

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Кендин Михаил Павлович

**Направленный синтез координационных полимеров и
полиядерных комплексов с аномальным тепловым
расширением и фазовыми переходами
на основе пропионатов металлов**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель ***Цымбаренко Дмитрий Михайлович***
кандидат химических наук

Официальные оппоненты ***Аксенов Сергей Михайлович***
доктор химических наук
ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Центр наноматериаловедения, лаборатория арктической минералогии и материаловедения, заведующий лабораторией

Вологжанина Анна Владимировна
кандидат химических наук
ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН», лаборатория рентгеноструктурных исследований, старший научный сотрудник

Хрусталева Виктор Николаевич
доктор химических наук, профессор
ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», Факультет физико-математических и естественных наук, Кафедра общей и неорганической химии, заведующий кафедрой

Защита диссертации состоится «23» сентября 2025 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8. Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 446.

Е-mail: ea_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), mr.kendin@mail.ru (Кендин М.П., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3461/>

Автореферат разослан «18» июля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

_____ Еремина Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Всестороннее положительное тепловое расширение – широко распространенное явление среди большинства веществ и материалов. С другой стороны, известно немало кристаллических систем, демонстрирующих при нагревании отрицательные деформации в одном или нескольких направлениях. Хотя примеры соединений со знакопеременным тепловым расширением (к примеру, кальцит CaCO_3) известны еще с XIX века, исследования в данной области получили активное развитие в последние десятилетия. Поворотной точкой в исследовании аномальной структурной динамики стало открытие всестороннего отрицательного теплового расширения вольфрамата циркония ZrW_2O_8 ($\alpha \sim -9 \text{ MK}^{-1}$), хотя существенно более распространенным явлением является сдвиговая деформация кристаллической решетки, приводящая к возникновению положительного и отрицательного теплового расширения в различных направлениях.

Актуальность темы исследования. Соединения с отрицательным объемным КТР перспективны для создания композитных материалов с заданным тепловым расширением, а кристаллические вещества, демонстрирующие анизотропные тепловые деформации (как в виде высокоанизотропного теплового расширения, так и в виде резких фазовых переходов) допускают применение для создания термомеханических преобразователей и высокоточных термочувствительных устройств, что делает поиск и разработку подходов к синтезу новых соединений с аномальным тепловым расширением **актуальным**.

Перспективной стратегией дизайна соединений с аномальным тепловым расширением является введение в структуру т.н. «энтропийных резервуаров» – молекулярных фрагментов, способных к вращению при повышении температуры, что приводит к кооперативным смещениям молекул/структурных блоков и анизотропным деформациям кристалла как единого целого. Примеры подобных соединений включают ионные комплексы с оксалат-анионами или катионами имидазолия, где активация ротационных степеней свободы сопровождается фазовыми переходами первого рода или континуальными анизотропными деформациями кристаллической решетки. С другой стороны, разумно ожидать существование аналогичных эффектов в более простых системах – к примеру, среди алифатических карбоксилатов металлов с конформационно гибкими органическими заместителями. Действительно, ротационное разупорядочение алифатических групп, наряду с неравнозначностью межмолекулярных взаимодействий в различных кристаллографических направлениях, может приводить к анизотропным деформациям кристаллической структуры. Так, для соединений данного класса имеются единичные сообщения о колоссальном анизотропном тепловом расширении и

структурных фазовых переходах, однако систематического поиска соединений с подобными свойствами в данных системах проведено не было. В частности, интерес представляют пропионаты ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$, Prop^-) s-, d- и 4f-металлов, для которых, в зависимости от природы иона-комплексообразователя, возможна реализация разнообразных структур молекулярного и полимерного строения, демонстрирующих анизотропное тепловое расширение и/или структурные фазовые переходы. Особый интерес представляет получение семейств изоморфных соединений (к примеру, пропионатов РЗЭ) с целью исследования возможности тонкой настройки теплового расширения структуры за счет замещения иона-комплексообразователя. Таким образом, разработка подходов к синтезу полимерных и полиядерных координационных соединений с аномальным тепловым расширением и фазовыми переходами на основе пропионатов металлов является **актуальной**.

Целью настоящей работы является систематический поиск и разработка подходов к направленному синтезу координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе пропионатов металлов, демонстрирующих аномальное тепловое расширение и/или структурные фазовые переходы. Поставленной цели отвечает ряд взаимосвязанных **задач**:

- Синтез моно- и биметаллических соединений на основе пропионатов металлов s, d- и 4f-блоков; отработка методики синтеза однофазных продуктов
- Определение состава и кристаллической структуры синтезированных соединений. Установление влияния природы металла-комплексообразователя и условий синтеза на состав и строение образующихся продуктов
- Исследование особенностей теплового расширения и фазовых переходов для синтезированных поликристаллических и монокристаллических образцов совокупностью методов рентгеновской дифракции и калориметрии при переменной температуре
- Выявление взаимосвязей между природой металла-комплексообразователя, особенностями кристаллической структуры и характером теплового расширения, в том числе с привлечением методов квантовохимического моделирования

Объектами исследования настоящей работы выбраны моно- и биметаллические координационные полимеры и полиядерные комплексы на основе пропионатов ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$, Prop^-) металлов.

Для решения поставленных в работе задач выбраны следующие **методы исследования** состава, структуры и свойств синтезированных соединений:

1. Рентгеновские методы анализа:

- Методы рентгеновской дифракции на монокристаллах, в том числе при переменной температуре
- Методы рентгеновской дифракции на поликристаллических образцах, в том числе при переменной температуре и с использованием синхротронных источников излучения
- Метод полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения

2. Методы исследования химического состава:

- Термогравиметрический анализ в инертной и окислительной атмосфере, в т.ч. сопряженный с дифференциальным термическим анализом и масс-спектрометрией отходящих газов
- Элементный анализ на С, Н, N
- Инфракрасная спектроскопия

3. Калориметрические методы анализа

- Дифференциальная сканирующая калориметрия
- АС-калориметрия

4. Измерение магнитной восприимчивости поликристаллических образцов

5. Квантовохимическое моделирование кристаллических структур и изолированных молекул: оптимизация геометрии, расчет энергии межатомных взаимодействий и магнитного обмена в рамках теории функционала плотности

Научная новизна работы заключается в направленном поиске и получении новых кристаллических соединений, демонстрирующих необычную структурную динамику, на основе карбоксилатов металлов с конформационно гибкими алифатическими заместителями. Научную новизну работы составляют следующие важнейшие результаты:

- Синтезированы и охарактеризованы 45 новых координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе пропионатов металлов; из них 35 соединений синтезированы впервые. Установлены 27 новых кристаллических структур
- Впервые проведено систематическое кристаллохимическое исследование пропионатов металлов; среди синтезированных соединений выявлен ряд новых структурных типов, для которых определены границы кристаллохимической

устойчивости. Для слоистых пропионатов РЗЭ впервые обнаружено явление политипии и разработаны подходы к направленному синтезу каждого из политипов

- Среди синтезированных соединений обнаружен ряд кристаллических фаз, демонстрирующих необычную структурную динамику, выражающуюся в аномальном тепловом расширении и/или структурных фазовых переходах. В частности, обнаружено семейство координационных полимеров, демонстрирующих анизотропное тепловое расширение с колоссальными положительными и отрицательными линейными КТР. Для ряда моно- и биметаллических соединений выявлено наличие контролируемых температурой фазовых переходов типа монокристалл-монокристалл
- На основании анализа полученных кристаллохимических данных для пропионатов металлов сделаны выводы о взаимосвязи природы металла-комплексобразователя, мотива кристаллической структуры и особенностей теплового расширения в данных системах

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработаны методики воспроизводимого синтеза и установлены химический состав и кристаллические структуры для серии координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе пропионатов s-, d- и 4f-металлов.
2. Слоистые пропионаты церия, иттрия и тяжелых (Ho–Lu) лантаноидов демонстрируют политипию; разработаны методики синтеза каждого из политипов в индивидуальном виде. Термомеханические свойства слоистых пропионатов РЗЭ чувствительны к радиусу иона РЗЭ и мотиву упаковки полимерных слоев. Пропионаты лантана, церия и празеодима демонстрируют колоссальное анизотропное тепловое расширение в диапазоне температур 160–215 К.
3. Пропионаты меди-калия, меди-рубиния и меди-аммония образуют структурный тип $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$). Все соединения $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ демонстрируют фазовые переходы типа монокристалл-монокристалл; при этом наблюдается положительная корреляция между прочностью связей М–О и температурой фазового перехода. Все соединения $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ демонстрируют одноосное отрицательное тепловое расширение в высокотемпературной фазе.
4. Молекулярные и ионные кристаллы на основе пропионатов меди и железа демонстрируют структурные фазовые переходы и знакопеременное тепловое расширение.

