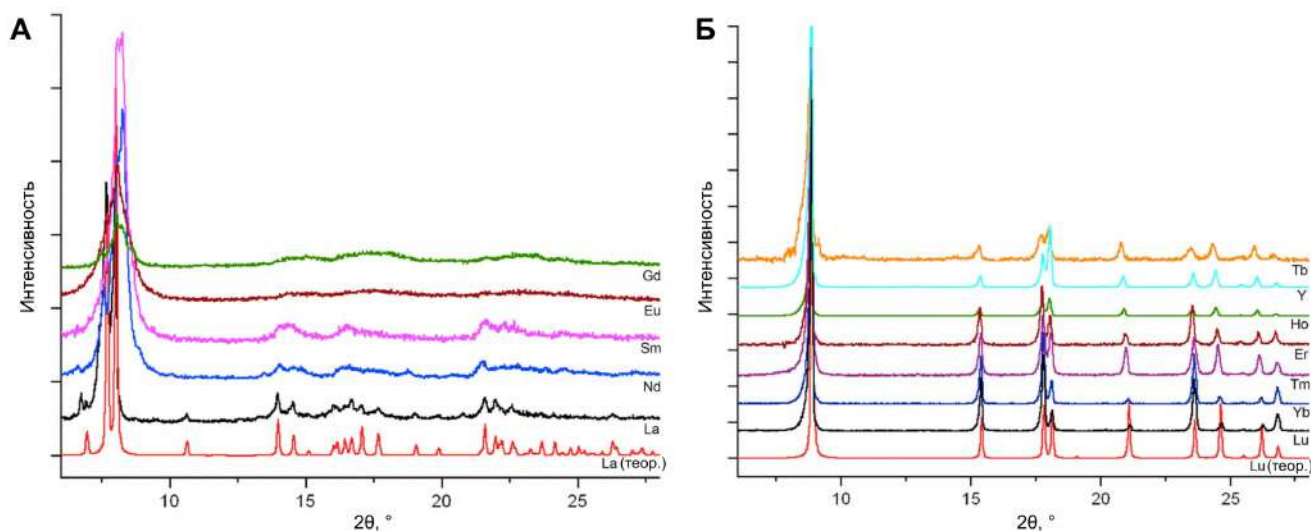
**Рис. 4.3.** (А) Фрагмент полимерной цепи  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_{\infty}$ . Атомы водорода для ясности не показаны. Синими линиями показано октаэдрическое координационное окружение атома Lu. Коды симметрии: (i)  $-x + y, -x, z$ ; (ii)  $-y, x - y, z$ ; (iii)  $y, -x + y, 1 - z$ ; (iv)  $-x, -y, 1 - z$ ; (v)  $x - y, x, 1 - z$ ; (vi)  $x - y, x, 0.5 + z$ . (Б) Упаковка полимерных цепей  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_{\infty}$  при 120 К. (В) Упаковка полимерных цепей  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_{\infty}$  при 293 К. Атомы водорода для ясности не показаны. Штриховыми линиями показана вторая позиция разупорядоченных трет-бутильных групп.

Рассмотрим кристаллическую структуру  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$ , относящуюся к пространственной группе  $R\bar{6}_3/m$  (Рис. 4.3 А). Асимметрическая часть элементарной ячейки содержит один катион  $\text{Lu1}$ , расположенный на оси шестого порядка и половину аниона  $\text{piv}^-$  с мостиковой структурной функцией.  $\text{Lu1}$  находится в близком к идеальному октаэдрическом координационном окружении шести атомов  $\text{O}$  мостиковых анионов  $\text{piv}^-$ . Все атомы  $\text{O}$  октаэдра  $\text{LuO}_6$  симметрически эквивалентны; расстояния  $\text{Ln}-\text{O}$  равны друг другу и составляют  $2.192(9) \text{ \AA}$ , а углы  $\text{O}-\text{Ln}-\text{O}$  близки к  $90^\circ$ . Анионы  $\text{piv}^-$  расположены на элементе симметрии — плоскости  $m$ , проходящей между соседними атомами  $\text{Lu1}$ .

Мостиковые лиганды  $\text{piv}^-$  обеспечивают структуру 1D полимерной цепи гексагональной симметрии, распространяющуюся вдоль оси  $b_3$ . Кратчайшее расстояние  $\text{Lu1}\cdots\text{Lu1}^{\text{vi}}$  внутри цепи составляет  $4.7335(10) \text{ \AA}$ , что на  $0.8 \text{ \AA}$  больше, чем в  $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$  и находится в типичном диапазоне  $4.2\text{--}4.9 \text{ \AA}$ . Особенностью структуры является тот факт, что при низкой температуре, в отличие от  $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$ , полимерные цепи  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$  оказываются сцепленными друг с другом (Рис. 4.3 Б), а терминальные атомы  $\text{C}$  из соседних цепей лежат в параллельных плоскостях, расстояние между которыми составляет  $1.93 \text{ \AA}$ . При таком сцеплении не происходит свободного вращения трет-бутильных групп при низкой температуре. При повышении температуры происходит исчезновение сцепления соседних цепей друг с другом, вращение трет-бутильных групп размораживается, что проявляется как разупорядочение по двум позициям (Рис. 4.3 В).

#### 4.1.2. Изменение структуры $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ по ряду РЗЭ

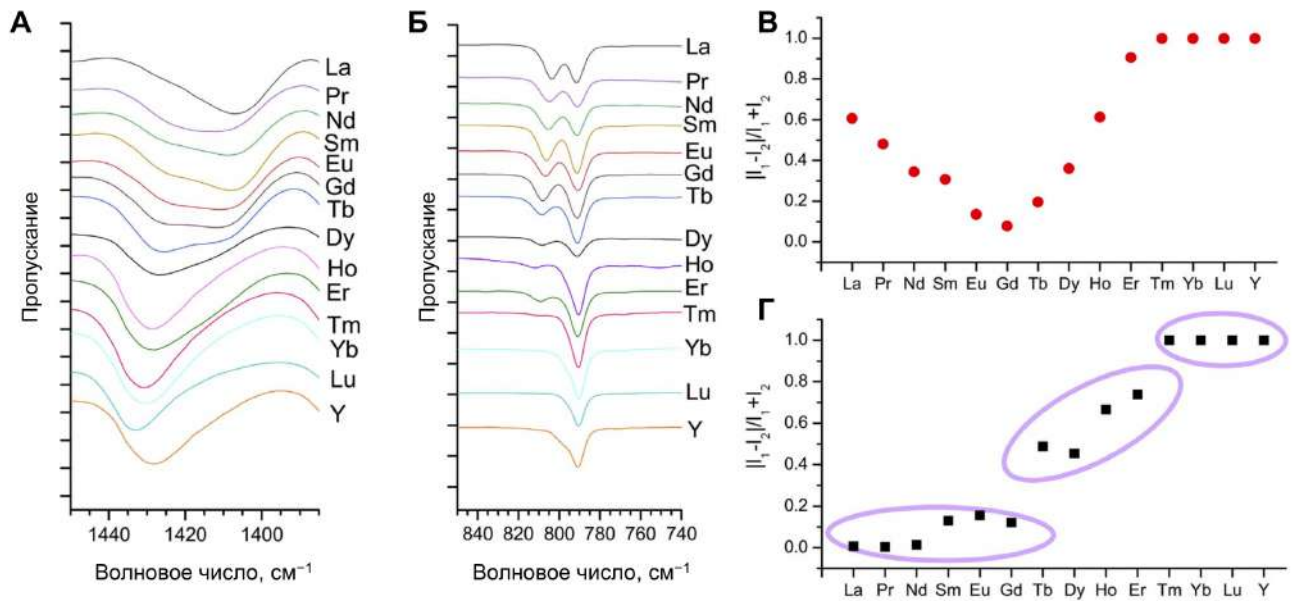
Порошковые рентгенограммы  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Lu}$ ) можно разбить на две подгруппы: (1)  $\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$  и (2)  $\text{Ln} = \text{Tb}-\text{Lu}$  (Рис. 4.4). Экспериментальная рентгенограмма  $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$  согласуется с теоретической рентгенограммой, рассчитанной из данных монокристаллической дифракции, а параметры ячейки при  $293 \text{ K}$  и  $120 \text{ K}$  близки друг к другу (Табл. П1). Рентгенограммы кристаллических  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  первой подгруппы ( $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ) демонстрируют сходную структуру и меньшую кристалличность веществ (большую ширину дифракционных пиков) по сравнению с соединением  $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$ . Два наиболее интенсивных пика, имеющие индексы Миллера (020) и (110), сдвигаются в область больших углов, что соответствует увеличению расстояния между полимерными цепями.  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  для  $\text{Ln} = \text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$  аморфны.



**Рис. 4.4.** Порошковые рентгенограммы  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  ( $\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$ ) и теоретические рентгенограммы  $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$  (А) и  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$  (Б), рассчитанные с использованием параметров ячейки при комнатной температуре.

Во второй подгруппе ( $\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Lu}$ ) рентгенограммы демонстрируют наличие в соответствующих  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  дальнего порядка и согласуются с теоретической рентгенограммой  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$ . Параметры элементарной ячейки при 293 К (по данным порошковой дифракции) и при 120 К (по данной монокристаллической дифракции) отличаются сильнее, чем в случае  $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$ . Так, с ростом температуры для  $\text{Ln} = \text{Tm}–\text{Lu}$  параметр  $a$  увеличивается на 0.75–0.8 Å, в то время как параметр  $c$  уменьшается на 0.2 Å (Табл. П1). Такое поведение связано с размораживанием вращения трет-бутильных групп при повышении температуры, что устраняет взаимопроникновение цепей друг в друга (Рис. 4.3 Б), делает их упаковку более рыхлой и позволяет принять более стерически выгодную конфигурацию, сжимаясь вдоль своего направления (кристаллографической оси  $c$ ).

Разница в структурной функции лигандов  $\text{piv}^-$  в  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  проявляется в ИК-спектрах соединений в виде изменения формы полос поглощения. Наиболее чувствительными к способу координации группы  $\text{COO}^-$  являются полосы поглощения симметричного валентного колебания  $\nu_s(\text{COO})$  в области 1400–1450  $\text{cm}^{-1}$  и деформационного колебания  $\delta(\text{COO})$  в области 770–820  $\text{cm}^{-1}$  (Рис. 4.5) [193].



**Рис. 4.5.** ИК-спектры  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ ,  $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ,  $\text{Y}$ . (А) Полоса поглощения  $\nu_s(\text{COO})$ . (Б) Расщепление полосы поглощения  $\delta(\text{COO})$ . (В) и (Г) Соотношение интенсивности  $|I_1 - I_2| / (I_1 + I_2)$  двух компонент полос  $\nu_s(\text{COO})$  и  $\delta(\text{COO})$ , соответственно.

Так, в спектре  $[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$ , содержащего  $\text{piv}^-$  с хелатно-мостиковой структурной функцией, колебанию  $\nu_s(\text{COO})$  соответствуют широкая асимметричная полоса, которая может быть описана как линейная комбинация двух сильно перекрывающихся лоренцевых пиков — интенсивного с центром при  $1407 \text{ cm}^{-1}$  и более слабого с центром при  $1425 \text{ cm}^{-1}$ , а колебанию  $\delta(\text{COO})$  — две отдельных полосы близкой интенсивности — при  $804$  и  $792 \text{ cm}^{-1}$ . В спектре  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$ , содержащего только мостиковые  $\text{piv}^-$ , расположенные на плоскости зеркального отражения, колебанию  $\nu_s(\text{COO})$  соответствует одна полоса поглощения при  $1433 \text{ cm}^{-1}$ , а колебанию  $\delta(\text{COO})$  — одна полоса при  $790 \text{ cm}^{-1}$ . Таким образом, сильные различия в спектрах делают возможным использование ИК-спектроскопии, чтобы проследить изменение структурной функции лиганда при движении по ряду  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ , что особенно важно в условиях низкой кристалличности пивалатов РЗЭ начала и середины ряда.

В подгруппе  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  ( $\text{Ln} = \text{La-Gd}$ ) форма полосы, соответствующей колебанию  $\nu_s(\text{COO})$ , изменяется монотонно, что количественно может быть выражено соотношением интенсивностей компонент  $|I_1 - I_2| / (I_1 + I_2)$ , где «1» и «2» относятся к полосам при  $1407 \text{ cm}^{-1}$  и  $1425 \text{ cm}^{-1}$ , соответственно. Увеличение интенсивности второй компоненты при  $1425 \text{ cm}^{-1}$  (та же компонента наблюдается в спектре  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$ ) при движении по ряду указывает на постепенное изменение структурной функции лиганда  $\text{piv}^-$  с хелатно-мостиковой на мостиковую в подгруппе  $\text{Ln} = \text{La-Gd}$  с сохранением мотива упаковки. Схожее поведение было описано в литературе для трис-ацетатов РЗЭ  $[\text{Ln}(\text{ac})_3]_\infty$  (Обзор литературы). Однако в том случае согласно данным

структурного анализа изменение структурной функции лигандов 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  $\text{piv}^-$ , которое в свою очередь вызвано уменьшением ионного радиуса центрального атома.

Деформационное колебание карбоксильной группы,  $\delta(\text{COO})$ , проявляется в спектре в виде двух полос при 791 и 808  $\text{cm}^{-1}$ . Интенсивность второй полосы для более тяжелых  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ , относящихся к структурному типу  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$ , снижается в ряду  $\text{Tb} \rightarrow \text{Dy} \rightarrow \text{Ho} \rightarrow \text{Er}$ , и полоса полностью исчезает для  $\text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$  (Рис. 4.5 Г). Наличие такого расщепления этой полосы на две компоненты для  $\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Er}$  (которые по данным порошковой рентгеновской дифракции однозначно можно отнести к типу  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$ ) указывает на нарушение локальной симметрии лиганда  $\text{piv}^-$ . А так как все  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Lu}$ ) были отнесены к пространственной группе  $\text{R}\bar{6}_3/\text{m}$ , то это нарушение симметрии по-видимому имеет динамическую природу и имеет причиной нестабильность структурного типа  $[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$  для больших катионов  $\text{Tb}–\text{Er}$ . Этот факт согласуется с результатами синтеза (Схема 4.1), когда по методике 2 именно для этих элементов продукт  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  был загрязнен примесью продуктов частичного гидролиза — гидроксопивалатами РЗЭ.

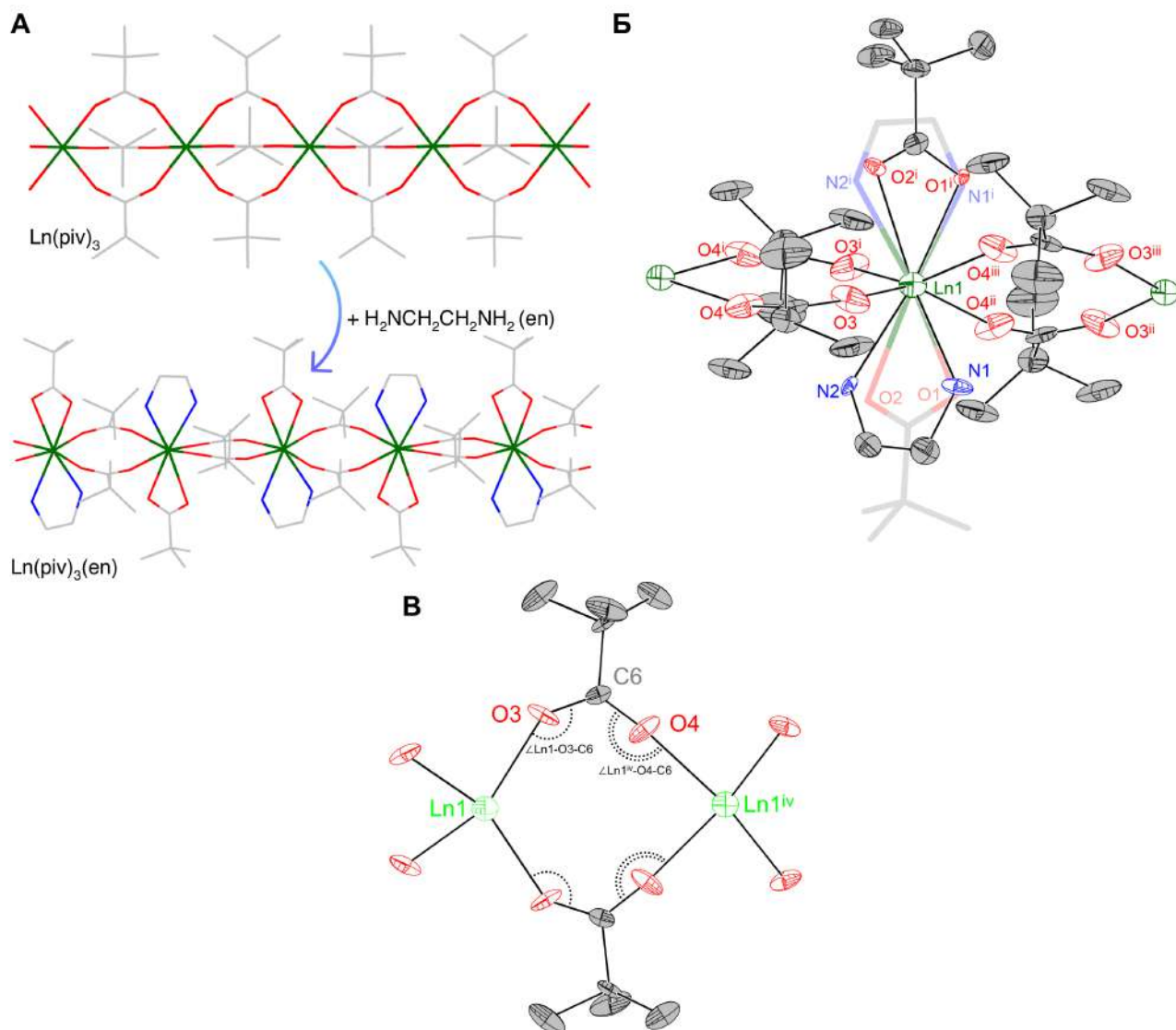
## 4.2. Одномерные координационные полимеры с моноядерным строительным блоком $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$

### 4.2.1. Синтез и кристаллическая структура $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$

Одним из способов снять описанную структурную нестабильность  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  является введение нейтрального лиганда, частично замещающего позиции пивалат-аниона в координационной сфере. В рамках этого подхода были синтезированы комплексы с этилендиамином  $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$  ( $\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$ ), также представляющие собой линейные координационные полимеры (Рис 4.6).

Рентгеноструктурный анализ был выполнен для кристаллов  $[\text{Eu}_{0.53}\text{Tb}_{0.47}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$  и порошков  $[\text{Tm}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$  и  $[\text{Lu}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ . Ромбическая элементарная ячейка (пр. группа  $\text{Iba}2$ ) содержит один кристаллографически независимый атом  $\text{Ln}$ , координирующий четыре симметрично-связанных аниона  $\text{piv}^-$  (атомы  $\text{O}3, \text{O}4$  и их эквиваленты), являющихся мостиковыми и образующих бесконечную полимерную цепь, распространяющуюся вдоль оси  $c$ . Дополнительно атом  $\text{Ln}$  координирует хелатирующий  $\text{piv}^-$  ( $\text{O}1, \text{O}2$ ) и хелатирующий  $\text{en}$ , оба лиганда статистически разупорядочены по двум позициям с одинаковой заселенностью 0.5.

$KЧ(Ln) = 8$ , а координационный полиэдр описывается как двухшапочная тригональная призма. Некоторые межзатомные расстояния приведены в Табл. 4.2.



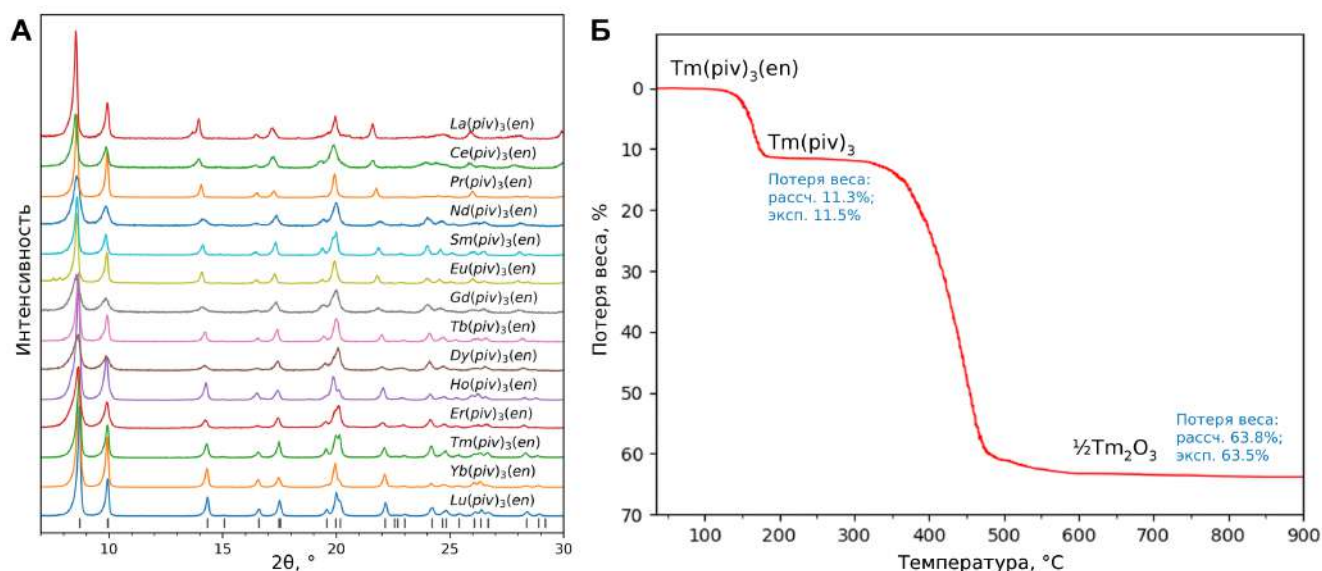
**Рис. 4.6.** (А) Превращение координационного полимера  $[Ln(piv)_3]_{\infty}$  в координационный полимер  $[Ln(piv)_3(en)]_{\infty}$  ( $Ln = La-Lu$ ). (Б) Кристаллическая структура  $[Eu_{0.53}Tb_{0.47}(piv)_3(en)]_{\infty}$ . Бледными линиями показана вторая позиция лигандов с заселенностью 0.5. Коды симметрии: (i)  $-x, -y, z$ ; (ii)  $x, -y, 0.5+z$ ; (iii)  $-x, y, 0.5+z$ . (В) Валентные углы  $Ln-O-C$  в кристаллической структуре  $[Ln(piv)_3(en)]_{\infty}$ . Хелатирующие лиганды не показаны для ясности.

**Таблица 4.2.** Некоторые межатомные расстояния (Å) и валентные углы (°) в кристаллических структурах  $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ . Коды симметрии (i)  $-x, -y, z$ ; (ii)  $x, -y, 0.5+z$ ; (iii)  $-x, y, 0.5+z$ ; (iv)  $-x, y, -0.5+z$ .

Параметр	$[\text{Eu}_{0.53}\text{Tb}_{0.47}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$	$[\text{Tm}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$	$[\text{Lu}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$
Ln1–O1	2.47(4)	2.41(3)	2.415(11)
Ln1–O2	2.58(2)	2.41(2)	2.415(11)
Ln1–N1	2.51(6)	2.45(3)	2.541(8)
Ln1–N2	2.46(5)	2.45(3)	2.541(8)
Ln1–O3	2.33(3)	2.208(13)	2.237(13)
Ln1–O3i	2.33(3)	2.208(13)	2.237(13)
Ln1–O4 <sup>ii</sup>	2.32(3)	2.352(14)	2.199(12)
Ln1–O4 <sup>iii</sup>	2.32(3)	2.352(14)	2.199(12)
Ln1…Ln <sup>iv</sup>	5.067(8)	5.0684(3)	5.0611(5)
$\angle \text{Ln1–O3–C6}$	141(2)	138.4(9)	158.7(7)
$\angle \text{Ln1}^{\text{iv}}\text{–O4–C6}$	167(2)	167.6(9)	153.2(7)

$[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$  изоструктурны для Ln = La–Lu. Присутствие двух хелатных лигандов и двух мостиковых лигандов в структуре, в отличие от трех мостиковых в  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ , позволяет структуре адаптироваться к изменению ионного радиуса центрального иона по ряду РЗЭ. Это вместе со стерическими экранирующими свойствами  $\text{piv}^-$  позволяет сохранить аналогичную кристаллическую структуру и координационное окружение для всех РЗЭ по ряду (Рис. 4.7 А).

Параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$  изменяются монотонно (Приложение ПЗ) в соответствии с подстройкой координационной сферы: параметр  $a$  уменьшается вследствие укорочения расстояния Ln — хелатирующий лиганд, а параметр  $c$  — вследствие сжатия вдоль полимерной цепи. Параметр  $b$  при этом изменяется незначительно, так как соответствует ван-дер-ваальсовым контактам мостиковых лигандов  $\text{piv}^-$ .



**Рис. 4.7.** (А) Порошковые дифрактограммы  $[Ln(piv)_3(en)]_\infty$ . Штрихами показаны рассчитанные позиции брэгговских пиков для  $[Eu_{0.53}Tb_{0.47}(piv)_3(en)]_\infty$ . (Б) Термограмма  $[Tm(piv)_3(en)]_\infty$ .

Координационные полимеры  $[Ln(piv)_3(en)]_\infty$  стабильны на воздухе до 150 °С (Рис. 4.7 Б). При более высоких температурах происходит отщепление этилендиамина с образованием  $[Ln(piv)_3]_\infty$ , стабильного до 300–400 °С в зависимости от выбранного РЗЭ. Температура отщепления этилендиамина с образованием снижается при движении по ряду, указывая на возрастание стабильности  $[Ln(piv)_3]_\infty$  для более тяжелых лантанидов.

#### 4.2.2. Люминесцентные свойства $[Ln(piv)_3(en)]_\infty$

Предсказуемость координационного окружения атомов металла важна для потенциального применения РЗЭ-содержащих соединений, так как координационное окружение значительно влияет как на магнитные, так и на люминесцентные свойства ионов РЗЭ. Поэтому тот факт, что для всего ряда лантанидов существуют изоструктурные  $[Ln(piv)_3(en)]_\infty$ , открывает возможность синтеза смешаннометаллических координационных полимеров на основе этого структурного типа в качестве потенциальных люминесцентных материалов. В рамках настоящей работы были исследованы люминесцентные свойства серии комплексов  $[Eu_xTb_{1-x}(piv)_3(en)]_\infty$  ( $x = 0, 0.05, 0.53, 1$ ), синтезированных из соответствующих  $[Eu_xTb_{1-x}(piv)_3]_\infty$ . Полнопрофильное уточнение по Ле Бейлю показывает, что параметры элементарной ячейки изменяются в соответствии с правилом Вегарда (Приложение П5).

Спектры возбуждения люминесценции  $[Ln(piv)_3(en)]_\infty$  и  $[Ln(piv)_3]_\infty$  для  $Ln = Eu, Tb$  регистрировали при комнатной температуре на длинах волн наблюдения 615 нм (переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$   $Eu^{3+}$ ) и 545 нм (переход  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$   $Tb^{3+}$ ) (Рис. 4.8). Эффективное возбуждение для монометаллических комплексов происходит на длинах волн 383 и 395 нм для соединения Eu

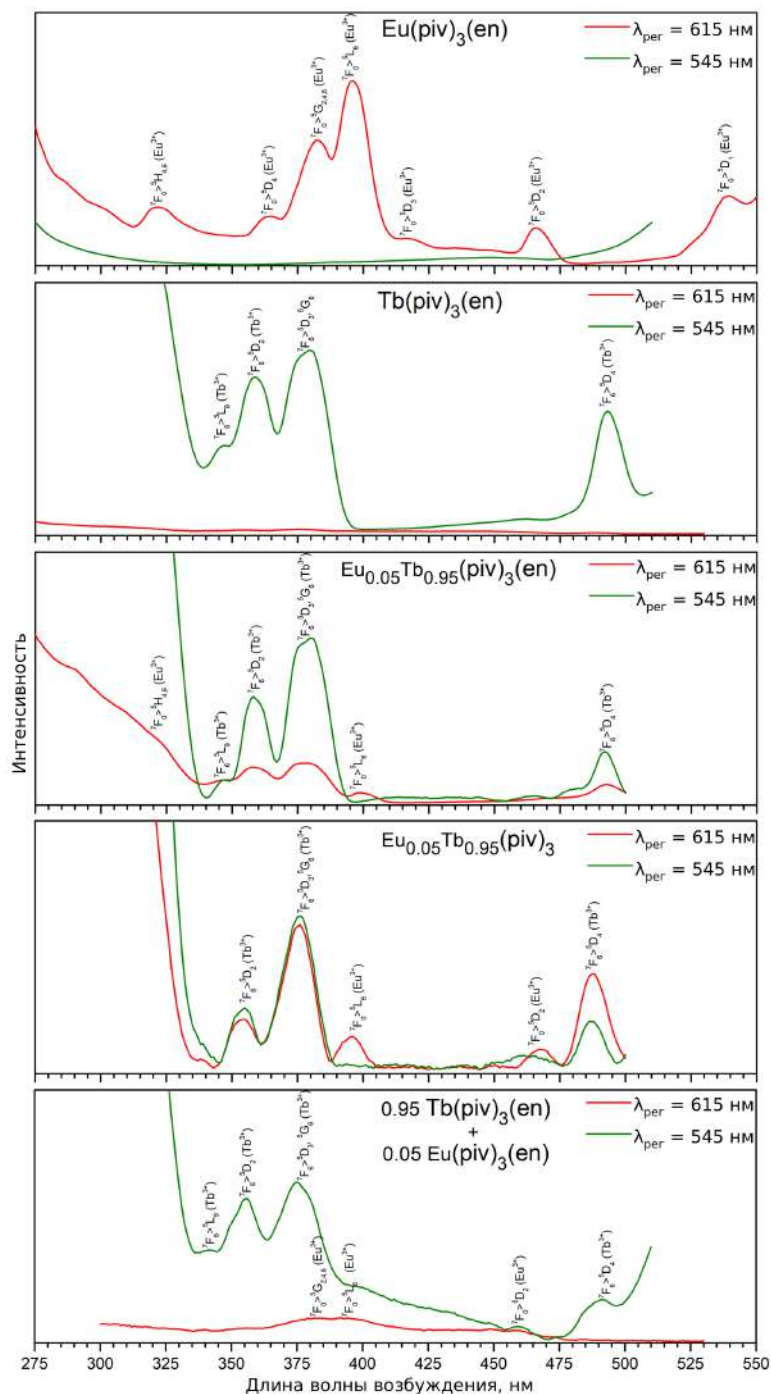


(переходы  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{2,4,6}$  и  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$   $\text{Eu}^{3+}$ ) и 359, 378, 493 нм для соединения Tb (переходы  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$ ;  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3, {}^5G_6$  and  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$  of  $\text{Tb}^{3+}$ ). Для смешаннометаллического  $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$  возбуждение переходов  $\text{Tb}^{3+}$  на длинах волн 359, 378 и 493 нм приводит к испусканию как  $\text{Eu}^{3+}$  (615 нм), так и  $\text{Tb}^{3+}$  (545 нм), что свидетельствует о переносе энергии между тербием и европием в координационном полимере (Рисунок 4.9 Б). При этом важно отметить, что механическая смесь  $[\text{Eu}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$  и  $[\text{Tb}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$  с таким же соотношением металлов демонстрирует только чистые спектры возбуждения Eu и Tb без переноса энергии между ними. С другой стороны соответствующий трис-пивалат  $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3]_{\infty}$  также демонстрирует активацию испускания  $\text{Eu}^{3+}$  при возбуждении линий  $\text{Tb}^{3+}$ . Эффективность переноса в этом случае больше из-за более близкого расстояния Ln...Ln (для сравнения, расстояния Tb...Tb составляют 4.72 Å в  $[\text{Tb}(\text{piv})_3]_{\infty}$  и 5.07 Å в  $[\text{Tb}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$ ). Кроме того на различия в переносе энергии между Tb и Eu в двух комплексах может влиять присутствие тушителя — этилендиамина.

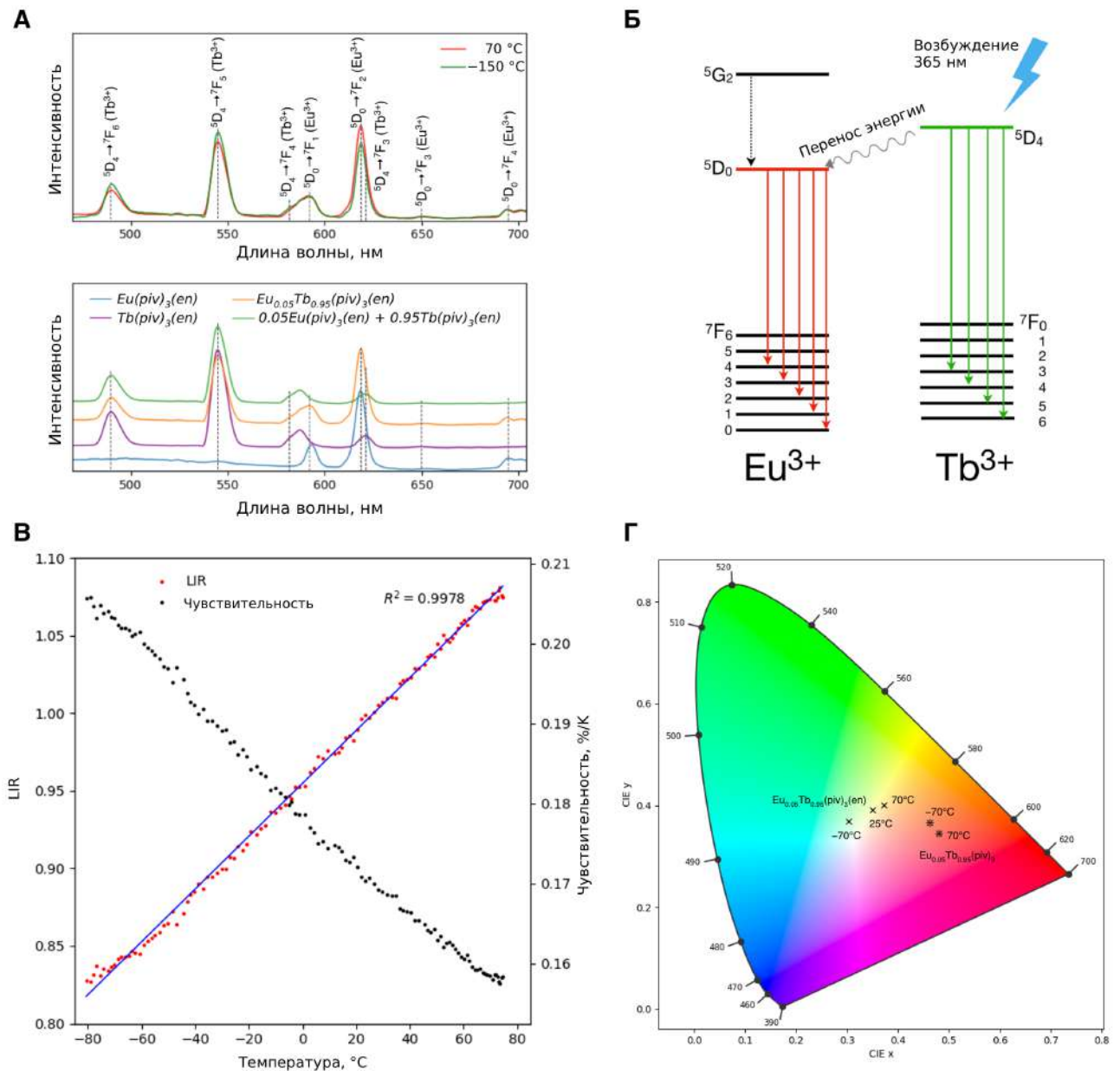
Спектры испускания соединений, записанные при комнатной температуре при возбуждении источником света 365 нм, демонстрируют характеристическую люминесценцию Tb и Eu за счет переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $J=0-4$ ) и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ,  $J=3-6$ ) (Рис. 4.9 А). Температурную зависимость люминесценции  $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$  изучали в диапазоне от  $-150$  °C до  $80$  °C. В качестве термометрического параметра (LIR, luminescence intensity ratio) использовали соотношение интегральных интенсивностей пиков в спектрах испускания, соответствующих переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ). LIR линейно зависит от температуры в диапазоне от  $-80$  °C до  $80$  °C (Рис. 4.9 В). Люминесценция исходного  $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3]_{\infty}$  также изменяется с температурой, однако во всем исследованном диапазоне преобладает люминесценция  $\text{Eu}^{3+}$  (Рис. 4.9 Г). Введение этилендиамина приводит к увеличению расстояния между металлами (это влияет на эффективность переноса энергии) и частичному тушению люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ , что проявляется в более значительном изменении цвета люминесценции  $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$  при изменении температуры.

Параметром, используемым в качестве критерия эффективности люминофора в качестве люминесцентного термометра, является относительная чувствительность  $S_T = 1/\text{LIR} \times (d\text{LIR}/dT)$ . Максимальное значение  $S_T$  для  $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$  составляет 0.2 %/K при низкой температуре  $-80$  °C. В литературе описано большое число лантанид-содержащих соединений, изученных с точки зрения люминесцентной термометрии со значениями относительной чувствительности до 31 %/K [194–196]. Для увеличения чувствительности часто используются органические лиганды с ароматической системой, так как процесс переноса энергии с ароматического лиганда на металл является температурно-чувствительным. Значения чувствительности для люминофоров с неорганическими или не ароматическими матрицами оказываются значительно ниже и

сопоставимы со значением 0.2 %/К для  $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$  [197,198]. В то же время сильной стороной  $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$  является линейность температурной зависимости LIR в широком интервале температур.



**Рис. 4.8.** Спектры возбуждения люминесценции  $[\text{Eu}(\text{piv})_3]_{\infty}$ ,  $[\text{Tb}(\text{piv})_3]_{\infty}$ ,  $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3]_{\infty}$ ,  $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$  и механической смеси  $[\text{Tb}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$  и  $[\text{Eu}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$ , зарегистрированные на длинах волн 545 нм (переход  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$   $\text{Tb}^{3+}$ ) и 615 нм (переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$   $\text{Eu}^{3+}$ )

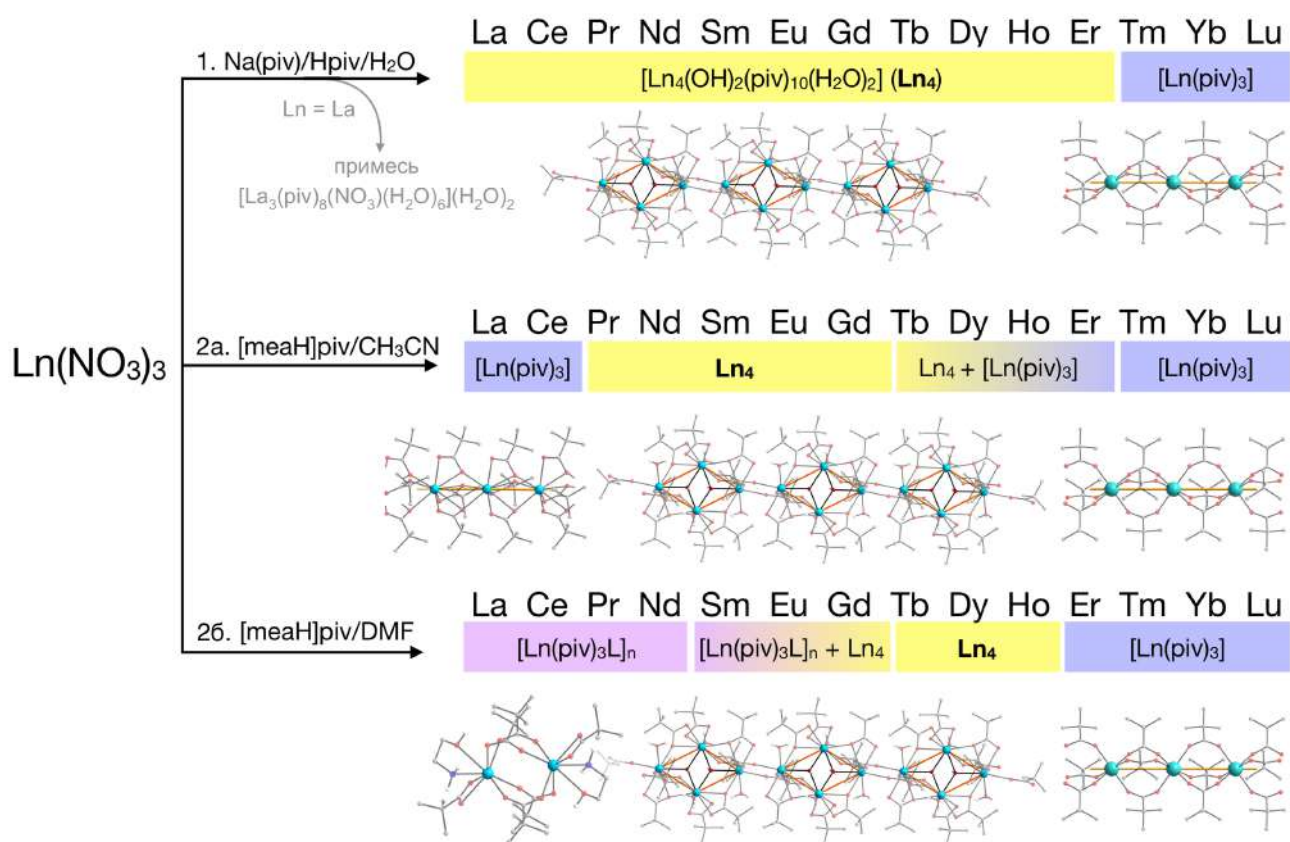


**Рис. 4.9.** (А) Спектры испускания люминесценции  $[Eu_{0.05}Tb_{0.95}(piv)_3(en)]_{\infty}$  при высокой и низкой температуре (верхний рисунок); спектры испускания люминесценции  $[Eu_xTb_{1-x}(piv)_3(en)]_{\infty}$  ( $x = 0, 0.05, 1$ ) при комнатной температуре (нижний рисунок). (Б) Схематичное представление энергетических уровней ионов  $Eu$  и  $Tb$ . (В) Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей пиков, соответствующим 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 термометра (черные маркеры). Длина волны возбуждения 365 нм. (Г) Диаграмма цветности CIE 1931 с нанесенными координатами  $[Eu_{0.05}Tb_{0.95}(piv)_3(en)]_{\infty}$  (×) и  $[Eu_{0.05}Tb_{0.95}(piv)_3]_{\infty}$  (\*) при разных температурах. Длина волны возбуждения 365 нм.

