

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Цымбаренко Дмитрий Михайлович

Москва – 2025

Оглавление	
Оглавление	2
Список сокращений и условных обозначений, принятых в работе	4
1. Введение	5
2. Обзор литературы	12
2.1. Тепловое расширение кристаллических тел	12
2.1.1. Физические основы и подходы к описанию теплового расширения	12
2.1.2. Отрицательное и анизотропное тепловое расширение	18
2.1.3. Дизайн соединений с аномальным тепловым расширением	27
2.2. Алифатические карбоксилаты металлов	28
2.2.1. Синтез алифатических карбоксилатов металлов	29
2.2.2. Строение алифатических карбоксилатов металлов	31
2.2.3. Фазовые переходы и аномальное тепловое расширение в алифатических карбоксилатах металлов	55
2.3. Выводы из обзора литературы.....	61
3. Экспериментальная часть	62
3.1. Исходные вещества и реактивы	62
3.2. Методики синтеза	62
3.2.1. Синтез пропионатов РЗЭ	62
3.2.2. Синтез пропионата меди	64
3.2.3. Синтез пропионатов меди-ЩЭ, меди-ЩЗЭ, меди-РЗЭ и меди-аммония	65
3.2.4. Синтез нитрата оксопропионата железа	66
3.3. Методы физико-химического анализа.....	67
3.4. Методы рентгеновской дифракции и полного рентгеновского рассеяния	68
3.5. Квантовохимические расчеты	71
4. Результаты и их обсуждение	74
4.1. Идентификация продуктов синтеза	74
4.2. Пропионаты РЗЭ: особенности синтеза и структуры, политипия и аномальное тепловое расширение.....	77
4.2.1. Синтез пропионатов РЗЭ и идентификация продуктов синтеза.....	77
4.2.2. Слоистые координационные полимеры $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_{\infty}$ (I-Ln ; Ln = La, Ce, Pr)	79

4.2.3. Слоистые координационные полимеры $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (II-Ln ; Ln = Nd, Sm).....	105
4.2.4. Слоистые координационные полимеры $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (III-Ln ; Ln = Ho–Lu, Y)	112
4.2.5. Данные квантовохимических расчетов для кристаллических структур I-Ln и III-Ln	124
4.2.6. Кристаллические структуры $\{[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (IV-Ln ; Ln = Pr) и $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot \text{HProp}$ (V-Ln ; Ln = Sm)	126
4.3. Биметаллические пропионаты меди-ЩЭ, меди-ЩЗЭ и меди-РЗЭ	128
4.3.1. Синтез биметаллических пропионатов	128
4.3.2. Кристаллические структуры, фазовые переходы и тепловое расширение пропионатов меди-ЩЭ и меди-аммония (VIII-M , $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$; IX-Na).....	131
4.3.3. Кристаллические структуры биметаллических пропионатов меди-ЩЭ (X-Li , XI-Cs , XII-Rb , XIII-Rb) и меди-ЩЗЭ (XIV-Ca , XV-Sr , XVI-Ba)	155
4.3.4. Кристаллические структуры и тепловое расширение биметаллических пропионатов меди-РЗЭ (XVII-Ln , Ln = La, Ce; XVIII-Ln , Ln = Nd, Sm, Eu).....	158
4.4. Монометаллические полимерные и полиядерные пропионаты меди и железа	162
4.4.1. Фазовые переходы и тепловое расширение моногидрата пропионата меди $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ (VII-Cu)	162
4.4.2. Колоссальное тепловое расширение безводного пропионата меди $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$ (VI-Cu)	164
4.4.3. Фазовые переходы и знакопеременное тепловое расширение нитрата оксопропионата железа $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6](\text{NO}_3) \cdot (\text{HNO}_3)$ (XIX-Fe).....	169
4.5. Заключение	174
5. Выводы	179
6. Благодарности	181
7. Список литературы	183
Приложение	196

Список сокращений и условных обозначений, принятых в работе

- **ЩМ (или ЩЭ)** – щелочной металл
- **ЩЗМ (или ЩЗЭ)** – щелочноземельный металл
- **РЗЭ (или Ln)** – редкоземельный элемент
- **КЧ** – координационное число