5. Выявлен ряд взаимосвязей между особенностями кристаллической структуры и характером теплового расширения координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе пропионатов металлов.

Практическая и теоретическая значимость работы. Полученные в работе результаты расширяют представления о кристаллохимии и особенностях структурной динамики алифатических карбоксилатов металлов с конформационно гибкими алифатическими заместителями, а также вносят вклад в совершенствование подходов к их направленному синтезу. Для низкомолекулярных представителей данного класса соединений – пропионатов металлов – проведено структурное исследование с привлечением методов рентгеновской дифракции при переменной температуре. Установлены структурные типы пропионатов металлов и определены области их кристаллохимической стабильности; обнаружен ряд новых соединений, демонстрирующих фазовые переходы и/или аномальное тепловое расширение. На основании результатов работы сделан ряд теоретических выводов о взаимосвязи природы металла-комплексообразователя и особенностей кристаллической структуры с характером теплового расширения соответствующих соединений, что представляет **теоретическую значимость** для разработки подходов к направленному синтезу кристаллических соединений с аномальным тепловым расширением. В ходе исследований обнаружено семейство изоморфных соединений на основе пропионатов РЗЭ, демонстрирующих колоссальные положительные и отрицательные линейные КТР, численные значения которых значимо возрастают при уменьшении ионного радиуса РЗЭ. Данный результат представляет **практическую значимость** для разработки термомеханических преобразователей и термоконденсаторов с возможностью тонкой настройки теплового расширения за счет изоморфного замещения ионов РЗЭ в структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РНФ (№ 22-73-10089, 22-13-00122, 19-73-00277) и РФФИ (№ 20-33-70096).

Достоверность результатов работы обеспечена применением большого набора физико-химических методов исследования веществ с использованием современного оборудования. Результаты исследований были представлены в формате устных и стендовых докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровней, а также в виде публикаций в рецензируемых международных и переводных российских журналах. Полученные результаты воспроизводимы, внутренне непротиворечивы и соответствуют общим физико-химическим законам.

Личный вклад автора. Основу настоящей работы составляют результаты научных исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии в рамках обучения в очной аспирантуре Факультета наук о материалах МГУ в период 2022–2025 гг с дополнительным привлечением и дальнейшим развитием некоторых результатов, полученных автором во время обучения в бакалавриате и магистратуре Факультета наук о материалах МГУ в период 2016–2022 гг. Личный вклад автора заключается в поиске и анализе литературных источников, подготовке, планировании и проведении экспериментальной работы, включая работу со студентами младших курсов, а также в обработке, интерпретации и обсуждении экспериментальных данных. Автор участвовал в подготовке публикаций по теме работы и представлении важнейших результатов последней в виде докладов на научных конференциях. Автор самостоятельно проводил синтез всех описанных в работе соединений и интерпретацию результатов анализа, включая данные РФА, ИК-спектроскопии, ТГА, ДСК, АС-калориметрии и измерений магнитной восприимчивости, а также подготовку образцов для всех использованных в работе физико-химических методов анализа. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов, включая непосредственно выращивание и отбор монокристаллов, сбор дифракционных данных и их первичную обработку, а также решение и уточнение кристаллических структур, выполнен автором совместно с научным руководителем. Автором лично разработан набор скриптов на языке Python 3 для анализа и визуализации данных рентгеновской дифракции на поликристаллических образцах и монокристаллах при переменной температуре, включая уточнение кристаллических структур в полуавтоматическом режиме, построение гистограмм межатомных расстояний в кристаллических структурах и визуализацию индикаторных поверхностей тензора теплового расширения. Квантово-химические расчеты энергии электронной структуры и магнитных свойств для полученных в работе соединений выполнены автором лично, а расчеты по оптимизации геометрии молекулярных и периодических структур – совместно с научным руководителем. Обсуждение результатов и написание публикаций, включая подготовку приложений и иллюстративных материалов, были выполнены совместно с научным руководителем при участии соавторов публикаций. Автор руководил курсовыми работами двух студентов Химического факультета МГУ и одного студента Факультета наук о материалах МГУ; полученные результаты по исследованию аномального теплового расширения и магнитных свойств карбоксилатов металлов были включены в диссертационную работу.

Часть экспериментальных и теоретических исследований, представленных в работе, выполнены к.ф.-м.н. Гамзатовым Адлером Гудретдиновичем (ДФИЦ РАН;

выполнение АС-калориметрических измерений), к.ф.-м.н. Дегтяренко Павлом Николаевичем (ОИВТ РАН; проведение измерений магнитной восприимчивости), студ. 6 курса Шаульской Марией Денисовной (Химический факультет МГУ; квантово-химические расчеты геометрии и энергии взаимодействий для слоистых пропионатов церия), к.ф.-м.н. Светогоровым Романом Дмитриевичем (НИЦ «Курчатовский институт»; проведение политермических дифракционных экспериментов с использованием синхротронного источника излучения). В работе использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета: монокристалльный дифрактометр Bruker D8 QUEST; термоанализатор NETZSCH STA 449F3, сопряженный с масс-спектрометром QMS 403 C; ИК-спектрометр PerkinElmer Spectrum 3 FTIR.

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 3 – в журналах первого квартиля), и представлены в 18 докладах на всероссийских и международных конференциях, в том числе: Национальная кристаллохимическая конференция (г. Нальчик, 2024 г.; г. Суздаль, 2018 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2020–2024 гг.), Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии» (г. Звенигород, 2019–2020 гг.; д. Красновидово, 2022–2024 гг.), Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2023–2024 гг.), XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2024» (г. Санкт-Петербург, 2024 г.), Всероссийская конференция «VIII Российский день редких земель» (г. Нижний Новгород, 2024 г.), Международная Чугаевская конференция по координационной химии (пос. Ольгинка, Краснодарский край, 2021 г.).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, включая заключение, выводов, благодарностей, списка цитируемой литературы и приложений; изложена на 195 страницах машинописного текста, содержит 119 рисунков, 0 схем, 4 таблицы и 91 приложение. Список литературы включает 230 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первом разделе **обзора литературы** представлены общие сведения о тепловом расширении кристаллических тел: рассмотрены физические основы положительного и отрицательного теплового расширения, а также тензорный подход к описанию последнего. Рассмотрен ряд кристаллических соединений, демонстрирующих аномальное (изотропное отрицательное или колоссальное анизотропное) тепловое расширение, с указанием конкретных механизмов термических деформаций. Второй раздел **обзора литературы** посвящен кристаллохимии незамещенных алифатических монокарбоксилатов металлов: рассмотрены основные структурные особенности карбоксилатов s-, d- и f-элементов, проиллюстрированные на представительных примерах из Кембриджского банка структурных данных (CSD). Рассмотрены литературные примеры необычной структурной динамики в алифатических карбоксилатах металлов, проявляющейся как в варианте аномального теплового расширения, так и скачкообразных фазовых переходов. В конце обзора литературы сформулированы выводы, а также аргументирован выбор объектов и задач настоящего исследования.

В **экспериментальной части** описаны разработанные в ходе исследования методики синтеза координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе пропионатов металлов, а также перечислены методы физико-химического анализа полученных соединений; дана сводная таблица, содержащая сведения о 45 соединениях, синтезированных и охарактеризованных в ходе работы. Описана стратегия сбора и обработки экспериментальных данных для исследования особенностей теплового расширения полученных соединений.

Синтез пропионатов РЗЭ проводили по протолитическим и обменным реакциям. Растворы пропионатов РЗЭ приготавливали посредством взаимодействия соответствующих $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с избытком водного раствора HProp или $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со слабокислым ($\text{pH} \sim 5$) водным раствором NaProp . Дополнительно была апробирована методика, основанная на реакции обмена между $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и органической солью $\text{Et}_2\text{NH}_2^+\text{Prop}^-$ (Et_2NH_2^+ – диэтиламмоний) в среде ацетонитрила. Во всех случаях твердые продукты синтеза выделяли в виде поли- и монокристаллических образцов посредством упаривания соответствующих растворов. В работе проведена обширная серия

экспериментов по получению соединений $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ ($x=1-2$; $y=0-0.25$) различного состава и структуры; особое внимание уделено оптимизации условий кристаллизации для направленного синтеза различных кристаллических фаз, включая полиморфные модификации.