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

#### 4.3.1. Синтез $[Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_n]_\infty$

В разделе 4.1 были описаны трис-пивалаты РЗЭ  $[Ln(piv)_3]_\infty$  и рассмотрены особенности их синтеза и кристаллической структуры. Согласно схеме 4.1, при реакции нитрата РЗЭ с  $[meaH]piv$  в ацетонитриле для  $Ln = Tb-Er$  протекание конкурирующей реакции гидролиза приводит к образованию гидроксопивалатов РЗЭ общей формулы  $Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2$  помимо основного продукта  $[Ln(piv)_3]_\infty$ , а для  $Ln = Pr-Gd$  гидроксопивалаты являются единственным продуктом реакции.



**Схема 4.2.** 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 смесь продуктов для соответствующих РЗЭ.  $[Ln(piv)_3Ln]_n$  — общая формула разнолигандных комплексов пивалатов РЗЭ с моноэтаноламином [189], не являющихся предметом рассмотрения данной диссертации.

Для определения диапазона существования гидроксопивалатов РЗЭ по ряду и выбора оптимальной методики их воспроизводимого синтеза было исследовано три буферных системы (Экспериментальная часть), содержащих пивалат-анион, в которых может происходить контролируемый гидролиз нитратов РЗЭ. Результаты этих синтезов суммированы на Схеме 4.2.

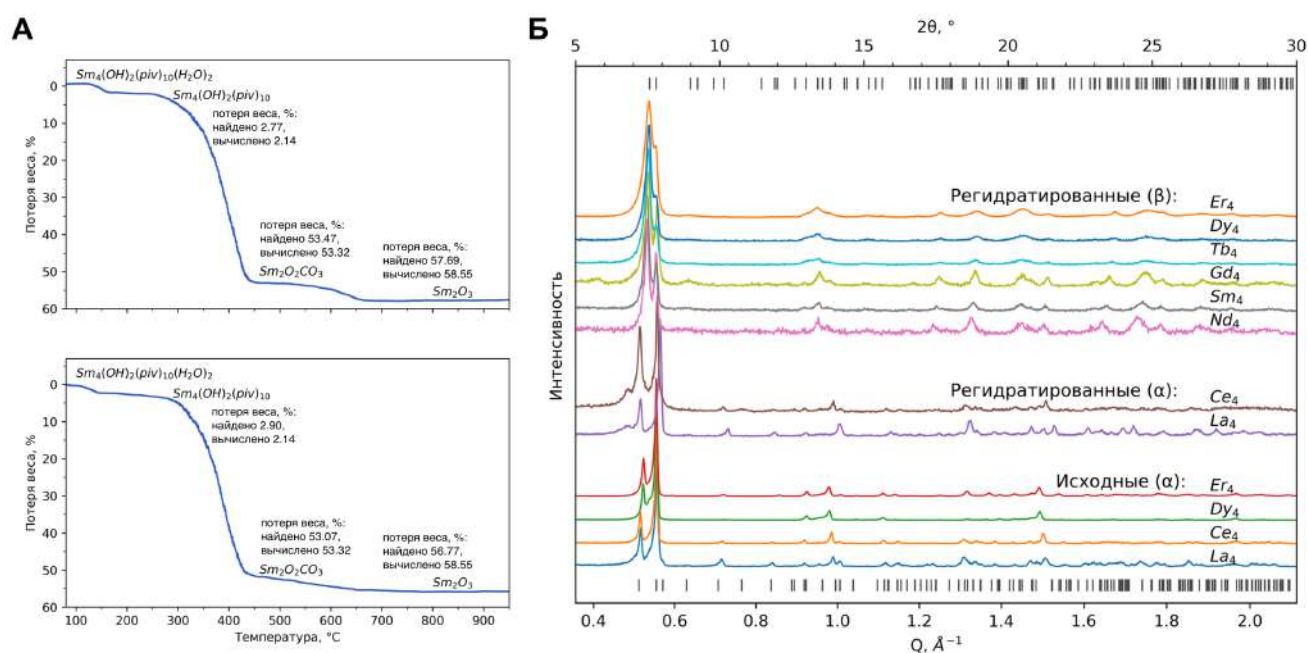
Наилучшей воспроизводимостью, выходом и шириной охвата ряда РЗЭ среди трех использованных методик обладает реакция в водном растворе между нитратом РЗЭ и буферным раствором  $\text{Na}(\text{piv})$  и  $\text{H}\text{piv}$  ( $\text{pK}_a(\text{H}\text{piv}) = 5.03$ ), по которой гидроксопивалаты  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$  образуются для РЗЭ от La до Er (далее для краткости также **Ln<sub>4</sub>**; Ln = La, n = 4; Ln = Ce–Er, n=2).

В соответствии со схемой 4.2 двумя другими продуктами, которые могут образоваться в этой системе, являются трис-пивалаты  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  и  $[\text{Ln}(\text{piv})_3\text{L}]_n$ . Для РЗЭ начала ряда предпочтение бóльших координационных чисел часто приводит к образованию разнолигандных комплексов с насыщенным координационным окружением [189]. Лантанидное сжатие приводит к постепенному уменьшению КЧ, что иллюстрируется, например, системой трис-ацетатов РЗЭ, в которой  $\text{КЧ}(\text{Sc}) = 6$ ,  $\text{КЧ}(\text{Tm–Lu}) = 7$ ,  $\text{КЧ}(\text{Sm–Er}) = 8$ . Кроме того, при уменьшении ионного радиуса возрастает склонность к гидролизу, в результате которого возможно образование гидроксопивалатов. Для наименьших по размеру ионов РЗЭ (Tm, Yb, Lu) экранирующий эффект аниона  $\text{piv}^-$  приводит к образованию трис-пивалатов  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  без протекания гидролиза.

Интересно отметить, что как методика 1, использующая воду в качестве растворителя, так и методика 2, использующая органические растворители, приводит к продуктам с одинаковой степенью гидролиза. В то же время использование методики с водным раствором делает гидроксопивалаты предпочтительным продуктом для наибольшего диапазона РЗЭ, при этом гидрофобная природа  $\text{piv}^-$  обеспечивает экранирование металл-кислородного ядра и препятствует их дальнейшей конденсации.

Гидроксопивалаты  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$  существуют в виде двух полиморфов — триклинной  $\alpha$ -фазы и моноклинной  $\beta$ -фазы. Они имеют идентичное строение полимерных лент, но разный способ их укладки в кристалле (см. раздел 4.3.2. Кристаллическая структура). Синтез по методике 1 приводит к получению  $\alpha$ -**Ln<sub>4</sub>** в качестве основного продукта с примесями  $\beta$ -**Ln<sub>4</sub>**. Нагревание любого из двух полиморфов до 200 °С на воздухе или до 130 °С в вакууме приводит к образованию дегидратированной частично аморфизованной фазы  $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}$  (далее также **Ln<sub>4</sub>'**), вымачивание которой в воде или долгое (несколько недель) выдерживание на воздухе приводит к регидратации и образованию **Ln<sub>4</sub>** с таким же содержанием воды, как и в исходных **Ln<sub>4</sub>** (Рис. 4.10 А). Образующийся при регидратации полиморф зависит от выбранного РЗЭ: для Ln = La, Ce образуется  $\alpha$ -**Ln<sub>4</sub>**, а для Ln = Pr–Er —  $\beta$ -**Ln<sub>4</sub>** (Рис. 4.10 Б). Кристаллические структуры

**Ln<sub>4</sub>**, а также подробности изменения структуры в процессах дегидратации и регидратации будут рассмотрены далее.



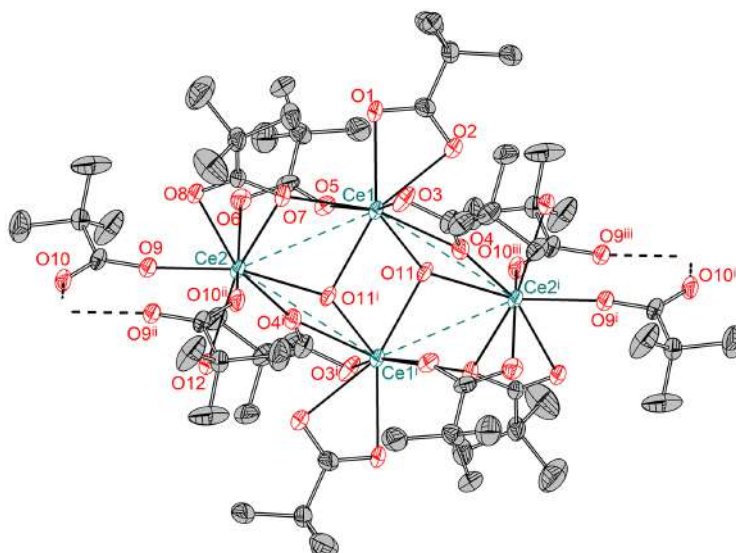
**Рис. 4.10.** (А) Термограммы исходного  $[Sm_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2]_{\infty}$  (вверху) и продукта дегидратации-регидратации (внизу). (Б) Порошковые рентгенограммы исходных **Ln<sub>4</sub>** (нижняя группа) и продуктов регидратации-дегидратации (две верхних группы) для разных Ln. Вертикальные штрихи обозначают расчетные положения брэгговских пиков для  $\alpha$ -Nd<sub>4</sub> (внизу) и  $\beta$ -Nd<sub>4</sub> (вверху);  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$  — модуль вектора рассеяния.

#### 4.3.2. Кристаллическая структура $[Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_n]_{\infty}$

##### Кристаллическая структура $\alpha$ -Ln<sub>4</sub>

Триклинный полиморф  $\alpha$ -Ln<sub>4</sub> существует для Ln = La–Er как при низкой, так и при комнатной температуре. Он включает в себя три подтипа:  $[La_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_4]_{\infty}$  ( $\alpha$ -La<sub>4</sub>);  $[Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2]_{\infty}$ , Ln = Ce–Dy ( $\alpha$ -Ce<sub>4</sub>);  $[Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2]_{\infty}$ , Ln = Ho, Er ( $\alpha$ -Er<sub>4</sub>). Здесь будет рассмотрена кристаллическая структура  $\alpha$ -Ce<sub>4</sub> как представителя наиболее обширного подтипа, а различия между подтипами будут обсуждены далее.

$\alpha$ -Ce<sub>4</sub> кристаллизуется в триклинной сингонии. Элементарная ячейка содержит четырехъядерный центросимметричный фрагмент  $\{Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2\}$ , а его ядро  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$ , называемое в литературе «бабочкой», можно рассматривать как строительных блок полимерной ленты  $\alpha$ -Ce<sub>4</sub> (Рис. 4.11).



**Рис. 4.11.** *Четырехъядерный фрагмент  $[Ce_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2]$  кристаллической структуры  $\alpha$ - $Ce_4$ . 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, отмечено плоское ядро  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$ .*

Два кристаллографически неэквивалентных атома Ln1 и Ln2 имеют различное координационное окружение с одинаковым КЧ = 8. Ln1 координирует атомы O1 и O2 мостикового пивалата ( $\kappa^2$ ), 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 O11<sup>i</sup> двух мостиковых групп  $\mu_3-OH$ . 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  $\mu_3-OH$ , атом O12 молекулы воды и атомы O9, O10<sup>ii</sup> двух мостиковых пивалатов ( $\mu_2-\kappa^1:\kappa^1$ ), соединяющих четырехъядерный кластер с соседним кластером полимерной ленты. Таким образом, каждый атом металла координирует пять анионов  $piv^-$  с различными структурными функциями. Координационные полиэдры атомов Ln были установлены в рамках подхода CShM (continuous shape measures) с помощью программы SHAPE2.1 [186,187] (Приложение П8). Межатомные расстояния и параметры водородных связей в  $[La_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_4]_\infty$  и  $[Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2]_\infty$  (Ln = Ce, Pr, Nd) приведены в Табл. 4.3 и 4.4.

**Таблица 4.3.** Межатомные расстояния (Å) в  $[\text{La}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  и  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  (Ln = Ce, Pr, Nd). Коды симметрии: (i) 1 – x, 1 – y, 2 – z; (ii) 2 – x, 1 – y, 2 – z.

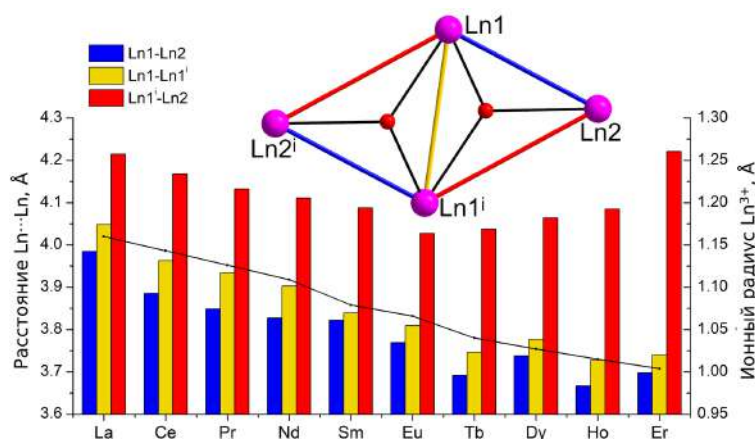
Ln–O	$\alpha\text{-La}_4$	$\alpha\text{-Ce}_4$	$\alpha\text{-Pr}_4$	$\alpha\text{-Nd}_4$	$\beta\text{-Nd}_4$
Ln1–O1	2.518(8)	2.476(8)	2.465(11)	2.454(8)	2.486(15)
Ln1–O2	2.614(7)	2.539(6)	2.529(9)	2.511(7)	2.519(11)
Ln1–O3	2.535(9)	2.452(7)	2.457(12)	2.427(10)	2.455(17)
Ln1–O4	2.637(9)	2.639(8)	2.621(11)	2.605(9)	2.617(15)
Ln1–O5	2.489(9)	2.388(8)	2.379(11)	2.361(9)	2.346(16)
Ln1–O7	2.508(8)	2.447(7)	2.449(10)	2.447(7)	2.447(14)
Ln1–O11	2.456(7)	2.412(6)	2.408(8)	2.395(6)	2.368(12)
Ln1–O11 <sup>i</sup>	2.534(6)	2.468(6)	2.463(8)	2.453(6)	2.456(9)
Ln1–O13	2.684(11)	-	-	-	-
Ln2–O4 <sup>i</sup>	2.568(7)	2.504(6)	2.485(9)	2.489(8)	2.475(15)
Ln2–O6	2.470(11)	2.451(9)	2.449(14)	2.438(11)	2.412(16)
Ln2–O7	2.642(6)	2.646(5)	2.620(7)	2.606(5)	2.624(13)
Ln2–O8	2.606(7)	2.578(6)	2.579(9)	2.565(7)	2.563(15)
Ln2–O9	2.425(8)	2.347(7)	2.330(10)	2.313(9)	2.367(14)
Ln2–O10 <sup>ii</sup>	2.593(10)	2.441(9)	2.415(13)	2.410(10)	2.436(17)
Ln2–O11 <sup>i</sup>	2.502(8)	2.543(7)	2.527(10)	2.496(8)	2.493(12)
Ln2–O12	2.519(7)	2.505(7)	2.514(9)	2.482(7)	2.468(13)

**Таблица 4.4.** Параметры водородных связей O–H...O (Å, °) в  $[\text{La}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  и  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  (Ln = Ce, Pr, Nd). Коды симметрии: (i) 1 – x, 1 – y, 2 – z; (ii) 2 – x, 1 – y, 2 – z.

D–H	A	d(D–H)	d(H...A)	d(D_A)	$\angle\text{DHA}$
$\alpha\text{-}[\text{La}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$					
O12–H1	O2 <sup>i</sup>	0.872	1.876	2.702(12)	157.2
O12–H2	O8 <sup>ii</sup>	0.872	1.955	2.776(10)	156.2
O13–H4	O10 <sup>ii</sup>	0.897	2.020	2.823(10)	148.3
$\alpha\text{-}[\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$					
O12–H1	O2 <sup>i</sup>	0.870	1.896	2.725(12)	159.0
O12–H2	O8 <sup>ii</sup>	0.870	1.961	2.790(9)	158.8
$\alpha\text{-}[\text{Pr}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$					
O12–H1	O2 <sup>i</sup>	0.871	1.907	2.721(16)	154.7
O12–H2	O8 <sup>ii</sup>	0.870	1.913	2.760(12)	164.1
$\alpha\text{-}[\text{Nd}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$					
O12–H1	O2 <sup>i</sup>	0.865	1.894	2.721(13)	159.7
O12–H2	O8 <sup>ii</sup>	0.870	1.949	2.793(11)	162.9
$\beta\text{-}[\text{Nd}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$					
O12–H1	O2 <sup>i</sup>	0.870	1.898	2.689(2)	150.3
O12–H2	O8 <sup>ii</sup>	0.868	1.963	2.813(19)	166.2



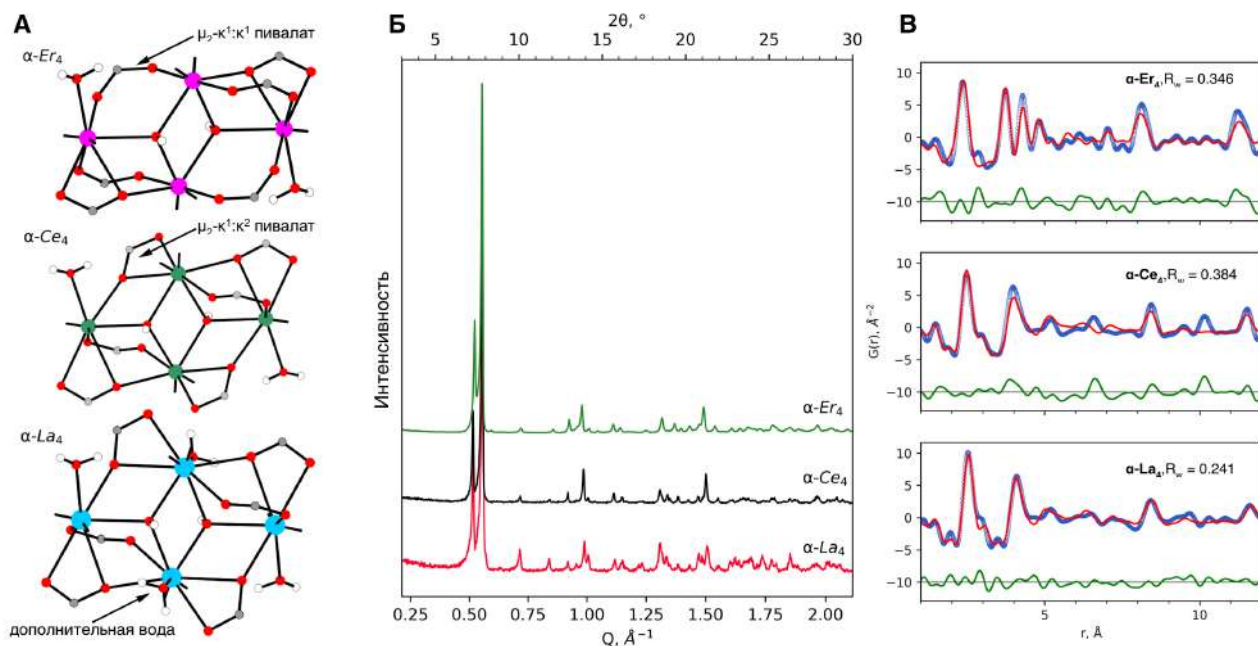
Несмотря на стабильность четырехъядерного кластера  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$  для РЗЭ от La до Er, лантанидное сжатие приводит к изменениям кристаллической структуры по ряду. Расстояния между тремя ближайшими атомами Ln четырехъядерного кластера находятся в диапазоне от 3.7 до 4.2 Å (Рис. 4.12), а кратчайшее расстояние  $Ln \cdots Ln$  между соседними кластерами составляет около 5.0 Å. По ряду РЗЭ расстояния  $Ln1 \cdots Ln2$  и  $Ln1 \cdots Ln1^i$  монотонно уменьшаются с уменьшением ионного радиуса, в то время как расстояние  $Ln1 \cdots Ln2^i$  проходит минимум. Увеличение этого расстояния для лантанидов второй половины ряда (Tb–Er) указывает на появление в структуре стерических затруднений. Это также соответствует наблюдениям, что гидроксопвалаты не образуются для трех лантанидов конца ряда: Tm, Yb, Lu.



**Рис. 4.12.** Расстояния  $Ln \cdots Ln$  в четырехъядерном кластере  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$ . Код симметрии: (i) 1 – x, 1 – y, 2 – z. Черной линией с маркерами обозначен ионный радиус соответствующего  $Ln^{3+}$ .

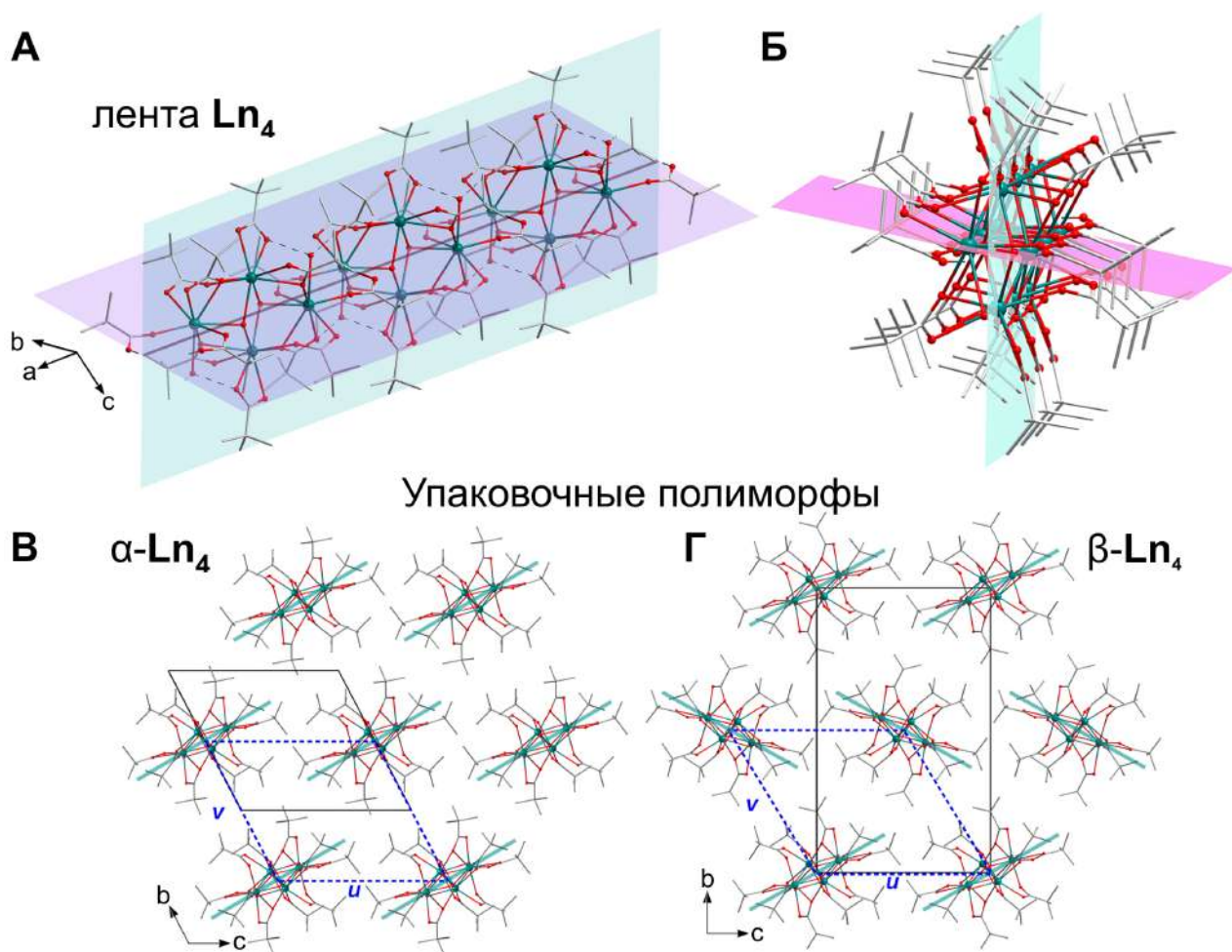
В ходе работы обнаружено три подтипа кристаллической структуры  $\alpha-Ln_4$  (Рис. 4.13 А). Кристаллическая структура  $\alpha-La_4$  отличается от  $\alpha-Ce_4$  наличием дополнительной молекулы воды (O13), координированной атомом La1, имеющим КЧ = 9. В кристаллической структуре  $\alpha-Er_4$  один из пивалат-анионов (O3, O4) имеет мостиковую структурную функцию, в отличие от хелатно-мостиковой, которую он проявляет в  $\alpha-Ce_4$ , что приводит к  $KЧ(Er1) = 7$ . Примечательно, что такое различие в локальной структуре кластера для трех подтипов не приводит к значительному изменению порошковых рентгенограмм соответствующих веществ (Рис. 4.13 Б). Поэтому для подтверждения данных рентгеноструктурного анализа требуется метод, чувствительный к локальной структуре вещества. В работе мы использовали метод полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF, pair distribution function), позволяющий за счет извлечения информации из не только брэгговской, но и диффузной компоненты рассеяния получить данные о локальной структуре вещества независимо от наличия в нем дальнего порядка. Данные для анализа PDF были собраны для порошков  $\alpha-La_4$ ,  $\alpha-Ce_4$  и  $\alpha-Er_4$ , а в качестве структурных моделей были выбраны модели, полученные в ходе

монокристалльного РСтА (Рис. 4.13 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. 4.13 А). Дополнительные уточнения, проведенные для экспериментальных данных  $\alpha\text{-La}_4$ ,  $\alpha\text{-Ce}_4$  и  $\alpha\text{-Er}_4$  с использованием одной только структурной модели  $\alpha\text{-La}_4$  приводит к худшим результатам, что также поддерживает исходные данные монокристалльной дифракции, свидетельствующие о существовании трех подтипов.



**Рис. 4.13.** (А) Строение металл-кислородного ядра трех подтипов  $\alpha\text{-Ln}_4$  по данным монокристалльной рентгеновской дифракции. (Б) Порошковые рентгенограммы  $\alpha\text{-Ln}_4$  (Ln = La, Ce, Er), относящихся к трем различным подтипам,  $\lambda = 1.5418$  Å. (В) Результаты уточнения PDF  $\alpha\text{-Ln}_4$  (Ln = La, Ce, Er) (красные линии) и экспериментальные PDF (синие маркеры). Разностные кривые (зеленые линии) вынесены вниз для ясности.

Таким образом, экранирующий эффект пивалат-анионов и возможность подстройки локальной структуры кластера стабилизируют полимерную структуру  $\text{Ln}_4$  для почти всего ряда лантанидов. Дополнительная стабилизация структуры обеспечивается также системой водородных связей, в которой участвуют координированные молекулы воды и пивалат-анионы. Примечательно, что мостиковая гидроксильная группа  $\mu_3\text{-OH}$  по-видимому не участвует в образовании водородных связей, так как кратчайшее расстояние  $\text{O}11\cdots\text{O}10^{\text{iii}}$  соответствует нехарактерному для водородной связи значению угла  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$   $104^\circ$ .



**Рис. 4.14.** (А) Организация четырехъядерных кластеров  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$  в полимерной ленте  $[Ln_4(OH)_2(priv)_{10}(H_2O)_2]_\infty$  кристаллической структуры  $\alpha$ -Ce<sub>4</sub>. Штриховыми линиями показаны водородные связи O—H...O между координированными молекулами воды и пивалат-ионами. Зеленым и сиреневым цветами выделены плоскости, содержащие атомы Ln1 и Ln2, соответственно. (Б) Вид ленты  $[Ln_4(OH)_2(priv)_{10}(H_2O)_2]_\infty$  вдоль кристаллографического направления *a*. (В) Триклинный  $\alpha$  полиморф  $[Ln_4(OH)_2(priv)_{10}(H_2O)_2]_\infty$ . (Г) Моноклинный  $\beta$ -полиморф  $[Ln_4(OH)_2(priv)_{10}(H_2O)_2]_\infty$ . Атомы водорода не показаны для ясности. Черными линиями показана элементарная ячейка. Разница в упаковке лент в двух полиморфах показана бледными зелеными линиями. Синими штриховыми линиями показана псевдо-гексагональная 2D решетка, построенная на базисных векторах **u** и **v**.

В кристаллической структуре полимерные ленты **Ln<sub>4</sub>** упакованы вдоль кристаллографической оси *a*, а их атомы Ln проецируются в вершины вытянутого ромба, лежащего в плоскости *bc* (Рис. 4.14 А, Б). Атомы Ln1 и Ln2 и все их симметрические эквиваленты лежат в двух плоскостях (зеленой и сиреневой, соответственно), пересекающихся под углом 78°. В случае  $\alpha$  полиморфа ленты упакованы по однослойному мотиву, образуя псевдо-

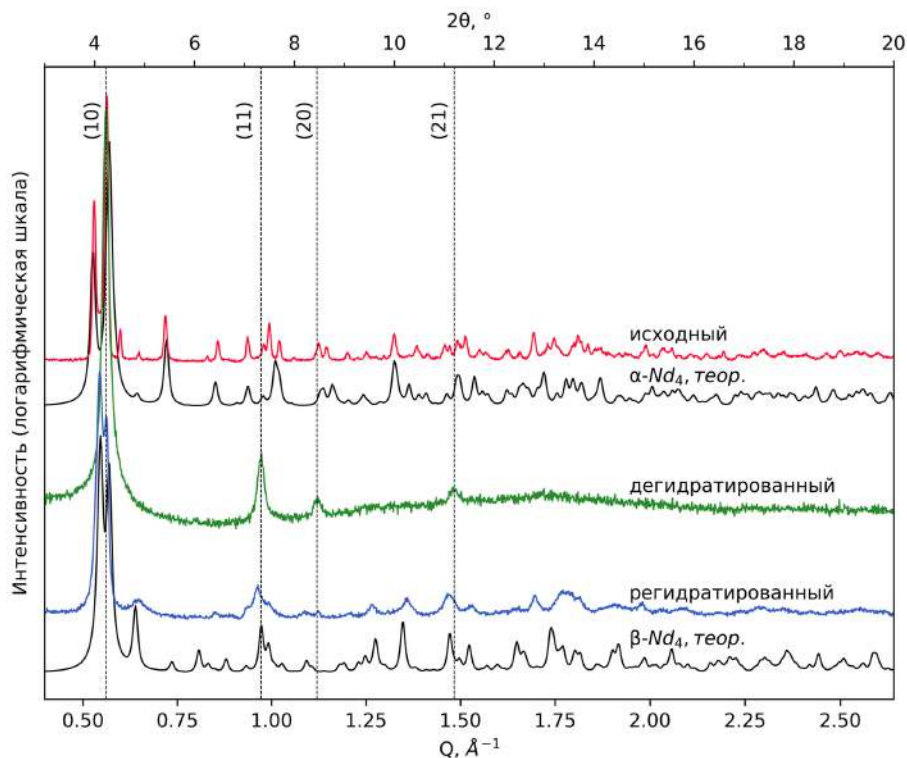
гексагональную 2D упаковку, а проекции указанных плоскостей параллельны друг другу (Рис. 4.14 В). Соответствующие параметры гексагональной решетки  $u$  и  $v$  имеют близкие значения, а угол  $\phi$  между ними близок к  $120^\circ$  (Приложение П7).

#### Кристаллическая структура $\beta\text{-Ln}_4$

Моноклинная ячейка  $\beta\text{-Ln}_4$  содержит центрсимметричный четырехъядерный фрагмент  $\{\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ . Два кристаллографически неэквивалентных восьмикординированных атома Ln1 и Ln2 имеют координационное окружение аналогичное соответствующим атомам в структуре  $\alpha\text{-Ln}_4$ , а различие в соответствующих расстояниях Ln–O на примере Nd не превышает  $0.03 \text{ \AA}$  (Табл. 4.2). В отличие от  $\alpha\text{-Ln}_4$ , полимерные ленты образуют двухслойную упаковку в плоскости  $bc$ , при этом проекции соответствующих слоев повернуты на  $58^\circ$  (Рис. 4.14 Г).

#### 4.3.3. Переключение супрамолекулярной упаковки при дегидратации-регидратации

Согласно данным порошковой дифракции  $\text{Ln}_4$ , образующиеся в результате растворного синтеза относятся к триклинному  $\alpha$  полиморфу и в некоторых случаях содержат примесь  $\beta$  полиморфа (Рис 4.15).



**Рис. 4.15.** Порошковые рентгенограммы исходного  $\text{Ln}_4$ , дегидратированного  $\text{Ln}_4'$  и регидратированного  $\text{Ln}_4$  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  $u = v = 12.95 \text{ \AA}$ ,  $\lambda = 0.8266 \text{ \AA}$ .

Интенсивные брэгговские пики на малых углах дифрактограммы ( $3.5\text{--}4.5^\circ$  для  $\lambda = 0.8266 \text{ \AA}$ ) соответствуют плоскостям (001), (0–11) и (010). Эти плоскости соответствуют псевдо-гексагональной укладке полимерных лент с параметрами  $u = 12.5 \text{ \AA}$ ,  $v = 13.5 \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 118^\circ$  для  $\alpha\text{-Nd}_4$ .

Нагревание порошков  $\alpha\text{-Ln}_4$  на воздухе или в вакууме приводит к удалению из структуры координированных молекул воды и превращения веществ в безводные частично аморфизованные  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}]_\infty$  ( $\text{Ln}_4'$ ). Порошковая рентгенограмма  $\text{Ln}_4'$  содержит небольшое число брэгговских пиков, которые индицируются как отражения от гексагональной 2D решетки Бравэ с параметрами для  $\text{Nd}_4'$   $u = v = 13.074 \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 120^\circ$ , соответствующими супрамолекулярной организации цилиндрических лент. При этом на рентгенограмме отсутствуют другие брэгговские пики, которые соответствовали бы трансляционной симметрии вдоль полимерной ленты.

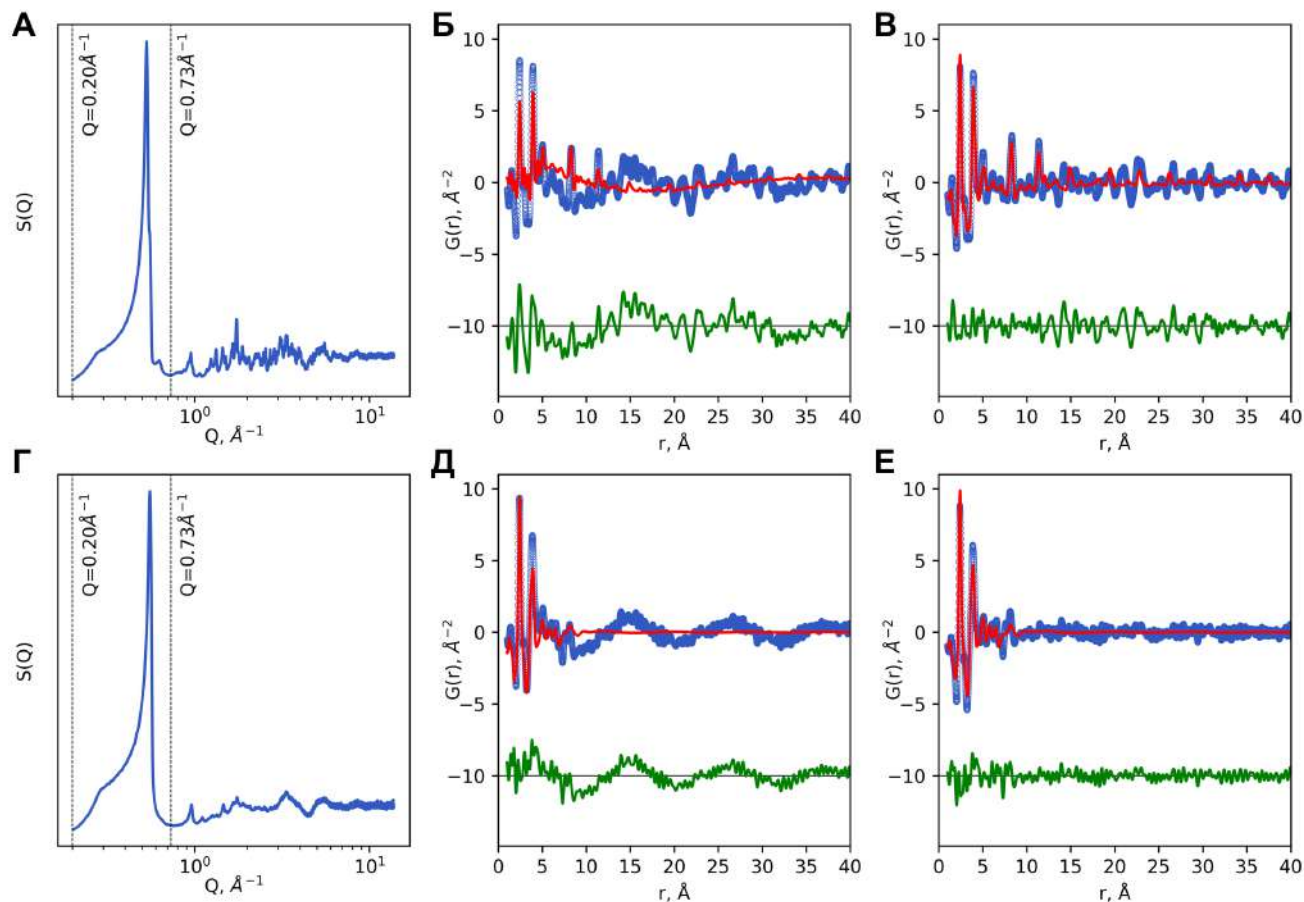
Несмотря на то, что порошковая рентгеновская дифракция позволяет установить переключение упаковки между двумя полиморфами через частично аморфизованную фазу, она не позволяет проследить структурные изменения, происходящих внутри полимерной ленты. Для того, чтобы получить информацию о локальной структуре и ее перестройке мы воспользовались анализом функции парного распределения.

#### 4.3.4. Эволюция структуры $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$ при переключении упаковки

Как указано выше, интенсивные брэгговские пики (в области  $Q = 0.55 \text{ \AA}^{-1}$ ) на дифрактограммах исходного  $\alpha\text{-Ln}_4$ , дегидратированного  $\text{Ln}_4'$ , и регидратированного  $\beta\text{-Ln}_4$  соответствуют псевдо-гексагональной укладке полимерных лент в плоскости  $bc$  и не содержат информации о внутренней структуре ленты. Поэтому на первом этапе анализа мы рассмотрели возможность исключить эти пики из расчета PDF и уточнений — аналогичный подход описан в литературе для изучения локальной структуры металл-органических каркасов и наночастиц оксидов металлов [199,200].