- **Carb** – карбоксилат
- **Form** – формиат (метаноат)
- **AcO** – ацетат (этанойт)
- **Prop** – пропионат (пропаноат)
- **But** – бутират (бутаноат); **ⁱBut** – изобутират (2-метилбутаноат)
- **t2-Bute** – транс-2-бутеноат
- **Val** – валерат (пентаноат); **ⁱVal** – изовалерат (3-метилбутаноат)
- **Piv** – пивалат (2,2-диметилпропаноат)

- **РФА** – рентгенофазовый анализ
- **РСА** – рентгеноструктурный анализ
- **ИК-спектроскопия** – инфракрасная спектроскопия
- **ТГА** – термогравиметрический анализ
- **ДТГ** – дифференциальная термогравиметрия
- **ДСК** – дифференциальная сканирующая калориметрия
- **PDF** – функция парного распределения (англ. pair distribution function)

- **РСС** – коэффициент корреляции Пирсона (англ. Pearson correlation coefficient)

- **КТР** – коэффициент теплового расширения
- **Знакопеременное тепловое расширение** – анизотропное тепловое расширение, характеризующееся существованием направлений положительного и отрицательного КТР

1. Введение

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**.

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-комплексобразователя 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-комплексобразователя, 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 ($C_2H_5COO^-$, 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-комплексообразователя, 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-рубидия и меди-аммония образуют структурный тип $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ ($M = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$). 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-комплексобразователя 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 РФФИ (№ 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 (индикатрис) тензора теплового расширения. Квантовохимические 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.

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., Tsybarenko 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., Tsybarenko 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.**, Tsybarenko 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>

2. Обзор литературы

Первый раздел обзора литературы посвящен тепловому расширению кристаллических тел: в подробностях рассмотрены физические основы положительного и отрицательного теплового расширения, а также тензорный подход к описанию последнего. Рассмотрен ряд кристаллических соединений, демонстрирующих рекордные коэффициенты теплового расширения 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, а также приведены важнейшие структурные типы, 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.

2.1. Тепловое расширение кристаллических тел

2.1.1. Физические основы и подходы к описанию теплового расширения

Тепловое, или термическое расширение – широко известное физическое явление, характерное для подавляющего большинства веществ и материалов. Количественной мерой теплового расширения обычно указываются линейный и объемный коэффициенты теплового расширения (КТР), задаваемые соотношениями 2.1а–2.1б и обычно составляющие 10^{-6} – 10^{-3} К⁻¹ (т.е. 1 – 1000 МК⁻¹) для твердых и жидких фаз. Говоря о кристаллических твердых телах, характеризующихся наличием дальнего порядка, представляется возможным исследование не только деформаций объемных образцов, но также структурных изменений на атомном уровне с использованием дифракционных методов анализа при переменной температуре [1].

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial T} \quad (2.1a)$$

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \quad (2.1б)$$

В целом, тепловое расширение кристаллических веществ может быть связано с двумя основными факторами: непосредственно с увеличением межатомных расстояний при нагревании, а также со смещением и/или разворотом многоатомных структурных блоков – к примеру, металл-кислородных полиэдров в оксидных соединениях. Возникновение первого фактора объясняется т.н. ангармонизмом атомных колебаний.

Действительно, характерная зависимость энергии межатомного взаимодействия от расстояния между ядрами $E(r)$ описывается квадратичным законом (т.е. соответствует модели гармонического осциллятора) лишь в окрестности точки минимума. При значимых отклонениях от последней проявляется неравнозначная «жесткость» химической связи на сжатие и растяжение – таким образом, среднее межатомное расстояния $\langle r_n \rangle$ оказывается больше для возбужденных колебательных уровней (рис. 2.1) [2]. Заселенность последних закономерно повышается по мере роста температуры, что обуславливает удлинение химических связей и увеличение объема элементарной ячейки. При этом температурный рост межатомных и/или межмолекулярных расстояний напрямую коррелирует с прочностью соответствующих связей, будучи минимальным для кристаллов с ионной или ковалентной решеткой и максимальным для молекулярных кристаллов [3]. Во многих случаях определяющую роль играет второй фактор, связанный с перестройкой структуры и смещениями жестких фрагментов как единого целого, приводя в ряде случаев к возникновению эффектов высокоанизотропного и отрицательного теплового расширения [2,3].