Синтез полимерных и полиядерных пропионатов меди и железа проводили посредством растворения ацетатов и нитратов соответствующих металлов в избытке концентрированной HProp с дальнейшим упариванием раствора.

Синтез биметаллических пропионатов меди-ЩЭ, меди-ЩЗЭ и меди-РЗЭ проводили посредством сокристаллизации из растворов пропионатов соответствующих металлов в воде или концентрированной HProp .

Для **исследования состава, структуры и теплового расширения** синтезированных соединений использовали комплекс методов физико-химического анализа, среди которых термогравиметрический и элементный (C, H, N) анализ, ИК-спектроскопия, методы рентгеновской дифракции на поликристаллических образцах и монокристаллах, дифференциальная сканирующая калориметрия и АС-калориметрия.

Политермические дифракционные эксперименты на поликристаллических образцах и монокристаллах были выполнены на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K α излучение, оптика Монтеля, двухкоординатный CMOS детектор PHOTON III) и экспериментальных станциях «РСА/Белок» («КИСИ-Курчатов», Москва, Россия) и XRD1 (Elettra, Триест, Италия) синхротронных источников излучения. Первичная обработка двумерных данных порошковой дифракции была выполнена в программе *FormagiX* [1]. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки были определены посредством полнопрофильного уточнения порошковых рентгенограмм методом Ритвельда для всех температурных точек. Уточнение кристаллических структур по данным политермических экспериментов на монокристаллах было выполнено в программном пакете SHELXTL PLUS [2,3] в полуавтоматическом режиме, в том числе с привлечением оригинальных скриптов на языке Python 3. Анализ теплового расширения кристаллической решетки в формализме тензорной алгебры был выполнен с использованием программы PASCAL [4].

В **обсуждении результатов** описаны подходы к направленному синтезу, особенности кристаллической структуры и теплового расширения для моно- и биметаллических координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе пропионатов металлов. Для каждой группы соединений рассмотрены методики синтеза однофазных продуктов, а также влияние условий синтеза на структуру и особенности

теплового расширения образующихся кристаллических фаз. В конце раздела представлено заключение, обобщающее основные закономерности, установленные в работе.

Пропионаты РЗЭ: особенности синтеза и структуры, политипия и аномальное тепловое расширение

Пропионаты РЗЭ были синтезированы по протолитическим и обменным реакциям в водной и органической среде. Несмотря на вариативность состава и кристаллической структуры, характерную для координационных соединений РЗЭ, в настоящей работе отработаны методики воспроизводимого синтеза однофазных продуктов. Отдельного внимания заслуживает избирательный синтез соединений различного состава и структуры для некоторых РЗЭ (Pr, Nd, Sm), который достигается как заменой растворителя, так и точным контролем температуры кристаллизации (рис. 1). Так, в работе получена серия соединений, для которых совокупностью методов ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА были установлены состав и кристаллическая структура. Согласно данным рентгеновской дифракции, продукты синтеза представлены кристаллическими структурами пяти типов: слоистые координационные полимеры $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**I-Ln**: Ln = La, Ce, Pr; **II-Ln**: Ln = Nd, Sm; **III-Ln**: Ln = Ho–Lu, Y), цепочечные координационные полимеры $\{[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (**IV-Ln**: Ln = Pr, Nd) и биядерные комплексы $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0.5\text{HProp}$ (**V-Ln**: Ln = Sm–Dy).

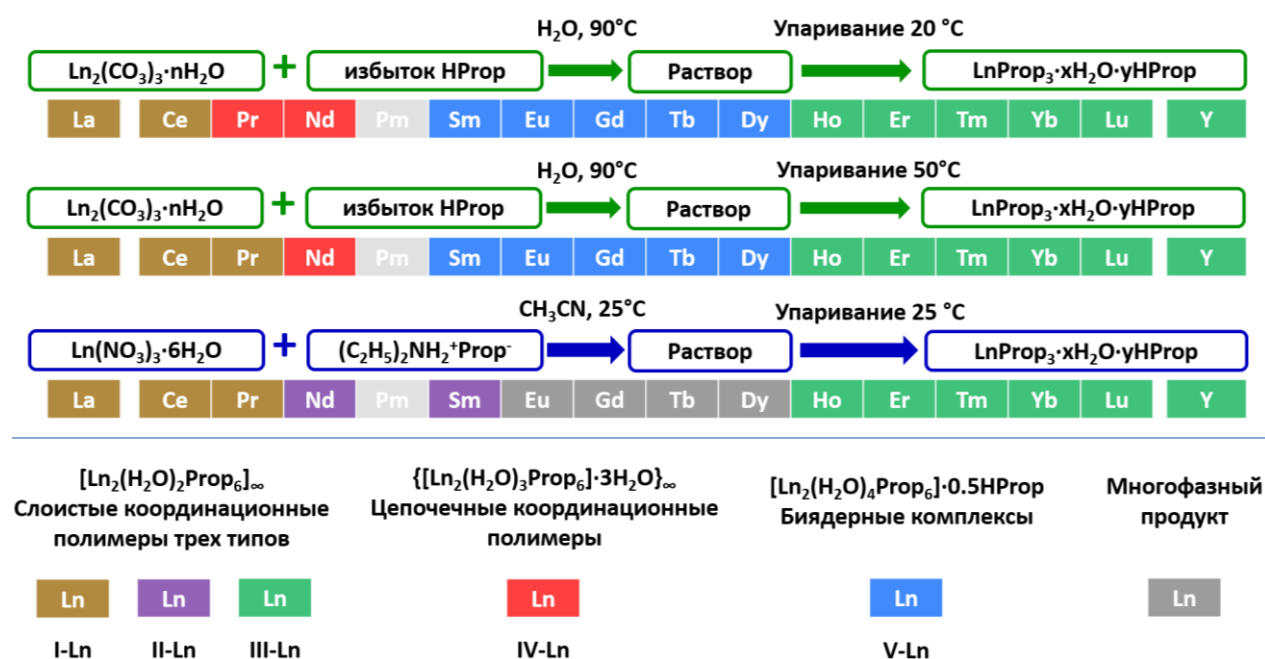


Рисунок 1. Результаты экспериментов по синтезу пропионатов РЗЭ по различным методикам.

Согласно данным РСА, кристаллические структуры соединений **I-Ln** – **III-Ln** построены из бесконечных слоев $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_6]_\infty$, внутри которых катионы РЗЭ связываются мостиковыми и хелатно-мостиковыми пропионат-анионами. При этом соединения структурные типы **I-Ln** – **III-Ln** различаются не только координационным числом катионов РЗЭ (9 для **I-Ln** и **II-Ln**, 8 для **III-Ln**), но также конфигурацией «структурных блоков», составляющих слои. Так, последние в случае типа **I-Ln** образованы цепями $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_6]_\infty$, а в случае структур **II-Ln** и **III-Ln** – тетрамерами $[\text{Ln}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{Pror}_6]$ и димерами $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_6]$, соответственно (рис. 2). Дополнительно для соединений **I-Ln** и **III-Ln** обнаружена политипия, т.е. сосуществование полиморфных модификаций с различным мотивом упаковки полимерных слоев при неизменной конфигурации последних. В ходе синтетических экспериментов были отработаны методики направленного синтеза каждого из политипов, основанные на варьировании скорости кристаллизации и/или температурном воздействии. Как показано на примере соединения **I-Ce**, однофазные образцы **I α -Ln** воспроизводимо образуются в условиях быстрого (от 5 минут до 1 часа) упаривания водных растворов при нагревании, в то время как кристаллизация при комнатной температуре с последующим выдерживанием осадка над маточным раствором в течение шести месяцев приводит к образованию фазы **I β -Ln**. Однофазные образцы **III β -Ln** (Ln = Ho–Lu, Y) образуются при медленном упаривании водных растворов в течение нескольких суток в атмосферных условиях. При этом количественная конверсия продуктов **III β -Ln** в соответствующие фазы **III α -Ln** достигается при «ударном» охлаждении первых жидким азотом.