Данные полного рентгеновского рассеяния собирали для порошков исходного триклинного  $\alpha\text{-Sm}_4$ , частично аморфизованного  $\text{Sm}_4'$  и регидратированного моноклинного  $\beta\text{-Sm}_4$ . Для расчета PDF и дальнейших уточнений были рассмотрены две области значений  $Q$  (Рис. 4.16).  $Q = 0.20\text{--}13.8 \text{ \AA}^{-1}$  включает в расчет первый интенсивный пик на кривой полного рассеяния, а  $Q = 0.73\text{--}13.8 \text{ \AA}^{-1}$  исключает его. Независимо от кристалличности комплекса исключение первого пика приводит к исчезновению из PDF осцилляции с большим периодом (около  $11 \text{ \AA}$ ), проистекающей от неравномерного распределения электронной плотности при периодической упаковке лент с металл-кислородным центром и органической периферией и не влияющей на

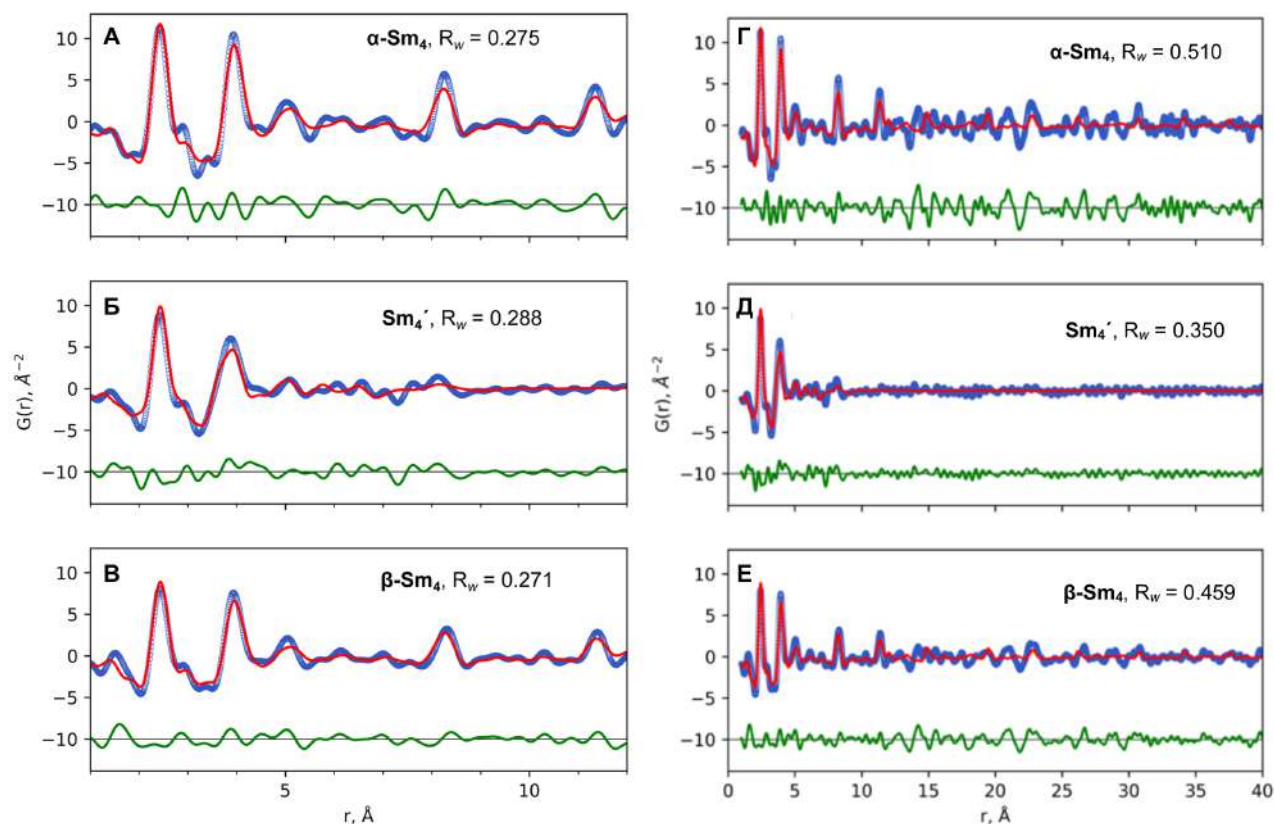
межатомные расстояния на кривой PDF как на малых, так и на больших расстояниях. Поэтому для дальнейших расчетов PDF и уточнений был использован диапазон  $Q = 0.73\text{--}13.8 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Рис. 4.16.** (А) Кривая рассеяния исходного  $\mathbf{Sm}_4$ . (Б) Уточнение данных PDF исходного  $\mathbf{Sm}_4$  моделью одиночной ленты в диапазоне  $Q = 0.20\text{--}13.8 \text{ \AA}^{-1}$ . (В) Уточнение данных PDF исходного  $\mathbf{Sm}_4$  с моделью одиночной ленты в диапазоне  $Q = 0.73\text{--}13.8 \text{ \AA}^{-1}$ . (Г) Кривая рассеяния дегидратированного  $\mathbf{Sm}_4'$ . (Д) Уточнение данных PDF дегидратированного  $\mathbf{Sm}_4'$  с моделью одиночного кластера  $\{\mathbf{Sm}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}\}$  в диапазоне  $Q = 0.20\text{--}13.8 \text{ \AA}^{-1}$ . (Е) Уточнение данных PDF дегидратированного  $\mathbf{Sm}_4'$  с моделью одиночного кластера  $\{\mathbf{Sm}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}\}$  в диапазоне  $Q = 0.73\text{--}13.8 \text{ \AA}^{-1}$ .

Локальная структура исходного  $\alpha\text{-Sm}_4$  и регидратированного  $\beta\text{-Sm}_4$  схожи и находятся в соответствии с данными РСТА для  $\text{Ln}_4$  (Рис. 4.17 А, В). Так, самые интенсивные пики на экспериментальной PDF соответствуют расстояниям  $\text{Sm}\cdots\text{O}$  (2.5 Å) и  $\text{Sm}\cdots\text{Sm}$  (4.0 Å, 8.1 Å, 11.3 Å). Для уточнений PDF кристаллических  $\alpha\text{-Sm}_4$  и  $\beta\text{-Sm}_4$  была построена структурная модель одиночной полимерной ленты длиной около 80 Å на основе данных монокристаллической дифракции.

Экспериментальная PDF удовлетворительно описывается этой моделью без дальнейшего уточнения ее параметров (координат атомов и параметров атомного смещения).



**Рис. 4.17.** Результаты уточнения PDF (красная линия) для различных структурных моделей гидроксидов Sm с экспериментальными данными (синие маркеры). (А) Исходный триклинный  $\alpha\text{-Sm}_4$  с моделью одиночной полимерной ленты. (Б) Аморфизованный (дегидратированный)  $\text{Sm}_4'$  с моделью изолированного кластера  $\text{Sm}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}$ . (В) Моноклинный  $\beta\text{-Sm}_4$  (продукт регидратации) с моделью одиночной полимерной ленты. (Г)–(Е) Аналогичные (А)–(В) уточнения в диапазоне расстояний до 40 Å.

Кривая PDF дегидратированного аморфизованного  $\text{Sm}_4'$  схожа с кривыми кристаллических  $\alpha\text{-Sm}_4$  и  $\beta\text{-Sm}_4$  в области малых расстояний  $\text{Sm}\cdots\text{O}$  (2.5 Å) и ближайшего расстояния  $\text{Sm}\cdots\text{Sm}$  (4.0 Å) (Рис. 4.17 Б). В области больших расстояний структура, а значит и PDF, отличаются. На кривой дегидратированного  $\text{Sm}_4'$  отсутствуют пики на 8.1 и 11.3 Å, соответствующие контактам  $\text{Sm}\cdots\text{Sm}$  из соседних кластеров. Отметим также, что расстояние 11.3 Å является длиной вектора трансляции вдоль полимерной ленты в кристаллических  $\alpha\text{-Sm}_4$  и  $\beta\text{-Sm}_4$ . В качестве структурной модели для уточнения была выбрана DFT-оптимизированная модель изолированного кластера  $\text{Sm}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}$ , имеющего такую же локальную структуру, как и  $\text{Sm}_4$ . Экспериментальные данные удовлетворительно описываются такой моделью, что говорит

о сохранении в  $\text{Sm}_4'$  локальной структуры четырехъядерного кластера при потере трансляционной симметрии вдоль полимерной ленты. Таким образом, можно заключить, что в процессе дегидратации-регидратации происходит обратимое разупорядочение четырехъядерных кластеров внутри полимерной ленты.

#### 4.3.5. Магнитные свойства

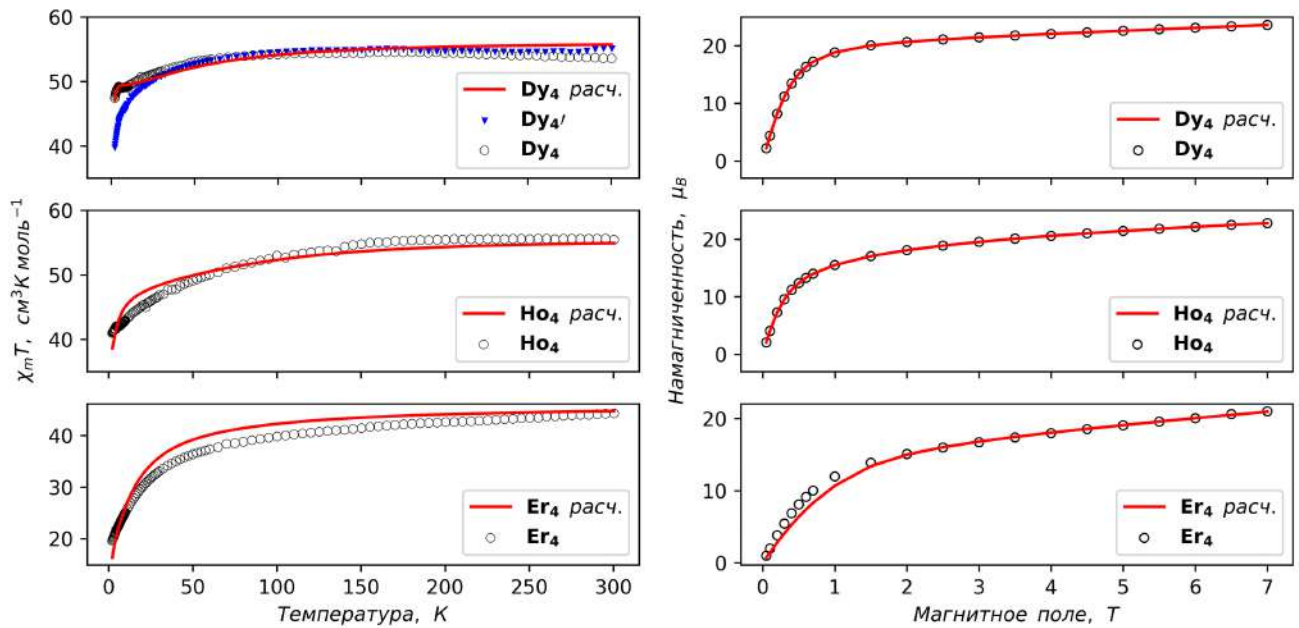
Магнитные свойства порошков исходных  $\text{Dy}_4$ ,  $\text{Ho}_4$ ,  $\text{Er}_4$  ( $\alpha$  полиморфов), а также дегидратированного  $\text{Dy}_4'$  были исследованы в постоянном и переменном поле в температурном диапазоне 2–300 К. Экспериментальные данные для измерений в постоянном поле суммированы в Табл. 4.5.

**Таблица 4.5.** Данные магнитных измерений в постоянном поле для порошков исходных  $\text{Dy}_4$ ,  $\text{Ho}_4$ ,  $\text{Er}_4$  и дегидратированного  $\text{Dy}_4'$ .

	$\text{Dy}_4$	$\text{Dy}_4'$	$\text{Ho}_4$	$\text{Er}_4$
Терм основного состояния $\text{Ln}^{3+}$	$^6\text{H}_{15/2}$	$^6\text{H}_{15/2}$	$^5\text{I}_8$	$^4\text{I}_{15/2}$
Спиновый момент S	5/2	5/2	2	3/2
Орбитальный момент L	5	5	6	6
Гиромагнитный множитель g	4/3	4/3	5/4	6/5
C ( $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) для одного $\text{Ln}^{3+}$	14.17	14.17	14.07	11.5
$\chi_m T$ ( $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) для $\text{Ln}_4$ при комнатной температуре, ожидаемое	56.68	56.68	56.28	46.0
$\chi_m T$ ( $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) для $\text{Ln}_4$ при комнатной температуре, экспериментальное	53.56	55.06	52.0	44.3
$\chi_m T$ ( $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) для $\text{Ln}_4$ при 2.0 К, экспериментальное	47.12	42.31	35.71	19.55
Намагниченность ( $\mu_B$ ) при 7 Т and 2.0 К	23.6	23.2	20.1	19.1
Ожидаемая намагниченность ( $\mu_B$ ) для 4 невзаимодействующих $\text{Ln}^{3+}$	42.52	42.52	42.4	38.36

Значения величины  $\chi_m T$  при комнатной температуре (Рис. 4.18) близки к ожидаемым значениям для четырех невзаимодействующих ионов  $\text{Ln}^{3+}$ .





**Рис. 4.18.** Магнитные свойства исходных  $\text{Dy}_4$ ,  $\text{Ho}_4$ ,  $\text{Er}_4$  и дегидратированного  $\text{Dy}_4'$ . (А) Температурная зависимость величины  $\chi_m T$  во внешнем поле 1000 Э. (Б) Зависимость намагниченности от приложенного внешнего поля при температуре 2 К. Маркеры соответствуют экспериментальным данным; сплошные линии — расчетные зависимости, полученные с использованием модуля *POLY\_ANISO* пакета *MOLCAS* (см. далее).

Температурные зависимости величины  $\chi_m T$  схожи для  $\text{Dy}_4$ ,  $\text{Ho}_4$ ,  $\text{Er}_4$  и  $\text{Dy}_4'$  —  $\chi_m T$  слабо зависит от температуры в диапазоне 300–50 К и монотонно уменьшается при дальнейшем охлаждении за счет термической депопуляции штарковских подуровней ионов  $\text{Ln}^{3+}$ , а также из-за антиферромагнитного обмена. Такое поведение является типичным для комплексов лантанидов. Поэтому 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 (Табл 4.6), с наибольшими по абсолютному значению константами Вейсса  $T_c$  для  $\text{Ho}_4$  и  $\text{Er}_4$ .

Отметим, что зависимость  $\chi_m T(T)$  для  $\text{Dy}_4$  имеет особенность в низкотемпературной области с максимумом при 4.6 К, в то время как  $\text{Dy}_4'$  ее не имеет и демонстрирует более быстрое уменьшение  $\chi_m T$ . Такая разница в магнитном поведении может быть объяснена изменением координационного окружения Dy за счет отщепления молекул воды а также переориентацией осей магнитной анизотропии за счет изменения расстояний между соседними кластерами.

**Таблица 4.6.** Результаты аппроксимации  $\chi_m T(T)$  для **Dy<sub>4</sub>**, **Ho<sub>4</sub>**, **Er<sub>4</sub>** и **Dy<sub>4</sub>'** законом Кюри-Вейсса в температурном диапазоне 30–300 К.

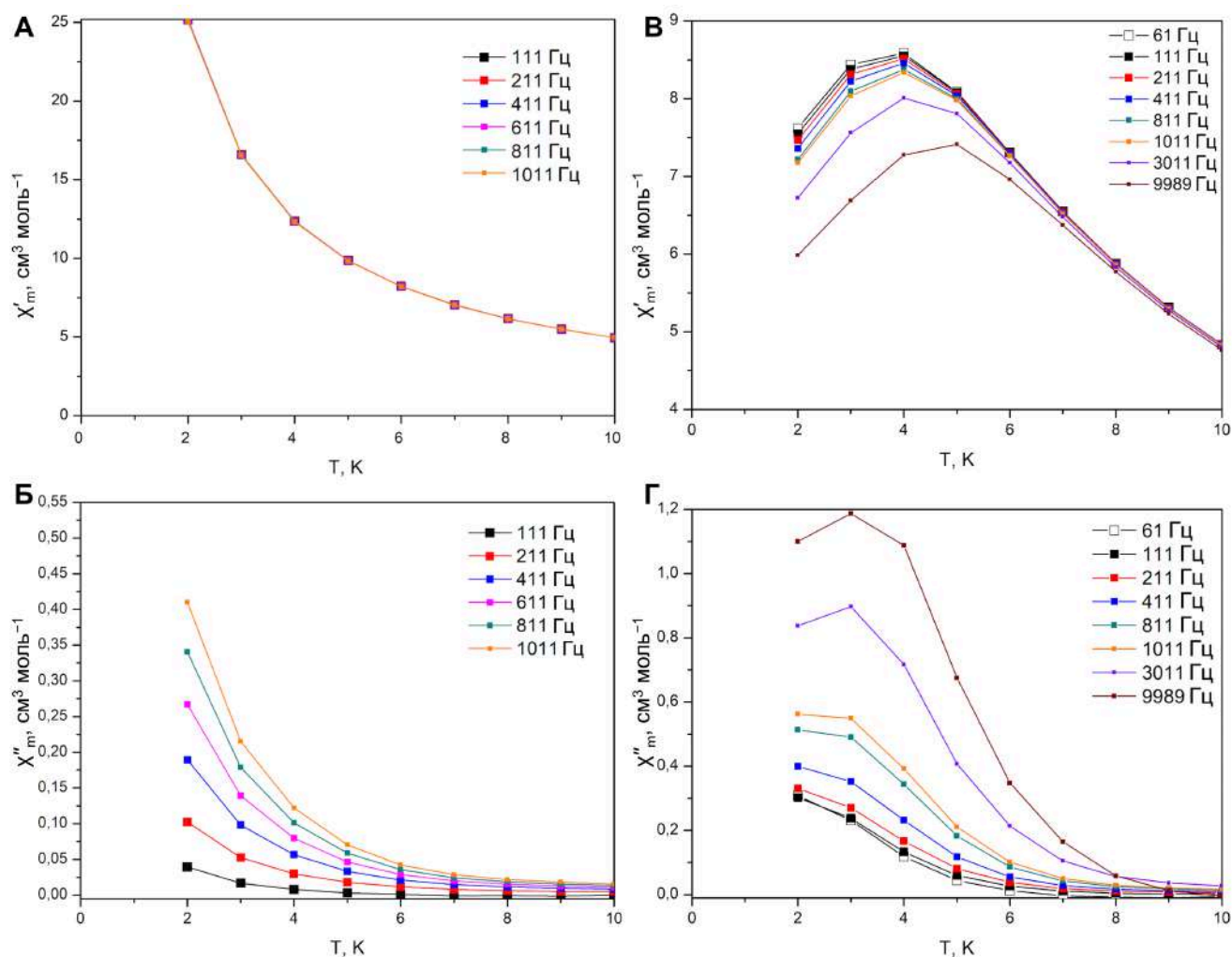
	<b>Dy<sub>4</sub></b>	<b>Dy<sub>4</sub>'</b>	<b>Ho<sub>4</sub></b>	<b>Er<sub>4</sub></b>
C, см <sup>3</sup> К моль <sup>-1</sup>	54.25(4)	55.13(3)	53.76(10)	46.18(11)
T <sub>c</sub> , К	-0.7(1)	-1.63(8)	-8.2(4)	-15.8(5)

Намагниченность **Dy<sub>4</sub>**, **Ho<sub>4</sub>**, **Er<sub>4</sub>** и **Dy<sub>4</sub>'** монотонно увеличивается при возрастании внешнего постоянного магнитного поля и не выходит на насыщение даже в поле 7 Тл. Наибольшие достигнутые значения намагниченности значительно меньше, чем ожидаемые для четырех изолированных ионов Ln<sup>3+</sup>. Такое поведение может указывать на наличие магнитной анизотропии и/или на наличие низколежащих возбужденных уровней. Комплексы демонстрируют раскрытие петли гистерезиса при 2 К с очень малым значением коэрцитивной силы (около 12 Э), что схоже с поведением сходных по структуре молекулярных четырехъядерных кластеров при 1.8 К [75].

Для более подробного изучения особенностей магнитного поведения были проведены высокоуровневые квантовохимические *ab initio* расчеты на уровне CASSCF/RASSI-SO. Расчеты выполнены профессором Национального университета Сингапура Ливиу Унгуром (Dr. Liviu Ungur) в пакете MOLCAS [175]. Рассчитывали энергетический спектр низколежащих энергетических уровней и ориентацию осей магнитной анизотропии ионов Ln<sup>3+</sup> четырехъядерного кластера, а затем на основании экспериментальных данных  $\chi_m T(T)$  и M(H) уточняли параметры обменного взаимодействия внутри кластера. Найденные параметры магнитного обмена J соответствуют ферро- и антиферромагнитному обмену внутри кластера, а их значения близки к сообщавшимся в литературе для родственных соединений (порядка десятых долей см<sup>-1</sup>). Примечательно, что расчетная кривая  $\chi_m T(T)$  воспроизводит низкотемпературную особенность в экспериментальных данных.

Измерение динамической магнитной восприимчивости **Dy<sub>4</sub>**, **Ho<sub>4</sub>**, **Er<sub>4</sub>** и **Dy<sub>4</sub>'** проводили в переменном магнитном поле в отсутствие постоянного поля в температурном диапазоне 2–10 К.  $\chi''(T)$  для **Dy<sub>4</sub>**, **Ho<sub>4</sub>**, **Er<sub>4</sub>** и **Dy<sub>4</sub>'** демонстрирует выраженную частотную зависимость при температуре ниже 6 К что свидетельствует о наличии медленной магнитной релаксации (Рис. 4.19). 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  $Du_4$  постоянного внешнего поля 3000 Э подавляет QTM, а на  $\chi''(T)$  появляется максимум при температуре 3 К на частотах выше 3000 Гц.



**Рис. 4.19.** Зависимости компонент  $\chi'$  и  $\chi''$  динамической магнитной восприимчивости от температуры для  $Du_4$  в отсутствии внешнего поля (А, Б) и во внешнем постоянном поле 3000 Э (В, Г). Амплитуда переменного поля 5 Э.

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

##### 4.4.1. Синтез шестиядерных комплексов

В системе  $Ce(NO_3)_3-Npiv-deta$  в ацетонитриле происходит окисление  $Ce^{3+}$  кислородом воздуха при нагревании и образование шестиядерного молекулярного кластера  $Ce_6O_8(piv)_8(deta)_4$  (далее для краткости также  $Ce_6L_4$ ,  $Ln_6L_4$ ) (Схема 4.3). Ранее в литературе был описан сольват  $Ce_6L_4 \cdot 2CH_3CN$  с аналогичным строением молекулярного кластера [92]. Для других РЗЭ схожих октаэдрических комплексов в этих условиях не образуется, вместо этого образуются разнолигандные моноядерные или биядерные комплексы общего состава  $Ln(piv)_3(deta)_n$ , не

являющиеся предметом рассмотрения диссертации. Поэтому для формирования металл-кислородного ядра и сборки октаэдрических кластеров  $\text{Ln}_6\text{L}_4$  необходима предварительная стадия частичного гидролиза.

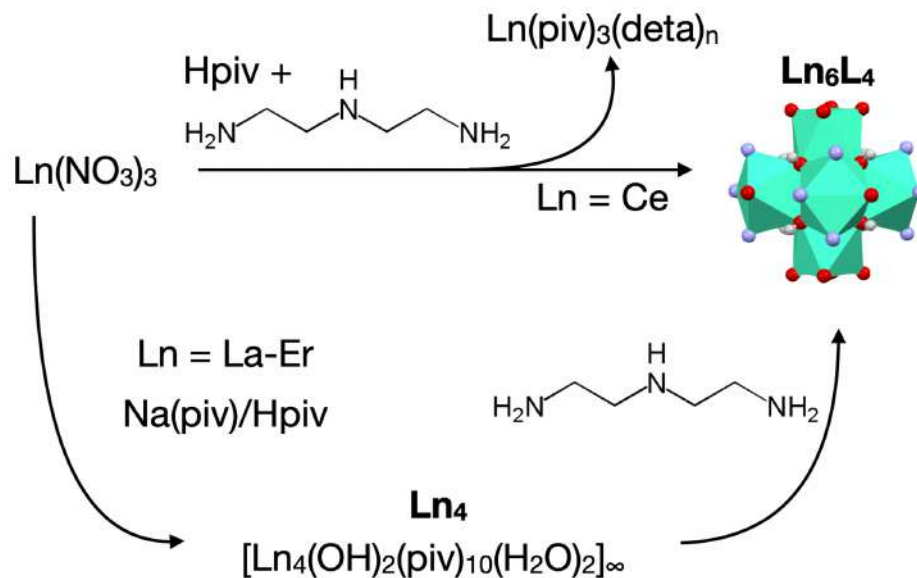


Схема 4.3. Методика синтеза октаэдрических пивалатов РЗЭ.

В качестве таких предварительно гидролизованных соединений было выбрано семейство гидроксопивалатов  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  ( $\text{Ln}_4$ ,  $\text{Ln} = \text{Pr-Er}$ ), рассмотренных в предыдущем разделе. Добавление к ним диэтилентриамин приводит к образованию комплексов  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4]$  ( $\text{Ln}_6\text{L}_4$ ,  $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ ) с октаэдрическим ядром  $\{\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_8\}$  и  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$  с октаэдрическим ядром  $\{\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8\}$  ( $\text{Ln}_6\text{L}_4$ ,  $\text{Ln} = \text{Gd-Dy, Er}$ ).

#### 4.4.2. Кристаллические структуры $\text{Ln}_6\text{L}_4$

Таким образом, синтезированные в работе октаэдрические комплексы можно разделить на три группы по строению металл-кислородного ядра (Рис. 4.20): (i)  $\text{Ce}_6\text{L}_4$  с наиболее широко описанным в литературе (см. Обзор литературы) ядром  $\{\text{Ce}_6(\mu_3\text{-O})_8\}$ ; (ii) изоструктурные  $\text{Pr}_6\text{L}_4$  и  $\text{Nd}_6\text{L}_4$  с редко встречающимся полым ядром  $\{\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_8\}$ ; (iii) изоструктурные  $\text{Gd}_6\text{L}_4$ ,  $(\text{Eu, Tb})_6\text{L}_4$ ,  $\text{Dy}_6\text{L}_4$ ,  $\text{Er}_6\text{L}_4$  с ядром  $\{\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_6\text{-O})\}$ , содержащим дополнительный оксид-анион  $\mu_6\text{-O}^{2-}$  внутри октаэдрического кластера. Далее будут описаны кристаллические структуры и особенности супрамолекулярной организации на примере первого представителя каждой из трех групп.



экваториальными ребрами октаэдра, четыре атома О групп  $\mu_3$ -ОН (O1H–O4H и их симметрические эквиваленты). КЧ всех Pr составляет 9, а координационный полиэдр представляет собой одношапочную квадратную антипризму. Особенностью кристаллической структуры **Pr<sub>6</sub>L<sub>4</sub>** является отсутствие атома  $\mu_6$ -О в центре октаэдра, часто присутствующего в октаэдрических кластерах РЗЭ (см. Обзор литературы), и наличие групп  $\mu_3$ -ОН вместо атомов  $\mu_3$ -О в **Ce<sub>6</sub>L<sub>4</sub>**. Компенсация заряда октаэдрического ядра происходит за счет двух дополнительных  $\text{piv}^-$ , координированных атомами Pr1 и Pr1<sup>i</sup>. Насколько нам известно, среди октаэдрических карбоксилатных комплексов без атома  $\mu_6$ -О в центре октаэдра в литературе описан лишь один пример — комплекс  $[\text{Tb}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{F})_{11}(\text{DMF})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$  [85]. Расстояния Ln– $\mu_3$ -О и Ln–O<sub>карб</sub> примерно на 0.02 Å длиннее в **Pr<sub>6</sub>L<sub>4</sub>**, чем соответствующие расстояния в описанном комплексе Tb (2.33–2.36 Å и 2.34–2.38 Å, соответственно), что связано с бóльшим ионным радиусом Pr.



Комплекс  $[\text{Gd}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$  имеет схожую структуру с комплексом Pr и также построен из centrosymmetric молекул с распространенным в литературе октаэдрическим ядром  $\{\text{Gd}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_6\text{-O})\}$ . Три кристаллографически независимых атома Gd — Gd1, Gd2, Gd3 — и их симметрические эквиваленты образуют октаэдр, в котором ближайшие расстояния Gd···Gd лежат в диапазоне 3.5884(2)–3.6701(3) Å, восемь групп  $\mu_3$ -ОН (O1H–O4H и O1H<sup>i</sup>–O4H<sup>i</sup>) расположены над гранями октаэдра, а атом  $\mu_6$ -О занимает центр октаэдра. Gd1 координирует четыре атома О (O1–O4) двух бидентатных хелатирующих  $\text{piv}^-$ , четыре атома О (O1H–O4H) четырех групп  $\mu_3$ -ОН над гранями октаэдра, один атом  $\mu_6$ -О. Каждый из атомов Gd экваториальной плоскости октаэдра (Gd2, Gd3 и их симметрические эквиваленты) координирует три атома N молекулы диэтилентриамина (N1–N3, N4–N6, соответственно), один атом О терминального  $\text{piv}^-$  (O7, O5, соответственно), четыре атома О (O1H–O4H) четырех групп  $\mu_3$ -ОН, атом  $\mu_6$ -О. Таким образом КЧ всех атомов Gd равно 9, а координационный полиэдр представляет собой одношапочную квадратную антипризму. Расстояния Ln– $\mu_6$ -О в **Gd<sub>6</sub>L<sub>4</sub>** длиннее чем Ln– $\mu_3$ -ОН (Табл. 4.6), что находится в соответствии с литературными значениями 2.4–2.6 Å и 2.2–2.3 Å соответственно для кластеров с ядром  $\{\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_6\text{-O})\}$  [201,202]. Расстояния Ln–O<sub>карб</sub> и Ln–N составляют 2.3–2.6 Å и 2.6–2.7 Å схожи с литературными значениями для полиядерных соединений РЗЭ с N-донорными лигандами [201].

**Таблица 4.7.** Некоторые межатомные расстояния в кристаллических структурах  $\text{Ln}_6\text{L}_4$  (Å). Коды симметрии: (i): 2 – x, 2 – y, 1 – z ( $\text{Pr}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ), 1 – x, – y, 1 – z ( $\text{Gd}_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $(\text{Tb},\text{Eu})_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Ce}_6\text{L}_4$ ,  $\text{Ce}_6\text{L}_4 \cdot 0.7\text{CH}_3\text{CN}$ ).

Ln–L	$\text{Pr}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{Gd}_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$	$(\text{Eu},\text{Tb})_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{Ce}_6\text{L}_4$	$\text{Ce}_6\text{L}_4 \cdot 0.7\text{CH}_3\text{CN}$
Ln1–O1/O1A*	2.569(11)/ 2.392(15)	2.492(5)	2.494(4)/–	2.497(8)	2.525(4)
Ln1–O2	2.643(4)	2.492(4)	2.499(5)	2.506(7)	2.512(4)
Ln1–O3/O3A*	2.709(11)	2.5433(19)	2.556(2)	2.506(8)	2.527(4)
Ln1–O4/O4A*	2.365(14)/ 2.580(18)	2.496(2)	2.501(3)	2.531(8)	2.527(4)
Ln1–O9/O9A*	2.472(4)/ 2.482(6)	–	–	–	–
Ln1–O1H	2.456(3)	2.376(3)	2.374(4)	2.198(7)	2.200(4)
Ln1–O2H	2.438(3)	2.391(3)	2.389(4)	2.198(8)	2.224(4)
Ln1–O3H	2.450(3)	2.406(2)	2.401(3)	2.240(7)	2.252(4)
Ln1–O4H	2.460(2)	2.412(3)	2.402(5)	2.249(6)	2.242(4)
Ln1–O1O	–	2.5160(2)	2.4895(4)	–	–
Ln2–O6i	2.539(2)	–	–	–	–
Ln2–O7	2.541(2)	2.416(3)	2.416(4)	2.425(8)	2.248(5)
Ln2–O1Hi	2.548(3)	2.371(2)	2.371(3)	2.280(8)	2.289(4)
Ln2–O2H	2.459(2)	2.388(3)	2.384(5)	2.282(6)	2.292(4)
Ln2–O3Hi	2.471(2)	2.389(3)	2.385(4)	2.196(6)	2.218(4)
Ln2–O4H	2.483(2)	2.398(2)	2.394(4)	2.208(8)	2.234(4)
Ln2–N1	2.680(5)	2.618(3)	2.626(4)	2.607(9)	2.622(5)
Ln2–N2	2.723(5)	2.617(4)	2.629(4)	2.659(9)	2.669(6)
Ln2–N3	2.669(4)	2.653(4)	2.659(6)	2.618(12)	2.645(5)
Ln2–O1O	–	2.5867(2)	2.5742(4)	–	–
Ln3–O5	2.540(3)	2.441(2)	2.453(4)	2.387(9)	2.393(5)
Ln3–O8	2.550(3)	–	–	–	–
Ln3–N4	2.666(4)	2.625(2)	2.617(4)	2.60(11)	2.640(5)
Ln3–N5	2.720(4)	2.624(4)	2.624(6)	2.629(8)	2.632(4)
Ln3–N6	2.670(3)	2.622(5)	2.624(6)	2.618(9)	2.638(5)
Ln3–O1Hi	2.526(2)	2.421(3)	2.419(5)	2.234(8)	2.251(4)
Ln3–O2H	2.449(3)	2.4180(18)	2.411(2)	2.200(7)	2.211(4)
Ln3–O3H	2.483(2)	2.354(3)	2.350(4)	2.272(8)	2.268(4)
Ln3–O4Hi	2.460(2)	2.372(2)	2.368(4)	2.239(6)	2.265(4)
Ln3–O1O	–	2.5989(2)	2.5879(4)	–	–

\* — атомы разупорядочены по двум позициям

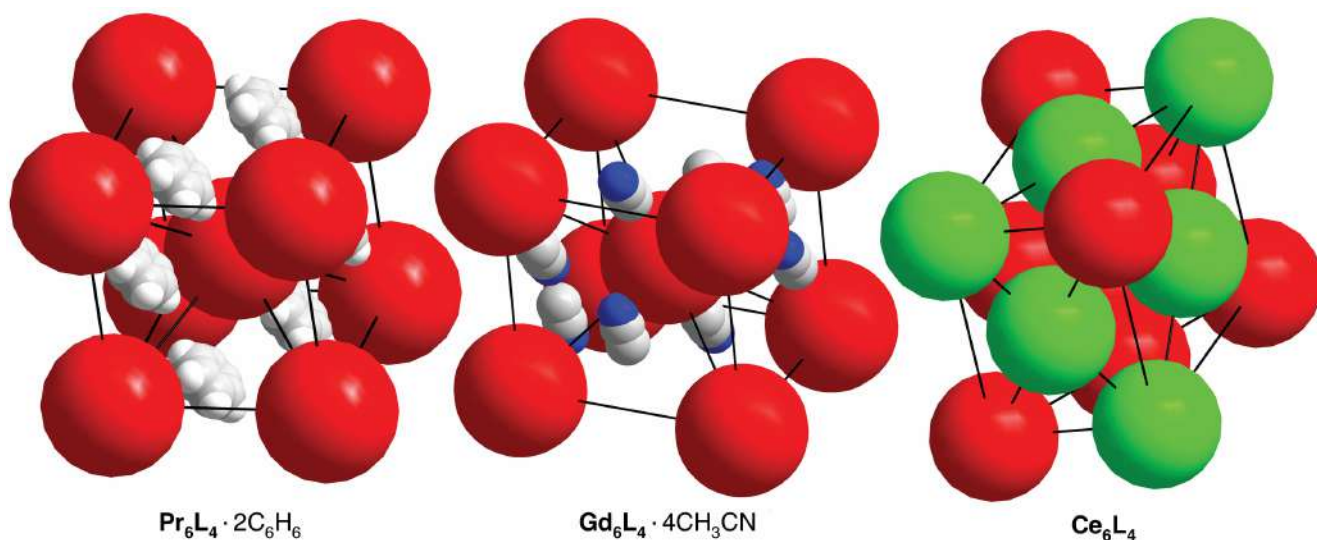
Молекулы всех трех описанных структурных типов содержат систему внутримолекулярных водородных связей между  $\text{deta}$  и  $\text{riv}^-$  (Табл. 4.8), образование которой направляет реакцию в сторону образования шестиядерных молекул даже в отсутствие темплатирующего атома  $\mu_6\text{-O}$  в случае  $\text{Pr}_6\text{L}_4$ . Несмотря на наибольший размер иона Pr среди исследованных  $\text{Ln}_6\text{L}_4$ , водородные связи в  $\text{Pr}_6\text{L}_4$  самые короткие и значит наиболее прочные, что вносит вклад в стабильность структуры в отсутствие темплатирующего  $\mu_6\text{-O}$ .

**Таблица 4.8.** Некоторые параметры водородных связей в кристаллических структурах  $\text{Ln}_6\text{L}_4$  (Å). Коды симметрии: (i):  $2 - x, 2 - y, 1 - z$  ( $\text{Pr}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ),  $1 - x, -y, 1 - z$  ( $\text{Gd}_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Ce}_6\text{L}_4$ ).

d(D...A)	$\text{Pr}_6\text{L}_4$	$\text{Gd}_6\text{L}_4$	$\text{Ce}_6\text{L}_4$
N3 <sup>i</sup> ...O1	2.950(17)	3.005(5)	2.969(13)
N6...O2	2.884(8)	3.007(5)	2.946(14)
N1...O3	2.901(10)	3.014(6)	2.926(14)
N4 <sup>i</sup> ...O4	2.937(11)	2.994(8)	3.023(11)

#### 4.4.3. Супрамолекулярная организация $\text{Ln}_6\text{L}_4$

Кристаллы шестиядерных комплексов  $\text{Ln}_6\text{L}_4 \cdot n(\text{solv})$  при выделении из маточного раствора содержат слабо связанные молекулы растворителя. При выделении в нормальных условиях они быстро теряют их и превращаются в кристаллы  $\text{Ln}_6\text{L}_4$ , при этом относительное расположение шестиядерных молекул меняется для более плотной упаковки в кристалле. Несмотря на схожие структуры молекул, упаковка  $\text{Pr}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{Gd}_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Ce}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  [92],  $\text{Ce}_6\text{L}_4 \cdot 0.7\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{Ce}_6\text{L}_4$  различна.

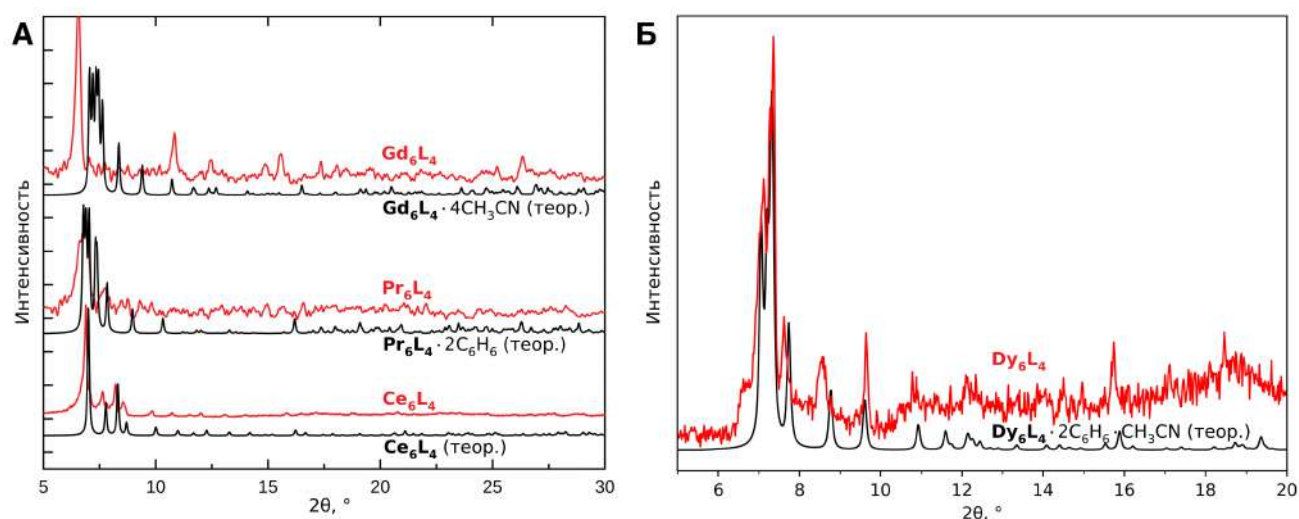


**Рис. 4.21.** Упаковка молекул  $\text{Pr}_6\text{L}_4$ ,  $\text{Gd}_6\text{L}_4$ ,  $\text{Ce}_6\text{L}_4$  (показаны шарами) в кристаллических структурах  $\text{Pr}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{Gd}_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Ce}_6\text{L}_4$ . Тонкие черные линии приведены для удобства представления упаковок. Слои псевдо-ГЦК упаковки  $\text{Ce}_6\text{L}_4$  выделены различным цветом шаров.

Если применить к  $\text{Ln}_6\text{L}_4$  концепцию шаровых упаковок, то каждая молекула  $\text{Ce}_6\text{L}_4$  имеет 12 ближайших соседей со средним расстоянием между центрами молекул 14.6 Å, образуя псевдо-ГЦК упаковку (Рис. 4.21). Молекулы  $\text{Pr}_6\text{L}_4$  и  $\text{Gd}_6\text{L}_4$  имеют восемь ближайших соседей, образуя псевдо-ОЦК упаковку со средним расстоянием между центрами молекул 15.1 Å.



Ацетонитрил, использованный в качестве растворителя при синтезе  $\text{Ce}_6\text{L}_4$ , имеет ван-дер-ваальсов радиус Бонди около  $47 \text{ \AA}^3$  [17], что меньше доступного свободного объема в структуре ( $69 \text{ \AA}^3$  по данным PLATON [203]), поэтому он может входить в пустоты псевдо-ГЦК упаковки не нарушая ее, что подтверждается существованием помимо  $\text{Ce}_6\text{L}_4$  схожих кристаллических структур  $\text{Ce}_6\text{L}_4 \cdot 0.7\text{CH}_3\text{CN}$  (Приложение П9) и  $\text{Ce}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  [92]. Удаление молекул растворителя из структур  $\text{Pr}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{Gd}_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  при этом имеет более существенные последствия. Можно было бы ожидать перестройку более рыхлой псевдо-ОЦК упаковки в более плотную псевдо-ОЦК, схожую с упаковкой  $\text{Ce}_6\text{L}_4$ , однако свободное вращение необходимое для такой перестройки оказывается затруднено. Поэтому удаление растворителя приводит к несогласованному смещению молекул друг относительно друга и потере дальнего порядка (Рис. 4.22).



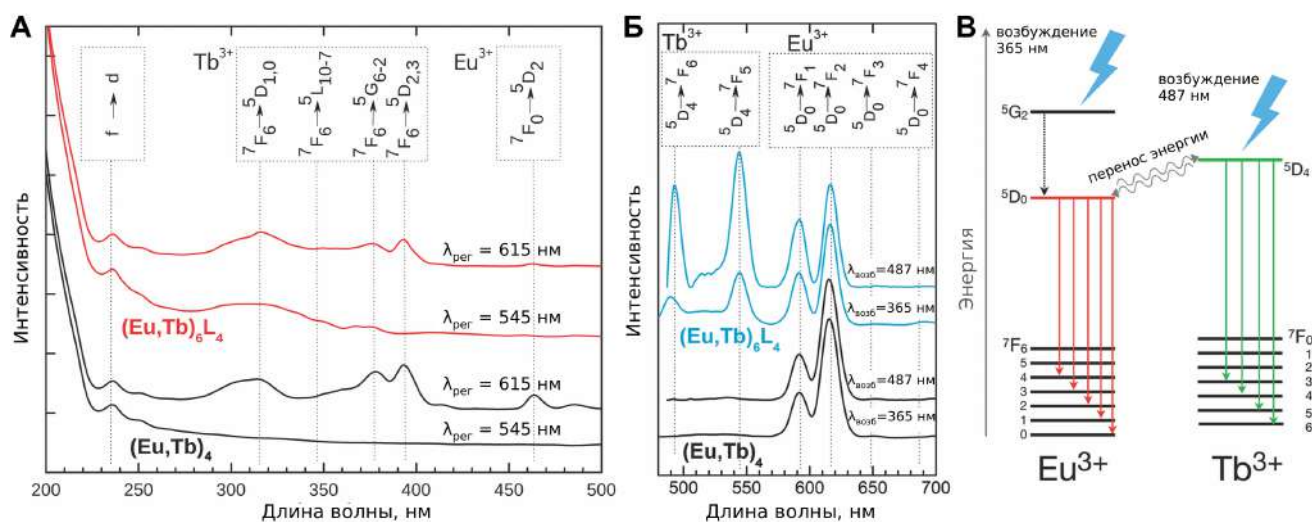
**Рис. 4.22.** Теоретические рентгенограммы, рассчитанные по кристаллическим структурам  $\text{Pr}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{Gd}_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Ce}_6\text{L}_4$ ,  $\text{Dy}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  и экспериментальные рентгенограммы соответствующих  $\text{Ln}_6\text{L}_4$  после самопроизвольного выхода молекул растворителя из структуры при 293 К (А) и растертых кристаллов в капле маточного раствора при 293 К (Б).