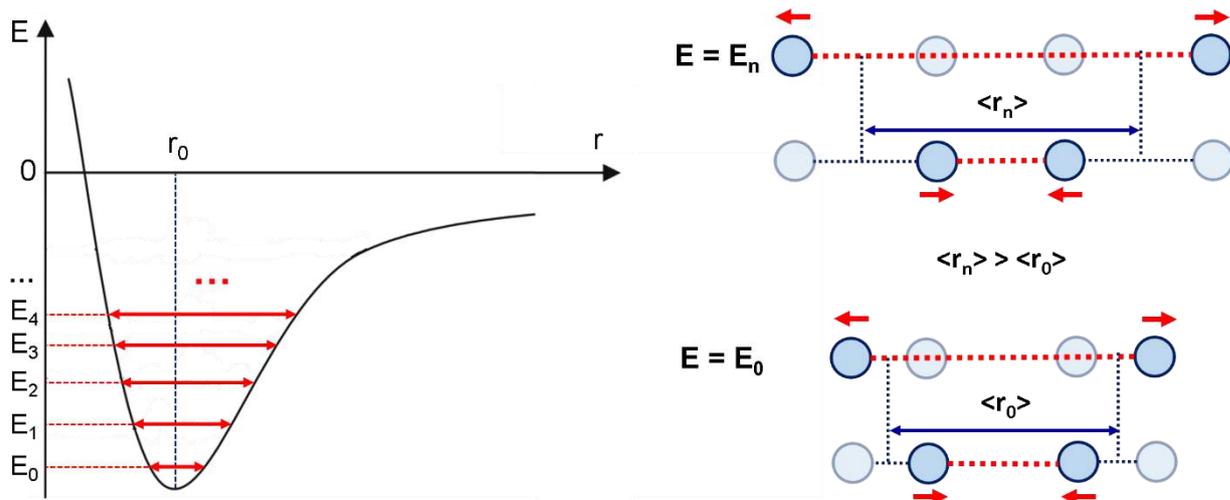


Рисунок 2.1. График характерной зависимости энергии связи от межатомного расстояния (слева; рисунок приведен из работы [2] с изменениями) и увеличение среднего расстояния $\langle r \rangle$ за счет ангармонизма атомных колебаний (справа).

Рассмотрим математическое описание термических деформаций кристаллических тел в формализме механики сплошной среды без непосредственного учета фракционных координат атомов. В первую очередь, тепловое расширение кристаллической решетки не приводит к потере трансляционной симметрии – с точки зрения математики, деформации носят однородный характер и могут быть описаны с помощью тензора второго ранга F , называемого **тензором градиента деформации**. Так, радиус-вектор некоторой точки в

кристалле после наложения деформации (\vec{r}') связан с исходным радиус-вектором (\vec{r}) в соответствии с уравнением (2.2 – в векторной и координатной формах):

$$\vec{r}' = \mathbf{F} \cdot \vec{r} \quad (2.2a)$$

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}; F_{ij} = \frac{\partial x'_i}{\partial x_j} \quad (2.2б), (2.2в)$$

В общем случае, линейное преобразование векторов, задаваемое уравнением (2.2), содержит как непосредственно деформацию среды, так и ее твердотельное вращение вокруг начала координат. В теории деформаций, включая теорию теплового расширения, имеет смысл рассматривать симметричный тензор, «свободный» от ротационной составляющей и непосредственно связанный с изменением расстояний между точками среды. Известно несколько взаимно-однозначных вариантов построения такого тензора [4] – к примеру, часто используется **тензор конечных деформаций Лагранжа E** , компоненты которого E_{ij} могут быть вычислены следующим образом:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^T \mathbf{F} - \mathbf{I}) \quad (2.3a)$$

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \sum_{l=1}^3 \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u_l}{\partial x_j} \right) \quad (2.3б)$$

Здесь \mathbf{I} – единичный тензор, $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$ – вектор смещения точки среды. Отметим, что координаты векторов заданы в некотором ортонормированном базисе ($\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$), а не в базисе векторов трансляции.