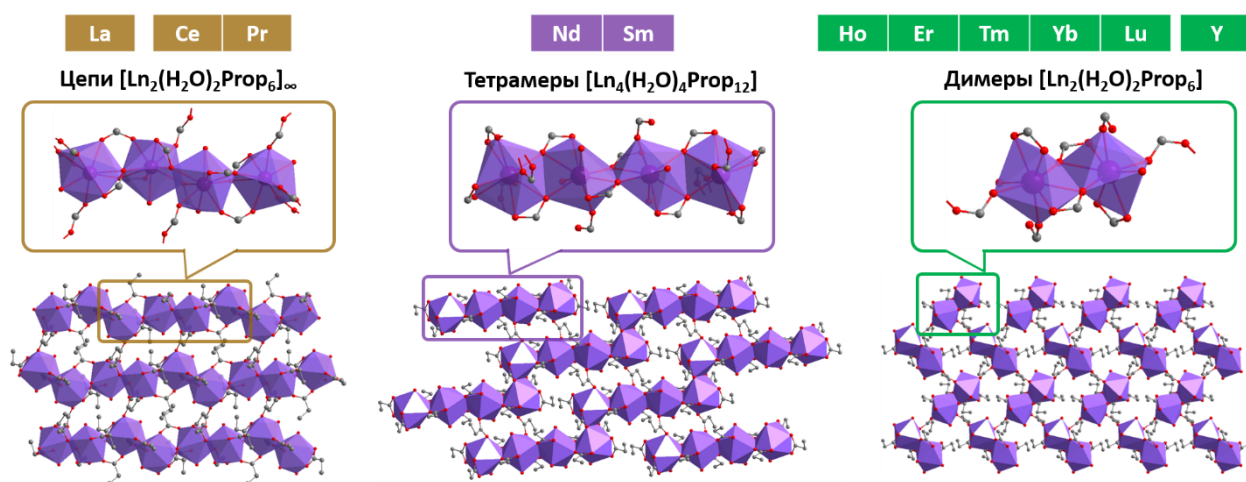


Рисунок 2. Строение полимерных слоев в кристаллических структурах **I-Ln** (слева); **II-Ln** (по центру) и **III-Ln** (справа). Структурные фрагменты, составляющие полимерные слои, показаны в увеличении на выносках.

Согласно данным рентгеновской дифракции на поликристаллических образцах и монокристаллах при переменной температуре, слоистые соединения **I-Ln – III-Ln** демонстрируют разительные отличия в характеристиках теплового расширения, которое также чувствительно к мотиву упаковки слоев. Так, параметры элементарной ячейки для фазы **I α -Ce** демонстрируют немонотонный температурный ход с выраженной аномалией при 190–210 К, соответствующей анизотропному тепловому расширению с колоссальными отрицательным ($\alpha_1 = -427(3) \text{ MK}^{-1}$) и положительным ($\alpha_3 = +899.4(5) \text{ MK}^{-1}$) линейными КТР (рис. 3; табл. 1). С точки зрения структурных параметров, колоссальное тепловое расширение сопровождается резким увеличением межслоевого расстояния при одновременном сжатии слоев и их плоскопараллельном сдвиге (рис. 3). Напротив, политип **I β -Ce** демонстрирует умеренное тепловое расширение без аномалий во всем диапазоне 100–300 К.

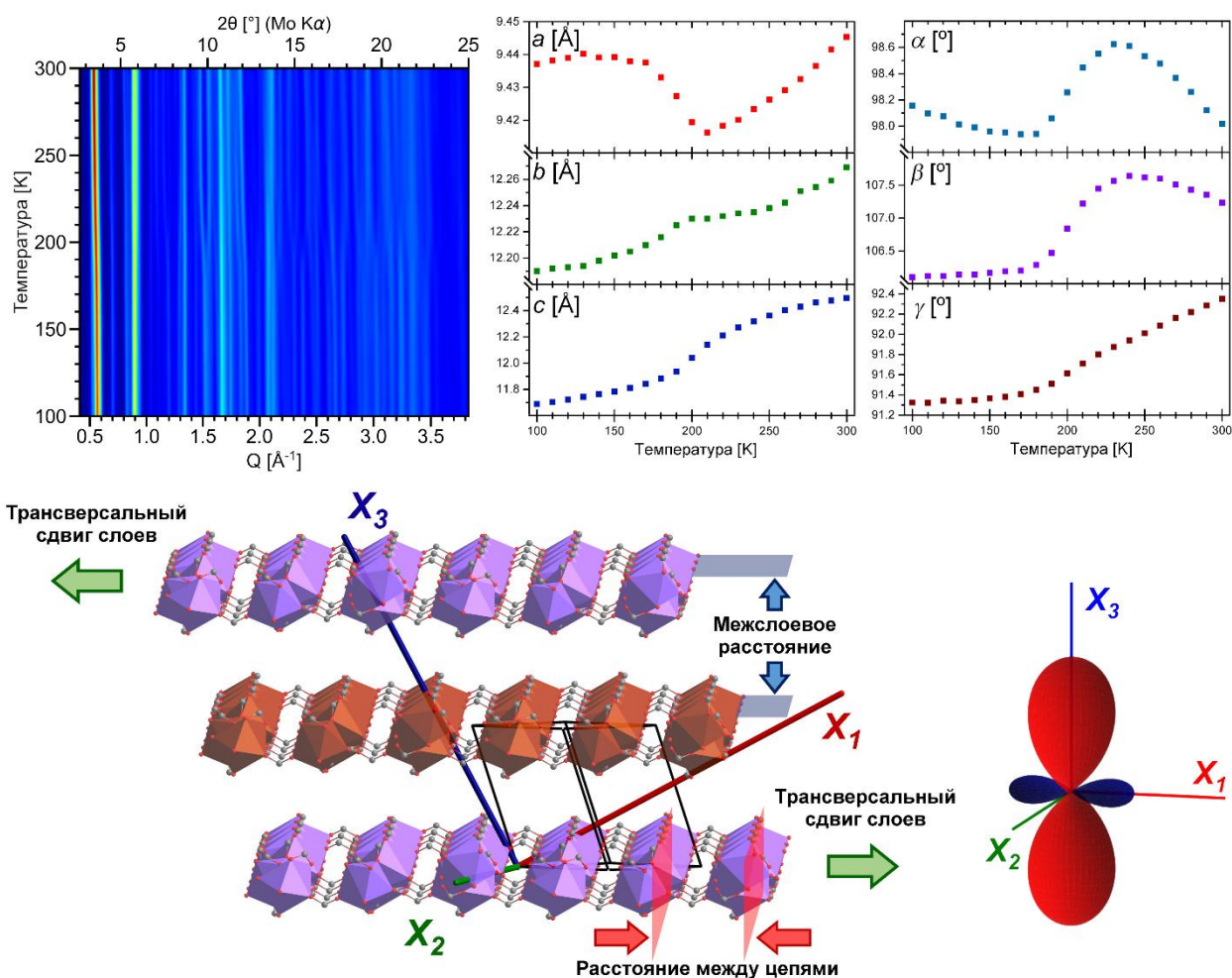


Рисунок 3. Колоссальное тепловое расширение политипа **I α -Ce**: данные политермической рентгеновской дифракции в виде цветовой карты и температурные зависимости параметров элементарной ячейки (сверху); направления главных осей и индикатриса тензора теплового расширения для температурного диапазона 190–210 К (снизу).

Столь существенные различия в тепловом расширении фаз **I α -Ce** и **I β -Ce** были интерпретированы на основании уточнения кристаллических структур для всех температурных точек (100–300 К, 10 К/шаг), а также квантовохимических расчетов для периодических моделей кристаллов. Установлена взаимосвязь колоссального отрицательного теплового расширения с релаксацией напряжений в слоях, которая происходит за счет анизотропных деформаций последних при нагревании. Данная релаксация возможна при параллельной упаковке цепей $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ в соседних слоях (как и реализуется в структуре **I α -политипа**), а в случае упаковки по мотиву крест-накрест, наблюдаемой в структуре **I β -политипа**, эффект колоссального отрицательного расширения оказывается «погашен».

Дифракционные данные для изоморфных соединений **I α -Ln** (Ln = La, Pr) также выявляют колоссальное анизотропное тепловое расширение, причем абсолютные значения пиковых линейных КТР значимо возрастают по мере уменьшения радиуса иона-комплексобразователя (табл. 1). Непрерывный характер теплового расширения фаз **I α -Ln** (Ln = La, Ce, Pr) и отсутствие фазовых переходов первого рода были подтверждены по данным рентгеновской дифракции в режиме циклирования по температуре, а также АС-калориметрии. Соединение **II-Nd** также демонстрирует анизотропное тепловое расширение, которое, напротив, хорошо описывается линейным законом во всем диапазоне 100–300 К, а абсолютные значения линейных КТР вдоль главных осей тензора оказываются многократно меньше таковых для **I α -Ln**.