#### 4.4.4. Люминесцентные свойства $\text{Ln}_6\text{L}_4$

В рамках исследования люминесцентных свойств октаэдрических комплексов и изучения процессов переноса энергии между металлами были синтезированы смешаннометаллические комплексы, содержащие Eu и Tb. Содержание металлов в  $(\text{Eu}, \text{Tb})_4$  и  $(\text{Eu}, \text{Tb})_6\text{L}_4$  было определено совокупностью независимых методов ИСП-МС и ЛРСМА, их результаты которых находятся в согласии друг с другом и показывают, что состав  $(\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5})_4$  соответствует составу по закладке, а при синтезе из него  $(\text{Eu}, \text{Tb})_6\text{L}_4$  происходит обогащение шестиядерного комплекса тербием —  $(\text{Eu}_{0.43}\text{Tb}_{0.57})_6\text{L}_4$ . Это находится в соответствии с литературными данными об

обогащении более тяжелым металлов смешаннометаллических октаэдрических кластеров гидроксонитратов РЗЭ и указывает на бóльшую склонность РЗЭ с меньшим ионным радиусом к образованию октаэдрического ядра  $\{Ln_6(OH)_8\}$  [204].

Спектры испускания люминесценции  $(Eu, Tb)_4$  и  $(Eu, Tb)_6L_4$  регистрировали при длинах возбуждения 487 нм ( $Tb^{3+}: ^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ ) и 365 нм ( $Eu^{3+}: ^7F_0 \rightarrow ^5G_2$ ) (Рис. 4.23). Гидроксопивалат  $(Eu, Tb)_4$  демонстрирует только характерную люминесценцию  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_J, J = 0-4$ ) при обеих длинах волн возбуждения, а в спектре шестиядерного комплекса  $(Eu, Tb)_6L_4$  присутствуют как линии  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_J, J = 0-4$ ), так и линии  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_J, J = 3-6$ ) при обеих длинах волн (Рис. 4.23 Б).



**Рис. 4.23.** (А) Спектры возбуждения люминесценции  $(Eu, Tb)_4$  (две нижние кривые) и  $(Eu, Tb)_6L_4$  (две верхние кривые); длины волн регистрации 545 нм ( $Tb^{3+}: ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) и 615 нм ( $Eu^{3+}: ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ). (Б) Спектры испускания люминесценции  $(Eu, Tb)_4$  (две нижние кривые) и  $(Eu, Tb)_6L_4$  (две верхние кривые). (В) Схема энергетических уровней ионов  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ .

Спектры возбуждения люминесценции записывали на длинах волн регистрации 615 нм и 545 нм, соответствующим максимальным значениям длин волн испускания  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) и  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), соответственно (Рис. 4.23 А). Спектр  $(Eu, Tb)_4$  при 615 нм указывает на возбуждение обоих ионов, в то время как в спектре отсутствуют пики, соответствующие возбуждению, при длине волны регистрации 545 нм. 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  $(Eu, Tb)_6L_4$  на длинах волн регистрации 615 и 545 нм указывают на возбуждение обоих  $Eu$  и  $Tb$ . Это в совокупности со спектрами испускания означает, что в  $(Eu, Tb)_6L_4$  происходит частичный перенос энергии между  $Tb^{3+}$  и

$\text{Eu}^{3+}$ , так как в спектре испускания проявляются линии, соответствующие каждому из ионов. Перенос энергии возможен в обоих направлениях, так как уровень  $^5\text{D}_0$   $\text{Eu}^{3+}$  ( $17300 \text{ см}^{-1}$ ) находится вблизи уровня  $^5\text{D}_4$   $\text{Tb}^{3+}$  ( $20500 \text{ см}^{-1}$ ).

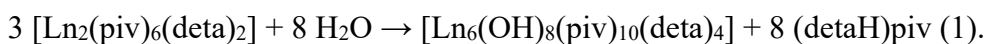
По данным литературы, перенос энергии между ионами РЗЭ сильно зависит от расстояния между ними, и критическим расстоянием, выше которого перенос перестает быть значимым, считается  $10 \text{ \AA}$ . По данным РСТА  $(\text{Eu}, \text{Tb})_6\text{L}_4$  короткие расстояния между ближайшими ионами металла в соседних молекулах находятся в диапазоне  $11\text{--}14 \text{ \AA}$ . Поэтому учитывая наличие переноса энергии, который проявляется в спектрах люминесценции, можно сделать вывод о том, что атомы Eu и Tb должны находиться внутри одной молекулы.

#### 4.4.5. Квантовохимическое моделирование

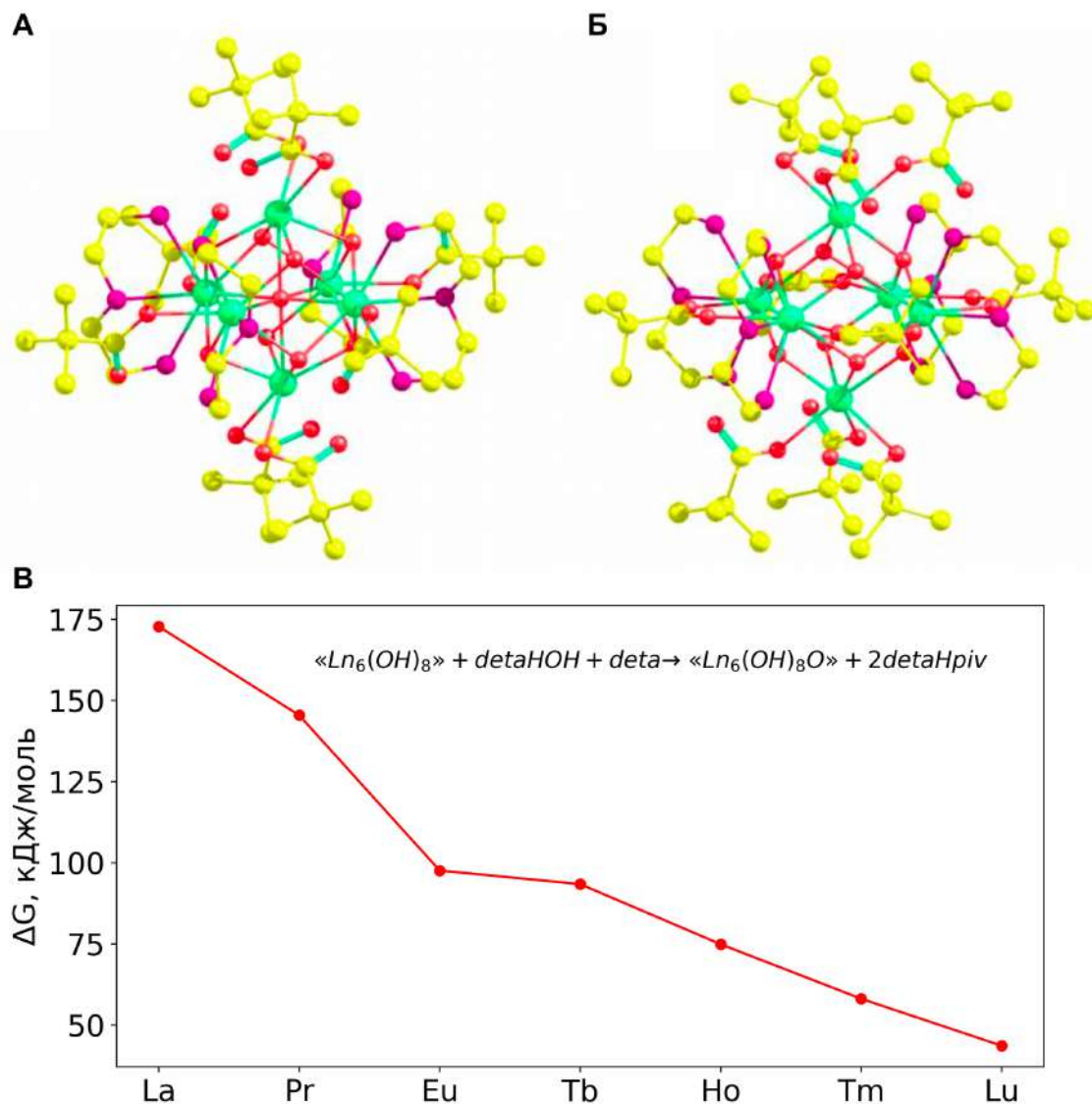
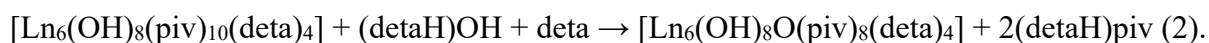
В эксперименте было установлено, что добавление к полимерным гидроксипивалатам  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  диэтилентриамина приводит к углублению гидролиза и образованию молекулярных комплексов  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4]$  ( $\text{Ln}_6\text{L}_4$ ,  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) и  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$  ( $\text{Ln}_6\text{L}_4$ ,  $\text{Ln} = \text{Eu}\text{--}\text{Dy}, \text{Er}$ ) с октаэдрическим ядром  $\{\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_8\}$ , причем в первом случае оно не центрировано анионом  $\mu_6\text{-O}^{2-}$ , а во втором — центрировано. Для установления предпочтений различных РЗЭ к образованию комплекса одной из двух архитектур были проведены квантовохимические DFT расчеты (DFT-D3/PBE0, 6-31G\*, эффективные остовные потенциалы Штутгарт-Кёльн с большим остовом, включающим f-электроны). Сначала проводили оптимизацию геометрии молекулы из разных стартовых конфигураций, а затем рассчитывали гессиян электронной плотности для определения истинности локального минимума на поверхности потенциальной энергии. В качестве базиса был выбран набор 6-31G\*. При относительно невысокой стоимости расчета он дает близкую к экспериментальной геометрию молекулы (Табл. 4.9), а при расчете энергии в точке оптимальной геометрии в большем базисе 6-311G(d,p) изменение электронной энергии изученных реакций отличается от значений в случае 6-31G\* не более чем на  $5 \text{ кДж/моль}$ , что дополнительно подтверждает оправданность выбора базисного набора.

В расчете для каждого из  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Lu}$  рассматривались две изолированные шестиядерные молекулы,  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4]$  и  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$  (Рис. 4.24), а также модельные биядерные молекулы разнолигандных комплексов  $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{deta})_2]$ , являющихся одним из возможных продуктов взаимодействий в растворе.

В результате расчетов установлено, что модельная реакция гидролиза разнолигандных комплексов является энергетически выгодной для всего ряда РЗЭ ( $\Delta E \approx -300 \text{ кДж/моль}$ ):



Сопоставление устойчивости кластерных молекул с двумя типами октаэдрического ядра проводили с помощью модельной реакции:



**Рис. 4.24.** Результаты квантовохимического моделирования (DFT) шестиядерных гидроксопивалатов РЗЭ  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4]$  и  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$  с октаэдрическим металл-кислородным остовом двух типов (нецентрированным и центрированным, соответственно): А и Б — геометрия молекул, В — рассчитанное изменение свободной энергии в реакции (2).

Для модельной реакции рассчитывали изменение свободной энергии ( $\Delta G$ ), учитывая кроме электронной энергии также энергию нулевой точки, трансляционный, колебательный и вращательный вклады при 298.15 К исходя из гессiana электронной плотности для оптимальной геометрии. Величина  $\Delta G$  заметно понижается от La к Lu, что указывает на возрастание

устойчивости центрированного ядра для тяжелых РЗЭ. Эта тенденция согласуется с экспериментальными наблюдениями, поскольку в идентичных условиях для Ln = Pr, Nd получен  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4]$  с нецентрированным октаэдром, а для Ln = Eu–Dy, Er —  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$  с центрированным анионом  $\mu_6\text{-O}^{2-}$  октаэдром.

**Таблица 4.9.** Межатомные расстояния металл-лиганд (Å) в центрированном  $\mu_6\text{-O}$  кластере  $\text{Tb}_6\text{L}_4$  и нецентрированном кластере  $\text{Pr}_6\text{L}_4$  по данным рентгеноструктурного анализа и квантовохимических DFT расчетов (DFT-D3/PBE0, 6-31G\* для легких атомов). Коды симметрии: (i): 2 – x, 2 – y, 1 – z ( $\text{Pr}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ), 1 – x, – y, 1 – z ( $(\text{Tb}, \text{Eu})_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ).

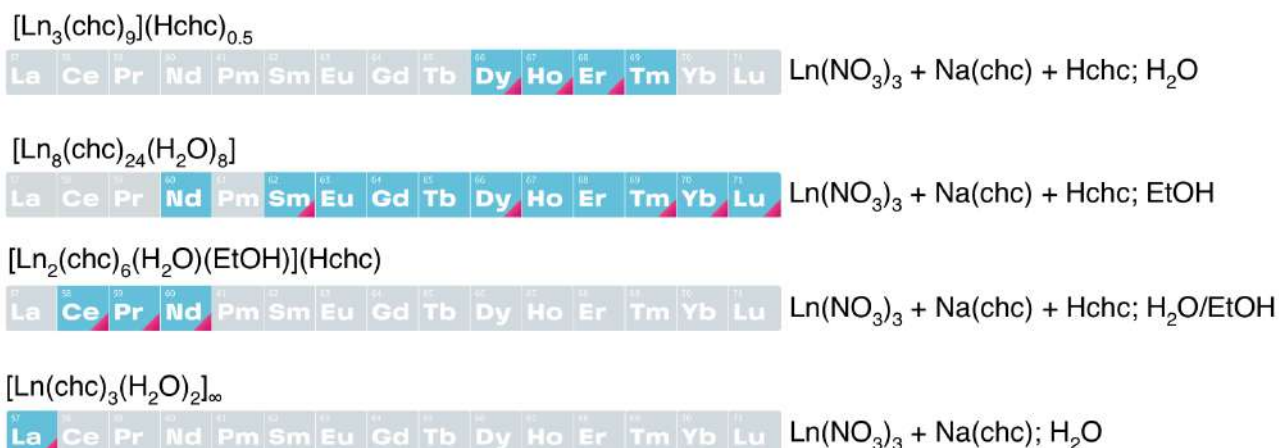
Ln–L	$\text{Pr}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ эксперимент, Å	$\text{Pr}_6\text{L}_4$ DFT оптимизация	$(\text{Eu}, \text{Tb})_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ эксперимент	$\text{Tb}_6\text{L}_4$ DFT оптимизация
Ln1–O1	2.569(11)	2.619	2.494(4)	2.488
Ln1–O2	2.643(4)	2.631	2.499(5)	2.491
Ln1–O3	–	–	2.556(2)	2.547
Ln1–O4	2.580(18)	2.494	2.531(8)	2.502
Ln1–O9	2.472(4)	2.470	–	–
Ln1–O1H	2.456(3)	2.481	2.374(4)	2.381
Ln1–O2H	2.438(3)	2.456	2.389(4)	2.386
Ln1–O3H	2.450(3)	2.457	2.401(3)	2.404
Ln1–O4H	2.460(2)	2.493	2.402(5)	2.417
Ln1–O1O	–	–	2.4895(4)	2.491
Ln2–O6 <sup>i</sup>	2.539(2)	2.576	–	–
Ln2–O7	2.541(2)	2.597	2.416(4)	2.462
Ln2–O1H <sup>i</sup>	2.548(3)	2.557	2.371(3)	2.359
Ln2–O2H	2.459(2)	2.473	2.384(5)	2.371
Ln2–O3H <sup>i</sup>	2.471(2)	2.476	2.385(4)	2.388
Ln2–O4H	2.483(2)	2.482	2.394(4)	2.393
Ln2–N1	2.680(5)	2.703	2.626(4)	2.634
Ln2–N2	2.723(5)	2.725	2.629(4)	2.624
Ln2–N3	2.669(4)	2.694	2.659(6)	2.639
Ln2–O1O	–	–	2.5742(4)	2.569
Ln3–O5	2.540(3)	2.552	2.453(4)	2.481
Ln3–O8	2.550(3)	2.588	–	–
Ln3–N4	2.666(4)	2.704	2.617(4)	2.617
Ln3–N5	2.720(4)	2.727	2.624(6)	2.633
Ln3–N6	2.670(3)	2.697	2.624(6)	2.622
Ln3–O1H <sup>i</sup>	2.526(2)	2.523	2.419(5)	2.420
Ln3–O2H	2.449(3)	2.473	2.411(2)	2.393
Ln3–O3H	2.483(2)	2.510	2.350(4)	2.347
Ln3–O4H <sup>i</sup>	2.460(2)	2.492	2.368(4)	2.358
Ln3–O1O	–	–	2.5879(4)	2.566
Среднеквадратичное отклонение, Å	0.02		0.01	

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

### 4.5.1. Общие замечания

В предыдущих разделах были рассмотрены комплексы на основе пивалатов РЗЭ различного строения. Циклогексанкарбоновая кислота ( $\text{Hchc}$ ) содержит алициклический заместитель с разветвлением в  $\alpha$  положении, что вместе со значением константы кислотности, близким к  $\text{Hr}iv$  (4.9 и 5.0, соответственно), позволяет *a priori* предположить схожесть строения и химии соответствующих карбоксилатов. На самом деле анион  $\text{chc}^-$  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. Это осложняет разработку воспроизводимых методик синтеза и идентификацию продуктов. Так, например, многие синтезированные порошки имеют близкий брутто-состав при различии сольватного состава и кристаллической структуры, поэтому метод рентгеновской дифракции становится особенно важен для идентификации полученных продуктов. Также в результате некоторых синтезов (например, по методике 2) были выделены порошки аморфных продуктов. В этом случае применяли метод полного рентгеновского рассеяния с анализом PDF.

Пробные синтезы проводили по 10 различным методикам, варьируя растворитель (этанол, вода, ацетонитрил, их смеси) и источник  $\text{chc}^-$  (кислота  $\text{Hchc}$ , ее натриевая соль, их буферная смесь). К особенностям поиска следует отнести ограниченную растворимость  $\text{Hchc}$  в полярных растворителях и частое образование сольватов с кислотой. В результате было выделено четыре наиболее плодотворные воспроизводимые методики (Схема 4.4 и Экспериментальная часть).



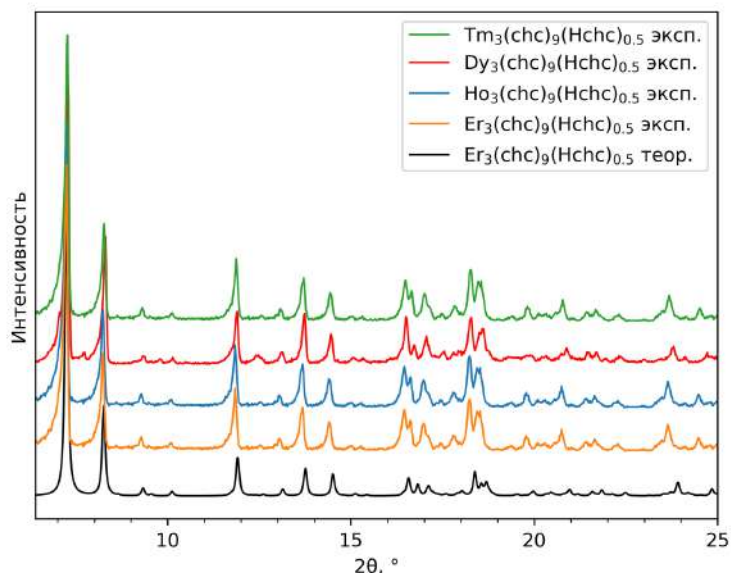
**Схема 4.4.** Обнаруженные структурные типы в системе нитрат РЗЭ – циклогексанкарбоксилат и соответствующие методики синтеза. Голубым цветом обозначены области существования структурных типов, вишневым треугольником — соединения, для которых были выращены монокристаллы и выполнен дифракционный эксперимент. Серым цветом обозначены элементы, для которых не были получены однозначно идентифицированные однофазные продукты синтеза.

#### 4.5.2. $[\text{Ln}_3(\text{chc})_9](\text{Hchc})_{0.5}$ ( $\text{Ln} = \text{Dy-Tm}$ )<sup>†</sup>

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  $\text{Hchc}$  ( $\text{pK}_a = 4.9$ ) 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  $\text{Hpriv}$  ( $\text{pK}_a = 5.0$ ) были получены полиядерные гидроксопивалаты (см. раздел 4.3). Оказывается, что замена трет-бутильного заместителя в  $\text{Hpriv}$  на циклогексильный в  $\text{Hchc}$  приводит к выделению 1D координационных полимеров без протекания гидролиза. Идентичность фазового состава поликристаллического продукта и выращенных монокристаллов доказывали методом РФА (Рис. 4.25).

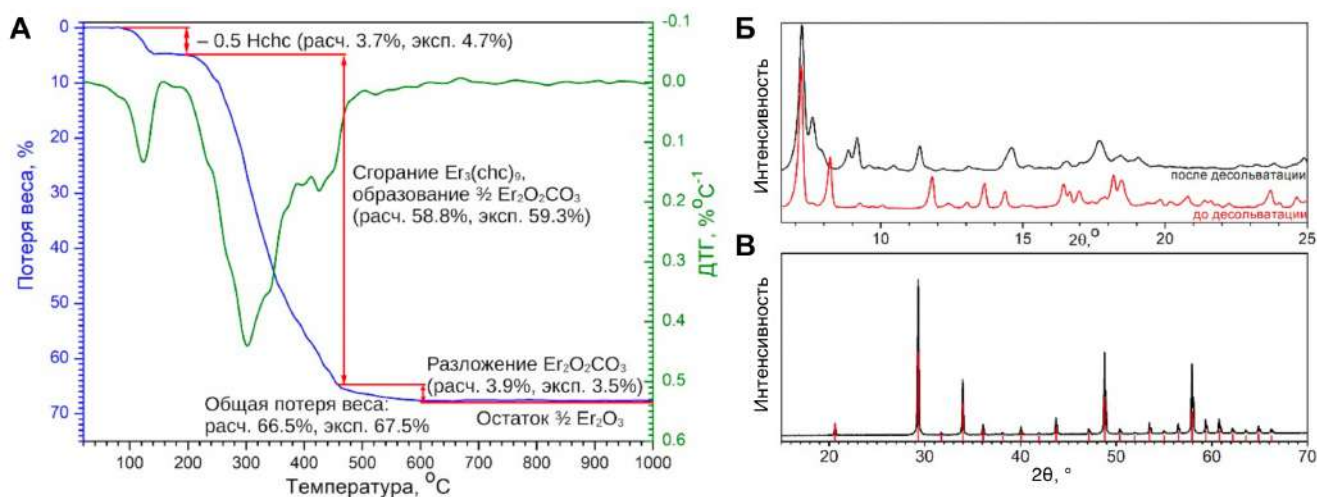
<sup>†</sup> При подготовке раздела 4.5.2 использована статья автора:

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.



**Рис. 4.25.** Порошковые рентгенограммы  $[Ln_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$  ( $Ln = Dy-Tm$ ) и теоретическая рентгенограмма  $[Er_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$ .

Термогравиметрический анализ показывает, что соединения  $[Ln_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$  отщепляют сольватные молекулы  $Hchc$  в интервале температур 130–150 °С (Рис. 4.26 А), что ниже температуры кипения  $Hchc$  (232 °С) и указывает на слабое удерживание молекул  $Hchc$  в пустотах структуры. Образующийся в результате десольватации трис-карбоксилат  $Ln(chc)_3$  представляет собой кристаллическое вещество с рентгенограммой, отличной от исходной (Рис. 4.26 Б).

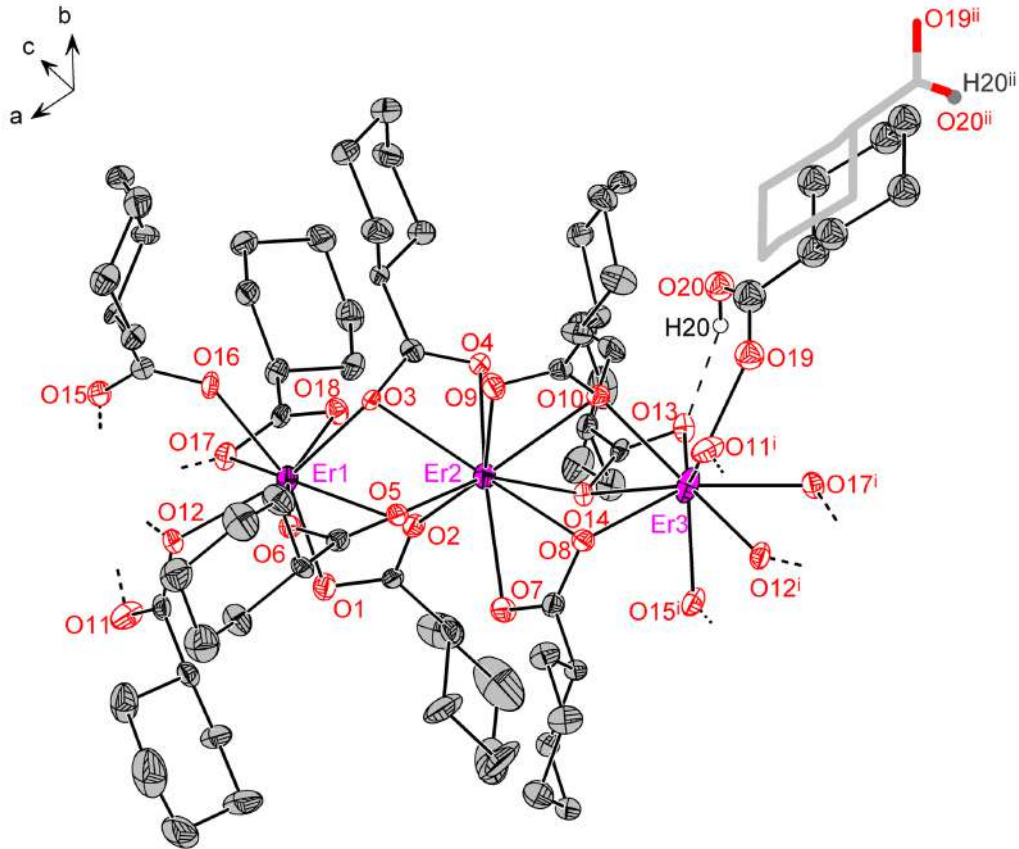


**Рис. 4.26.** Результаты исследования термического поведения  $[Ln_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$  на примере  $Ln = Er$ . (А) Термограмма на воздухе. (Б) Порошковые дифрактограммы  $[Er_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$  и продукта его десольватации. (В) Дифрактограмма осаттка в тигле после ТГА, вертикальными линиями показано теоретическое положение пиков  $Er_2O_3$  из карточки ICDD PDF-2 [8-50].



Он устойчив на воздухе до 200 °С, а при более высоких температурах разлагается; полностью разложение завершается к 600 °С образованием соответствующего Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рис. 4.23 В).

Кристаллическую структуру комплексов структурного типа [Ln<sub>3</sub>(chc)<sub>9</sub>](Hchc)<sub>0.5</sub> рассмотрим на примере [Er<sub>3</sub>(chc)<sub>9</sub>](Hchc)<sub>0.5</sub>. Соединение кристаллизуется в пространственной группе P2<sub>1</sub>/n и представляет собой 1D координационный полимер (Рис. 4.27).



**Рис. 4.27.** Фрагмент кристаллической структуры [Er<sub>3</sub>(chc)<sub>9</sub>](Hchc)<sub>0.5</sub>. 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)  $-x, 1 - y, 1 - z$ .

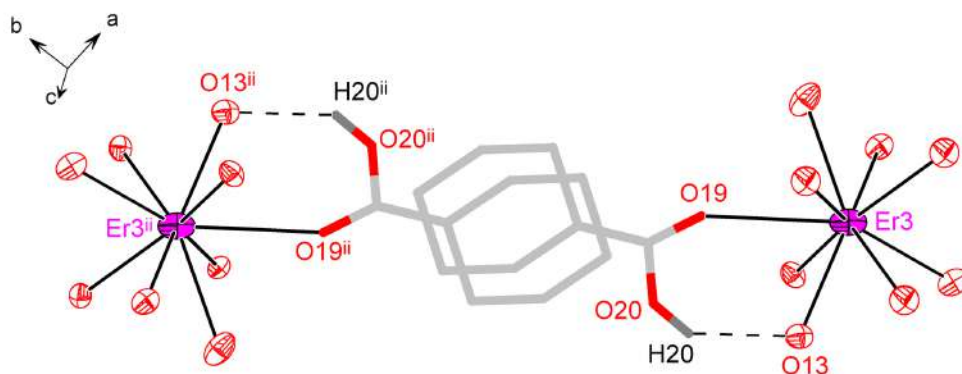
В симметрически независимой части элементарной ячейки расположены три атома Er, каждый из которых координирует мостиковые и хелатно-мостиковые циклогексанкарбоксилат-анионы, обеспечивающие полимерную структуру цепи. Атом Er1 координирует атомы кислорода четырех хелатно-мостиковых chc<sup>-</sup> (O1 и O2, O3, O12, O17 и O18), атомы кислорода двух мостиковых chc<sup>-</sup> (O6, O16). Средняя длина связи Er1–O составляет  $2.34 \pm 0.09$  Å (Табл. 4.10).

**Таблица 4.10.** Межатомные расстояния Ln–O в структуре  $[\text{Er}_3(\text{chc})_9](\text{Hchc})_{0.5}$ . Код симметрии: (i)  $-0.5 + x$ ;  $0.5 - y$ ,  $-0.5 + z$ .

Ln–O	d(Ln–O), Å	Ln–O	d(Ln–O), Å	Ln–O	d(Ln–O), Å
Er1–O1	2.361(3)	Er2–O2	2.305(3)	Er3—O8	2.329(3)
Er1–O2	2.421(3)	Er2–O3	2.488(3)	Er3—O10	2.288(3)
Er1–O3	2.329(3)	Er2–O4	2.378(3)	Er3—O11 <sup>i</sup>	2.346(3)
Er1–O6	2.211(3)	Er2–O5	2.280(3)	Er3—O12 <sup>i</sup>	2.485(3)
Er1–O12	2.338(3)	Er2–O7	2.428(3)	Er3—O13	2.379(3)
Er1–O16	2.220(3)	Er2–O8	2.460(3)	Er3—O14	2.562(3)
Er1–O17	2.496(3)	Er2–O9	2.372(3)	Er3—O15 <sup>i</sup>	2.278(3)
Er1–O18	2.360(3)	Er2–O10	2.567(3)	Er3—O17 <sup>i</sup>	2.301(3)
		Er2–O14	2.315(3)	Er3—O19	2.585(6)

Er2 координирует атомы кислорода пяти хелатно-мостиковых  $\text{chc}^-$  (O2, O3 и O4, O7 и O8, O9 и O10, O14) и атом O5 мостикового  $\text{chc}^-$ . Отметим, что расстояние Er2–O10 превышает среднюю длину связи Er2–O ( $2.41 \pm 0.10$  Å), что часто наблюдается для хелатно-мостиковых лигандов. Er3 координирует атомы кислорода пяти хелатно-мостиковых  $\text{chc}^-$  (O8, O10, O13 и O14, O11<sup>i</sup> и O12<sup>i</sup>, O17) и атом O15<sup>i</sup> мостикового  $\text{chc}^-$ . Расстояние Er3–O14 увеличено по сравнению со средней длиной связи Er3–O ( $2.37 \pm 0.10$  Å) аналогично Er2. Еще одна позиция в координационной сфере Er3 частично занята атомом O19. Увеличенное расстояние Er3—O19 указывает на слабую координацию сольватной молекулы Hchc. Для сравнения, например, в структуре  $[\text{Er}_2(\text{prop})_6(\text{Hprop})]_\infty$  расстояния Er–O<sub>Hprop</sub> заметно меньше (2.45–2.47 Å) [205].

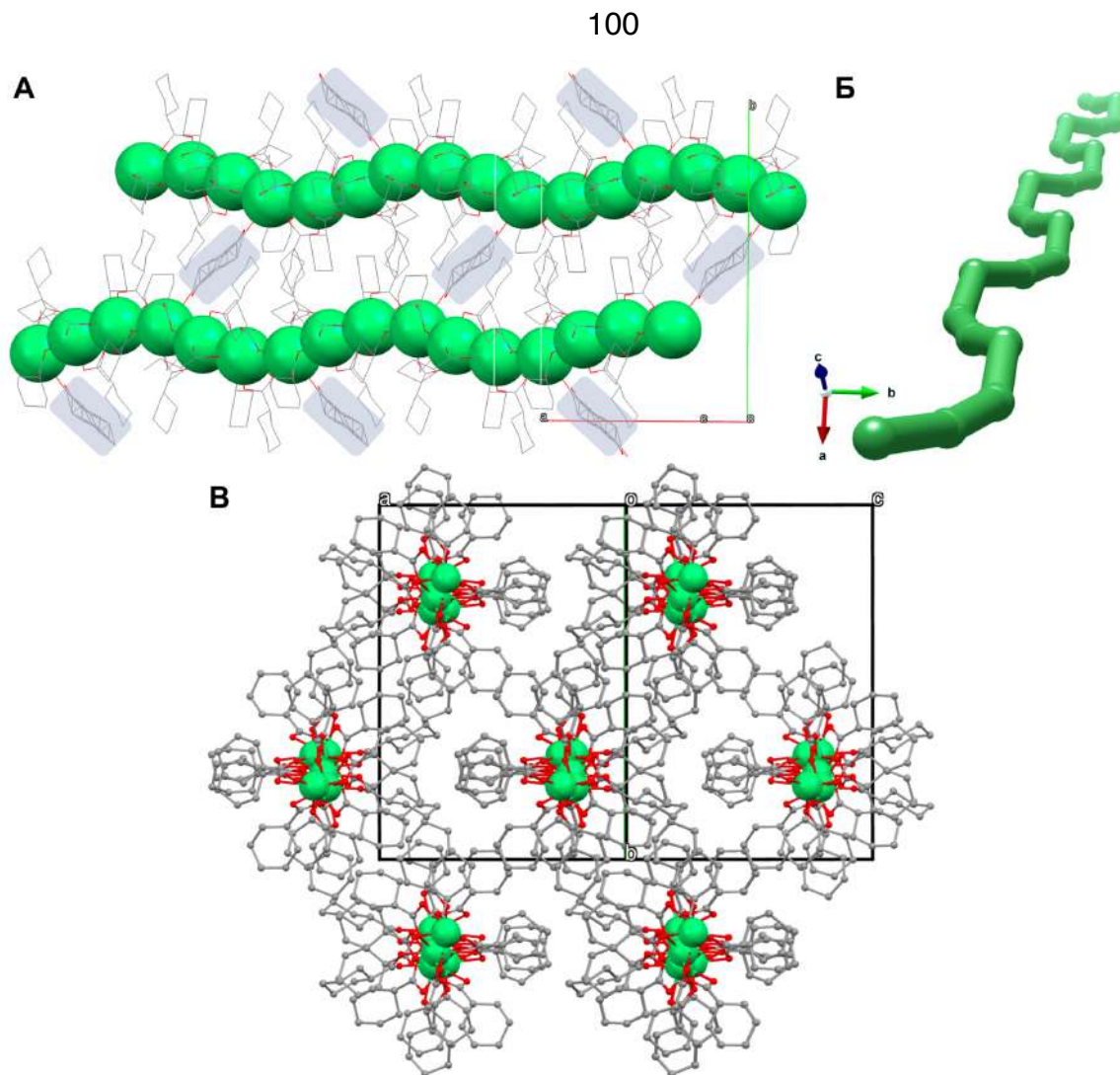
Молекула Hchc расположена на центре инверсии и разупорядочена по двум частично перекрывающимся позициям с равной заселенностью 0.5 (Рис. 4.25), ее симметрический эквивалент координирован атомом Er3, принадлежащим соседней цепи. Второй атом кислорода карбоновой кислоты O20 является донором водородной связи с атомом O13 соседнего хелатно-мостикового аниона. Наличие разупорядочения в структуре и 50%-я заселенность позиций атомами Hchc не позволили локализовать положение атома Н карбоксильной группы из Фурье-синтеза, однако различные длины связей C–O в карбоксильной группе с атомами кислорода O19 и O20 (1.217(12) и 1.322(13) Å соответственно), а также короткий контакт O20⋯O13 (2.674(9) Å), характерный для прочной водородной связи, однозначно свидетельствуют о различной кратности связей C–O в карбоксильной группе и принадлежности водорода атому O20.



**Рис. 4.28.** Расположение молекул *Hchc* на двух частично заселенных позициях, связанных центром инверсии в кристаллической структуре  $[Er_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$ . Код симметрии: (ii)  $-x, 1 - y, 1 - z$ .

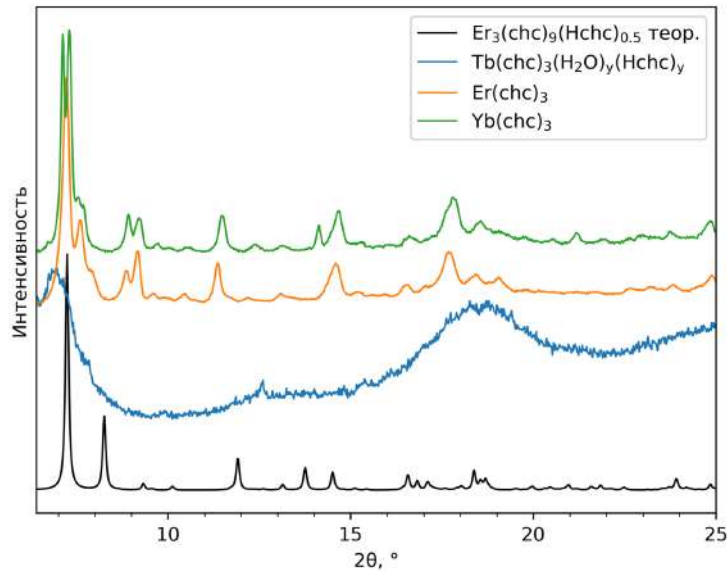
Таким образом, в структуре  $[Er_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$  присутствуют три атома Er с различным координационным окружением: КЧ(Er1) = 8 (наиболее подходящий координационный полиэдр — тригональный додекаэдр), координационные полиэдры Er2 с КЧ = 8 + 1 и Er3 с КЧ = 7 + 2 наиболее близко описываются геометрией маффина (MFF-9) в соответствии с классификацией подхода continuous shape measures [186,187].

В цепи 1D координационного полимера  $[Er_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$  атомы Er не лежат на одной прямой, как например в полимерных цепях описанных выше  $[Ln(piv)_3]_{\infty}$  и также не лежат на общей плоскости, например как в зигзагообразных лентах  $[Er_2(prop)_6(Hprop)]_{\infty}$  [205], а образуют спираль с выносом относительно средней плоскости 0.3 Å, которая в проекции описывает знак ∞ (Рис. 4.29). За счет наличия у отдельной спирали фрагментов, совершающих поворот как по направлению часовой стрелки, так и против, она не является хиральной. Цепи координационного полимера уложены параллельно друг другу, образуя псевдогексагональную упаковку.



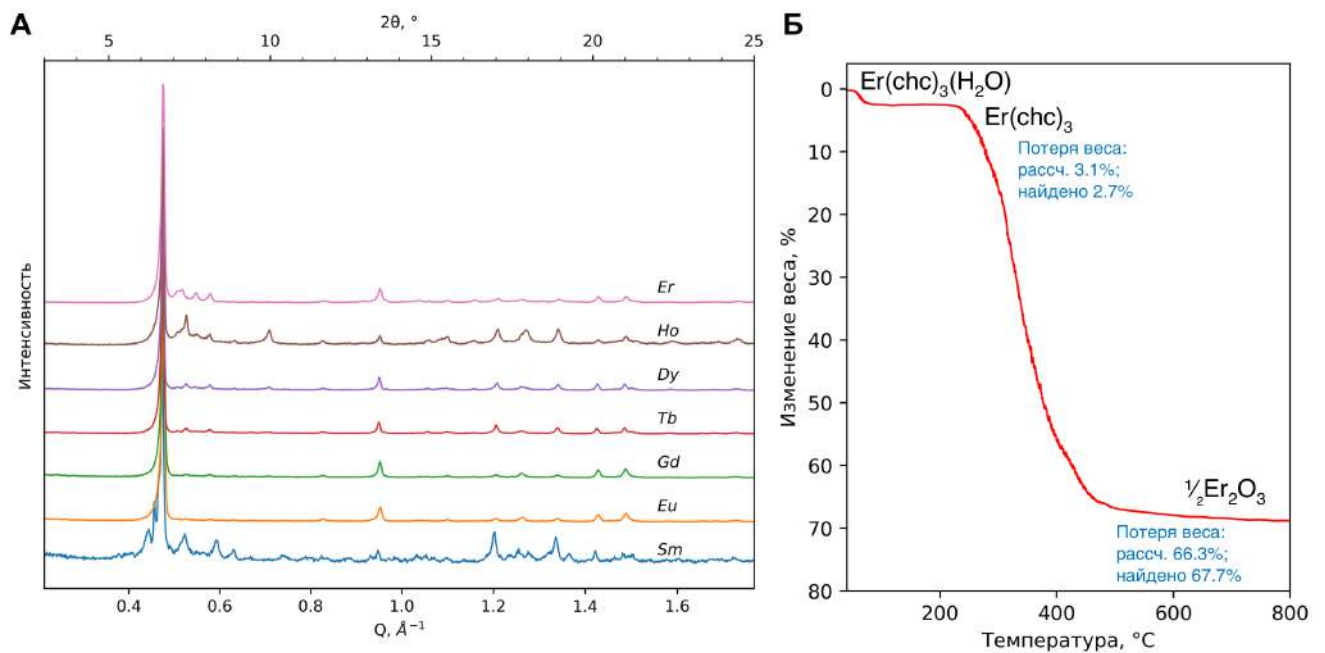
**Рис. 4.29.** (А) Соседние цепи координационного полимера  $[Er_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$ ; серым прямоугольником отмечены позиции разупорядоченных молекул  $Hchc$ . (Б) Вид вдоль отдельной цепи, для наглядности показаны только атомы  $Er$ . (В) Псевдогексагональный мотив укладки полимерных цепей.