Таблица 1. Обобщение данных по тепловому расширению фаз **I α -Ln** (Ln = La, Ce, Pr).

Соединение	Iα-La	Iα-Ce	Iα-Pr
Диапазон пиковых КТР	Лин. расширение при 195–215 К	Лин. расширение при 190–210 К	Нелин. расширение с пиком на 165 К
Пиковые $\alpha_1 / \alpha_2 / \alpha_3$ (МК ⁻¹)	–390(14) +80(7) +876(6)	–427(3) +74(3) +899.4(5)	–837(32) +112(13) +1295(22)
Пиковый α_v (МК ⁻¹)	+550(8)	+530.2(15)	+580(25)
Пиковый α_{int} (МК ⁻¹)	+594(4)	+578.3(4)	+609(24)

Как показано на примере соединений **III α,β -Ho**, политипы **III α,β -Ln** характеризуются положительно определенным тепловым расширением, причем линейный КТР вдоль нормали к плоскости слоя отличается у данных политипов примерно в два раза (+81.2(17) МК⁻¹ и +42.8(6) МК⁻¹ для **III α -Ho** и **III β -Ho**, соответственно; рис. 4). Дополнительно установлено, что политип **III β -Ho** претерпевает необратимый фазовый переход в фазу **III α -Ho** при температурах ниже 200 К.

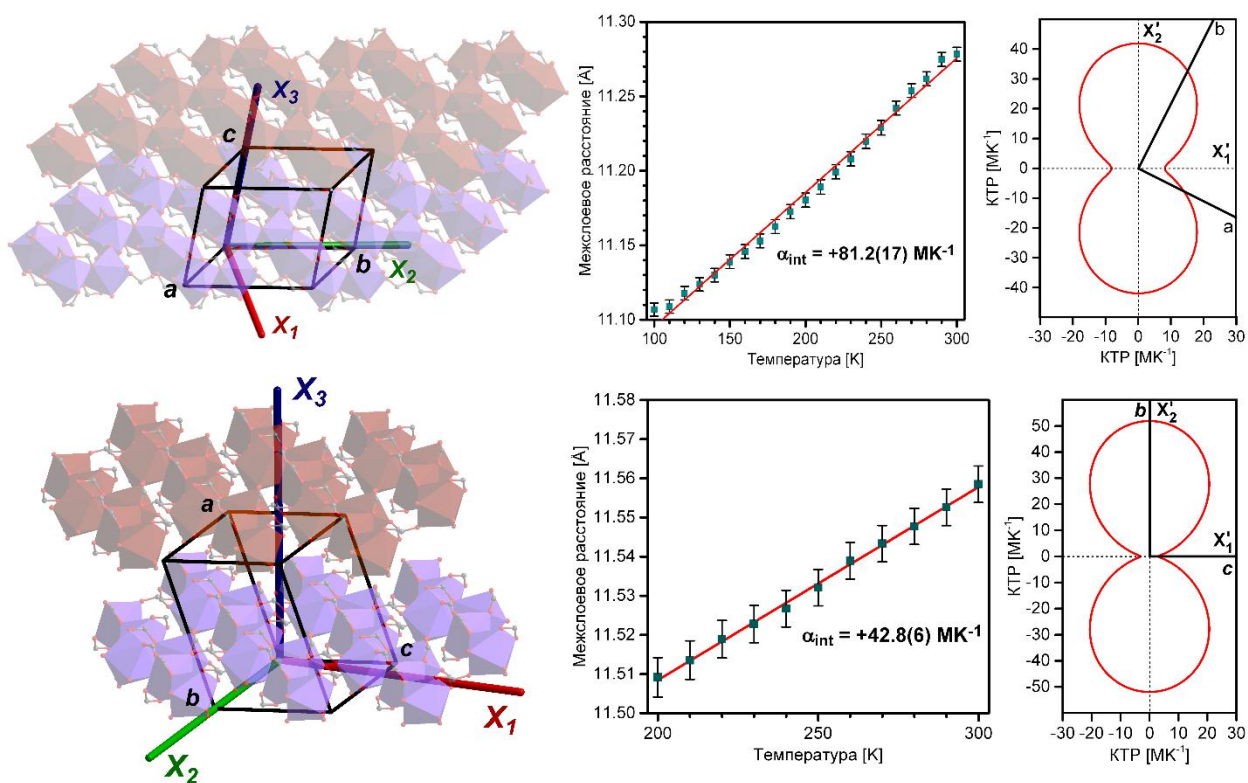


Рисунок 4. Тепловое расширение политипов **IIIα-No** (сверху) и **IIIβ-No** (снизу): ориентация главных осей тензора теплового расширения, температурные зависимости межслоевого расстояния и соответствующие линейные КТР (α_{int}), двумерные индикатрисы тензора теплового расширения для плоскости полимерного слоя.

Биметаллические пропионаты меди-ЩЭ, меди-ЩЗЭ и меди-РЗЭ

В работе выполнена серия экспериментов по синтезу биметаллических пропионатов меди-ЩЭ, меди-ЩЗЭ и меди-РЗЭ. Показано, что данные соединения образуются в условиях сокристаллизации из растворов пропионатов соответствующих металлов в воде и/или HProp. Установлено, что биметаллические пропионаты меди-ЩЭ и меди-ЩЗЭ кристаллизуются из растворов, содержащих избыток катионов ЩЭ/ЩЗЭ по отношению к составу твердой фазы, а в противном случае в продукте обнаруживаются примеси $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ и/или $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$. Согласно данным РСА, синтезированные биметаллические пропионаты меди-ЩЭ и меди-ЩЗЭ обладают полимерным строением, причем катионы Cu^{2+} могут встраиваться в структуру как в составе димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ типа «китайский фонарик», так и мооядерных комплексных частиц $[\text{CuProp}_4]^{2-}$ или $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_2]$. Отмечено, что второй вариант реализуется в случае биметаллических пропионатов меди-ЩЭ, кристаллизующихся в условиях большого ($\text{Cu}^{2+} : \text{M}^+ = 1 : 4$; рис. 5) избытка по катионам ЩЭ в исходном растворе. Напротив, биметаллические пропионаты меди-РЗЭ $\{[\text{Ln}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) и $\{[\text{Ln}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) могут быть получены сокристаллизацией из

водных растворов пропионатов меди и РЗЭ со стехиометрическим ($\text{Cu}^{2+} : \text{Ln}^{3+} = 1 : 2$) соотношением катионов металлов.

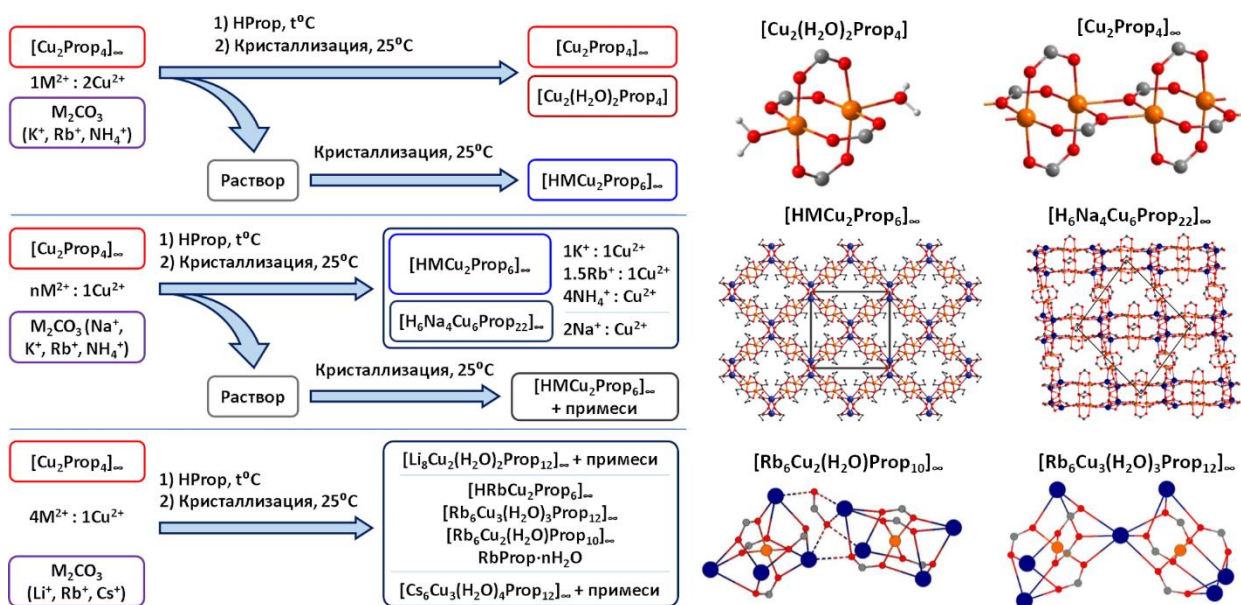


Рисунок 5. Результаты экспериментов по синтезу биметаллических пропионатов меди-ЩЭ и примеры кристаллических структур соединений, полученных в данной системе