Итак, 1D координационные полимеры структурного типа  $[Er_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$  образуются при взаимодействии нитратов  $Dy-Tm$  с водным буферным раствором  $Na(chc) + Hchc$ . Для РЗЭ первой половины ряда РЗЭ ( $La-Tb$ ) в этих же условиях образуются рентгеноаморфные продукты  $Ln(chc)_3(H_2O)_x(Hchc)_y$ ; РЗЭ конца ряда ( $Yb, Lu$ ) образуют кристаллические продукты, изоструктурные  $Er(chc)_3$  — продукту десольватации  $[Er_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$  (Рис. 4.30).



**Рис. 4.30.** Порошковые рентгенограммы продуктов взаимодействия  $Ln(NO_3)_3$  с водным буферным раствором  $Na(chc) + Hchc$  для  $Ln = Tb, Yb$ ; теоретическая рентгенограмма  $[Er_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$ ; рентгенограмма  $Er(chc)_3$ , полученного десольватацией  $[Er_3(chc)_9](Hchc)_{0.5}$ .

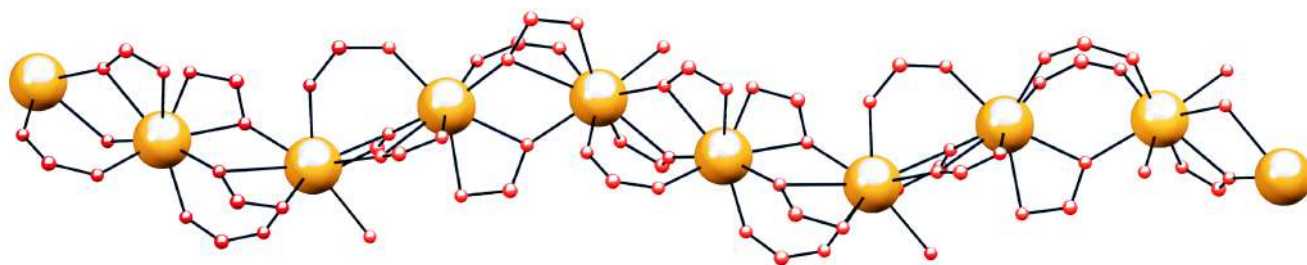
#### 4.5.3. $[Ln_8(chc)_{24}(H_2O)_8]$ ( $Ln = Nd-Lu$ )



**Рис. 4.31.** Характеризация продуктов взаимодействия  $Ln(NO_3)_3$  ( $Ln = Nd-Lu$ ) с  $Na(chc) + Hchc$  в спиртовой среде. (А) Порошковые рентгенограммы продуктов синтеза для некоторых  $Ln$ . (Б) Термограмма  $[Er_8(chc)_{24}(H_2O)_8]$ .

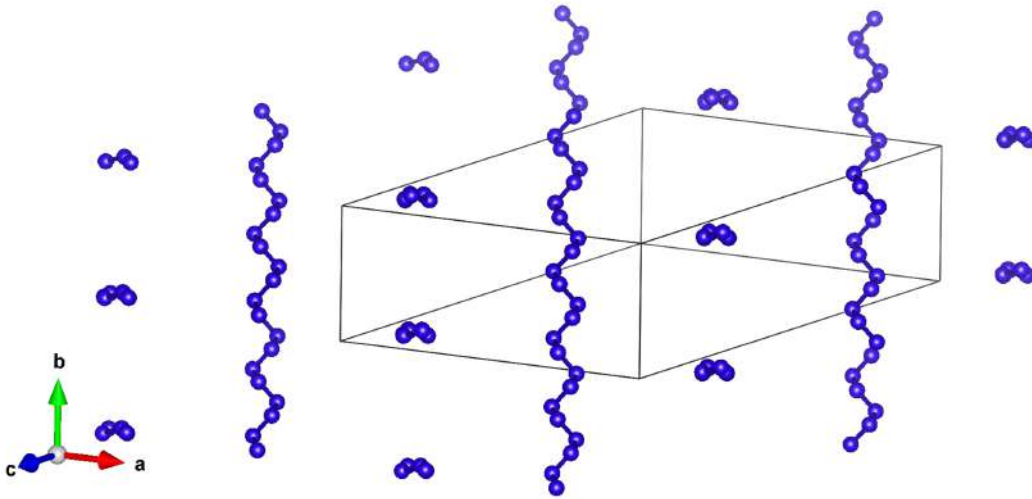
Наиболее обширным структурным типом, существующим для РЗЭ от Nd до Lu является структура  $[\text{Ln}_8(\text{chc})_{24}(\text{H}_2\text{O})_8]_\infty$ . Соединения этого типа были получены сливанием спиртовых растворов соответствующего  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  и смеси  $\text{Na}(\text{chc}) + \text{Hchc}$  с мольным соотношением  $\text{Ln} : \text{Hchc} : \text{Na}(\text{chc}) = 1 : 3 : 3$  (Экспериментальная часть). Идентичность количественного и фазового состава порошков были установлены методами РФА и термогравиметрии (Рис. 4.31).

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), и по данным РСТА надежно удалось установить только строение металл-кислородного остова (Рис. 4.32).



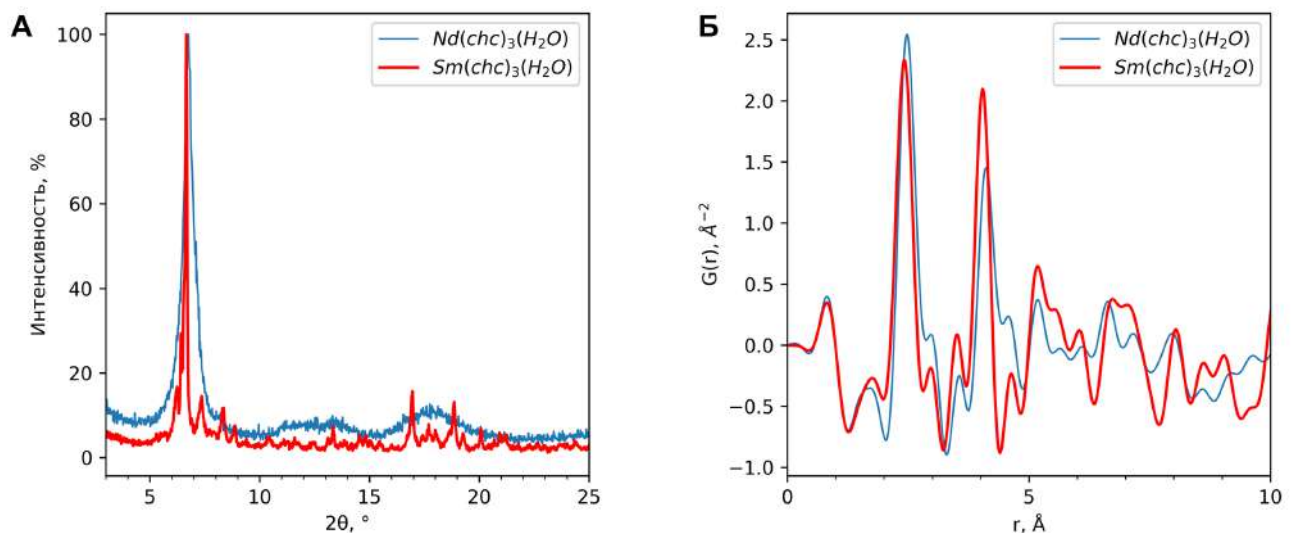
**Рис. 4.32.** Строение металл-кислородного остова в структуре  $[\text{Dy}_8(\text{chc})_{24}(\text{H}_2\text{O})_8]_\infty$  по данным РСТА.

Как и в случае структурного типа  $[\text{Ln}_3(\text{chc})_9](\text{Hchc})_{0.5}$  разупорядочение анионов  $\text{chc}^-$  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 (Рис. 4.33).



**Рис. 4.33.** Расположение полимерных спиральных цепей в структуре  $[Dy_8(chc)_{24}(H_2O)_8]$ . Соседние атомы Dy соединены линиями для наглядности. Остальные атомы структуры для наглядности не показаны.

Для элементов Ln = La–Nd в этих же условиях образуются аморфные продукты с количественным составом  $Ln(chc)_3(H_2O)$ , идентичным кристаллическим аналогам. Изучение их локальной структуры проводили методом полного рентгеновского рассеяния с анализом PDF на примере порошков кристаллического  $[Sm_8(chc)_{24}(H_2O)_8]$  и аморфного  $Nd(chc)_3(H_2O)$ . Установлено, что несмотря на различный вид порошковых рентгенограмм, они имеют схожий вид кривой PDF, а значит и идентичную локальную структуру (Рис. 4.34).

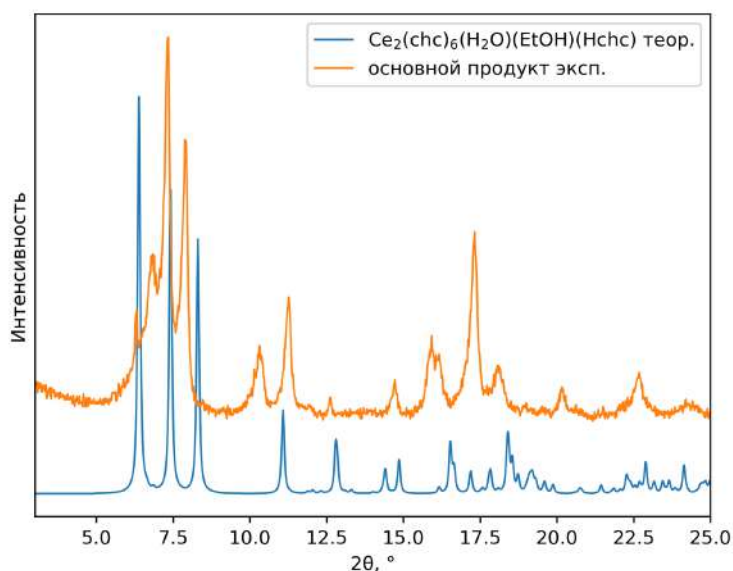


**Рис. 4.34.** (А) Порошковые рентгенограммы  $Nd(chc)_3(H_2O)$  и  $Sm(chc)_3(H_2O)$ . (Б) Экспериментальные PDF порошков  $Nd(chc)_3(H_2O)$  и  $Sm(chc)_3(H_2O)$ .

Отметим, что  $\text{Nd}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})$  изоструктурный остальным соединениям  $[\text{Ln}_8(\text{chc})_{24}(\text{H}_2\text{O})_8]$  удалось синтезировать в кристаллическом виде, модифицировав методику синтеза добавлением небольшого количества воды к реакционной смеси в спирте. Таким образом, можно заключить, что при образовании продукта первоначально образуются фрагменты (цепи) с близкими локальными структурами, а затем возможность кристаллизации определяется ионным радиусом лантанида, регулирующим геометрические параметры цепи, и возможностью заполнения пор между цепями растворителями или  $\text{Hchc}$ .

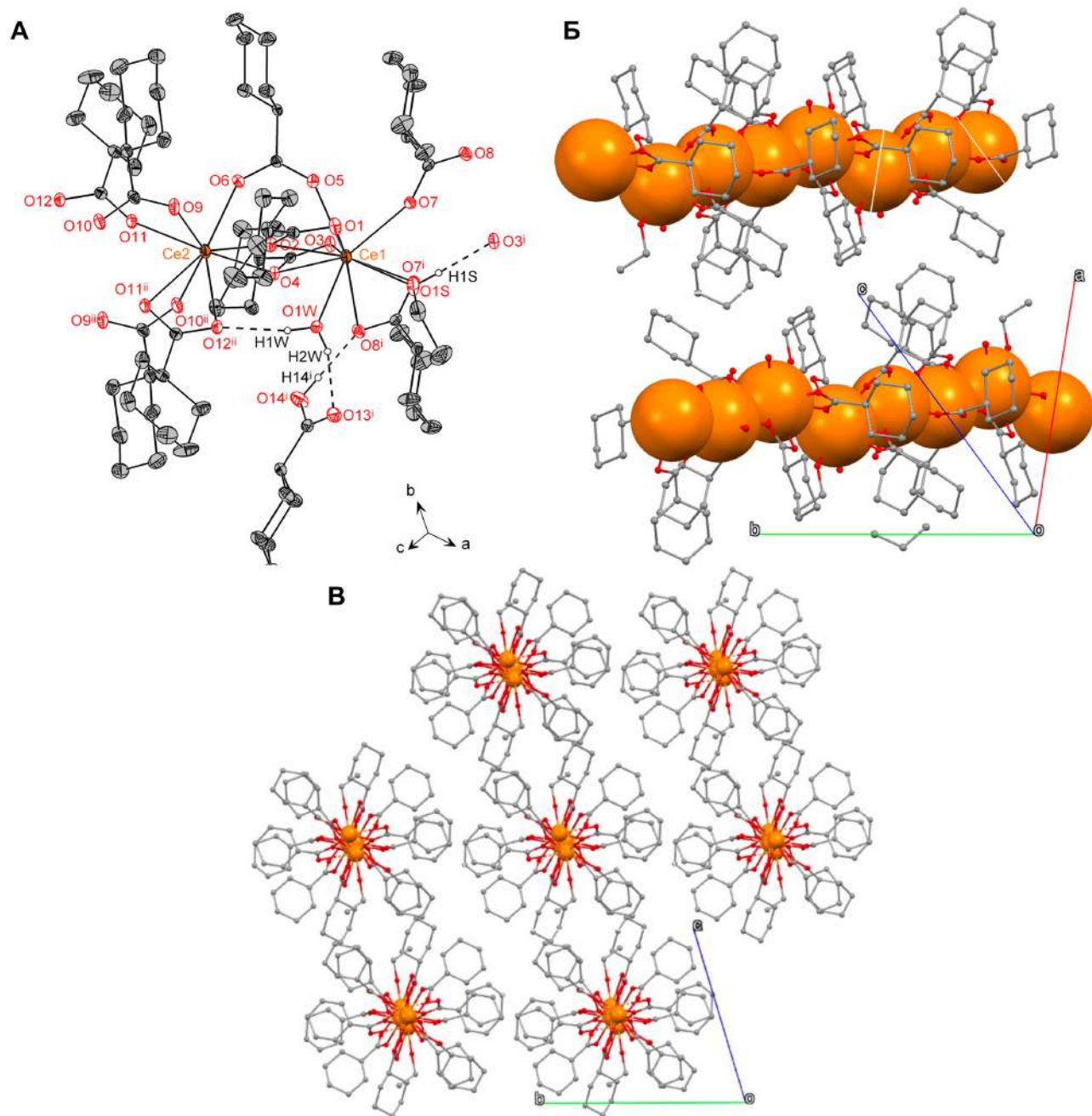
#### 4.5.4. $[\text{Ln}_2(\text{chc})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})](\text{Hchc})$ ( $\text{Ln} = \text{Ce-Nd}$ )

Так как добавление воды к спиртовому раствору в рамках системы, рассмотренной в предыдущем разделе, позволило кристаллизовать соединение  $\text{Nd}$ , была проведена серия синтезов с использованием водно-спиртового раствора смеси  $\text{Na}(\text{chc}) + \text{Hchc}$  ( $V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{EtOH}} = 3 : 1$ ). Из этих растворов удалось вырастить монокристаллы соединений элементов начала ряда общего состава  $[\text{Ln}_2(\text{chc})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})](\text{Hchc})$  ( $\text{Ln} = \text{Ce-Nd}$ ) медленной кристаллизацией на воздухе. Для  $\text{Ln} = \text{La}$  в этих условиях образуются кристаллы ранее описанной в литературе фазы  $\text{La}_2(\text{chc})_6(\text{Hchc})(\text{H}_2\text{O})_3$  [28]. Отметим, что основной продукт синтеза, образующийся в виде осадка при сливании растворов  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Na}(\text{chc}) + \text{Hchc}$  имеет низкую кристалличность и не содержит фаз  $\text{Ln}_2(\text{chc})_6(\text{Hchc})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$  или  $\text{Ln}_2(\text{chc})_6(\text{Hchc})(\text{H}_2\text{O})_3$ , кристаллы которых образуются при упаривании маточного раствора (Рис. 4.35).



**Рис. 4.35.** Экспериментальная рентгенограмма поликристаллического осадка — продукта взаимодействия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  с  $\text{Na}(\text{chc}) + \text{Hchc}$  в водно-спиртовом растворе и теоретическая рентгенограмма  $[\text{Ce}_2(\text{chc})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})](\text{Hchc})$ . На рентгенограмме поликристаллического продукта отсутствуют рефлексы, соответствующие  $[\text{Ce}_2(\text{chc})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})](\text{Hchc})$ .





**Рис. 4.36.** (А) Фрагмент кристаллической структуры  $[\text{Ce}_2(\text{chc})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})](\text{Hchc})$ . Коды симметрии: (i)  $2 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (ii)  $1 - x, 1 - y, 2 - z$ . (Б) Соседние цепи координационного полимера. (В) Искривленная гексагональная укладка полимерных цепей в кристаллической структуре.

Кристаллическую структуру комплексов этого структурного типа рассмотрим на примере  $[\text{Ce}_2(\text{chc})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})](\text{Hchc})$ . Соединение кристаллизуется в пространственной группе  $R\bar{1}$  и представляет собой 1D координационный полимер (Рис. 4.36). В симметрически независимой части элементарной ячейки расположены два атома Се, каждый из которых координирует мостиковые и хелатно-мостиковые анионы  $\text{chc}^-$ , обеспечивающие полимерную структуру цепи.

Атом Ce1 дополнительно координирует молекулу воды и молекулу этанола, участвующие в образовании системы водородных связей (Табл. 4.11, 4.12). КЧ (Ce1) = 10, КЧ (Ce2) = 8.

В пространстве между рыхло упакованными полимерными цепями располагается некоординированная сольватная молекула Hchc, удерживаемая в кристалле за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий и системы водородных связей с координированной молекулой воды и одним из анионов chc<sup>-</sup>. Несмотря на большой ионный радиус Ce по сравнению с элементами конца ряда и еще бóльшую рыхлость цепей по сравнению [Ln<sub>3</sub>(chc)<sub>9</sub>](Hchc)<sub>0.5</sub> (расстояния между осями цепей составляют 11.7 Å и 11.3 Å, соответственно), в [Ce<sub>2</sub>(chc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)(EtOH)](Hchc) также реализуется спиральная форма цепей и их укладка по искаженному гексагональному мотиву (Рис. 4.36 В).

**Таблица 4.11.** Межатомные расстояния Ln–O в структуре [Ce<sub>2</sub>(chc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)(EtOH)](Hchc). Коды симметрии: (i) 2 – x, 1 – y, 1 – z; (ii) 1 – x, 1 – y, 2 – z.

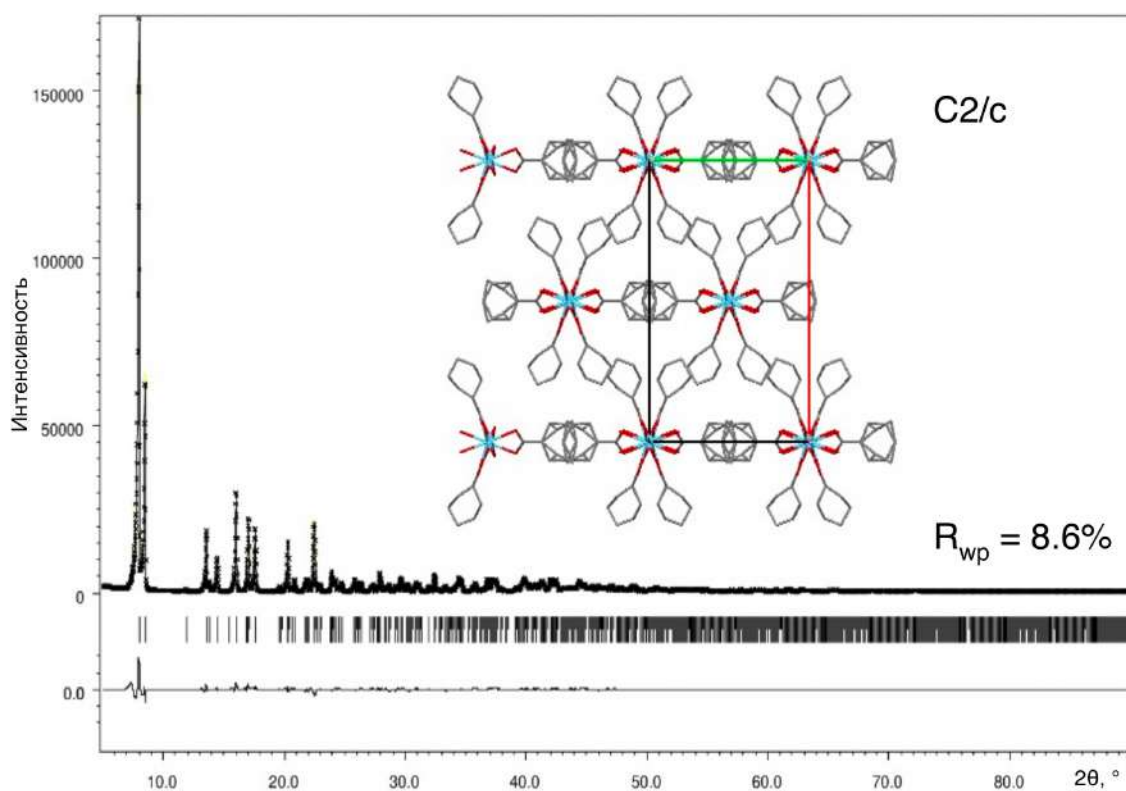
Ln–O	d(Ln–O), Å	Ln–O	d(Ln–O), Å
Ce1–O1	2.558(2)	Ce2–O2	2.436(2)
Ce1–O2	2.624(2)	Ce2–O4	2.501(2)
Ce1–O3	2.643(2)	Ce2–O6	2.417(2)
Ce1–O4	2.561(2)	Ce2–O9	2.435(2)
Ce1–O5	2.462(2)	Ce2–O10 <sup>ii</sup>	2.436(2)
Ce1–O7	2.471(2)	Ce2–O11	2.467(2)
Ce1–O7 <sup>i</sup>	2.668(2)	Ce2–O11 <sup>ii</sup>	2.666(2)
Ce1–O8 <sup>i</sup>	2.616(2)	Ce2–O12 <sup>ii</sup>	2.572(2)
Ce1–O1W	2.579(3)		
Ce1–O1S	2.545(3)		

**Таблица 4.12.** Параметры водородных связей O–H…O (Å, °) в структуре [Ce<sub>2</sub>(chc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)(EtOH)](Hchc). Коды симметрии: (i) 2 – x, 1 – y, 1 – z; (ii) 1 – x, 1 – y, 2 – z.

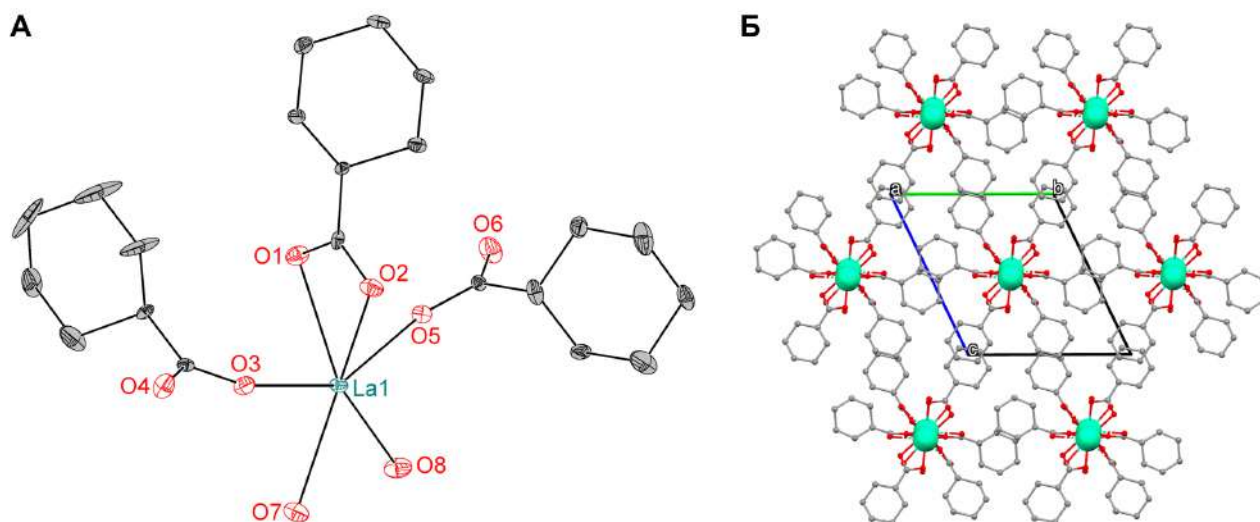
D–H	A	d(D–H)	d(H…A)	d(D…A)	∠DHA
O1W–H1W	O12 <sup>ii</sup>	0.859	2.097	2.932	164.0
O1W–H1W	O13 <sup>i</sup>	0.851	1.955	2.775	161.4
O14–H14	O8	0.848	1.827	2.667	170.3
O1S–H1S	O3 <sup>i</sup>	0.846	1.962	2.777	161.1

4.5.5.  $[La(chc)_3(H_2O)_2]$ 

Соединение было получено взаимодействием водных растворов  $La(NO_3)_3$  и  $Na(chc)$  в отсутствие свободной кислоты  $Hchc$ . Кристаллическая структура была независимо установлена методом рентгеноструктурного анализа по данным порошковой дифракции (прямые методы, программа EXPO [206]) с последующим уточнением по методу Ритвельда при комнатной температуре в пр. гр.  $C2/c$  (Рис. 4.37), а позже из данных рентгеновской дифракции монокристалла при температуре 100 К в группе  $P\bar{1}$ . Таким образом  $[La(chc)_3(H_2O)_2]$  проявляет температурно-индуцированный фазовый переход  $C2/c \rightarrow P\bar{1}$  с понижением симметрии при охлаждении.



**Рис. 4.37.** Порошковая рентгенограмма  $[La(chc)_3(H_2O)_2]$  при 298 К, положения брегговских пиков и разностная кривая между экспериментальной и теоретической, рассчитанной для модели структуры, уточненной по методу Ритвельда (показана на вставке).



**Рис. 4.38.** (А) Фрагмент кристаллической структуры  $[La(chc)_3(H_2O)_2]$  — ее симметрически уникальная часть. (Б) Псевдогексагональная укладка полимерных цепей в структуре  $[La(chc)_3(H_2O)_2]$ .

$[La(chc)_3(H_2O)_2]$  представляет собой 1D координационный полимер с одним кристаллографически независимым атомом La в обеих модификациях (Рис 4.38). La координирует один хелатный и два хелатно-мостиковых аниона  $chc^-$ , а также две молекулы  $H_2O$ , что соответствует КЧ (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 (Рис. 4.38 Б). По данным термогравиметрического анализа (Рис. 4.39) при нагревании на воздухе  $[La(chc)_3(H_2O)_2]$  отщепляет молекулы  $H_2O$  около 70 °С (потеря веса рассчитанная 6.5 %, найденная 6.9%) и до температуры около 200 °С существует в виде  $La(chc)_3$ . При дальнейшем нагревании происходит его термическое разложение, полностью завершающееся выше 800 °С с образованием  $La_2O_3$  (потеря веса рассчитанная 72.8 %, найденная 73.7 %).

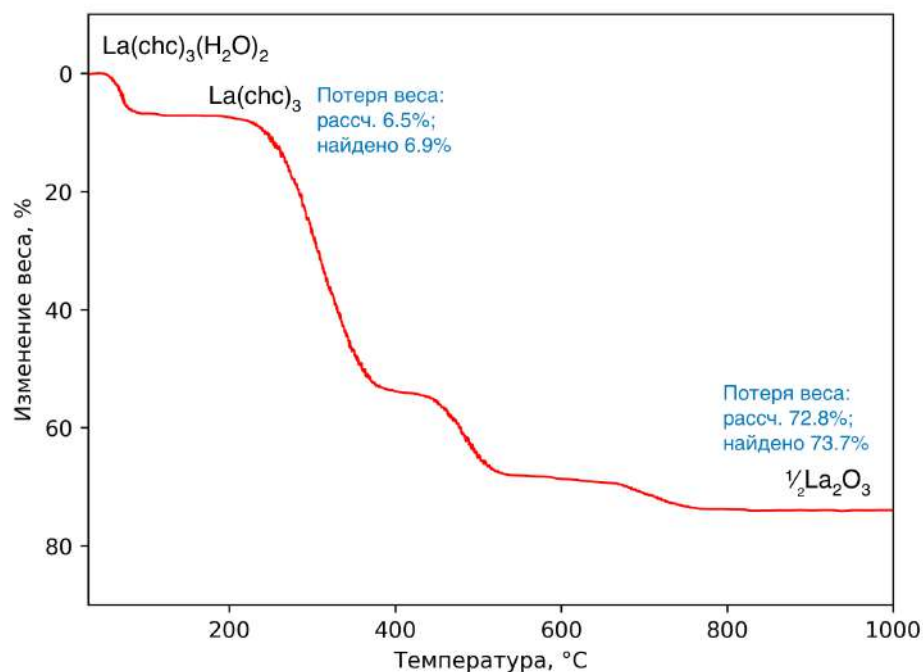


Рис. 4.39. Термограмма  $[La(chc)_3(H_2O)_2]$ .

Таблица 4.13. Межатомные расстояния Ln–O в структуре  $[La(chc)_3(H_2O)_2]$ . Коды симметрии: (i)  $-x - 1, -y + 1, -z + 1$ ; (ii)  $-x, -y + 1, -z + 1$ .

Ln–O	d(Ln–O), Å
La1–O1	2.648(3)
La1–O2	2.552(3)
La1–O3	2.545(3)
La1–O3 <sup>i</sup>	2.742(3)
La1–O4 <sup>i</sup>	2.589(3)
La1–O5	2.531(3)
La1–O5 <sup>ii</sup>	2.780(3)
La1–O6 <sup>ii</sup>	2.560(3)
La1–O7	2.615(3)
La1–O8	2.594(3)

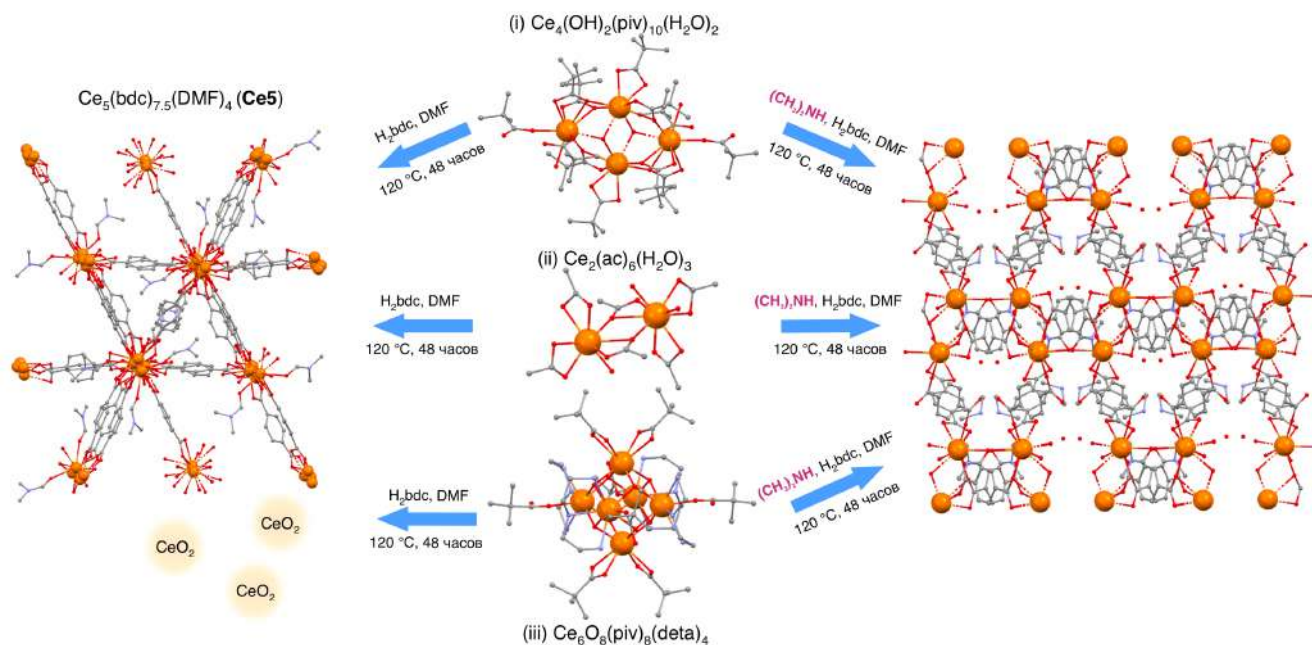
#### 4.6. Металл-органический каркас с биядерным строительным блоком $[(CH_3)_2NH_2]_2[Ce_2(bdc)_4(DMF)_2](H_2O)_2$

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

полимеров, в частности металл-органических каркасов. В завершающей 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-бензолдикاربонной (терефталевой) кислотой ( $\text{H}_2\text{bdc}$ ).

#### 4.6.1. Общие замечания о синтезе

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**) [207] 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)  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , или (iii)  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$  и  $\text{H}_2\text{bdc}$  в диметилформамиде в соответствии со схемой 4.5



**Схема. 4.5.** Схема синтеза **Ce-MOF** и **Ce5** из различных церий-содержащих прекурсоров.

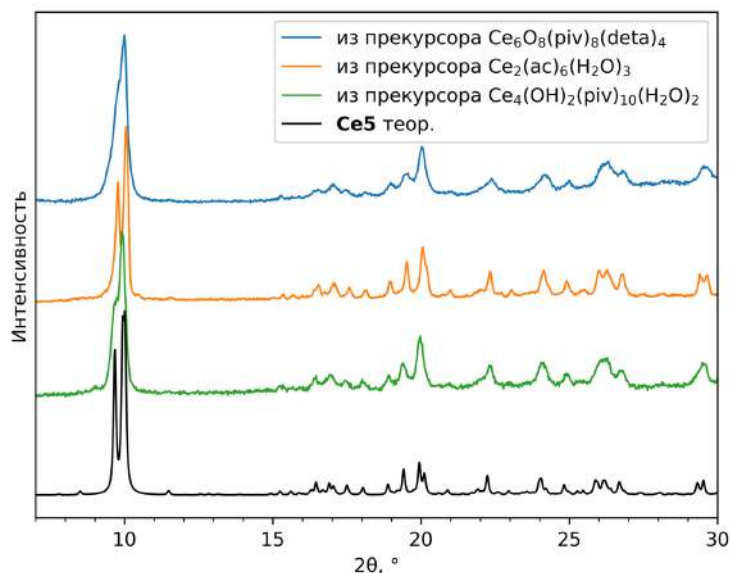
Сольвотермальный синтез, традиционно используемый для синтеза MOF, проводится при повышенной температуре и давлении. Поэтому даже небольшие изменения в условиях реакции (температура, pH, присутствие модулятора или минерализатора) могут изменить ее направление [208,209]. Кроме образования основного продукта могут происходить побочные реакции, включая разложение реагентов или растворителя. Так, например, в литературе описано большое число синтезов MOF, в которых катион диметиламмония, образующийся *in situ* при гидролизе диметилформамида при 100–160 °C, занимает поры анионного каркаса (см. Обзор литературы).

Аналогичным образом в рамках настоящей работы единичные монокристаллы **Ce-MOF** первоначально были получены в качестве побочного продукта в синтезе  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$  +

$H_2bdc$  в ДМФ, основным продуктом которого являлся композит  $CeO_2@Ce5$ . Как и в примерах, описанных в литературе, ионы  $(CH_3)_2NH_2^+$  образовались за счет гидролиза ДМФ следами воды и явились темплатом (матрицей) при формировании нового каркаса (см. Кристаллическая структура). Такой бесконтрольный гидролиз не позволил синтезировать **Ce-MOF** в индивидуальном виде, поэтому в поисках подходящих условий реакции мы варьировали Ce-содержащий прекурсор (i-iii), температуру (120–160 °C), время синтеза (2–96 ч) и концентрации реагентов, однако все синтезы приводили к образованию **Ce5** или  $CeO_2@Ce5$ . Единственным простым и воспроизводимым способом синтеза чистого **Ce-MOF** оказалось намеренное добавление избытка диметиламина (в виде водного раствора) в реакцию систему.

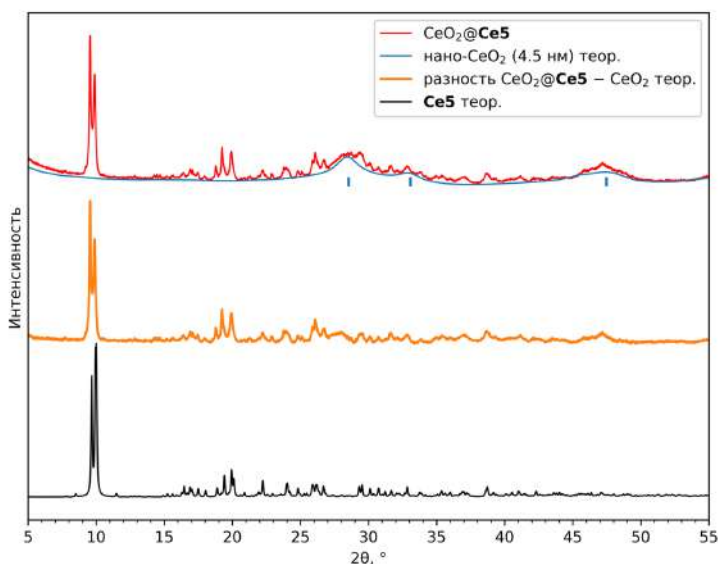
#### 4.6.2. Синтез **Ce5** и $CeO_2@Ce5$

Реакция между  $H_2bdc$  и **Ce4** (i) или (ii)  $Ce_2(ac)_6(H_2O)_3$  или (iii)  $Ce_6L_4$  в ДМФ приводит к образованию **Ce5** в широком диапазоне условий (120–160 °C, 48–96 ч) (Схема 4.5, Рис. 4.40).



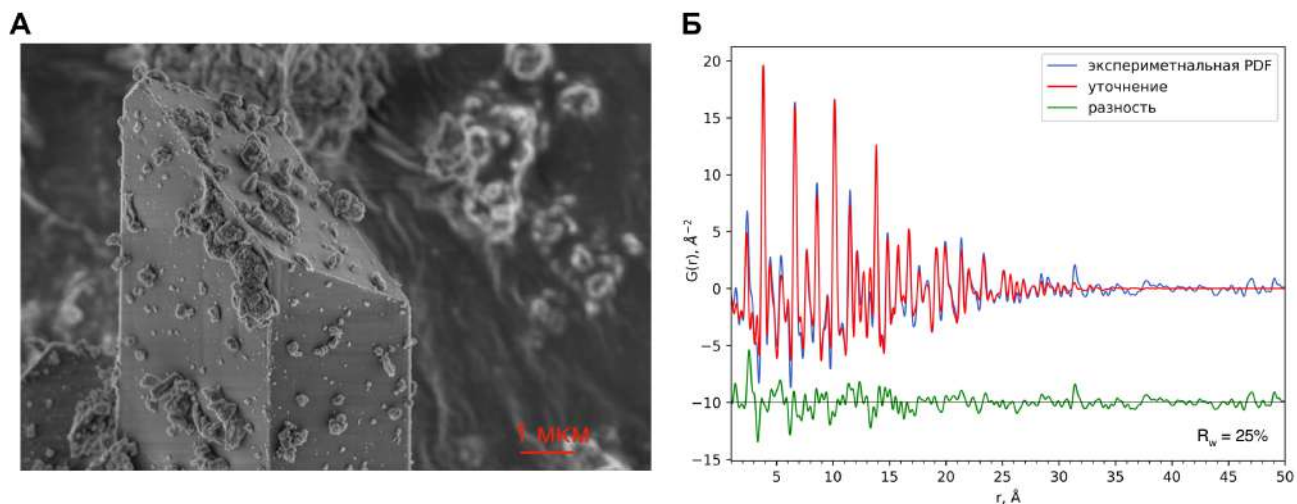
**Рис. 4.40.** Порошковые рентгенограммы ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) образцов **Ce5**, синтезированных из различных прекурсоров, и теоретическая рентгенограмма **Ce5** при комнатной температуре.

Более внимательное рассмотрение показывает, что если в качестве прекурсора был использован  $Ce_6L_4$ ,  $Ce^{4+}$  лишь частично восстанавливается до  $Ce^{3+}$ , а реакция приводит к образованию композита  $CeO_2@Ce5$  (Рис. 4.41).



**Рис. 4.41.** Порошковая рентгенограмма ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )  $\text{CeO}_2@\text{Ce5}$  (красная), теоретическая рентгенограмма  $\text{CeO}_2$  (синяя), разность между ними (оранжевая), теоретическая рентгенограмма  $\text{Ce5}$  (черная).

Широкие дифракционные пики  $\text{CeO}_2$  на экспериментальной рентгенограмме отражают наноразмерное состояние частиц  $\text{CeO}_2$  в композите. Это подтверждается результатами растровой электронной микроскопии, показывающей, что  $\text{nano-CeO}_2$  распределен по поверхности кристаллов  $\text{Ce5}$  (Рис. 4.42).

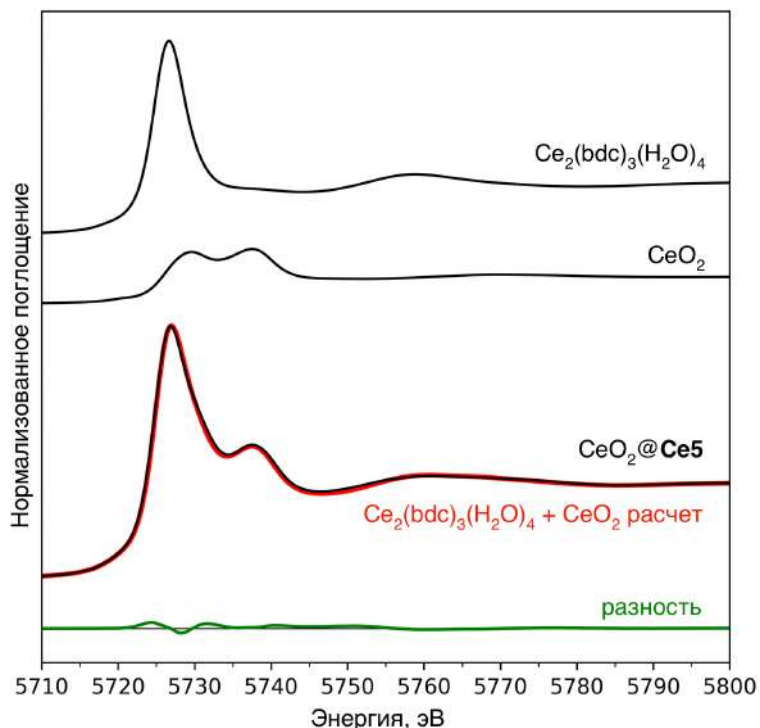


**Рис. 4.42.** (А) Микрофотография композита  $\text{CeO}_2@\text{Ce5}$  зарегистрированная детектором вторичных электронов сканирующего электронного микроскопа LEO Supra VP50. Мелкие частицы  $\text{CeO}_2$  покрывают крупный кристалл  $\text{Ce5}$ . (Б) Результаты уточнения PDF композита  $\text{CeO}_2@\text{Ce5}$  с моделью сферической частицы  $\text{CeO}_2$ .



Результаты экспериментов по полному рентгеновскому рассеянию показали, что экспериментальная PDF находится в согласии с расчетной для наночастиц  $\text{CeO}_2$  (Рис. 4.42). Средний размер частиц наноматериала можно определить из PDF как расстояние, на котором кривая выравнивается вдоль горизонтальной оси, так как в частице не существует расстояний больших ее диаметра. Уточнение размера частицы в сферическом приближении дает значение  $4.48 \pm 0.06$  нм. Отметим, что несмотря на сопоставимые количества индивидуальных фаз в  $\text{CeO}_2@5$  (см. далее), сигнал от  $\text{CeO}_2$  преобладает в PDF. Причина этого заключается в большей частоте расстояний  $\text{Ce}-\text{O}$  и  $\text{Ce}\cdots\text{Ce}$  в единице объема  $\text{CeO}_2$  по сравнению с  $\text{Ce}_5$ .

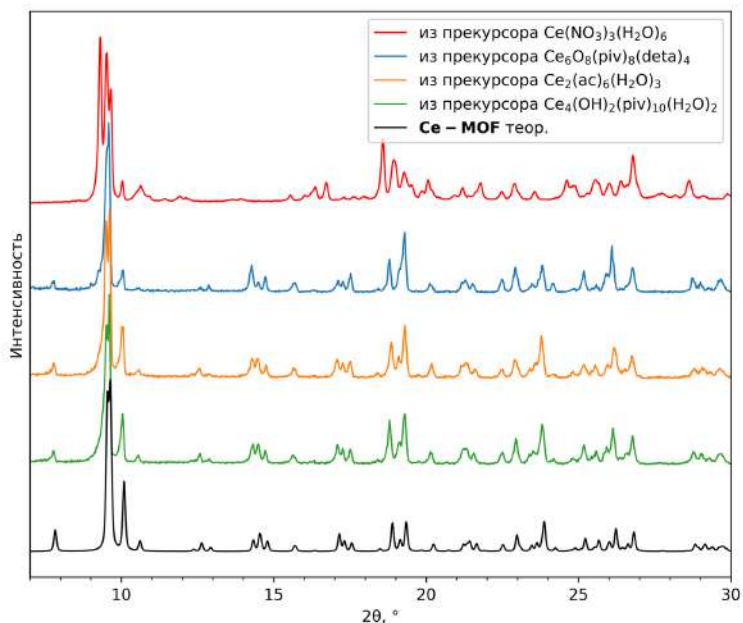
Данные рентгеновской спектроскопии поглощения вблизи краевой структуры (XANES) использовали для подтверждения валентного состояния Ce в композите и оценки соотношения  $\text{Ce}^{3+} : \text{Ce}^{4+}$ . Спектр XANES  $\text{Ce}^{3+}$  вблизи края  $L_3$  имеет один интенсивный пик при 5726 эВ, а спектр  $\text{Ce}^{4+}$  имеет два пика меньшей интенсивности — при 5730 эВ и 5739 эВ (Рис. 4.43). Экспериментальный спектр  $\text{CeO}_2@5$  можно представить как сумму двух соответствующих компонент, что подтверждает наличие Ce в двух степенях окисления. Уточнение расчетного спектра как суммы двух компонент дает значение мольного отношения  $\text{Ce}^{3+} : \text{Ce}^{4+}$   $0.47 \pm 0.01 : 0.53 \pm 0.01$ .



**Рис. 4.43.** Рентгеновский спектр поглощения вблизи краевой структуры (XANES)  $\text{CeO}_2@5$  вблизи края  $L_3$  и его уточнение суммой экспериментальных спектров модельных соединений  $\text{Ce}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{CeO}_2$ .

### 4.6.3. Синтез *Ce-MOF*

Вдохновившись случайным образованием **Ce-MOF** в процессе сольвотермального синтеза за счет разложения диметилформаида с образованием диметиламина, мы направленно добавили диметиламин в реакционную смесь. Это привело к образованию **Ce-MOF** для всех трех исследованных прекурсоров —  $\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Ce}_2(\text{ac})_6(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$  (Рис. 4.44).

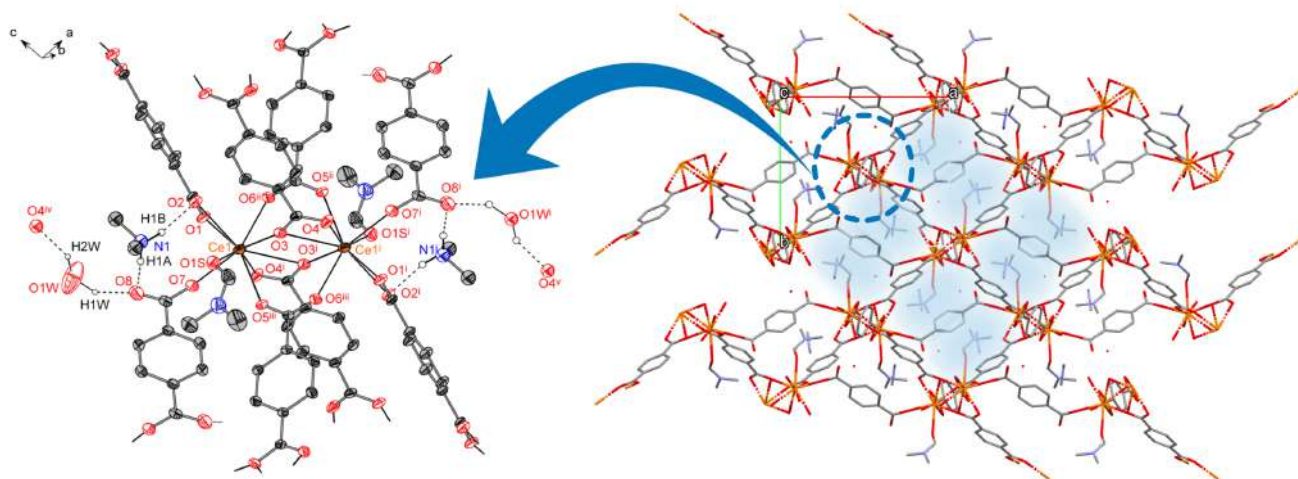


**Рис. 4.44.** Порошковые рентгенограммы образцов **Ce-MOF**, синтезированных из различных карбоксилатов *Ce* в качестве прекурсоров, теоретическая рентгенограмма **Ce-MOF** при комнатной температуре, рентгенограмма продукта синтеза из  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ .

Варьирование количества  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  в реакционной смеси показало, что **Ce-MOF** образуется в его широком диапазоне (от 1 до 10 эквивалентов). 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** (Рис. 4.44), что подчеркивает важность предорганизации атомов *Ce* в карбоксилатном прекурсор.

### 4.6.4. Кристаллическая структура *Ce-MOF*

**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 *Ce* связаны двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми карбоксильными группами четырех анионов  $\text{bdc}^{2-}$  (Рис. 4.45).



**Рис. 4.45.** Кристаллическая структура **Ce-MOF**. Биядерный структурный фрагмент (слева) и диаграмма упаковки (справа). Голубыми прямоугольниками справа показаны апертуры каналов каркаса, распространяющихся вдоль оси *c*. Коды симметрии: (i)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (ii)  $1.5 - x, 0.5 + y, 1.5 - z$ ; (iii)  $-0.5 + x, 0.5 - y, -0.5 + z$ ; (iv)  $-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$ ; (v)  $1.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$ .

Каждый атом Ce координирует атомы O1 и O2 хелатирующего  $bdc^{2-}$ , атомы O3 и O4 хелатно-мостикового  $bdc^{2-}$ , атомы O5 и O6 мостикового  $bdc^{2-}$ , O3 другого хелатно-мостикового  $bdc^{2-}$ , O7 терминального  $bdc^{2-}$ , O1S координированной молекулы ДМФ;  $KЧ(Ce) = 9$ . Избранные межатомные расстояния и параметры водородных связей приведены в Табл. 4.14 и 4.15.

**Таблица 4.14.** Межатомные расстояния (Å) в  $[(CH_3)_2NH_2]_2[Ce_2(bdc)_4(DMF)_2] \cdot 2H_2O$  (**Ce-MOF**). Коды симметрии: (i)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (ii)  $1.5 - x, 0.5 + y, 1.5 - z$ ; (iii)  $-0.5 + x, 0.5 - y, -0.5 + z$ .

Ce–O	100 K	293 K
Ce1–O1	2.5785(18)	2.557(9)
Ce1–O2	2.5712(17)	2.601(8)
Ce1–O3	2.4399(16)	2.509(13)
Ce1–O3 <sup>i</sup>	2.8083(17)	2.865(13)
Ce1–O4 <sup>i</sup>	2.4938(17)	2.481(13)
Ce1–O5 <sup>iii</sup>	2.4491(17)	2.456(13)
Ce1–O6 <sup>ii</sup>	2.4581(16)	2.502(11)
Ce1–O7	2.3987(18)	2.401(6)
Ce1–O1S	2.5563(19)	2.629(14)

**Таблица 4.15.** Параметры водородных связей (Å, °) в  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**Ce-MOF**) при 100 К. Код симметрии: (iv)  $-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$ .

D–H	A	d(D–H)	d(H···A)	d(D_A)	∠DHA
O1W–H1W	O8	0.882(15)	2.022(13)	2.832(6)	152.2(9)
O1W–H2W	O4 <sup>iv</sup>	0.904(10)	2.326(8)	3.175(5)	156.3(8)
N1–H1A	O8	0.910	1.883(2)	2.756(3)	160.1(2)
N1–H1B	O2	0.910	2.075(2)	2.903(3)	150.7(2)

Биядерные фрагменты  $\{\text{Ce}_2(\text{bdc})_8\}$  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  $\text{Ce}^{3+}$  с терефталатным линкером (Табл. 4.16).

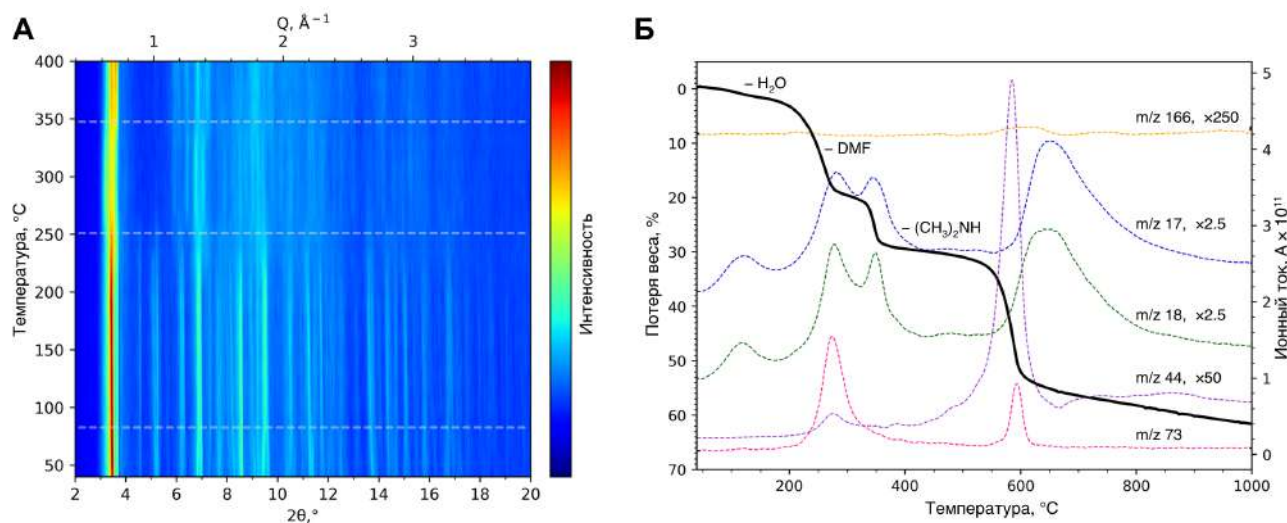
**Таблица 4.16.** Описанные в литературе MOF с  $\text{Ce}^{3+}$  и терефталатными линкерами. Анализ свободного объема выполнен с помощью PLATON [203].

Формула	Свободный объем, %	Свободный объем без гостей, %	Код CCDC	Ссылка
$\text{Ce}_6(\text{bdc})_9(\text{DMF})_9(\text{H}_2\text{O})_3$	26.9	49.1	ALUJIB	[127]
$\text{Ce}_5(\text{bdc})_{7.5}(\text{DMF})_4$ ( <b>Ce5</b> )	29.6	43.0	GOBXAY	[207]
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>Ce-MOF</b> )	32.3	52.7	эта работа	
$\text{Ce}_2(\text{bdc})_3(\text{DMF})_2(\text{DMSO})_2$	31.9	56.2	BUVHEH	[123]
$\text{Ce}_2(\text{bdc})_3(\text{e-urea})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	28.0	45.6	LAGPOA	[124]
$\text{Ce}_2(\text{bdc})_3(\text{DEF})_2$	30.3	51.3	QOCSAD	[125]
$\text{Ce}_2(\text{bdc})_2(\text{NMP})_4(\text{ac})_2$	28.2	60.4	UNECEX	[126]

#### 4.6.5. Термическое поведение **Ce-MOF**

Большинство металл-органических каркасов синтезируют в сольвотермальных условиях, и они содержат молекулы-гости в пустотах, поэтому десольватация при умеренных температурах необходима для освобождения (активации) пор. 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. На кривой ТГА **Ce-MOF** можно различить несколько стадий потери веса (Рис. 4.46).

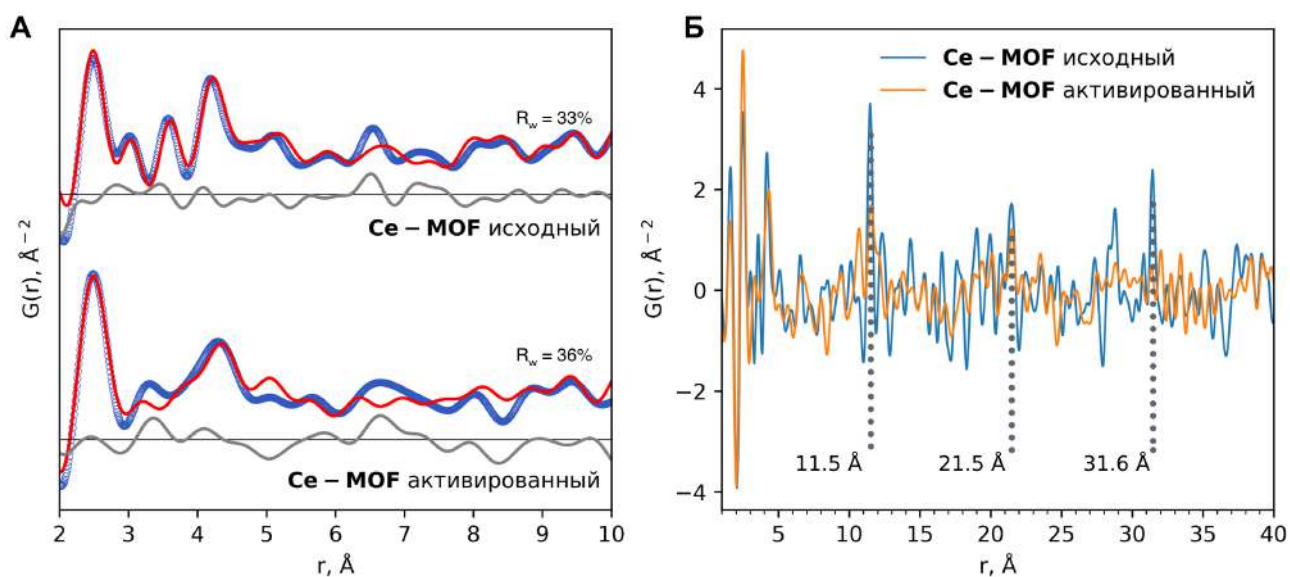


**Рис. 4.46.** (А) *In situ* порошковая рентгенограмма **Ce-MOF** ( $\lambda = 0.5594 \text{ \AA}$ ) при нагревании в запаянном под вакуумом капилляре. Серыми штриховыми линиями обозначены стадии изменения структуры. (Б) Термограмма **Ce-MOF** и ионные токи частиц с соответствующим  $m/z$  в выделяющемся газе.

Разложение начинается с отщепления некоординированных молекул воды ( $m/z = 18, 17$ ) при 50–100 °C — экспериментально найденная и теоретическая потеря веса совпадают и составляют 3.0%. По данным *in situ* порошковой дифракции при этом происходят лишь незначительные структурные изменения (при  $Q = 1.4$  и  $1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ), а большая часть пиков сохраняют свое положение и интенсивность. При дальнейшем нагревании поры покидают молекулы ДМФ и диметиламина. ДМФ отщепляется при 250–275 °C (эксп. потеря веса 18.0%, теоретическая — 17.4%), этому соответствуют пики в масс-спектре с  $m/z = 73, 44, 18, 17$ . На этой стадии происходят заметные изменения на рентгенограмме, проявляющиеся в заметном падении интенсивностей и полном исчезновении некоторых пиков, например в области  $0.9\text{--}1 \text{ \AA}^{-1}$ . При температуре около 350 °C поры покидают молекулы диметиламина (пики на масс-спектре с  $m/z = 44, 18, 17$ ), оставляя полностью десольватированный (активированный) каркас. Присутствие пика молекулярного иона ДМФ с  $m/z = 73$  при 250 °C и его отсутствие при 350 °C указывает на то, что ДМФ и диметиламин покидают поры каркаса последовательно. Заметим, что более легкая молекула диметиламина отщепляется при более высокой температуре из-за более прочного удерживания в форме катиона  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  анионным каркасом  $[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4]^{2-}$  и системой водородных связей. Катион водорода, остающийся в структуре каркаса при отщеплении

диметиламина для компенсации заряда, предположительно связывается с атомом O8 терминального терефталата, выполняющего функцию акцептора водородной связи в исходном **Ce-MOF**. Отщепление диметиламина не приводит к драматическим изменениям в структуре или к ее разрушению, что видно из сохранения пиков на дифракционной картине выше 350 °С. Согласно данным ТГА каркас сохраняет устойчивость до 500 °С, 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  $\text{CeO}_2$  (теоретическая потеря веса 72%) даже при 1000 °С. Термограмма на воздухе содержит те же стадии десольватации при температурах 100, 200 и 300 °С.

Чтобы подробнее исследовать происходящие с **Ce-MOF** при нагревании структурные изменения, были выполнены эксперименты по полному рентгеновскому рассеянию с анализом PDF для исходного **Ce-MOF** и для продукта активации после нагревания до 400 °С. В качестве структурной модели для уточнения использовали кристаллическую структуру **Ce-MOF**. PDF двух образцов схожи в диапазоне межатомных расстояний 2–10 Å как по положению пиков, так и по их интенсивностям (Рис. 4.47).

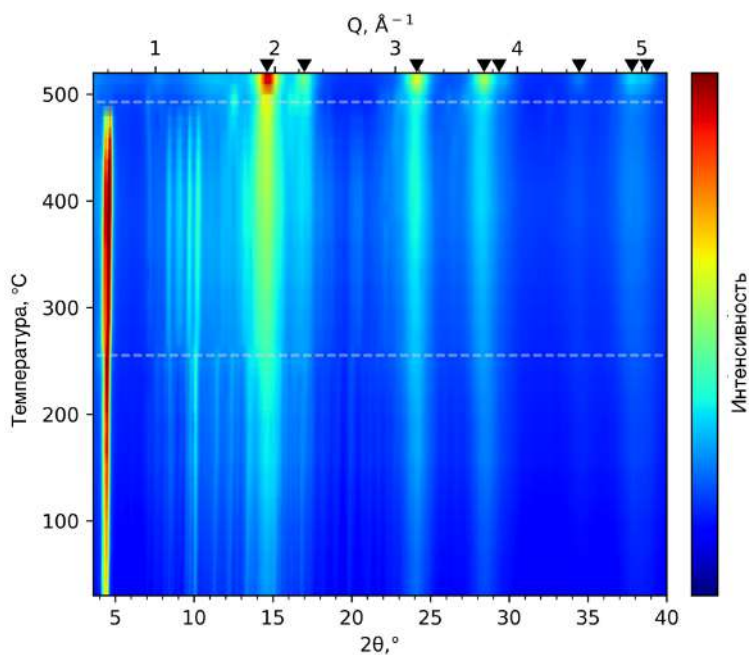


**Рис. 4.47.** Уточнения экспериментальных PDF исходного и нагретого при 400 °С **Ce-MOF** с моделью кристаллической структуры, построенной по данным РСА, в диапазоне расстояний 2–10 Å (А) и те же данные в диапазоне 2–40 Å с отмеченными расстояниями  $\text{Ce}\cdots\text{Ce}$  (Б).

Данные удовлетворительно описываются структурной моделью без уточнения координат атомов, что указывает на сохранение целостности локальной структуры каркаса. В более широком диапазоне межатомных расстояний (до 40 Å) между PDF двух веществ наблюдаются существенные различия. Пики, соответствующие расстояниям  $\text{Ce}\cdots\text{Ce}$  оказываются значительно

менее выраженными на PDF продукта нагревания, что означает потерю дальнего порядка. В то же время сохранение локальной структуры и пика на  $11.5 \text{ \AA}$ , соответствующего кратчайшему расстоянию между двумя биядерными структурными блоками **Ce-MOF**, указывает на сохранение пористости каркаса при нагревании без его разрушения.

Термическое поведение однофазного **Ce5** было ранее описано в литературе [210], а в данной работе мы исследовали также поведение композита  $\text{CeO}_2@ \text{Ce5}$  при нагревании в вакууме (Рис. 4.48).

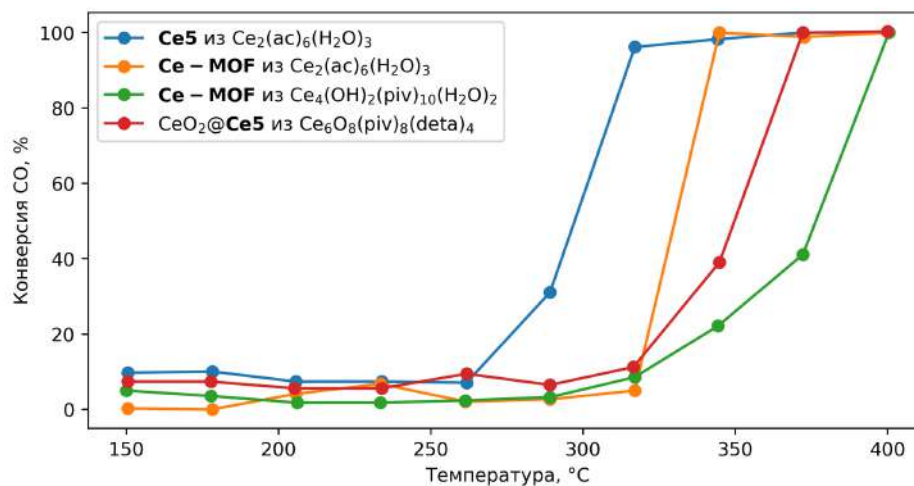


**Рис. 4.48.** In situ порошковая рентгенограмма  $\text{CeO}_2@ \text{Ce5}$  при нагревании в вакууме ( $\lambda = 0.8266 \text{ \AA}$ ). Серыми штриховыми линиями обозначены стадии изменения структуры. Черные треугольные указывают на теоретическое положение дифракционных максимумов  $\text{CeO}_2$ .

Было установлено, что присутствие нано- $\text{CeO}_2$  не оказывает влияния на термическое поведение **Ce5**. Последний теряет молекулы ДМФ при  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  и разрушается при  $475 \text{ }^\circ\text{C}$ , в то время как нано- $\text{CeO}_2$  постепенно кристаллизуется при нагревании.

#### 4.6.6. Каталитические свойства **Ce-MOF**

Каталитические свойства **Ce-MOF**, **Ce5** и  $\text{CeO}_2@ \text{Ce5}$  были исследованы в реакции окисления CO (каталитические измерения были выполнены к.х.н. А.Л. Кустовым с сотр.). Было установлено, что вещества действительно проявляют каталитическую активность (Рис. 4.49), уступающую, однако, описанным в литературе катализаторам [211].



**Рис. 4.49.** Каталитическая активность *Ce-MOF*, *Ce5* и *CeO<sub>2</sub>@Ce5* в реакции окисления CO.

Каталитическая активность **Ce-MOF** зависит от использованного прекурсора, что подчеркивает важный вклад предорганизации атомов металла в структуре прекурсора в проявляемые функциональные свойства. Также показано, что присутствие нано- $\text{CeO}_2$  в композите  $\text{CeO}_2@$ **Ce5** не приводит к улучшению каталитических свойств по сравнению с чистым **Ce5**.



#### 4.7. Заключение

Проведенные исследования систем пивалатов и циклогексанкарбоксилатов РЗЭ привели к углублению фундаментального понимания факторов, регулирующих образование координационных полимеров и полиядерных комплексов в системах этих алифатических карбоксилатов, а также к обнаружению новых соединений и кристаллических структур.

Для трис-пивалатов РЗЭ  $[Ln(piv)_3]_\infty$ , представляющих собой одномерные координационные полимеры с линейной цепочкой атомов металла, показано существование двух структурных типов, отличающихся структурной функцией лиганда: хелатно-мостиковой для элементов начала ряда РЗЭ и мостиковой для элементов конца ряда. Для элементов середины ряда трудности с получением соответствующих трис-пивалатов в кристаллическом виде совместно с данными ИК-спектроскопии указывают на несогласованное изменение структурной функции отдельных лигандов в полимерной цепи, происходящей с потерей дальнего порядка. В то же время по данным литературы для схожей системы трис-ацетатов РЗЭ в отсутствие стерических затруднений изменение структурной функции с хелатно-мостиковой на мостиковую при движении по ряду происходит по одному лиганду на формульную единицу с сохранением дальнего порядка. Поэтому трудности с кристаллизацией  $[Ln(piv)_3]_\infty$  для РЗЭ середины ряда связаны со стерическими свойствами пивалат-аниона — наличием объемного трет-бутильного заместителя.

Введение дополнительного нейтрального лиганда этилендиамина к  $[Ln(piv)_3]_\infty$  не изменяет топологию одномерного координационного полимера, но приводит к насыщению координационной сферы, изменению структурной функции пивалат-анионов и увеличению расстояния  $Ln \cdots Ln$  в полимерной цепи  $[Ln(piv)_3(en)]_\infty$ . Такая перестройка позволяет снизить стерические затруднения в полимерной цепи и получить изоструктурные  $[Ln(piv)_3(en)]_\infty$  для всего ряда от La до Lu.

Синтез трис-пивалатов РЗЭ  $[Ln(piv)_3]_\infty$  в водном растворе сопровождается протеканием конкурирующих реакций. Для элементов середины ряда, склонных к образованию неупорядоченных  $[Ln(piv)_3]_\infty$ , в отсутствие избытка пивалево́й кислоты протекание частичного гидролиза приводит к образованию кристаллических гидроксопивалатов  $[Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_n]_\infty$ . Подбор методики направленного синтеза гидроксопивалатов РЗЭ позволил синтезировать их для большей части ряда ( $Ln = La-Er$ ). Соединения представляют собой одномерные координационные полимеры, в которых в качестве строительного блока полимерной ленты можно рассматривать четырехъядерные фрагменты  $\{Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_n\}$ , связанные друг с другом мостиковыми пивалат-анионами. Гидроксопивалаты существуют в виде двух полиморфов с одинаковой структурой ленты, но отличающейся упаковкой в кристалле.

Интересной особенностью является возможность направленного перехода между полиморфами за счет последовательных реакций дегидратации и регидратации, проходящими через промежуточное безводное соединение  $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}$ , в котором сохраняется псевдо-гексагональная упаковка полимерных лент.

Добавление к гидроксопивалатам диэтилентриамина способствует разрушению координационного полимера, углублению гидролиза и позволяет воспроизводимо синтезировать шестиядерные молекулярные комплексы, содержащие в основе октаэдрические фрагменты  $\{\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_8\}$  и  $\{\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_6\text{-O})\}$ . Экранирование металл-кислородного ядра объемными пивалат-анионами и наличие системы внутримолекулярных водородных связей препятствуют разрушению или конденсации молекулярных кластеров, что позволяет оценить склонность элементов к образованию одной из двух архитектур при движении по ряду РЗЭ и установить, что РЗЭ начала ряда склонны образовывать ненаполненные кластеры с ядром  $\{\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_8\}$ , а середины и конца ряда —  $\{\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_6\text{-O})\}$ . Проведенные квантовохимические расчеты энергии реакции превращения между соответствующими молекулярными комплексами также подтверждают уменьшение устойчивости ненаполненного кластера при движении по ряду РЗЭ.

Замена аниона пивалевой кислоты на анион близкой по силе циклогексанкарбоновой кислоты приводит к значительному увеличению разнообразия кристаллических структур  $\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{solv})_x$  по сравнению с  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ . Обнаруженные циклогексанкарбоксилаты РЗЭ также являются одномерными координационными полимерами, при этом стерические свойства аниона во-первых приводят к его разупорядочению, осложняющему кристаллизацию соединений и установление их структур, а во-вторых обеспечивают формирование свободного объема между полимерными цепями, который заполняется молекулами кислоты или растворителя.

Изучение возможности использования синтезированных полиядерных комплексов церия  $\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$  и  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$  показало, что в условиях сольвотермальной реакции с терефталевой кислотой полиядерные фрагменты перестраиваются, а в образующихся металл-органических каркасах в качестве строительных блоков присутствуют либо изолированные биядерные фрагменты либо полимерные цепи. Состав и строение продукта главным образом определяются не выбором прекурсора, а наличием или отсутствием темплатирующих молекул диметиламина в реакционной смеси.

## 5. 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  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  до  $+80\text{ }^\circ\text{C}$  с максимальным значением относительной чувствительности  $0.2\text{ } \%/^\circ\text{C}$ .

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  $[Ln(piv)_3]_{\infty}$ .

7. С использованием оригинального синтетического подхода синтезирован новый церий-содержащий анионный металл-органический каркас  $[(CH_3)_2NH_2]_2[Ce_2(bdc)_4(DMF)_2](H_2O)_2$ . 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.

## 6. 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.

## 7. Список литературы

1. Janicki R., Mondry A., Starynowicz P. Carboxylates of rare earth elements // *Coordination Chemistry Reviews*. **2017**. Vol. 340. P. 98–133.
2. Meyer G., Gieseke-Vollmer D. Das wasserfreie Lanthanacetat,  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , und sein Precursor,  $(\text{NH}_4)_3[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_6] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. **1993**. Vol. 619. P. 1603–1608.
3. Lossin A., Meyer G.  $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , ein wasserfreies Selten-Erd-Acetat mit Netzwerkstruktur // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. **1994**. Vol. 620. P. 438–443.
4. Torres S.G., Meyer G. Anhydrous neodymium(III) acetate // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. **2008**. Vol. 634, № 2. P. 231–233.
5. 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.
6. 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**. № 39b. P. 1662–1663.
7. Kendin M., Tsymbarenko D. Synthesis and thermal decomposition of rare earth isovalerates and their solutions with amines as an effective pathway to obtain oxide nanomaterials // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2019**. Vol. 140. P. 367–375.
8. Zoan T.A., Kuzmina N.P., Frolovskaya S.N., Rykov A.N., Mitrofanova N.D., Troyanov S.I., Pisarevsky A.P., Martynenko L.I., Korenev Y.M. Synthesis, structure and properties of volatile lanthanide pivalates // *Journal of Alloys and Compounds*. **1995**. Vol. 225, № 1–2. P. 396–399.
9. Fomina I.G., Dobrokhotova Z.V., Kazak V.O., Aleksandrov G.G., Lysenko K.A., Puntus L.N., Gerasimova V.I., Bogomyakov A.S., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. Synthesis, Structure, Thermal Stability, and Magnetic and Luminescence Properties of Dinuclear Lanthanide (III) Pivalates with Chelating N-Donor Ligands // *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2012**. Vol. 2012, № 22. P. 3595–3610.
10. Nasui M., Petrisor T., Mos R.B., Mesaros A., Varga R.A., Vasile B.S., Ristoiu T., Ciontea L., Petrisor T. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition kinetics of yttrium propionate // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2014**. Vol. 106. P. 92–98.
11. Ciontea L., Nasui M., Petrisor T., Mos R.B., Gabor M.S., Varga R.A., Petrisor T. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of  $[\text{La}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  precursor for high-k  $\text{La}_2\text{O}_3$  thin films deposition // *Materials Research Bulletin*. **2010**. Vol. 45, № 9. P. 1203–1208.
12. Scales N., Zhang Y., Bhadbhade M., Karatchevtseva I., Kong L., Lumpkin G.R., Li F. Neodymium coordination polymers with propionate, succinate and mixed succinate-oxalate ligands: Synthesis, structures and spectroscopic characterization // *Polyhedron*. **2015**. Vol. 102. P. 130–136.
13. Akhtar M.N., Mateen M., Sadakiyo M., Warsi M.F., AlDamen M.A., Song Y. 1D cerium (III) coordination polymer with pivalate bridges: Synthesis, structure and magnetic properties // *Journal of Molecular Structure*. **2017**. Vol. 1141. P. 170–175.
14. Kendin M., Tsymbarenko D. 2D-coordination polymers based on rare earth propionates of layered topology demonstrate polytypism and controllable single-crystal-to-single-crystal phase transitions // *Crystal Growth and Design*. **2020**. Vol. 20, № 5. P. 3316–3324.
15. Martynova I.A., Tsymbarenko D.M., Kuzmina N.P. Yttrium tris-propionate monohydrate: Synthesis, crystal structure, and thermal stability // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. **2014**. Vol. 40, № 8. P. 565–570.
16. Jongen L., Meyer G., Binnemans K. Crystal structure of lanthanum (III) butyrate monohydrate // *Journal of Alloys and Compounds*. **2001**. Vol. 323–324. P. 142–146.
17. Bondi A. Van der Waals Volumes and Radii // *Journal of Physical Chemistry*. **1964**. Vol. 68, № 3. P. 441–451.

18. Zhao Y.H., Abraham M.H., Zissimos A.M. Fast Calculation of van der Waals Volume as a Sum of Atomic and Bond Contributions and Its Application to Drug Compounds // *Journal of Organic Chemistry*. **2003**. Vol. 68, № 19. P. 7368–7373.
19. Khudyakov M.Y., Kuzmina N.P., Pisarevskii A.P., Martynenko L.I. Cerium (III) pivalate [Ce(Piv)<sub>3</sub>(HPiv)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>: Synthesis, crystal structure, and thermal stability // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. **2002**. Vol. 28, № 7. P. 521–525.
20. Kiseleva E.A., Troyanov S.I., Korenev Yu.M. Two Modifications of Y<sub>2</sub>Piv<sub>6</sub>(Hpiv)<sub>6</sub> crystals: Synthesis and structures // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. **2006**. Vol. 32, № 1. P. 57–62.
21. Fomina I.G., Mishakov G.V., Krotova L.I., Popov V.K., Bagratashvili V.N., Bogomyakov A.S., Zavorotny Yu.S., Eremenko I.L. Synthesis of (sub)microcrystals of dinuclear terbium (III) carboxylate (Hpiv)<sub>6</sub>Tb<sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub> and polymeric terbium (III) carboxylate {Tb(piv)<sub>3</sub>} in supercritical carbon dioxide. Photoluminescence and magnetic properties // *Journal of Supercritical Fluids*. **2019**. Vol. 154. P. 104611.
22. Fomina I.G., Kiskin M.A., Martynov A.G., Aleksandrov G.G. Lanthanum (III), Samarium (III), Europium (III), and Thulium (III) Binuclear Acetates and Pivalates: Synthesis, Structure, Magnetic Properties, and Solid-Phase Thermolysis // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **2004**. Vol. 49, № 9. P. 1349–1359.
23. Dobrokhotova Zh.V., Fomina I.G., Aleksandrov G.G., Velikodnyi Yu.A., Ikorskii V.N., Bogomyakov A.S., Puntus L.N., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. Synthesis, molecular and crystal structure, magnetic properties, luminescence, and solid-phase thermolysis of binuclear Ln (III) pivalates with 2,2'-dipyridyl and 1,10-phenanthroline molecules // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **2009**. Vol. 54, № 5. P. 668–685.
24. Marques E.F., Burrows H.D., da Graca Miguel M. The structure and thermal behaviour of some long chain cerium (III) carboxylates // *Faraday Transactions*. **1998**. Vol. 94, № 12. P. 1729–1736.
25. Binnemans K., Jongen L., Görrler-Walrand C., D'Olieslager W., Hinz D., Meyer G. Lanthanide (III) Dodecanoates: Structure, Thermal Behaviour, and Ion-Size Effects on the Mesomorphism // *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2000**. Vol. 2000, № 7. P. 1429–1436.
26. Jongen L. Structure and Thermal Behaviour of Lanthanide (III) Soaps. **2002**.
27. Liu G., Conn C.E., Drummond C.J. Lanthanide Oleates: Chelation, Self-assembly, and Exemplification of Ordered Nanostructured Colloidal Contrast Agents for Medical Imaging // *Journal of Physical Chemistry B*. **2009**. Vol. 113, № 49. P. 15949–15959.
28. Gao F., Meng Q., Chi Y., Bu W., Fan Y., Ye L., Yang G. SIBFOY: experimental crystal structure determination. **1997**.
29. Zhang D., Huang C., Xu G., Yang J., Lin X., Lin Z. VOWGOD: experimental crystal structure determination. **1990**.
30. Huang C., Liu H., Li B., Xu G., Han Y., Ma Z. WIDNEC: experimental crystal structure determination. **1992**.
31. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book”). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson. **1997**.
32. Omagari S. Energy Transfer Processes in Polynuclear Lanthanide Complexes. **2019**.
33. Thompson M.K., Lough A.J., White A.J.P., Williams D.J., Kahwa I.A. Formation of two diverse classes of poly(amino-alkoxide) chelates and their mononuclear and polynuclear lanthanide (III) complexes // *Inorganic Chemistry*. **2003**. Vol. 42, № 16. P. 4828–4841.
34. Hubert-Pfalzgraf L.G., Sirio C., Bois C. Chemical routes to barium-cerium oxides: The quest for mixed-metal precursors. Molecular structure of Ba<sub>4</sub>Ce<sub>2</sub>(μ<sub>6</sub>-O)(thd)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OPr<sup>*i*</sup>)<sub>8</sub>(OPr<sup>*i*</sup>)<sub>2</sub> // *Polyhedron*. **1998**. Vol. 17, № 5–6. P. 821–830.
35. Kritikos M., Moustiakimov M., Wijk M., Westin G. Synthesis, structure and characterisation of Ln<sub>5</sub>O(OPr<sup>*i*</sup>)<sub>13</sub> with Ln = Nd, Gd or Er // *Dalton Transactions*. **2001**. Vol. 13. P. 1931–1938.
36. Sheng H.T., Li J.M., Zhang Y., Yao Y.M., Shen Q. Synthesis and molecular structure of new heterometal alkoxide clusters Ln<sub>2</sub>Na<sub>8</sub>(OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>14</sub>(THF)<sub>6</sub> (Ln = Sm, Y, Yb): Highly active catalysts

- for polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and trimethylene carbonate // *Polyhedron*. **2008**. Vol. 27, № 6. P. 1665–1672.
37. Petrus R., Chomiak K., Utko J., Bieńko A., Lis T., Sobota P. Heterometallic Group 4–Lanthanide Oxo-alkoxide Precursors for Synthesis of Binary Oxide Nanomaterials // *Inorganic Chemistry*. **2020**. Vol. 59, № 22. 16545–16556
  38. Liao S., Yang X., Jones R.A. Self-Assembly of luminescent hexanuclear lanthanide salen complexes // *Crystal Growth and Design*. **2012**. Vol. 12, № 2. P. 970–974.
  39. Zhao L., Wu J., Ke H., Tang J. Three dinuclear lanthanide (III) compounds of a polydentate Schiff base ligand: Slow magnetic relaxation behaviour of the Dy<sup>III</sup> derivative // *CrystEngComm*. **2013**. Vol. 15, № 26. P. 5301–5306.
  40. Wang W., Zhang J., Zhao J.-H., He Y.-C., Li M.-T., Yu Y. A lanthanide (III) dodecanuclear structure with a acylhydrazone Schiff-base ligand: slow magnetic relaxation and magnetocaloric effects // *CrystEngComm*. **2020**. Vol. 22. P. 7623–7627.
  41. Tamang S.R., Singh A., Bedi D., Bazkiaei A.R., Warner A.A., Glogau K., McDonald C., Unruh D.K., Findlater M. Polynuclear lanthanide–diketonato clusters for the catalytic hydroboration of carboxamides and esters // *Nature Catalysis*. **2020**. Vol. 3, № 2. P. 154–162.
  42. Xu C.Y., Qiao X.Y., Tan Y., Liu S.S., Hou W.Y., Cui Y.Y., Wu W.L., Hua Y.P., Wang W.M. Modulating single-molecule magnet behaviors of Dy<sub>4</sub><sup>III</sup> clusters through utilizing two different  $\beta$ -diketonate coligands // *Polyhedron*. **2019**. Vol. 160. P. 272–278.
  43. Yan P.F., Lin P.H., Habib F., Aharen T., Murugesu M., Deng Z.P., Li G.M., Sun W. Bin. Planar tetranuclear Dy (III) single-molecule magnet and its Sm (III), Gd (III), and Tb (III) analogues encapsulated by salen-type and  $\beta$ -diketonate ligands // *Inorganic Chemistry*. **2011**. Vol. 50, № 15. P. 7059–7065.
  44. Petit S., Baril-Robert F., Pilet G., Reber C., Luneau D. Luminescence spectroscopy of europium (III) and terbium (III) penta-, octa- and nonanuclear clusters with  $\beta$ -diketonate ligands // *Dalton Transactions*. **2009**. Vol. 34. P. 6809–6815.
  45. Fagin A.A., Fukin G.K., Cherkasov A. V., Shestakov A.F., Pushkarev A.P., Balashova T. V., Maleev A.A., Bochkarev M.N. Ln<sub>3</sub>I<sub>5</sub>(S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)(S<sub>2</sub>)(THF)<sub>10</sub> - A new type of molecular compounds // *Dalton Transactions*. **2016**. Vol. 45, № 11. P. 4558–4562.
  46. Žák Z., Unfried P., Giester G. The structures of some rare earth basic nitrates [Ln<sub>6</sub>( $\mu_6$ -O)( $\mu_3$ -OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, Ln=Y, Gd, Yb, x(Y, Yb)=4; x(Gd)=5. A novel rare earth metal cluster of the M<sub>6</sub>X<sub>8</sub> type with interstitial O atom // *Journal of Alloys and Compounds*. **1994**. Vol. 205. P. 235–242.
  47. Giester G., Unfried P., Žák Z. Syntheses and crystal structures of some new rare earth basic nitrates II: [Ln<sub>6</sub>O(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, Ln=Sm, Dy, Er; x(Sm)=6, x(Dy)=5, x(Er)=4 // *Journal of Alloys and Compounds*. **1997**. Vol. 257. P. 175–181.
  48. Giester G., Žák Z., Unfried P. Syntheses and crystal structures of rare earth basic nitrates hydrates. Part III. [Ln<sub>6</sub>( $\mu_6$ -O)( $\mu_3$ -OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>( $\eta^2$ -NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>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.
  49. Garrido Ribó E., Bell N.L., Xuan W., Luo J., Long D.-L., Liu T., Cronin L. Synthesis, Assembly and Sizing of Neutral, Lanthanide Substituted Molybdenum Blue Wheels {Mo<sub>90</sub>Ln<sub>10</sub>} // *Journal of American Chemical Society*. **2020**. Vol. 142, № 41. P. 17508–17514.
  50. Jin L., Li X.-X., Qi Y.-J., Niu P.-P., Zheng S.-T. Giant Hollow Heterometallic Polyoxoniobates with Sodalite-Type Lanthanide-Tungsten-Oxide Cages: Discrete Nanoclusters and Extended Frameworks // *Angewandte Chemie*. **2016**. Vol. 128, № 44. P. 13997–14001.
  51. Suzuki Y., Nagayama T., Sekine M., Mizuno A., Yamaguchi K. Precipitation incidence of the lanthanoid (III) hydroxides // *Journal of The Less-Common Metals*. **1986**. Vol. 126, № C. P. 351–356.
  52. Wang R., Carducci M.D., Zheng Z. Direct hydrolytic route to molecular oxo-hydroxo lanthanide clusters // *Inorganic Chemistry*. **2000**. Vol. 39, № 9. P. 1836–1837.