Среди пропионатов меди-ЩЭ и меди-аммония синтезировано и структурно охарактеризовано семейство изоморфных соединений $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_n$ ($\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$), обладающих каркасным строением. Согласно данным РСА, кристаллические структуры $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_n$ содержат димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ и полимерные ленты $[\text{M}_2(\text{Prop} \cdots \text{H} \cdots \text{Prop})_2]_n$ сочлененные друг с другом в трехмерную сетку (рис. 6). Путем сокристаллизации пропионатов меди и натрия из раствора в HProp удалось получить родственное соединение состава $[\text{H}_6\text{Na}_4\text{Cu}_6\text{Prop}_{22}]_n$, структура которого построена из схожих «строительных блоков».

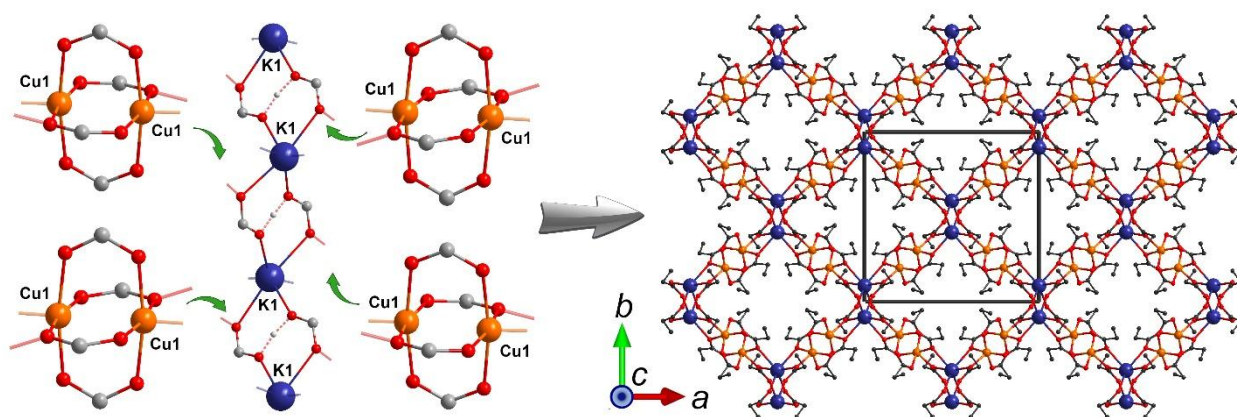


Рисунок 6. Кристаллическая структура $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_n$: димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ и ленты $[\text{K}_2(\text{Prop} \cdots \text{H} \cdots \text{Prop})_2]_n$ (слева); проекция каркаса вдоль лент $[\text{K}_2(\text{Prop} \cdots \text{H} \cdots \text{Prop})_2]_n$ (вид вдоль оси c ; справа). Коды симметрии скрыты для наглядности.

Согласно данным политермических дифракционных экспериментов, все представители семейства $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ демонстрируют низкотемпературные фазовые переходы, конкретная температура которых варьируется в широком диапазоне в зависимости от природы М-катиона: 130–140 К для Rb^+ , 195–200 К для K^+ и 260–270 К для NH_4^+ . Как показано на примере соединения $[\text{HKCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$, низкотемпературная фаза демонстрирует сверхструктурное упорядочение алифатических групп анионных лигандов и периодические искажения полимерного каркаса. Напротив, все $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ в высокотемпературной фазе характеризуются разупорядочением всех алифатических групп (рис. 7). На основании экспериментальных данных отмечена взаимосвязь между повышением прочности ионных и/или водородных связей $\text{M}\cdots\text{O}$ ($\text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+$) и сдвигом точки фазового перехода в высокотемпературную область. Дополнительно показано, что структурные фазовые переходы не оказывают значимого влияния на магнитную восприимчивость соединений $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$, температурная зависимость которой хорошо описывается моделью гейзенберговского обмена внутри димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ без учета кооперативных эффектов.

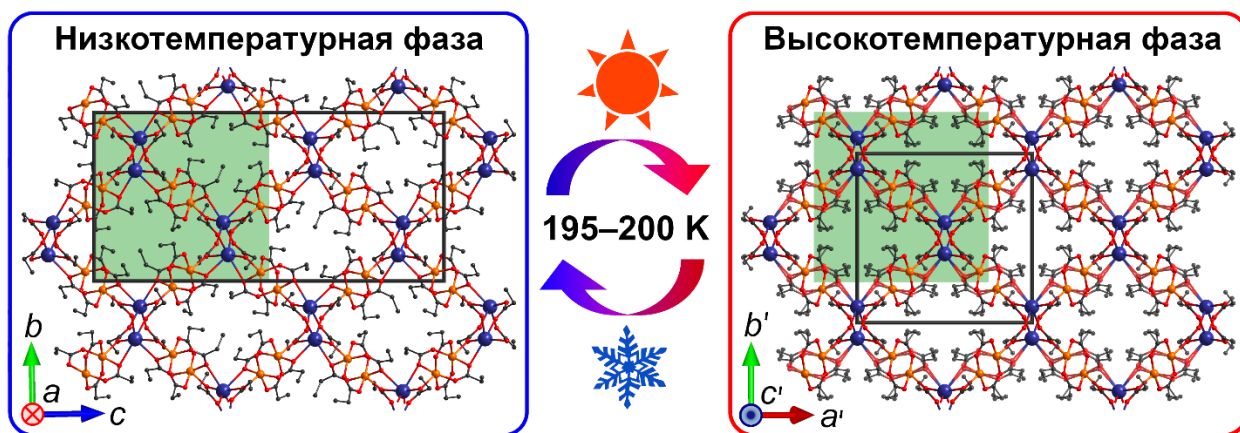


Рисунок 7. Сопоставление низко- и высокотемпературных модификаций соединения $[\text{HKCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$. Зеленым прямоугольником выделена объемноцентрированная субъячейка, не учитывающая сверхструктурного упорядочения.

Общим свойством всех соединений семейства $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ является одноосное отрицательное тепловое расширение выше точки фазового перехода; при этом явных взаимосвязей между значением отрицательного КТР ($\alpha \sim -25 \div -40 \text{ MK}^{-1}$) и природой М-катиона не наблюдается. Примечательно, что для соединения $[\text{HKCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ в левой окрестности перехода (180–195 К) наблюдается промежуточное «теплое» состояние, характеризующееся, с одной стороны, нулевым объемным расширением, а с другой – частичным разрушением сверхструктуры и разупорядочением димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ как единого целого (рис. 8).

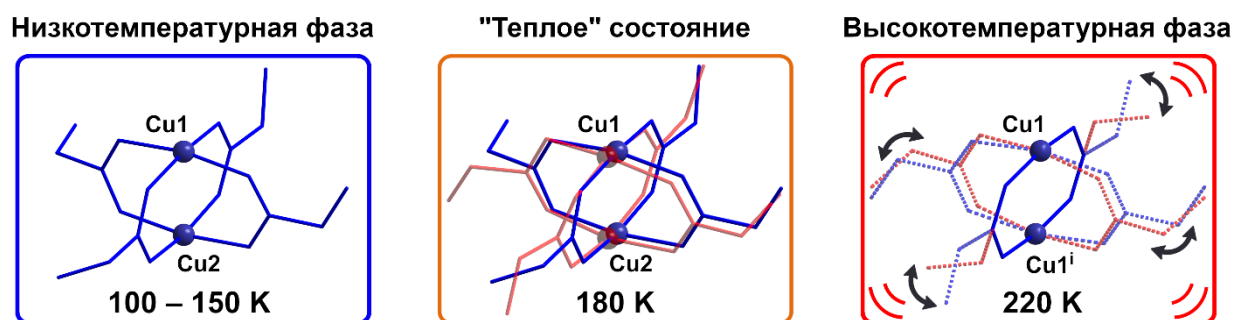


Рисунок 8. Тепловое разупорядочение димера $[(\text{Cu1Cu2})\text{Prop}_4]$ в кристаллической структуре $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ при различных температурах. Разупорядоченные позиции с большей заселенностью изображены синим цветом.