53. Mudring A.V., Timofte T., Babai A. Cluster-type basic lanthanide iodides  $[M_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{24}]I_8(H_2O)_8$  (M = Nd, Eu, Tb, Dy) // *Inorganic Chemistry*. **2006**. Vol. 45, № 13. P. 5162–5166.
54. Calvez G., Daiguebonne C., Guillou O., Le Dret F. A new series of anhydrous lanthanide-based octahedral hexanuclear complexes // *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2009**. Vol. 21. P. 3172–3178.
55. Zheng Z. Ligand-controlled self-assembly of polynuclear lanthanide—oxo/hydroxo complexes: From synthetic serendipity to rational supramolecular design // *Chemical Communications*. **2001**. Vol. 1, № 24. P. 2521–2529.
56. Wang R., Selby H.D., Liu H., Carducci M.D., Jin T., Zheng Z., Anthis J.W., Staples R.J. Halide-templated assembly of polynuclear lanthanide-hydroxo complexes // *Inorganic Chemistry*. **2002**. Vol. 41, № 2. P. 278–286.
57. Xing J., Schweighauser L., Okada S., Harano K., Nakamura E. Atomistic structures and dynamics of prenucleation clusters in MOF-2 and MOF-5 syntheses // *Nature Communications*. **2019**. Vol. 10, № 1. P. 3608.
58. Xu H., Sommer S., Broge N.L.N., Gao J., Iversen B.B. The Chemistry of Nucleation: In Situ Pair Distribution Function Analysis of Secondary Building Units During UiO-66 MOF Formation // *Chemistry - A European Journal*. **2019**. Vol. 25, № 8. P. 2051–2058.
59. Skjærvø S.L., Ong G.K., Grendal O.G., Wells K.H., Van Beek W., Ohara K., Milliron D.J., Tominaka S., Grande T., Einarsrud M.A. Understanding the Hydrothermal Formation of  $NaNbO_3$ : Its Full Reaction Scheme and Kinetics // *Inorganic Chemistry*. **2021**. Vol. 60, № 11. P. 7632–7640.
60. Anker A.S., Christiansen T.L., Weber M., Schmiele M., Brok E., Kjær E.T.S., Juhás P., Thomas R., Mehring M., Jensen K.M.Ø. Structural Changes during the Growth of Atomically Precise Metal Oxide Nanoclusters from Combined Pair Distribution Function and Small-Angle X-ray Scattering Analysis // *Angewandte Chemie*. **2021**. Vol. 60. P. 20407–20416.
61. Wang R., Zheng Z., Jin T., Staples R.J. Coordination chemistry of lanthanides at “high” pH: Synthesis and structure of the pentadecanuclear complex of europium (III) with tyrosine // *Angewandte Chemie*. **1999**. Vol. 38, № 12. P. 1813–1815.
62. Gao Y., Xu G.F., Zhao L., Tang J., Liu Z. Observation of slow magnetic relaxation in discrete dysprosium cubane // *Inorganic Chemistry*. **2009**. Vol. 48, № 24. P. 11495–11497.
63. Wang R., Zheng Z., Jin T., Staples R.J., Liu H., Carducci M.D., Jin T., Zheng C., Zheng Z. Lanthanide coordination with  $\alpha$ -amino acids under near physiological pH conditions: Polymetallic complexes containing the cubane-like  $[Ln_4(\mu_3-OH)_4]^{8+}$  cluster core // *Inorganic Chemistry*. **1999**. Vol. 38, № 12. P. 1813–1815.
64. Savard D., Lin P.H., Burchell T.J., Korobkov I., Wernsdorfer W., Clérac R., Murugesu M. Two-dimensional networks of lanthanide cubane-shaped dumbbells // *Inorganic Chemistry*. **2009**. Vol. 48, № 24. P. 11748–11754.
65. Yi X., Bernot K., Calvez G., Daiguebonne C., Guillou O. 3D organization of dysprosium cubanes // *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2013**. Vol. 34. P. 5879–5885.
66. Ma B.Q., Zhang D.S., Gao S., Jin T.Z., Yan C.H., Xu G.X. From cubane to supercubane: The design, synthesis, and structure of a three-dimensional open framework based on a  $Ln_4O_4$  cluster // *Angewandte Chemie*. **2000**. Vol. 39, № 20. P. 3644–3646.
67. Ma B.Q., Zhang D.S., Gao S., Jin T.Z., Yan C.H. The formation of  $Gd_4O_4$  cubane cluster controlled by L-valine // *New Journal of Chemistry*. **2000**. Vol. 24, № 5. P. 251–252.
68. Zhang H., Yu H., Ren J., Qu X. Reversible B/Z-DNA transition under the low salt condition and non-B-form polydApolydT selectivity by a cubane-like europium-L-aspartic acid complex // *Biophysical Journal*. **2006**. Vol. 90, № 9. P. 3203–3207.
69. Brunet G., Hamwi M., Lemes M.A., Gabidullin B., Murugesu M. A tunable lanthanide cubane platform incorporating air-stable radical ligands for enhanced magnetic communication // *Communications Chemistry*. **2018**. Vol. 1, № 1. P. 88.

70. Wong H.-Y., Chan W.T.K., Law G.-L. Assembly of Lanthanide(III) Cubanes and Dimers with Single-Molecule Magnetism and Photoluminescence // *Inorganic Chemistry*. **2018**. Vol. 57, № 12. P. 6893–6902.
71. John D., Urland W. Synthesis, crystal structure and magnetic behaviour of the new tetrameric gadolinium carboxylate  $[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CF}_3\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. **2007**. Vol. 633, № 15. P. 2587–2590.
72. Mishra S., Hubert-Pfalzgraf L.G., Daniele S., Rolland M., Jeanneau E., Jouguet B. Thermal dehydration of  $\text{Y}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ : Synthesis and molecular structures of  $[\text{Y}(\mu, \eta^1: \eta^1\text{-TFA})_3(\text{THF})(\text{H}_2\text{O})]_{1\infty} \cdot \text{THF}$  and  $[\text{Y}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu, \eta^1: \eta^1\text{-TFA})_6(\eta^1\text{-TFA})(\eta^2\text{-TFA})(\text{THF})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{THF}$  (TFA=trifluoroacetate) // *Inorganic Chemistry Communications*. **2009**. Vol. 12, № 2. P. 97–100.
73. Tsymbarenko D., Grebenyuk 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.
74. Rohde A., Urland W. Synthesis, crystal structures and magnetic behaviour of dimeric and tetrameric gadolinium carboxylates with trichloroacetic acid // *Dalton Transactions*. **2006**. Vol. 3, № 24. P. 2974–2978.
75. Abbas G., Lan Y., Kostakis G.E., Wernsdorfer W., Anson C.E., Powell A.K. Series of isostructural planar lanthanide complexes  $[\text{Ln}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdeaH})_2(\text{piv})_8]$  with single molecule magnet behavior for the  $\text{Dy}_4$  analogue // *Inorganic Chemistry*. **2010**. Vol. 49, № 17. P. 8067–8072.
76. Wu Z.L., Dong J., Ni W.Y., Zhang B.W., Cui J.Z., Zhao B. pH-induced  $\text{Dy}_4$  and  $\text{Dy}_{10}$  cluster-based 1D chains with different magnetic relaxation features // *Dalton Transactions*. **2014**. Vol. 43, № 44. P. 16838–16845.
77. Datta S., Baskar V., Li H., Roesky P.W. Synthesis and structural characterization of tetra- and pentanuclear lanthanide hydroxido clusters // *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2007**. Vol. 26. P. 4216–4220.
78. Zhang K., Montigaud V., Cador O., Li G.P., Le Guennic B., Tang J.K., Wang Y.Y. Tuning the Magnetic Interactions in  $\text{Dy}(\text{III})_4$  Single-Molecule Magnets // *Inorganic Chemistry*. **2018**. Vol. 57, № 14. P. 8550–8557.
79. Zhang K., Li G.P., Zhang C., Wang Y.Y. Tetranuclear dysprosium compound: Synthesis and single-molecule magnet properties // *Journal of Solid State Chemistry*. **2019**. Vol. 273. P. 11–16.
80. Zhou G.J., Richter J., Schnack J., Zheng Y.Z. Hydrophobicity-Driven Self-Assembly of an Eighteen-Membered Honeycomb Lattice with Almost Classical Spins // *Chemistry - A European Journal*. **2016**. Vol. 22, № 42. P. 14846–14850.
81. Angeli G.K., Sartsidou C., Vlachaki S., Spanopoulos I., Tsangarakis C., Kourtellaris A., Klontzas E., Froudakis G.E., Tasiopoulos A., Trikalitis P.N. Reticular Chemistry and the Discovery of a New Family of Rare Earth (4, 8)-Connected Metal-Organic Frameworks with csq Topology Based on  $\text{RE}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{COO})_8$  Clusters // *Applied Materials and Interfaces*. **2017**. Vol. 9, № 51. P. 44560–44566.
82. Liu S.J., Zhao J.P., Song W.C., Han S. De, Liu Z.Y., Bu X.H. Slow magnetic relaxation in two new 1D/0D  $\text{Dy}^{\text{III}}$  complexes with a sterically hindered carboxylate ligand // *Inorganic Chemistry*. **2013**. Vol. 52, № 4. P. 2103–2109.
83. Wang W.-M., Xue C.-L., Jing R.-Y., Ma X., Yang L.-N., Luo S., Wu Z. Two hexanuclear lanthanide clusters  $\text{Ln}_6^{\text{III}}$  featuring remarkable magnetocaloric effect and slow magnetic relaxation behavior // *New Journal of Chemistry*. **2020**. Vol. 44. P. 18025–18030.
84. Jami A.K., Kishore P.V.V.N., Baskar V. Functionalised  $\beta$ -diketone assisted self-assembly of a hexanuclear yttrium oxo-hydroxo cluster // *Polyhedron*. **2009**. Vol. 28, № 11. P. 2284–2286.
85. Guillerm V., Weseliński Ł.J., Belmabkhout Y., Cairns A.J., D'Elia V., Wojtas Ł., Adil K., Eddaoudi M. Discovery and introduction of a (3,18)-connected net as an ideal blueprint for the design of metal-organic frameworks // *Nature Chemistry*. **2014**. Vol. 6, № 8. P. 673–680.

86. Wei W., Wang X., Zhang K., Tian C. Bin, Du S.W. Tuning the Topology from fcu to pcu: Synthesis and Magnetocaloric Effect of Metal-Organic Frameworks Based on a Hexanuclear Gd (III)-Hydroxy Cluster // *Crystal Growth and Design*. **2019**. Vol. 19, № 1. P. 55–59.
87. Huang W., Chen W., Bai Q., Zhang Z., Feng M., Zheng Z. Anion-Guided Stepwise Assembly of High-Nuclearity Lanthanide Hydroxide Clusters // *Angewandte Chemie*. **2022**. Vol. 61, № e202205385. P. 1–7.
88. Unfried P., Rossmann K., Blaha H. Zwei neue basische Yttrium-Nitrate:  $Y(OH)_x(NO_3)_{3-x} \cdot H_2O$  und  $YO_{x/2}(NO_3)_{3-x}$  ( $x=1.5$ ) // *Monatshefte für Chemie*. **1991**. Vol. 122. P. 635–644.
89. Calvez G., Guillou O., Daiguebonne C., Car P.E., Guillerm V., Gérault Y., Le Dret F., Mahé N. Octahedral hexanuclear complexes involving light lanthanide ions // *Inorganica Chimica Acta*. **2008**. Vol. 361, № 8. P. 2349–2356.
90. Le Natur F., Calvez G., Guégan J.-P., Le Pollès L., Trivelli X., Bernot K., Daiguebonne C., Neaime C., Costuas K., Grasset F., Guillou O. Characterization and Luminescence Properties of Lanthanide-Based Polynuclear Complexes Nanoaggregates // *Inorganic Chemistry*. **2015**. Vol. 54, № 12. P. 6043–6054.
91. Yu X., Oganov A.R., Popov I.A., Boldyrev A.I. D-AO spherical aromaticity in  $Ce_6O_8$  // *Journal of Computational Chemistry*. **2016**. Vol. 37, № 1. P. 103–109.
92. Mathey L., Paul M., Copéret C., Tsurugi H., Mashima K. Cerium (IV) Hexanuclear Clusters from Cerium (III) Precursors: Molecular Models for Oxidative Growth of Ceria Nanoparticles // *Chemistry - A European Journal*. **2015**. Vol. 21, № 38. P. 13454–13461.
93. Toledano P., Ribot F., Sanchez C. Synthèse et structure de composé  $[Ce_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(acac)_{12}]$  // *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris. Série 2 : Sciences de la Terre et des Planètes*. **1990**. Vol. 311. P. 1315–1320.
94. Das R., Sarma R., Baruah J.B. A hexanuclear cerium (IV) cluster with mixed coordination environment // *Inorganic Chemistry Communications*. **2010**. Vol. 13, № 6. P. 793–795.
95. Mereacre V., Ako A.M., Akhtar M.N., Lindemann A., Anson C.E., Powell A.K. Homo- and heterovalent polynuclear cerium and cerium/manganese aggregates // *Helvetica Chimica Acta*. **2009**. Vol. 92, № 11. P. 2507–2524.
96. Mitchell K.J., Goodsell J.L., Russell-Webster B., Twahir U.T., Angerhofer A., Abboud K.A., Christou G. Expansion of the Family of Molecular Nanoparticles of Cerium Dioxide and Their Catalytic Scavenging of Hydroxyl Radicals // *Inorganic Chemistry*. **2021**. Vol. 60, № 3. P. 1641–1653.
97. Shirase S., Tamaki S., Shinohara K., Tsurugi H., Satoh T., Mashima K. Cerium (IV) Carboxylate Photocatalyst for Catalytic Radical Formation from Carboxylic Acids: Decarboxylative Oxygenation of Aliphatic Carboxylic Acids and Lactonization of Aromatic Carboxylic Acids // *Journal of American Chemical Society*. **2020**. Vol. 142, № 12. P. 5668–5675.
98. Estes S.L., Antonio M.R., Soderholm L. Tetravalent Ce in the Nitrate-Decorated Hexanuclear Cluster  $[Ce_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4]^{12+}$ : A Structural End Point for Ceria Nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C*. **2016**. Vol. 120, № 10. P. 5810–5818.
99. Mitchell K.J., Abboud K.A., Christou G. Atomically-precise colloidal nanoparticles of cerium dioxide // *Nature Communications*. **2017**. Vol. 8, № 1. P. 1–7.
100. Wasson M.C., Zhang X., Otake K.I., Rosen A.S., Alayoglu S., Krzyaniak M.D., Chen Z., Redfern L.R., Robison L., Son F.A., Chen Y., Islamoglu T., Notestein J.M., Snurr R.Q., Wasielewski M.R., Farha O.K. Supramolecular Porous Assemblies of Atomically Precise Catalytically Active Cerium-Based Clusters // *Chemistry of Materials*. **2020**. Vol. 32, № 19. P. 8522–8529.
101. Canaj A.B., Siczek M., Lis T., Murrie M., Brechin E.K., Milios C.J. A  $[Ce_{21}]$  keplerate // *Dalton Transactions*. **2017**. Vol. 46, № 24. P. 7677–7680.
102. Russell-Webster B., Lopez-Nieto J., Abboud K.A., Christou G. Truly Monodisperse Molecular Nanoparticles of Cerium Dioxide of 2.4 nm dimensions: A  $\{Ce_{100}O_{167}\}$  Cluster // *Angewandte Chemie*. **2021**. Vol. 60, № 22. P. 12591–12596.

103. Da Cunha T.T., Pointillart F., Le Guennic B., Pereira C.L.M., Golhen S., Cador O., Ouahab L. Difluorodioxophosphate-based hollow hexanuclear lanthanide (III) clusters decorated with tetrathiafulvalene ligands // *Inorganic Chemistry*. **2013**. Vol. 52, № 17. P. 9711–9713.
104. Slovokhotov Y.L., Zubavichus Y.V., A. Beliakova O. EXAFS local structure studies of organometallic and cluster species // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. **2000**. Vol. 448, № 1–2. P. 302–307.
105. Billinge S.J.L. The rise of the X-ray atomic pair distribution function method: A series of fortunate events // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. **2019**. Vol. 377, № 2147. P. 20180413.
106. Terban M.W., Billinge S.J.L. Structural Analysis of Molecular Materials Using the Pair Distribution Function // *Chemical Reviews*. **2022**. Vol. 122, № 1. P. 1208–1272.
107. Christensen R.S., Kløve M., Roelsgaard M., Sommer S., Iversen B.B. Unravelling the complex formation mechanism of HfO<sub>2</sub> nanocrystals using in situ pair distribution function analysis // *Nanoscale*. **2021**. Vol. 13, № 29. P. 12711–12719.
108. Firth F.C.N., Gaultois M.W., Wu Y., Stratford J.M., Keeble D.S., Grey C.P., Cliffe M.J. Exploring the Role of Cluster Formation in UiO Family Hf Metal–Organic Frameworks with *in situ* X-ray Pair Distribution Function Analysis // *Journal of American Chemical Society*. **2021**. Vol. 143, № 47. P. 19668–19683.
109. Terban M.W., Banerjee D., Ghose S., Medasani B., Shukla A., Legg B.A., Zhou Y., Zhu Z., Sushko M.L., De Yoreo J.J., Liu J., Thallapally P.K., Billinge S.J.L. Early stage structural development of prototypical zeolitic imidazolate framework (ZIF) in solution // *Nanoscale*. **2018**. Vol. 10, № 9. P. 4291–4300.
110. Lumpe H., Menke A., Haisch C., Mayer P., Kabelitz A., Yusenko K.V., Guilherme Buzanich A., Block T., Pöttgen R., Emmerling F., Daumann L.J. The Earlier the Better: Structural Analysis and Separation of Lanthanides with Pyrroloquinoline Quinone // *Chemistry — A European Journal*. **2020**. Vol. 26, № 44. P. 10133–10139.
111. Ogawa T., Iyoki K., Fukushima T., Kajikawa Y. Landscape of research areas for zeolites and metal-organic frameworks using computational classification based on citation networks // *Materials*. **2017**. Vol. 10, № 12. P. 1–20.
112. Morris R.E., Wheatley P.S. Gas Storage in Nanoporous Materials // *Angewandte Chemie*. **2008**. Vol. 47, № 27. P. 4966–4981.
113. Li H., Wang K., Sun Y., Lollar C.T., Li J., Zhou H.-C. Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks // *Materials Today*. **2018**. Vol. 21, № 2. P. 108–121.
114. Huangfu M., Wang M., Lin C., Wang J., Wu P. Luminescent metal–organic frameworks as chemical sensors based on “mechanism–response”: a review // *Dalton Transactions*. **2021**. Vol. 50, № 10. P. 3429–3449.
115. Fang X., Zong B., Mao S. Metal–Organic Framework-Based Sensors for Environmental Contaminant Sensing // *Nano-Micro Letters*. **2018**. Vol. 10, № 4. P. 64.
116. Wu M.-X., Yang Y.-W. Metal–Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy // *Advanced Materials*. **2017**. Vol. 29, № 23. P. 1606134.
117. Kotzabasaki M., Froudakis G.E. Review of computer simulations on anti-cancer drug delivery in MOFs // *Inorganic Chemistry Frontiers*. **2018**. Vol. 5, № 6. P. 1255–1272.
118. Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su C.-Y. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis // *Chemical Society Reviews*. **2014**. Vol. 43, № 16. P. 6011–6061.
119. Al-Rowaili F.N., Jamal A., Ba Shammakh M.S., Rana A. A Review on Recent Advances for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methanol Using Metal–Organic Framework (MOF) and Non-MOF Catalysts: Challenges and Future Prospects // *Sustainable Chemical Engineering*. **2018**. Vol. 6, № 12. P. 15895–15914.

120. Goetjen T.A., Liu J., Wu Y., Sui J., Zhang X., Hupp J.T., Farha O.K. Metal–organic framework (MOF) materials as polymerization catalysts: a review and recent advances // *Chemical Communications*. **2020**. Vol. 56, № 72. P. 10409–10418.
121. Reineke T.M., Eddaoudi M., Fehr M., Kelley D., Yaghi O.M. From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites // *Journal of American Chemical Society*. **1999**. Vol. 121, № 8. P. 1651–1657.
122. Vizuet J.P., Lewis A.L., Mccandless G.T., Balkus K.J. Holmium-based Metal-Organic Frameworks using the BDC Linker // *Polyhedron*. **2021**. P. 115283–115283.
123. Abbasi A., Mohammadnezhad F., Geranmayeh S. A Novel 3-D Nanoporous Ce (III) Metal-Organic Framework with Terephthalic Acid; Thermal, Topology, Porosity and Structural Studies // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. **2014**. Vol. 24, № 6. P. 1021–1026.
124. Zhang J., Bu J.T., Chen S., Wu T., Zheng S., Chen Y., Nieto R.A., Feng P., Bu X. Urothermal synthesis of crystalline porous materials // *Angewandte Chemie*. **2010**. Vol. 49, № 47. P. 8876–8879.
125. Yu L.-Q., Huang R.-D., Xu Y.-Q., Liu T.-F., Chu W., Hu C.-W. Syntheses, structures and properties of novel 3D lanthanide metal-organic frameworks with paddle-wheel building blocks // *Inorganica Chimica Acta*. **2008**. Vol. 361, № 7. P. 2115–2122.
126. Geranmayeh S., Mohammadnezhad F., Abbasi A. Preparation of ceria nanoparticles by thermal decomposition of a new two dimensional Ce(III) coordination polymer // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. **2016**. Vol. 26, № 1. P. 109–116.
127. Han Y., Li X., Li L., Ma C., Shen Z., Song Y., You X. Structures and Properties of Porous Coordination Polymers Based on Lanthanide Carboxylate Building Units // *Inorganic Chemistry*. **2010**. Vol. 49, № 23. P. 10781–10787.
128. Daignebonne C., Kerbellec N., Guillou O., Bünzli J.-C., Gumy F., Catala L., Mallah T., Audebrand N., Géralt Y., Bernot K., Calvez G. Structural and Luminescent Properties of Micro- and Nanosized Particles of Lanthanide Terephthalate Coordination Polymers // *Inorganic Chemistry*. **2008**. Vol. 47, № 9. P. 3700–3708.
129. Deng H., Grunder S., Cordova K.E., Valente C., Furukawa H., Hmadeh M., Gándara F., Whalley A.C., Liu Z., Asahina S., Kazumori H., O’Keeffe M., Terasaki O., Stoddart J.F., Yaghi O.M. Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks // *Science*. **2012**. Vol. 336, № 6084. P. 1018–1023.
130. Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., Keffe M.O., Yaghi O.M., Kimrn J., Yaghi O.M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage Systematic Design and Functionality MOFs and Size Isorecticular in Application Storage // *Science*. **2008**. Vol. 295, № 5554. P. 469–472.
131. Devic T., David O., Valls M., Marrot J., Couty F., Férey G. An Illustration of the Limit of the Metal Organic Framework’s Isorecticular Principle Using a Semirigid Tritopic Linker Obtained by “Click” Chemistry // *Journal of American Chemical Society*. **2007**. Vol. 129, № 42. P. 12614–12615.
132. Min Z., Singh-Wilmot M.A., Cahill C.L., Andrews M., Taylor R. Isorecticular Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Structures and Photoluminescence of a Family of 3D Phenylcarboxylates // *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2012**. Vol. 2012, № 28. P. 4419–4426.
133. Yao Q., Bermejo Gómez A., Su J., Pascanu V., Yun Y., Zheng H., Chen H., Liu L., Abdelhamid H.N., Martín-Matute B., Zou X. Series of Highly Stable Isorecticular Lanthanide Metal–Organic Frameworks with Expanding Pore Size and Tunable Luminescent Properties // *Chemistry of Materials*. **2015**. Vol. 27, № 15. P. 5332–5339.
134. Luo T.Y., Liu C., Eliseeva S.V., Muldoon P.F., Petoud S., Rosi N.L. Rare Earth pcu Metal-Organic Framework Platform Based on RE<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>(COO)<sub>6</sub><sup>2+</sup> Clusters: Rational Design, Directed Synthesis, and Deliberate Tuning of Excitation Wavelengths // *Journal of American Chemical Society*. **2017**. Vol. 139, № 27. P. 9333–9340.

135. Devic T., Serre C., Audebrand N., Marrot J., Férey G. MIL-103, A 3-D Lanthanide-Based Metal Organic Framework with Large One-Dimensional Tunnels and A High Surface Area // *Journal of American Chemical Society*. **2005**. Vol. 127, № 37. P. 12788–12789.
136. Zhao N., Cai K., He H. The synthesis of metal–organic frameworks with template strategies // *Dalton Transactions*. **2020**. Vol. 49, № 33. P. 11467–11479.
137. Duan C., Li F., Zhang H., Li J., Wang X., Xi H. Template synthesis of hierarchical porous metal–organic frameworks with tunable porosity // *RSC Advances*. **2017**. Vol. 7, № 82. P. 52245–52251.
138. Rani P., Srivastava R. Exploring the dicationic gemini surfactant for the generation of mesopores: a step towards the construction of a hierarchical metal–organic framework // *Inorganic Chemistry Frontiers*. **2018**. Vol. 5, № 11. P. 2856–2867.
139. Larsen R.W., Mayers J.M., Wojtas L. A novel photo-active Cd:1,4-benzene dicarboxylate metal organic framework templated using  $[\text{Ru}(\text{II})(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ : synthesis and photophysics of RWLC-5 // *Dalton Transactions*. **2017**. Vol. 46, № 37. P. 12711–12716.
140. Du D.Y., Qin J.S., Li S.L., Su Z.M., Lan Y.Q. Recent advances in porous polyoxometalate-based metal-organic framework materials // *Chemical Society Reviews*. **2014**. Vol. 43, № 13. P. 4615–4632.
141. Li D., Xu Q., Li Y., Qiu Y., Ma P., Niu J., Wang J. A Stable Polyoxometalate-Based Metal–Organic Framework as Highly Efficient Heterogeneous Catalyst for Oxidation of Alcohols // *Inorganic Chemistry*. **2019**. Vol. 58, № 8. P. 4945–4953.
142. Shen K., Zhang L., Chen X., Liu L., Zhang D., Han Y., Chen J., Long J., Luque R., Li Y., Chen B. Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals // *Science*. **2018**. Vol. 359, № 6372. P. 206–210.
143. Chen G., Huang S., Kou X., Wei S., Huang S., Jiang S., Shen J., Zhu F., Ouyang G. A Convenient and Versatile Amino-Acid-Boosted Biomimetic Strategy for the Nondestructive Encapsulation of Biomacromolecules within Metal–Organic Frameworks // *Angewandte Chemie*. **2019**. Vol. 58, № 5. P. 1463–1467.
144. Wang H., Han L., Zheng D., Yang M., Andaloussi Y.H., Cheng P., Zhang Z., Ma S., Zaworotko M.J., Feng Y., Chen Y. Protein-Structure-Directed Metal–Organic Zeolite-like Networks as Biomacromolecule Carriers // *Angewandte Chemie*. **2020**. Vol. 132, № 15. P. 6322–6326.
145. de Lill D.T., Gunning N.S., Cahill C.L. Toward Templated Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Structures, Thermal Properties, and Luminescence of Three Novel Lanthanide–Adipate Frameworks // *Inorganic Chemistry*. **2005**. Vol. 44, № 2. P. 258–266.
146. Cai B., Ren Y., Jiang H., Zheng D., Shi D., Qian Y., Chen J. A mixed-valence lanthanide metal–organic framework, templated by 2,2'-bipyridine formed in situ reaction: synthesis, structure, and luminescent properties // *CrystEngComm*. **2012**. Vol. 14, № 16. P. 5285.
147. Zhang D.-J., Yu Y.-Z., Wang J.-J., Wang E.-N., Jin F., Zhang M.-Y., Huang H.-N., Zhao Q.-Q., Shi Y.-F. Lanthanide (III) based metal organic frameworks constructed from 5-nitroisophthalate ligand with 2,4,5-tri(4-pyridyl)-imidazole templates: Syntheses, structures, and luminescent properties // *Polyhedron*. **2016**. Vol. 117. P. 703–709.
148. Zhao S.-N., Zhang Y., Song S.-Y., Zhang H.-J. Design strategies and applications of charged metal organic frameworks // *Coordination Chemistry Reviews*. **2019**. Vol. 398. P. 113007–113007.
149. Wu Y.-P., Xu G.-W., Dong W.-W., Zhao J., Li D.-S., Zhang J., Bu X. Anionic Lanthanide MOFs as a Platform for Iron-Selective Sensing, Systematic Color Tuning, and Efficient Nanoparticle Catalysis // *Inorganic Chemistry*. **2017**. Vol. 56, № 3. P. 1402–1411.
150. Zhao S.-N., Song X.-Z., Zhu M., Meng X., Wu L.-L., Feng J., Song S.-Y., Zhang H.-J. Encapsulation of  $\text{Ln}^{\text{III}}$  Ions/Dyes within a Microporous Anionic MOF by Post-synthetic Ionic Exchange Serving as a  $\text{Ln}^{\text{III}}$  Ion Probe and Two-Color Luminescent Sensors // *Chemistry — A European Journal*. **2015**. Vol. 21, № 27. P. 9748–9752.
151. Cui Z., Zhang X., Liu S., Zhou L., Li W., Zhang J. Anionic Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Selective Separation of Cationic Dyes, Solvatochromic Behavior, and Luminescent Sensing of Co (II) Ion // *Inorganic Chemistry*. **2018**. Vol. 57, № 18. P. 11463–11473.

152. Chakraborty A., Bhattacharyya S., Hazra A., Ghosh A.C., Maji T.K. Post-synthetic metalation in an anionic MOF for efficient catalytic activity and removal of heavy metal ions from aqueous solution // *Chemical Communications*. **2016**. Vol. 52, № 13. P. 2831–2834.
153. Wang X., Wang Y., Silver M.A., Gui D., Bai Z., Wang Y., Liu W., Chen L., Diwu J., Chai Z., Wang S. Superprotonic conduction through one-dimensional ordered alkali metal ion chains in a lanthanide-organic framework // *Chemical Communications*. **2018**. Vol. 54, № 35. P. 4429–4432.
154. Nagarkar S.S., Unni S.M., Sharma A., Kurungot S., Ghosh S.K. Two-in-One: Inherent Anhydrous and Water-Assisted High Proton Conduction in a 3D Metal-Organic Framework // *Angewandte Chemie*. **2014**. Vol. 53, № 10. P. 2638–2642.
155. Si X.-J., Jia J., Bao Y.-L., Wu Y.-P., Liu Y., Dong W.-W., Zhao J., Li D.-S. Superprotonic conductivity of a 3D anionic metal-organic framework by synergistic effect of guest  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$  cations, water molecules and host carboxylates // *Journal of Solid State Chemistry*. **2021**. Vol. 299. P. 122168.
156. Feng L., Pang J., She P., Li J.L., Qin J.S., Du D.Y., Zhou H.C. Metal–Organic Frameworks Based on Group 3 and 4 Metals // *Advanced Materials*. **2020**. Vol. 66. P. 1–31.
157. Kobylarczyk J., Kuzniak E., Liberka M., Chorazy S., Sieklucka B., Podgajny R. Modular approach towards functional multimetallic coordination clusters // *Coordination Chemistry Reviews*. **2020**. Vol. 419. P. 213394–213394.
158. Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K.P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability // *Journal of American Chemical Society*. **2008**. Vol. 130, № 42. P. 13850–13851.
159. Winarta J., Shan B., McIntyre S.M., Ye L., Wang C., Liu J., Mu B. A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal-Organic Framework // *Crystal Growth and Design*. **2020**. Vol. 20, № 2. P. 1347–1362.
160. Lammert M., Wharmby M.T., Smolders S., Bueken B., Lieb A., Lomachenko K.A., De Vos D., Stock N. Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66 architecture: Synthesis, properties and redox catalytic activity // *Chemical Communications*. **2015**. Vol. 51, № 63. P. 12578–12581.
161. Donnarumma P.R., Frojmovic S., Marino P., Bicalho H.A., Titi H.M., Howarth A.J. Synthetic approaches for accessing rare-earth analogues of UiO-66 // *Chemical Communications*. **2021**. Vol. 57, № 50. P. 6121–6124.
162. Xue D.X., Cairns A.J., Belmabkhout Y., Wojtas L., Liu Y., Alkordi M.H., Eddaoudi M. Tunable rare-earth fcu-MOFs: A platform for systematic enhancement of  $\text{CO}_2$  adsorption energetics and uptake // *Journal of American Chemical Society*. **2013**. Vol. 135, № 20. P. 7660–7667.
163. Dybtsev D.N., Sopianik A.A., Fedin V.P. Pre-synthesized secondary building units in the rational synthesis of porous coordination polymers // *Mendeleev Communications*. **2017**. Vol. 27, № 4. P. 321–331.
164. Yao H., Calvez G., Daiguebonne C., Suffren Y., Bernot K., Roisnel T., Guillou O. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescence Properties of the Iso-Reticular Series of Lanthanide Coordination Polymers Synthesized from Hexa-Lanthanide Molecular Precursors // *Inorganic Chemistry*. **2022**. Vol. 61, № 12. P. 4895–4908.
165. Yao H., Calvez G., Daiguebonne C., Suffren Y., Bernot K., Guillou O. Microwave-assisted synthesis of lanthanide coordination polymers with 2-bromobenzoic acid as ligand from hexa-lanthanide molecular precursors // *Journal of Molecular Structure*. **2022**. Vol. 1250. P. 131918.
166. Yao H., Calvez G., Daiguebonne C., Bernot K., Suffren Y., Puget M., Lescop C., Guillou O. Hexalanthanide Complexes as Molecular Precursors: Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent and Magnetic Properties // *Inorganic Chemistry*. **2017**. Vol. 56, № 23. P. 14632–14642.
167. Yao H., Calvez G., Daiguebonne C., Suffren Y., Bernot K., Guillou O. Hexanuclear Molecular Precursors as Tools to Design Luminescent Coordination Polymers with Lanthanide Segregation // *Inorganic Chemistry*. **2021**. Vol. 60, № 21. P. 16782–16793.
168. Granovsky A.A. Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> **2013**.