Низкотемпературное поведение соединений $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ было дополнительно сопоставлено с таковым для родственных фаз $[\text{H}_6\text{Na}_4\text{Cu}_6\text{Prop}_{22}]_\infty$ и $[\text{HNaCu}_2(\text{AcO})_6]_\infty$. Так, в последнем случае кристаллическая структура не претерпевает фазовых переходов, а абсолютные значения линейных и объемных КТР оказываются значительно меньше таковых для $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ и $[\text{H}_6\text{Na}_4\text{Cu}_6\text{Prop}_{22}]_\infty$, что подтверждает вывод об определяющей роли ротационно подвижных алифатических групп в возникновении структурных переходов и интенсивного теплового расширения.

Монометаллические полимерные и полиядерные пропионаты меди и железа

Политермические дифракционные эксперименты, выполненные для соединений $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ и $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$, дополняют результаты по исследованию теплового расширения биметаллических фаз $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$. Так, в случае гидратированного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ удалось обнаружить сверхструктурный фазовый переход в области 150–180 К (рис. 9). Как и в случае соединений $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$, структура $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ претерпевает разупорядочение алифатических групп при достижении точки перехода, однако тензор теплового расширения оказывается положительно определенным во всем диапазоне 100–300 К. Таким образом, склонность к низкотемпературным фазовым переходам наблюдается среди соединений, в которых димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ сочленяются через многоатомные мостики нековалентными взаимодействиями: например, через водородные и/или ионные связи. Напротив, «безводная» фаза $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$, в которой димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ связываются напрямую через апикальные связи $\text{Cu}-\text{O}$ [5], характеризуется упорядочением всех алифатических групп даже при комнатной температуре, что обеспечивает плотную упаковку цепей $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$ в кристалле. При этом данные высокотемпературного дифракционного эксперимента (400–450 К) обнаруживают для $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$ колоссальное тепловое расширение с

пиковыми отрицательным ($\alpha_1 = -1034(17) \text{ MK}^{-1}$) и положительным ($\alpha_3 = +2811(30) \text{ MK}^{-1}$) линейными КТР в окрестности 435 К.

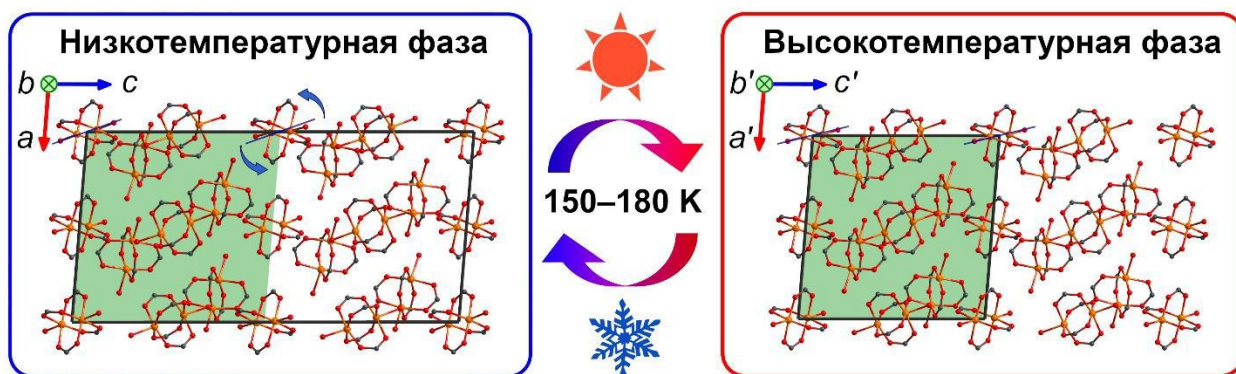


Рисунок 9. Фрагменты молекулярной упаковки в структуре $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ ниже и выше точки фазового перехода. Разворот димера $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}})\text{Prop}_4]$, происходящий при фазовом переходе, схематически обозначен синими стрелками. Алифатические группы пропионат-анионов скрыты для наглядности.

Предпоследний раздел обсуждения результатов посвящен дифракционному исследованию нитрата оксопропионата железа (III) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6](\text{NO}_3) \cdot \text{HNO}_3$. Установлено, что данное соединение претерпевает сверхструктурный фазовый переход в диапазоне 130–140 К, который сопровождается не только упорядочением алифатических групп, но также понижением кристаллографической симметрии комплексных катионов $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]^+$. Отдельного внимания заслуживает характер термических деформаций структуры. Так, ориентация главных осей тензора теплового расширения остается практически неизменной во всем диапазоне 100–300 К, однако расширение вдоль оси моноклинности является немонотонным и описывается умеренными положительным ($\alpha_2 = +89.4(14) \text{ MK}^{-1}$) и отрицательным ($\alpha_2 = -25.0(13) \text{ MK}^{-1}$) линейным КТР при 100–140 К и 210–300 К, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поиск и направленный синтез новых соединений с аномальным тепловым расширением и фазовыми переходами – активно развивающаяся область химической науки, представляющая ценность не только для фундаментального исследования взаимосвязей состав-структура-свойство, но также для разработки термомеханических преобразователей. В настоящей работе проведены эксперименты по синтезу и кристаллохимическому исследованию полимерных и полиядерных координационных соединений металлов с анионом пропионовой ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, HProp) кислоты. Данный лиганд содержит конформационно подвижный алифатический заместитель, играющий

роль «энтропийного резервуара» и наделяющий соответствующие соединения необычной структурной динамикой, проявляющейся как в виде резких фазовых переходов, так и непрерывного по температуре анизотропного теплового расширения.

Полученные в работе данные по пропионатам металлов показывают, что структурные фазовые переходы и аномальное (нелинейное, колоссальное отрицательное и/или положительное и т.д.) тепловое расширение – достаточно распространенные явления в данных системах. Более того, на основании результатов работы выявлен ряд закономерностей, позволяющих на качественном уровне предполагать наличие/отсутствие требуемых свойств или их изменение в ряду изоморфных соединений:

1. Структурные фазовые переходы и аномальное тепловое расширение наблюдаются для пропионатов металлов различной природы (РЗЭ, меди-ЩЭ и пр.) без выраженной специфичности к конкретной группе металлов
2. Для слоистых пропионатов РЗЭ важное значение имеет мотив упаковки полимерных слоев, изменение которого посредством разворота и/или сдвига соседнего слоя приводит к радикальному изменению термомеханических свойств
3. Для слоистых пропионатов легких РЗЭ (La, Ce, Pr) отмечается значимое влияние радиуса иона-комплексобразователя на температурные диапазоны колоссального теплового расширения и соответствующие линейные КТР. Разумно предположить, что в данных системах могут существовать твердые растворы, что открывает перспективы синтеза кристаллических материалов с тонко настраиваемым тепловым расширением
4. Как показано на примере биядерных комплексов меди, низкотемпературные фазовые переходы характерны для структур, в которых димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ связываются друг с другом многоатомными мостиками через ионные и/или водородные связи. В ряду изоморфных соединений отмечается положительная корреляция между прочностью соответствующих связей и температурой фазового перехода. Напротив, соединение $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$, в котором димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ соединяются напрямую через апикальные связи Cu–O, не переходит в разупорядоченное состояние даже при комнатной температуре

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики воспроизводимого синтеза и выполнены синтезы 45 полимерных и полиядерных координационных соединений на основе пропионатов металлов. Состав и строение продуктов синтеза установлены совокупностью методов рентгеновской дифракции на поликристаллических образцах и монокристаллах, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Расшифрованы 27 новых кристаллических структур. Синтезированные соединения проявляют аномальное тепловое расширение и/или структурные фазовые переходы – таким образом, концепция «энтропийных резервуаров» как источника аномального теплового расширения применима к пропионатам металлов, содержащим ротационно подвижные алифатические группы в анионных лигандах.
2. Пропионаты РЗЭ с общей формулой $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_{\infty}$ представлены тремя структурными типами слоистого строения (**I-Ln**: Ln = La, Ce, Pr; **II-Ln**: Ln = Nd, Sm; **III-Ln**: Ho-Lu, Y). Межслоевые взаимодействия являются преимущественно дисперсионными без специфических контактов, что обуславливает наличие политипии, как показано для $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_{\infty}$ первого (**I α -Ln**, **I β -Ln**) и третьего (**III α , β -Ln**, **III β -Ln**) структурных типов на основании данных рентгеноструктурного анализа и квантовохимического моделирования. Определены условия воспроизводимого синтеза однофазных образцов каждого из политипов.
3. Характер теплового расширения для $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_{\infty}$ (**I α , β -Ln**: Ln = La, Ce, Pr) существенно зависит как от мотива упаковки слоев, так и от ионного радиуса РЗЭ. Так, соединения **I α -Ln** демонстрируют аномальное тепловое расширение с колоссальными отрицательными и положительными линейными КТР, абсолютные значения которых возрастают при уменьшении радиуса иона РЗЭ. Напротив, политип **I β -Ln** демонстрирует умеренное тепловое расширение без аномалий. Установлено, что колоссальное отрицательное тепловое расширение связано с релаксацией напряжений в слоях, осуществляемой за счет анизотропных деформаций последних при нагревании.
4. Биметаллические пропионаты меди-ЩЭ, меди-ЩЗЭ и меди-РЗЭ полимерного строения образуются в условиях сокристаллизации из растворов пропионатов соответствующих металлов. Среди биметаллических пропионатов существуют

фазы, содержащие атомы меди как в составе димеров типа «китайский фонарик», так и в составе мооядерных блоков. Отмечено, что второй вариант реализуется в структурах пропионатов меди-ЩЭ, образующихся в условиях избытка катионов ЩЭ в реакционной смеси.

5. Соединения $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ ($\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$) и $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$, в которых димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ связываются друг с другом многоатомными мостиками через водородные и/или ионные связи, демонстрируют фазовые переходы, сопровождающиеся разупорядочением алифатических групп при нагревании. При этом наблюдается корреляция между прочностью связей $\text{M}\cdots\text{O}$ и температурой перехода. Напротив, соединение $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$, построенное из димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$, сочлененных напрямую через связи $\text{Cu}-\text{O}$, не претерпевает структурных переходов вплоть до комнатной температуры, однако демонстрирует колоссальное анизотропное тепловое расширение при повышенных (420–450 К) температурах.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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 // *J. Appl. Crystallogr.* **2022**. Vol. 55, No. 4. P. 890–900.
2. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**. Vol. 64, No. 1. P. 112–122.
3. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**. Vol. 71, No. 1. P. 3–8.
4. Cliffe M.J., Goodwin A.L. PASCAL: a principal axis strain calculator for thermal expansion and compressibility determination // *J. Appl. Crystallogr.* **2012**. Vol. 45, No. 6. P. 1321–1329.
5. Chung Y.H., Wei H.H., Liu Y.H., Lee G.H., Wang Y. Reinvestigation of the crystal structure and cryomagnetic behaviour of copper(II) propionates // *Polyhedron*. **1998**. Vol. 17, No. 4. P. 449–455.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

1. **Kendin M.**, Shaulskaya M., Tsymbarenko D. Polytypism and Packing-Dependent Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in a 2D Layered Cerium-Based Coordination Polymer // *Crystal Growth & Design*. **2024**, Vol. 24, No. 3, P. 1474–1484. Импакт-фактор 3,2 (JIF). 0,69 п.л. Доля участия 40%. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c01419>
2. **Кендин М.П.**, Лысенко К.А., Цымбаренко Д.М. Кристаллическая структура и низкотемпературный структурный фазовый переход нитрата оксопропионата железа(III) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6](\text{NO}_3) \cdot (\text{HNO}_3)$ // *Журнал структурной химии*. **2023**, Т. 64, № 3, 107594. Импакт-фактор 1,2 (JIF). 0,94 п.л. Доля участия 35%. https://doi.org/10.26902/JSC_id107594
3. **Кендин М.П.**, Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Аносов А.А., Цымбаренко Д.М. Моногидрат пропионата лантана и разнолигандный комплекс с диэтилентриамином: синтез, кристаллическая структура, применение в химическом осаждении тонких пленок никелата лантана // *Журнал неорганической химии*. **2023**, Т. 68, № 9, С. 1293–1302. Импакт-фактор 1,4 (JIF). 0,63 п.л. Доля участия 35%. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2360113X>
4. **Кендин М.П.**, Цымбаренко Д.М. Кристаллические структуры пропионатов аммония: $(\text{NH}_4)[\text{HProp}_2]$ и $(\text{NH}_4)\text{Prop}$ ($\text{Prop}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$) // *Журнал структурной химии*. **2023**, Т. 64, № 4, 109501. Импакт-фактор 1,2 (JIF). 0,75 п.л. Доля участия 50%. https://doi.org/10.26902/JSC_id109501
5. **Kendin M.**, Nikiforov A., Svetogorov R., Degtyarenko P., Tsymbarenko D. A 3D-Coordination Polymer Assembled from Copper Propionate Paddlewheels and Potassium Propionate 1D-Polymeric Rods Possessing a Temperature-Driven Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition // *Crystal Growth & Design*. **2021**, Vol. 21, No. 11, P. 6183–6194. Импакт-фактор 3,2 (JIF). 0,75 п.л. Доля участия 40%. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00637>
6. **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 & Design*. **2020**, Vol. 20, No. 5, P. 3316–3324. Импакт-фактор 3,2 (JIF). 0,56 п.л. Доля участия 50%. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00110>

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.х.н., с.н.с. Дмитрию Михайловичу Цымбаренко за мудрое руководство научной работой на протяжении девяти лет, а также за возможность перенять бесценные знания и опыт в областях координационной химии, рентгеновской дифрактометрии, квантово-химических расчетов и методов автоматической обработки больших массивов данных.

Автор благодарен заведующему Лаборатории химии координационных соединений Химического факультета МГУ д.х.н. Каулю Андрею Рафаиловичу и всему коллективу лаборатории, в которой он начал работу осенью 2016 года. Автор выражает благодарность коллективу лаборатории за помощь в проведение синтезов координационных соединений, а также за возможность неформального обсуждения экспериментальных результатов.

Автор выражает особую благодарность заведующему НИЛ строения конденсированных систем Химического факультета МГУ д.х.н., проф. РАН Лысенко Константину Александровичу за доступ к оборудованию для проведения дифракционных экспериментах на поликристаллических образцах и монокристаллах, в том числе при переменной температуре.

Автор благодарен руководителю Группы магнитных и электрофизических измерений Лаборатории неорганического материаловедения Химического факультета МГУ д.х.н., проф. Казину Павлу Евгеньевичу за бесценную помощь по вопросам исследования магнитных свойств координационных соединений, в том числе за подробный и полезный курс магнетохимии, помощь в освоении программного обеспечения для полноматричных расчетов магнитной структуры, рецензирование доклада на аспирантском семинаре, а также за многочисленные консультации по вопросам моделирования и экспериментального исследования магнитных свойств карбоксилатов переходных и редкоземельных металлов.

Автор выражает благодарность сотруднику Лаборатории физики низких температур и магнетизма Института физики ДФИЦ РАН к.ф.-м.н., в.н.с. Гамзатову Адлеру Гудретдиновичу за проведение экспериментов по АС-калориметрии для синтезированных образцов, а также за помощь в интерпретации результатов. Также автор благодарен сотрудникам станции «РСА/Белок» Курчатовского источника синхротронного излучения Дороватовскому Павлу Владимировичу и к.ф.-м.н. Светогорову Роману Дмитриевичу за помощь в проведении дифракционных экспериментов с использованием синхротронного излучения.

Автор благодарен учителям Физико-технического лицея № 1 г. Саратова за задание направленности в область естественных наук. Автор выражает особую благодарность

своему учителю химии Дувановой Татьяне Викторовне за многолетнюю и плодотворную подготовку к олимпиадам по химии, включая олимпиады первого уровня и Всероссийскую олимпиаду школьников.

Автор выражает благодарность к.м.н. Морозовой Наталье Николаевне за медицинскую помощь, оказанную во время обучения в аспирантуре.

Автор искренне благодарен своим родным и близким за любовь и поддержку на долгом и непростом пути к ученой степени.

.