169. Stuttgart/Cologne energy-consistent (ab initio) pseudopotentials. <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>
170. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *Journal of Chemical Physics*. **2010**. Vol. 132, № 15. P. 154104.
171. Juhás P., Davis T., Farrow C.L., Billinge S.J.L. PDFgetX3: A rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions // *Journal of Applied Crystallography*. **2013**. Vol. 46, № 2. P. 560–566.
172. Juhás P., Farrow C.L., Yang X., Knox K.R., Billinge S.J.L. Complex modeling: A strategy and software program for combining multiple information sources to solve ill posed structure and nanostructure inverse problems // *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. **2015**. Vol. 71. P. 562–568.
173. Clark A.H., Imbao J., Frahm R., Nachtegaal M. ProQEXAFS: A highly optimized parallelized rapid processing software for QEXAFS data // *Journal of Synchrotron Radiation*. **2020**. Vol. 27. P. 551–557.
174. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *Journal of Synchrotron Radiation*. **2005**. Vol. 12, № 4. P. 537–541.
175. Aquilante F., Autschbach J., Carlson R.K., Chibotaru L.F., Delcey M.G., De Vico L., Fdez. Galván I., Ferré N., Frutos L.M., Gagliardi L., Garavelli M., Giussani A., Hoyer C.E., Li Manni G., Lischka H., Ma D., Malmqvist P.Å., Müller T., Nenov A., Olivucci M., Pedersen T.B., Peng D., Plasser F., Pritchard B., Reiher M., Rivalta I., Schapiro I., Segarra-Martí J., Stenrup M., Truhlar D.G., Ungur L., Valentini A., Vancoillie S., Veryazov V., Vysotskiy V.P., Weingart O., Zapata F., Lindh R. Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table // *Journal of Computational Chemistry*. **2016**. Vol. 37, № 5. P. 506–541.
176. Chibotaru L.F., Ungur L. Ab initio calculation of anisotropic magnetic properties of complexes. I. Unique definition of pseudospin Hamiltonians and their derivation // *Journal of Chemical Physics*. **2012**. Vol. 137, № 6. P. 064112.
177. Lines M.E. Orbital angular momentum in the theory of paramagnetic clusters // *Journal of Chemical Physics*. **1971**. Vol. 55, № 6. P. 2977–2984.
178. L.Ungur, F.Chibotaru. POLY\_ANISO. **2006**.
179. Rebuffi L., Plaisier J.R., Abdellatif M., Lausi A., Scardi P. MCX: a Synchrotron Radiation Beamline for X-ray Diffraction Line Profile Analysis // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. **2014**. Vol. 640, № 15. P. 3100–3106.
180. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok/XSA Diffraction Beamline for Studying Crystalline Samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // *Crystal Research and Technology*. **2020**. Vol. 55, № 5. P. 1900184.
181. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // *Zeitschrift für Kristallographie*. **2014**. Vol. 229, № 5. P. 345–352.
182. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. **2015**. Vol. 71, № Md. P. 3–8.
183. Sheldrick G.M. SADABS, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. **1998**.
184. Agilent Technologies UK Ltd. CrysAlisPRO. **2013**.
185. Kabsch W. XDS // *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography*. **2010**. Vol. 66, № 2. P. 125–132.
186. Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. The rich stereochemistry of eight-vertex polyhedra: A continuous shape measures study // *Chemistry — A European Journal*. **2005**. Vol. 11, № 5. P. 1479–1494.
187. Bernuz E., Carreras A., Llunell M., Alemany P. CosymLib. **2017**.
188. Grebenyuk D., Zobel M., Polentarutti M., Ungur L., Kendin M., Zakharov K., Degtyarenko P., Vasiliev A., Tsybarenko 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.
189. Tsybarenko 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.
190. Kuzmina N.P., Martynova I.A., Tsybarenko D.M., Lyssenko K.A. Novel mononuclear mixed ligand Ce (III) pivalate with protonated cationic form of monoethanolamine as ancillary ligand // *Inorganic Chemistry Communications*. **2011**. Vol. 14, № 1. P. 180–183.
191. Zheng T.-F., Cao C., Dong P.-P., Liu S.-J., Wang F.-F., Tong X.-L., Liao J.-S., Chen J.-L., Wen H.-R. Synthesis, structures and magnetocaloric properties of two dinuclear Gd<sup>III</sup> clusters derived from monocarboxylate ligands // *Polyhedron*. **2016**. Vol. 113. P. 96–101.
192. Fomina I.G., Dobrokhotova Z.V., Aleksandrov G.G., Zhilov V.I., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Zhigunov D.M., Bogomyakov A.S., Gerasimova V.I., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. Synthesis and characterization of new heterodinuclear (Eu, Tb) lanthanide pivalates // *Polyhedron*. **2013**. Vol. 50, № 1. P. 297–305.
193. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 6th Edition. **2009**.
194. D'Vries R.F., Álvarez-García S., Sneško N., Bausá L.E., Gutiérrez-Puebla E., De Andrés A., Monge M.Á. Multimetal rare earth MOFs for lighting and thermometry: Tailoring color and optimal temperature range through enhanced disulfobenzoic triplet phosphorescence // *Journal of Materials Chemistry C*. **2013**. Vol. 1, № 39. P. 6316–6324.
195. Liu X., Akerboom S., De Jong M., Mutikainen I., Tanase S., Meijerink A., Bouwman E. Mixed-Lanthanoid Metal-Organic Framework for Ratiometric Cryogenic Temperature Sensing // *Inorganic Chemistry*. **2015**. Vol. 54, № 23. P. 11323–11329.
196. Cui Y., Xu H., Yue Y., Guo Z., Yu J., Chen Z., Gao J., Yang Y., Qian G., Chen B. A Luminescent Mixed-Lanthanide Metal–Organic Framework Thermometer // *Journal of American Chemical Society*. **2012**. Vol. 134, № 9. P. 3979–3982.
197. Fu L., Fu Z., Yu Y., Wu Z., Jeong J.H. An Eu/Tb-codoped inorganic apatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F luminescent thermometer // *Ceramics International*. **2015**. Vol. 41, № 5. P. 7010–7016.
198. Marciniak L., Bednarkiewicz A. The influence of dopant concentration on temperature dependent emission spectra in LiLa<sub>1-x-y</sub>Eu<sub>x</sub>Tb<sub>y</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> nanocrystals: toward rational design of highly-sensitive luminescent nanothermometers // *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2016**. Vol. 18, № 23. P. 15584–15592.
199. Terban M.W., Shi C., Silbernagel R., Clearfield A., Billinge S.J.L. Local Environment of Terbium (III) Ions in Layered Nanocrystalline Zirconium (IV) Phosphonate-Phosphate Ion Exchange Materials // *Inorganic Chemistry*. **2017**. Vol. 56, № 15. P. 8837–8846.
200. Thomä S.L.J., Krauss S.W., Eckardt M., Chater P., Zobel M. Atomic insight into hydration shells around faceted nanoparticles // *Nature Communications*. **2019**. Vol. 10, № 995.
201. Tong Y.-Z., Wang Q.-L., Yang G., Yang G.-M., Yan S.-P., Liao D.-Z., Cheng P. Hydrolytic synthesis and structural characterization of five hexanuclear oxo-hydroxo lanthanide clusters // *CrystEngComm*. **2010**. Vol. 12, № 2. P. 543–548.
202. Wang R., Liu H., Carducci M.D., Jin T., Zheng C., Zheng Z. Lanthanide coordination with  $\alpha$ -amino acids under near physiological pH conditions: Polymetallic complexes containing the cubane-like [Ln<sub>4</sub>( $\mu_3$ -OH)<sub>4</sub>]<sup>8+</sup> cluster core // *Inorganic Chemistry*. **2001**. Vol. 40, № 12. P. 2743–2750.
203. Speck A.L. PLATON, a multipurpose crystallographic tool. **1980**.
204. Le Natur F. Complexes homo- et hétéro-hexanucléaires de terres rares : Ordre local, assemblage modulaire et propriétés de luminescence associées. **2014**. 247 p.
205. Bierke T. UDUNAK: experimental crystal structure determination. **2013**.

206. Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falcicchio A., Moliterni A., Rizzi R. EXPO software for solving crystal structures by powder diffraction data: methods and application // *Crystal Research and Technology*. **2015**. Vol. 50, № 9–10. P. 737–742.
207. D'Arras L., Sassoey 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.
208. Derakhshandeh P.G., Abednatanzi S., Leus K., Janczak J., Van Deun R., Van Der Voort P., Van Hecke K. Ce (III)-Based Frameworks: From 1D Chain to 3D Porous Metal–Organic Framework // *Crystal Growth and Design*. **2019**. Vol. 19, № 12. P. 7096–7105.
209. Kim Y.J., Jung D.Y. Conformation change of the cyclohexanedicarboxylate ligand toward 2D and 3D La (III)-organic coordination networks // *Chemical Communications*. **2002**. Vol. 2, № 8. P. 908–909.
210. Atzori C., Ethiraj J., Colombo V., Bonino F., Bordiga S. Adsorption Properties of  $\text{Ce}_5(\text{BDC})_{7.5}(\text{DMF})_4$  MOF // *Inorganics*. **2020**. Vol. 8, № 9. P. 1–10.
211. Dey S., Dhal G.C. Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations // *Materials Science for Energy Technologies*. **2020**. Vol. 3. P. 6–24.
212. Fomina I., Dobrokhotova Z., Aleksandrov G., Emelina A., Bykov M., Malkerova I., Bogomyakov A., Puntus L., Novotortsev V., Eremenko I. Novel 1D coordination polymer  $\{\text{Tm}(\text{Piv})_3\}_n$ : Synthesis, structure, magnetic properties and thermal behavior // *Journal of Solid State Chemistry*. **2012**. Vol. 185. P. 49–55.

## 8. Приложение‡

**Приложение III.** Параметры элементарной ячейки некоторых  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$  при 293 К и при низкой температуре.

Ln	T, K	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ или $\gamma$ , °	V, Å
La	293	12.2069(14)	21.318(3)	7.9710(10)	106.714(11)	1986.6(3)
	120	12.0360(7)	21.0735(12)	7.9245(5)	107.0829(10)	1921.3(2)
Tb	293	11.5721(16)	= a	9.434(4)	120	1094.1(4)
Y	293	11.5115(2)	= a	9.3896(3)	120	1077.56(5)
Ho	293	11.5243(2)	= a	9.3698(3)	120	1077.68(3)
Er	293	11.5405(8)	= a	9.3457(10)	120	1077.93(12)
	293	11.5051(16)	= a	9.342(2)	120	1070.9(3)
Tm	150*	10.7469(7)	= a	9.5447(7)	120	954.68(11)
	293	11.5018(6)	= a	9.2987(19)	120	1065.3(2)
Yb	120	10.7179(19)	= a	9.5131(17)	120	946.4(3)
	293	11.5000(2)	= a	9.2616(7)	120	1060.77(8)
Lu	120	10.707(3)	= a	9.467(2)	120	940.0(7)

\* — данные для  $[\text{Tm}(\text{piv})_3]_\infty$  при 150 К взяты из работы [212].

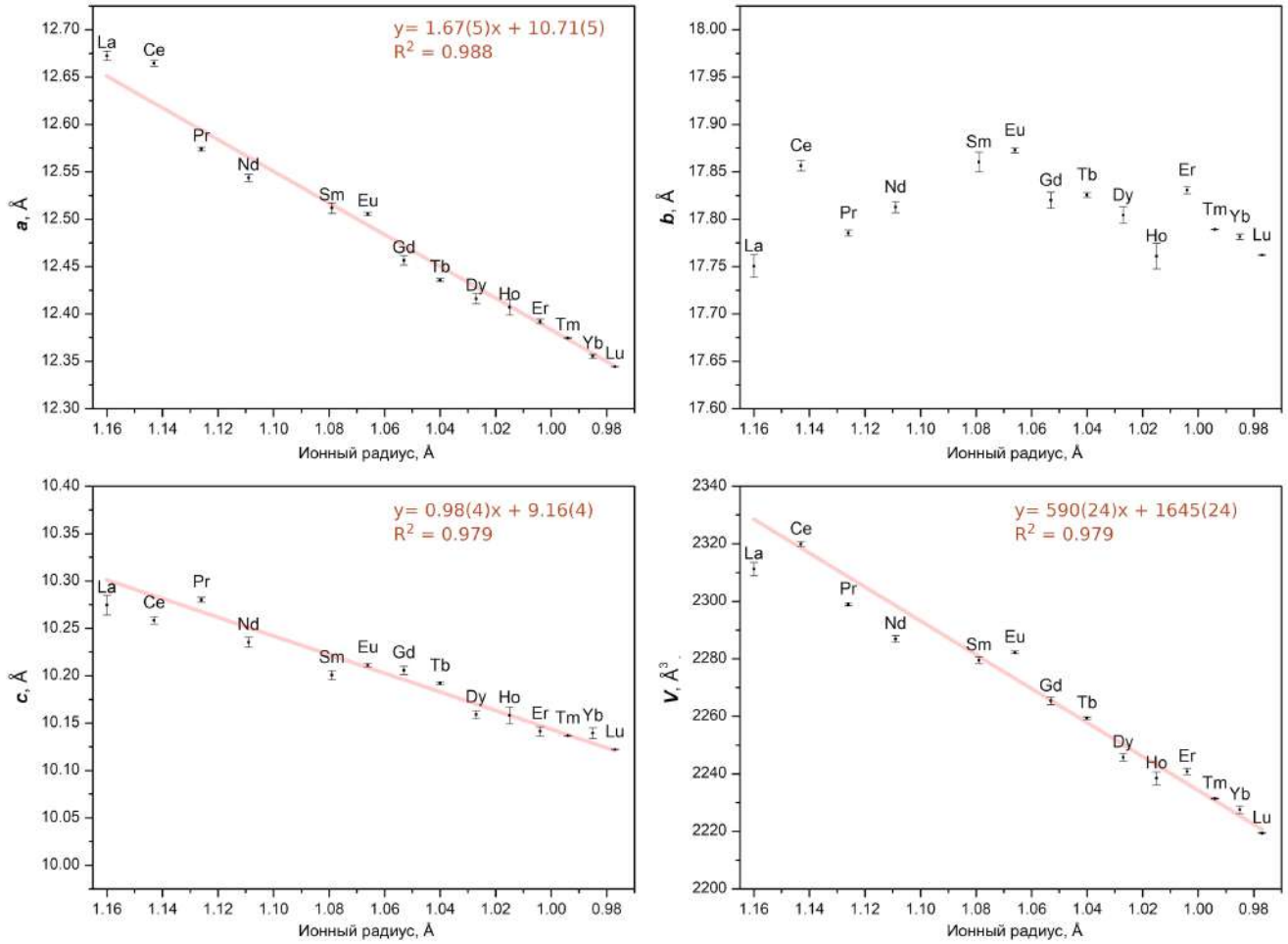
‡ При подготовке раздела Приложение использованы статьи автора:

1. Grebenyuk 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<sub>4</sub> Butterfly Core Exhibits Switchable Supramolecular Arrangement // *Inorganic Chemistry*. **2021**. Vol. 60, № 11. P. 8049–8061.
2. Grebenyuk D., Zobel M., Tsymbarenko D. Partially ordered lanthanide carboxylates with highly adaptable 1D polymeric structure // *Polymers*. **2022**. Vol. 14, № 16. P. 3328.
3. Grebenyuk 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.
4. Tsymbarenko D., Martynova I., Grebenyuk 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.
5. 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.

**Приложение П2.** Некоторые параметры уточнения кристаллических структур  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ .

Параметр	$[\text{La}(\text{piv})_3]_\infty$	$[\text{Y}(\text{piv})_3]_\infty$	$[\text{Ho}(\text{piv})_3]_\infty$	$[\text{Yb}(\text{piv})_3]_\infty$	$[\text{Lu}(\text{piv})_3]_\infty$
Номер CCDC	1578732	1578733	1578734	1578735	1578736
Формула	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{LaO}_6$	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{YO}_6$	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{HoO}_6$	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{YbO}_6$	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{LuO}_6$
Масса формульной единицы	442.28	392.3	468.3	476.41	478.34
Дифрактометр	Bruker SMART APEX II	Rigaku SmartLab	Rigaku SmartLab	Bruker SMART APEX II	Bruker SMART APEX II
Метод сбора данных	$\varphi, \omega$ сканирование	$\theta$ -2 $\theta$ сканирование	$\theta$ -2 $\theta$ сканирование	$\varphi, \omega$ сканирование	$\varphi, \omega$ сканирование
Температура, К	120	293	293	120	120
Пр. группа	$P2_1/c$	$P6_3/m$	$P6_3/m$	$P6_3/m$	$P6_3/m$
a, b, c, Å	12.0360(7), 21.0735(12), 7.9245(5)	11.5115(2), 11.5115(2), 9.3896(3)	11.5243(2), 11.5243(2), 9.3698(3)	10.7179(19), 10.7179(19), 9.5131(17)	10.707(3), 10.707(3), 9.467(2)
$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	90, 107.0820(10), 90	90, 90, 120	90, 90, 120	90, 90, 120	90, 90, 120
V, Å <sup>3</sup>	1921.3(2)	1077.56(5)	1077.68(3)	946.4(3)	940.0(7)
Z	4	2	2	2	2
Отражений ( $R_{\text{int}}$ )	5593 (0.0577)	3701	4251	808 (0.0554)	800 (0.0738)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3641	-	-	584	593
Параметров	208	37	36	40	40
$R_1, wR_2$ по $I > 2\sigma(I)$	0.0374, 0.0722	0.0414, 0.516	0.0432, 0.0488	0.0404, 0.0756	0.0784, 0.1531
Добротность по $F^2$	1.071	5.70	4.25	1.209	1.257

**Приложение ПЗ.** Зависимость параметров и объема элементарной ячейки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $V$ )  $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_{\infty}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ), полученных в результате полнопрофильного уточнения по Ле Бейлю, от ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  по Шэннону ( $\text{КЧ} = 8$ ). Красными линиями показаны линейная аппроксимация параметров с указанием соответствующего уравнения.

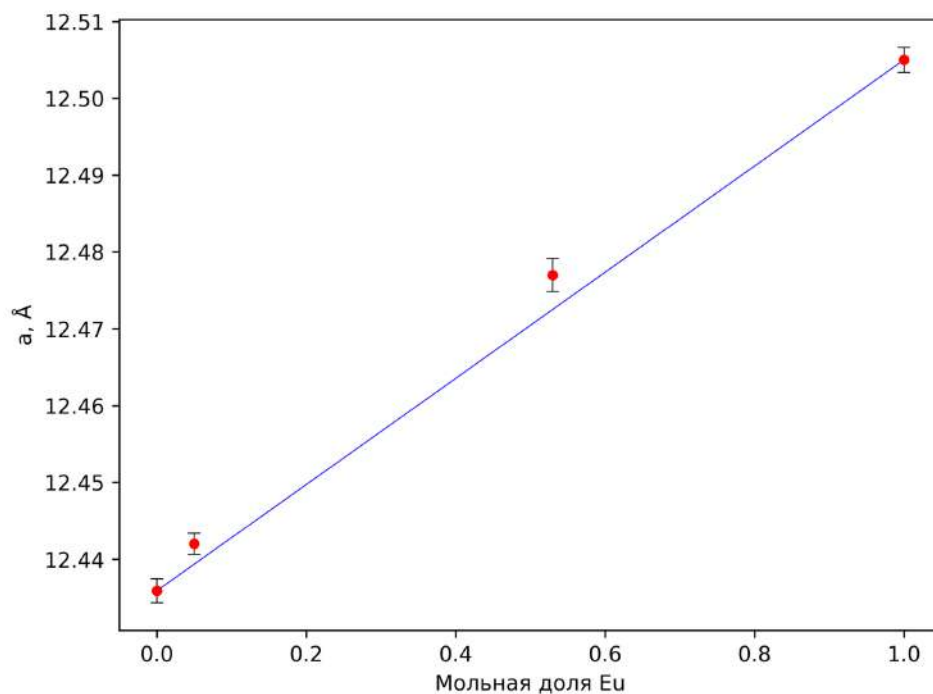


**Приложение П4.** Некоторые параметры уточнения кристаллических структур  $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ .

Параметр	$[\text{Eu}_{0.53}\text{Tb}_{0.47}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$	$[\text{Tm}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$	$[\text{Lu}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$
Номер CCDC	2057567	2057568	2057569
Формула	$\text{Eu}_{0.53}\text{Tb}_{0.47}\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_6$	$\text{TmC}_{17}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_6$	$\text{LuC}_{17}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_6$
Масса формульной единицы	518.72	532.4	538.4
Дифрактометр	Bruker SMART APEX II	Rigaku SmartLab	Rigaku SmartLab
Метод сбора данных	$\omega$ сканирование	$\theta$ - $\theta$ сканирование	$\theta$ - $\theta$ сканирование
Температура, К	120	293	293
Пр. группа	Iba2	Iba2	Iba2
a, b, c, Å	12.329(10), 10.134(8), 17.539(14),	12.3746(3), 17.7891(4), 10.1367(3)	12.3443(2), 17.7621(4), 10.1222(5)
$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	90, 90, 90	90, 90, 90	90, 90, 90
V, Å <sup>3</sup>	2191(3)	2231.42(10)	2219.40(12)
Z	4	4	4
Отражений ( $R_{\text{int}}$ )	3077 (0.1249)	499	496
Отражений $I > 2\sigma(I)$	1667	499	496
Параметров	169	83	83
$R_1[I > 2\sigma(I)], \omega R_2$	0.0583, 0.1553	-	-
$R_{\text{Bragg}}, R_p, \omega R_p$	-	0.0152, 0.0526, 0.0350,	0.0189, 0.0757, 0.0510,
Добротность*	1.002	4.35	5.23

\*Для монокристалла добротность рассчитана по  $F^2$ , для порошка — по интенсивностям профиля

**Приложение П5.** Зависимость кристаллографического параметра  $a$  серии координационных полимеров  $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{pic})_3(\text{en})]_\infty$  ( $x = 0, 0.05, 0.53, 1$ ), полученного в результате уточнения по Ле Бейлю, от мольной доли европия ( $x$ ). Синяя линия соответствует линейной зависимости параметра (правило Вегарда).



**Приложение П6.** Некоторые параметры уточнения кристаллических структур  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$ .

Параметр	$\alpha\text{-La}_4$	$\alpha\text{-Ce}_4$	$\alpha\text{-Pr}_4$	$\alpha\text{-Nd}_4$	$\beta\text{-Nd}_4$
Номер CCDC	2025596	1984608	2025597	1984607	1984606
Формула	$\text{La}_2\text{O}_{13}\text{C}_{25}\text{H}_{50}$	$\text{Ce}_2\text{O}_{12}\text{C}_{25}\text{H}_{48}$	$\text{Pr}_2\text{O}_{12}\text{C}_{25}\text{H}_{48}$	$\text{Nd}_2\text{O}_{12}\text{C}_{25}\text{H}_{48}$	$\text{Nd}_2\text{O}_{12}\text{C}_{25}\text{H}_{48}$
Масса формульной единицы	836.47	820.87	822.45	829.11	829.11
Дифрактометр	XRD1, Elettra	XRD1, Elettra	XRD1, Elettra	XRD1, Elettra	XRD1, Elettra
Метод сбора данных	φ сканирование	φ сканирование	φ сканирование	φ сканирование	φ сканирование
Температура, К	100	100	100	100	100
Пр. группа	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}2_1/\text{n}$
a, b, c, Å	11.6470(9), 12.2717(14), 13.9407(13)	11.4960(16), 12.3186(18), 13.9342(14)	11.4377(12), 12.4158(13), 13.9735(12)	11.4251(7), 12.4866(9), 13.9799(9)	11.4180(14), 22.0805(18), 14.0180(19)
$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	115.034(10), 105.726(8), 91.447(8)	114.902(12), 105.330(11), 93.888(12)	114.985(10), 105.276(9), 94.718(9)	115.100(7), 105.524(5), 94.469(5)	90, 106.014(14), 90
V, Å <sup>3</sup>	1715.2(3)	1689.6(4)	1692.5(3)	1697.75(19)	3397.9(7)
Z	2	2	2	2	4
Отражений ( $R_{\text{int}}$ )	7528 (0.1286)	16313 (0.0287)	7269 (0.1460)	7604 (0.2188)	7338 (0.1489)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4644	12390	4823	4716	4610
Параметров	418	439	409	407	434
$R_1, wR_2$ по $I > 2\sigma(I)$	0.0702, 0.1987	0.0934, 0.2891	0.0868, 0.2303	0.0862, 0.2026	0.1297, 0.2975
Добротность по $F^2$	1.016	1.177	0.996	0.976	1.138



**Приложение П7.** Параметры элементарной ячейки  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$  при 100 К и 300 К.

Compound	T, K	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	u, Å*	v, Å*	$\varphi$ , °*
$\alpha\text{-La}_4$	300	12.720(2)	12.6955(11)	14.209(2)	115.735(14)	105.559(15)	91.954(16)	12.688	13.688	117.0
	100	11.3396(10)	12.2795(7)	13.9642(10)	115.417(6)	105.316(7)	92.919(7)	12.263	13.468	116.3
$\alpha\text{-Ce}_4$	300	12.5936(13)	12.7597(5)	14.1577(10)	115.653(6)	104.474(7)	94.063(9)	12.727	13.708	117.3
	100	11.4889(10)	12.3634(7)	13.9578(12)	115.012(7)	105.140(7)	94.268(8)	12.329	13.473	115.4
$\alpha\text{-Pr}_4^{\S}$	100	11.4634(17)	12.430(2)	13.945(2)	115.051(17)	105.336(14)	94.674(13)	12.388	13.448	115.0
$\alpha\text{-Nd}_4^{\S}$	100	11.4251(7)	12.4866(9)	13.9799(9)	115.100(7)	105.524(5)	94.469(5)	12.448	13.469	114.9
$\alpha\text{-Sm}_4^{\S}$	100	11.411(4)	12.510(4)	13.931(5)	115.17(3)	106.11(3)	94.31(3)	12.474	13.383	114.3
$\alpha\text{-Dy}_4^{\S}$	100	11.225(2)	12.628(3)	13.951(3)	115.68(3)	105.27(2)	95.60(2)	12.567	13.458	115.9
$\alpha\text{-Ho}_4^{\S}$	100	11.047(3)	12.665(5)	13.859(4)	115.60(3)	105.70(2)	94.36(2)	12.628	13.341	115.6
$\alpha\text{-Er}_4$	300	11.173(3)	12.769(4)	14.006(4)	114.77(2)	105.71(2)	94.94(2)	12.721	13.482	113.9
	100	11.22997(7)	12.72647(8)	14.01829(10)	115.4773(5)	105.9902(5)	94.7128(5)	12.683	13.475	114.8
$\beta\text{-Nd}_4$	100	11.391(2)	22.139(3)	14.027(2)	90	105.96(2)	90	13.486	12.961	121.3
$\beta\text{-Sm}_4$	300	11.36(3)	22.63(3)	14.30(3)	90	106.1(2)	90	13.739	13.237	121.2
$\beta\text{-Eu}_4$	100	11.238(5)	22.184(3)	14.084(3)	90	106.31(3)	90	13.517	12.988	121.3
$\beta\text{-Gd}_4$	100	11.235(4)	22.108(3)	14.059(3)	90	106.12(3)	90	13.506	12.953	121.4
$\beta\text{-Dy}_4$	100	11.151(7)	22.319(4)	14.012(4)	90	106.54(5)	90	13.432	13.024	121.0
$\beta\text{-Ho}_4$	100	11.134(7)	22.375(8)	14.088(2)	90	107.29(3)	90	13.451	13.053	121.0
$\beta\text{-Er}_4$	300	11.032(4)	22.649(3)	14.227(2)	90	106.86(3)	90	13.615	13.213	121.0
	100	11.100(7)	22.431(4)	14.074(4)	90	106.46(5)	90	13.497	13.089	121.0

\* параметры u и v 2D решетки рассчитывали следующим образом:

$u = b \times \sin(180 - \gamma)$ ,  $v = c \times \sin(180 - \beta)$ ,  $\varphi = 180 - \arcsin(d_{010}/u)$ ,  $d_{010} = b \times (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \times \cos\beta \times \cos\gamma) / \sin\beta$  для триклинных  $\alpha\text{-Ln}_4$ ; и  $u = c \times \sin(180 - \beta)$ ,  $v = \frac{1}{2}\sqrt{[c^2 \sin^2(180 - \beta) + b^2]}$ ,  $\varphi = 180 - \text{arcctg}(c \times \sin(180 - \beta) / b)$  для моноклинных  $\beta\text{-Ln}_4$ .

<sup>§</sup> Параметры элементарной ячейки определены из данных монокристаллической рентгеновской дифракции индентированием первых 15-20 кадров детектора.

**Приложение П8.** Анализ координационных полиэдров  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$  в рамках подхода CShM (continuous shape measures). Цветом отмечен наиболее близкий эталонный полиэдр, определяемый наименьшим значением CShM.

	OP-8	HPY-8	HBPY-8	CU-8	SAPR-8	TDD-8	JGBF-8	JETBPY-8	JBTPR-8	BTPR-8	JSD-8	TT-8	ETBPY-8
$\alpha\text{-}[\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$													
Ce1	28.938	21.533	14.849	14.456	4.762	3.587	12.585	24.231	5.120	4.711	5.298	14.981	20.049
Ce2	30.510	24.074	8.263	5.055	4.520	3.857	9.065	25.636	5.287	4.826	7.549	5.725	20.305
$\alpha\text{-}[\text{Pr}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$													
Pr1	29.936	20.927	14.792	13.957	5.025	3.381	12.518	24.724	5.074	4.775	5.138	14.45	20.593
Pr2	30.86	24.297	8.386	4.687	4.584	3.743	9.43	25.447	5.294	4.909	7.405	5.308	20.482
$\alpha\text{-}[\text{Nd}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$													
Nd1	30.231	21.102	14.727	13.953	4.945	3.286	12.331	24.759	5.016	4.716	5.031	14.474	20.603
Nd2	30.620	24.002	8.277	4.888	4.542	3.775	9.106	25.351	5.267	4.874	7.471	5.547	20.439
$\beta\text{-}[\text{Nd}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$													
Nd1	30.965	20.227	14.040	12.700	5.909	3.459	12.091	25.263	4.908	4.448	5.031	13.230	21.324
Nd2	31.502	24.425	8.406	4.636	4.554	3.615	9.378	25.293	5.146	4.728	7.398	5.358	20.758
$\alpha\text{-}[\text{Sm}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$													
Sm1	30.287	21.934	15.304	13.883	5.367	3.371	13.073	25.19	5.294	4.46	5.079	14.539	21.447
Sm2	32.286	23.89	9.533	4.167	4.073	3.353	11.356	24.673	5.021	4.568	7.142	4.778	21.233
$\beta\text{-}[\text{Eu}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$													
Eu1	33.563	21.305	12.342	11.329	5.042	3.391	11.01	26.817	4.244	3.89	4.999	11.907	21.718
Eu2	31.923	24.455	8.657	4.308	4.523	3.959	9.451	24.819	5.483	5.289	7.485	5.146	21.059
$\alpha\text{-}[\text{Tb}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$													
Tb1	30.478	22.051	12.485	11.857	6.051	3.704	11.611	25.494	5.169	5.033	4.875	12.388	22.06
Tb2	30.397	21.332	9.396	5.402	4.364	3.963	10.446	23.725	5.141	5.091	7.534	6.188	21.393
$\alpha\text{-}[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$													
Dy1	31.723	20.483	12.229	11.871	5.758	3.686	10.669	25.469	5.286	4.618	5.181	12.691	21.202
Dy2	31.834	23.49	8.311	4.363	3.93	3.7	9.964	24.743	5.041	4.96	7.239	4.954	21.917
$\alpha\text{-}[\text{La}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$													
	EP-9	OPY-9	HBPY-9	JTC-9	JCCU-9	CCU-9	JCSAPR-9	CSAPR-9	JTCTPR-9	TCTPR-9	JTDIC-9	HH-9	MFF-9
La1	34.561	19.516	19.015	15.699	8.970	6.947	4.455	3.124	5.229	2.196	7.699	11.278	3.362
	OP-8	HPY-8	HBPY-8	CU-8	SAPR-8	TDD-8	JGBF-8	JETBPY-8	JBTPR-8	BTPR-8	JSD-8	TT-8	ETBPY-8
La2	30.221	23.562	9.245	5.732	3.658	3.886	9.342	24.880	4.885	4.472	6.542	6.567	19.094

$\alpha\text{-[Ho}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$													
	HP-7		HPY-7		PBPY-7		COC-7		CTPR-7		JPBPY-7		JETPY-7
Ho1	30.197		20.720		1.541		7.179		5.541		4.468		20.102
	OP-8	HPY-8	HBPY-8	CU-8	SAPR-8	TDD-8	JGBF-8	JETBPY-8	JBTPR-8	BTPR-8	JSD-8	TT-8	ETBPY-8
Ho2	32.083	21.891	10.512	7.360	5.235	5.129	12.111	25.606	5.788	5.076	7.054	7.382	19.173
$\alpha\text{-[Er}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$													
	HP-7		HPY-7		PBPY-7		COC-7		CTPR-7		JPBPY-7		JETPY-7
Er1	30.677		23.044		1.337		8.415		6.665		3.936		22.243
	OP-8	HPY-8	HBPY-8	CU-8	SAPR-8	TDD-8	JGBF-8	JETBPY-8	JBTPR-8	BTPR-8	JSD-8	TT-8	ETBPY-8
Er2	30.720	22.716	12.435	8.191	3.144	3.760	10.456	27.873	4.118	3.544	5.542	8.534	21.914

Обозначения эталонных координационных полиэдров (в скобках указана точечная группа симметрии): TDD-8 — тригональный додекаэдр ( $D_{2d}$ ), TCTPR-9 — трехшпачная тригональная призма ( $D_{3h}$ ), CCU-9 — одношпачный куб ( $C_{4v}$ ), PBPY-7 — пентагональная бипирамида, BTPR-8 — двухшпачная тригональная призма ( $C_{2v}$ ), SAPR-8 — квадратная антипризма. Остальные эталонные полиэдры см. [187].

**Приложение П9.** Некоторые параметры уточнения кристаллических структур шестиядерных пивалатов.

Параметр	$\text{Pr}_6\text{L}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{Gd}_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$	$(\text{Eu}, \text{Tb})_6\text{L}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{Ce}_6\text{L}_4$	$\text{Ce}_6\text{L}_4 \cdot 0.7\text{CH}_3\text{CN}$
Номер CCDC	1854091	1854090	1854089	1854088	1909835
Формула	$\text{C}_{78}\text{H}_{162}\text{N}_{12}\text{O}_{28}\text{Pr}_6$	$\text{C}_{64}\text{H}_{144}\text{N}_{16}\text{O}_{25}\text{Gd}_6$	$\text{C}_{64}\text{H}_{144}\text{N}_{16}\text{O}_{25}\text{Eu}_{2.64}\text{Tb}_{3.36}$	$\text{C}_{56}\text{H}_{124}\text{N}_{12}\text{O}_{24}\text{Ce}_6$	$\text{C}_{56}\text{H}_{124}\text{N}_{12}\text{O}_{24}\text{Ce}_6, 0.7(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$
Масса формульной единицы	2561.66	2481.45	2473.17	2190.39	2219.01
Дифрактометр	Bruker SMART APEX II	Bruker SMART APEX II	Bruker SMART APEX II	Bruker SMART APEX II	XRD1, Elettra
Метод сбора данных	$\varphi, \omega$ сканирование	$\varphi, \omega$ сканирование	$\varphi, \omega$ сканирование	$\varphi, \omega$ сканирование	$\varphi$ сканирование
Температура, К	120	120	120	100	100
Пр. группа	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}2_1/\text{n}$	$\text{P}2_1/\text{n}$
a, b, c, Å	14.9060(7), 15.1106(7), 15.2175(7)	14.1116(5), 14.2589(5), 14.8526(5)	14.0803(17), 14.2334(17), 14.7798(18)	12.898(2), 20.306(4), 16.640(3)	12.9407(2), 20.4473(3), 16.700(3)
$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	117.1882(8), 110.5733(9), 97.8465(9)	116.7584(6), 110.1370(6), 96.8362(7)	116.745(2), 110.175(3), 96.768(3)	90, 104.749(4), 90	90, 104.791(2), 90
V, Å <sup>3</sup>	2666.8(2)	2367.79(14)	2347.4(5)	4214.5(14)	4272.43(12)
Z	1	1	1	2	2
Отражений ( $R_{\text{int}}$ )	15522 (0.0414)	11422 (0.0274)	10208 (0.0462)	9199 (0.0954)	10174 (0.1078)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	11867	9851	7929	6689	8544
Параметров	780	520	519	481	532
$R_1, wR_2$ по $I > 2\sigma(I)$	0.0365, 0.0747	0.0280, 0.0689	0.0373, 0.0835	0.0768, 0.1764	0.0451, 0.1179
Добротность по $F^2$	1.010	1.026	0.985	1.127	1.035

Параметр	Dy <sub>6</sub> L <sub>4</sub> ·2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	Er <sub>6</sub> L <sub>4</sub> ·4CH <sub>3</sub> CN	Nd <sub>6</sub> L <sub>4</sub> ·2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Формула	C <sub>70</sub> H <sub>147</sub> Dy <sub>6</sub> N <sub>13</sub> O <sub>25</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>144</sub> Er <sub>6</sub> N <sub>16</sub> O <sub>25</sub>	C <sub>78</sub> H <sub>162</sub> N <sub>12</sub> Nd <sub>6</sub> O <sub>28</sub>
Масса формульной единицы	2546.00	2541.50	2581.63
Дифрактометр	Bruker D8 QUEST	Bruker D8 QUEST	Bruker D8 QUEST
Метод сбора данных	ω сканирование	ω сканирование	ω сканирование
Температура, К	100	100	100
Пр. группа	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a, b, c, Å	13.3384(8), 13.9986(9), 15.3282(10)	13.9854(3), 14.1166(3), 14.6462(3)	14.8583(3), 15.0310(3), 15.1623(3)
α, β, γ, °	115.7661(17), 109.8093(17), 95.2887(19)	116.5914(6), 110.2459(6), 96.9124(6)	117.1613(7), 110.5120(7), 97.8529(7)
V, Å <sup>3</sup>	2326.1(3)	2291.65(8)	2637.05(9)
Z	1	1	1
Отражений (R <sub>int</sub> )	10086 (0.0341)	13349 (0.0352)	15320 (0.0646)
Отражений с I>2σ(I)	8259	11299	12438
Параметров	670	520	780
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> по I>2σ(I)	0.0436, 0.1177	0.0253, 0.0484	0.0455, 0.0935
Добротность по F <sup>2</sup>	1.034	0.999	1.028

**Приложение П10.** Некоторые параметры уточнения кристаллических структур циклогексанкарбоксилатов РЗЭ.

Параметр	$[\text{Er}_3(\text{chc})_9(\text{Hchc})_{0.5}]_\infty$	$[\text{Nd}_2(\text{chc})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]_\infty(\text{Hchc})$	$[\text{Pr}_2(\text{chc})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]_\infty(\text{Hchc})$	$[\text{Ce}_2(\text{chc})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]_\infty(\text{Hchc})$	$[\text{La}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$
Номер CCDC	2109002				
Формула	$\text{C}_{66.50}\text{H}_{105}\text{Er}_3\text{O}_{19}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{86}\text{Nd}_2\text{O}_{16}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{86}\text{Pr}_2\text{O}_{16}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{86}\text{Ce}_2\text{O}_{16}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{LaO}_8$
Масса формульной единицы	1710.28	1243.70	1237.04	1235.45	552.38
Дифрактометр	Bruker D8 QUEST	Bruker D8 QUEST	Bruker D8 QUEST	Bruker D8 QUEST	Bruker D8 QUEST
Метод сбора данных	$\omega$ сканирование	$\omega$ сканирование	$\omega$ сканирование	$\omega$ сканирование	$\omega$ сканирование
Температура, К	100	100	100	100	100
Пр. группа	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, b, c, Å	16.1060(3), 21.3810(4), 21.7130(4)	14.477(3), 14.901(3), 15.107(3)	14.477(3), 14.901(3), 15.107(3)	14.5528(19), 14.975(2), 15.170(2)	9.0053(18), 12.120(2), 12.780(3)
$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	90, 110.2444(7), 90	67.85(3), 65.68(3), 84.34(3)	67.85(3), 65.68(3), 84.34(3)	67.821(6), 66.362(6), 84.674(6)	62.15(3), 78.17(3), 69.69(3)
V, Å <sup>3</sup>	7015.2(2)	2744.5(13)	2744.5(13)	2797.7(7)	1155.1(5)
Z	4	2	2	2	2
Отражений ( $R_{\text{int}}$ )	16909 (0.0694)	94423 (0.0420)	15498 (0.0611)	13459 (0.0525)	5018
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	13260	72263	12092	11076	4497
Параметров	921	623	622	622	317
$R_1, wR_2$ по $I > 2\sigma(I)$	0.0393, 0.0864	0.0335, 0.0819	0.0493, 0.1271	0.0321, 0.0967	0.0395, 0.1154
Добротность по $F^2$	1.010	1.001	1.073	1.108	1.128

**Приложение П11.** Некоторые параметры уточнения кристаллической структуры [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ce<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Ce-MOF).

Параметр	Ce-MOF (монокристалл)	Ce-MOF (порошок)
Номер CCDC	2106041	2106042
Формула	CeC <sub>21</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	CeC <sub>21</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub>
Масса формульной единицы	605.6	605.6
Дифрактометр	XRD1, Elettra	Rigaku SmartLab
Метод сбора данных	ω сканирование	θ-θ сканирование
Температура, К	100	293
Пр. группа	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
a, b, c, Å	14.1352(2), 14.4311(3)	12.1468(2), 12.3337(2), 14.4854(3)
α, β, γ, °	90, 104.004(2), 90	90, 104.399(2), 90
V, Å <sup>3</sup>	2404.14(8)	2450.39(8)
Z	4	4
Отражений (R <sub>int</sub> )	7058 (0.0632)	1992
Отражений с I>2σ(I)	6451	1992
Параметров	312	121
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> по I>2σ(I)	0.0277, 0.0803	0.0198, -
ωR <sub>p</sub>	-	0.0720
Добротность*	1.037	2.60

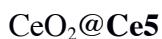
\*Для монокристалла добротность рассчитана по F<sup>2</sup>, для порошка — по интенсивностям профиля

**Приложение П12. Результаты физико-химического анализа Ce-MOF, Ce5, CeO<sub>2</sub>@Ce5.**

Рассч. для  $\text{Ce}_2\text{C}_{42}\text{O}_{20}\text{N}_4\text{H}_{50}$  (молекулярная масса 1211.09, масс. %) 41.65 С, 4.16 Н, 4.63 N, найдено 39.63 С, 3.41 Н, 3.74 N. ТГА на воздухе (остаток веса, масс. %) рассч. для разложения  $\text{Ce}_2\text{C}_{42}\text{O}_{20}\text{N}_4\text{H}_{50}$  (молекулярная масса 1211.09) до  $2\text{CeO}_2$  (молекулярная масса 342.22) 28.4, найдено 29.8. ИК (НПВО,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3840, 3735, 3649, 3588, 3566, 3527, 3505 ( $\nu\text{NH}$ ,  $\nu\text{OH}$ ); 2966, 2931 ( $\nu\text{CH}$ ); 2375, 2309, 1656, 1607, 1542 ( $\nu_{\text{acc}}\text{COO}$ ), 1498, 1376 ( $\nu_{\text{c}}\text{COO}$ ), 1154, 1110, 1062, 1014 ( $\nu\text{CN}$ ,  $\nu\text{CC}$ ), 888, 866, 828, 744, 661, 521.



Рассч. для  $\text{Ce}_5\text{C}_{72}\text{O}_{34}\text{N}_4\text{H}_{58}$  (молекулярная масса 2215.76, масс. %) 39.03 С, 2.27 Н, 2.53 N, найдено 38.42 С, 2.29 Н, 2.15 N. ТГА на воздухе (остаток веса, масс. %) рассч. для разложения  $\text{Ce}_5\text{C}_{72}\text{O}_{34}\text{N}_4\text{H}_{58}$  (молекулярная масса 2223.82) до  $5\text{CeO}_2$  (молекулярная масса 860.55) 38.7, найдено 37.2. ИК (НПВО,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3736, 3566, 3522, 3505, 3448 ( $\nu\text{NH}$ ); 2964, 2938 ( $\nu\text{CH}$ ); 2384, 2310, 1651, 1538 ( $\nu_{\text{acc}}\text{COO}$ ), 1372 ( $\nu_{\text{c}}\text{COO}$ ), 1311, 1154, 1110, 1062, 1014 ( $\nu\text{CN}$ ,  $\nu\text{CC}$ ), 888, 833, 744, 675, 535.



Рассч. для  $\text{Ce}_5(\text{bdc})_{7.5}(\text{DMF})_4 \cdot 5\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}_{10}\text{C}_{72}\text{O}_{44}\text{N}_4\text{H}_{50}$ , молекулярная масса 3084.39, масс. %) 28.04 С, 1.90 Н, 1.82 N, найдено 28.01 С, 2.20 Н, 1.96 N. ИК (НПВО,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3731, 3646, 3588, 3563, 3529, 3505, 3448, 3422 ( $\nu\text{NH}$ ); 2962, 2931 ( $\nu\text{CH}$ ); 2375, 2314, 1651, 1616, 1537 ( $\nu_{\text{acc}}\text{COO}$ ), 1372, 1311 ( $\nu_{\text{c}}\text{COO}$ ), 1154, 1110, 1062, 1014 ( $\nu\text{CN}$ ,  $\nu\text{CC}$ ), 884, 833, 744, 674, 535. Молярное соотношение  $\text{Ce}^{3+}$  :  $\text{Ce}^{4+}$ , найденное по методу XANES на краю  $\text{Ce L}_3$ ,  $0.47 \pm 0.01$  :  $0.53 \pm 0.01$ .