Выражение (2.3б) дополнительно упрощается в приближении малых деформаций, в соответствии с которым следует пренебречь квадратичными членами. Результирующий тензор ε , известный как тензор бесконечно малых деформаций Коши, задается как полусумма частных производных компонент вектора смещения по координатам (ур. 2.3в). Немаловажно, что в приближении малых деформаций радиус-вектор \vec{r}' и смещение \vec{u} напрямую выражаются с помощью тензора Коши по уравнениям 2.4 и 2.5, соответственно. Графическая иллюстрация к изложенным математическим выражениям и их взаимосвязи представлена на рис. 2.2.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (2.3в)$$

$$\vec{r}' = (\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \vec{r} \quad (2.4)$$

$$\vec{u} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \vec{r} \quad (2.5)$$

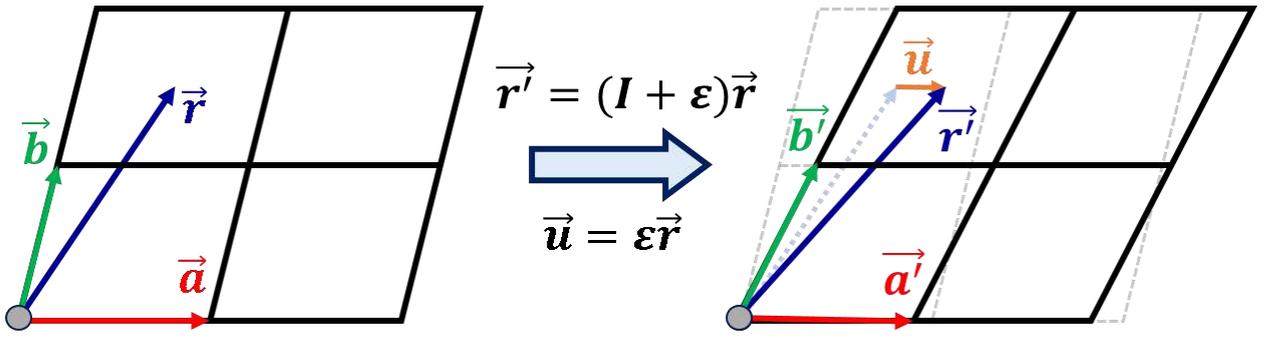


Рисунок 2.2. Схема однородных деформаций кристаллической решетки: два вектора трансляции (\vec{a} , \vec{b}) и произвольный радиус-вектор (\vec{r}) до и после деформации. ε – тензор деформации Коши, \mathbf{I} – единичный тензор.

Отдельно стоит остановиться на физическом смысле компонент тензора ε_{ij} . Нетрудно показать, что диагональные компоненты последнего отражают продольное растяжение/сжатие вдоль соответствующих базисных векторов \vec{e}_i . Напротив, недиагональные компоненты отвечают за сдвиговые деформации среды, выражаемые как изменения углов между векторами базисной тройки $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$. Важнейшее свойство тензора деформации Коши, являющееся следствием симметричности последнего, заключается в принципиальной возможности приведения его к диагональному виду путем замены базиса. Иными словами, однородную деформацию среды можно представить как комбинацию растяжения/сжатия вдоль трех взаимно перпендикулярных осей, называемых **главными осями тензора деформации**.

Как правило, тепловое расширение хорошо описывается в малом диапазоне температур линейным законом – таким образом, целесообразно ввести тензор α , называемый **тензором теплового расширения**. В таком случае деформация кристалла при изменении температуры от T_0 до T выражается следующим соотношением:

$$\vec{u} = (T - T_0)\alpha \cdot \vec{r} \quad (2.6a)$$

$$\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = (T - T_0) \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (2.6b)$$

Как и в случае тензора ε , тензор теплового расширения α допускает преобразование к диагональному виду в базисе главных осей $(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3)$, при этом диагональные компоненты α_{ii} отвечают коэффициентам теплового расширения (КТР) вдоль соответствующих главных осей:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$$\alpha_{ii} = \frac{\partial \varepsilon_{ii}}{\partial T} = \frac{1}{l_i} \frac{\partial l_i}{\partial T} \quad (2.8)$$

Таким образом, линейное тепловое расширение кристалла описывается в общем случае шестью параметрами: тремя линейными КТР вдоль главных осей и собственно ориентацией последних в кристалле. При этом объемный КТР α_V может быть вычислен либо как след тензора α ($\alpha_V = \text{Tr}(\alpha) = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$), либо непосредственно из линейной интерполяции зависимости $V(T)$ – в приближении малых деформаций оба способа дают результаты, совпадающие в пределах экспериментальной погрешности.

Помимо сохранения трансляционной симметрии, термические деформации должны быть инвариантны относительно точечной симметрии узла решетки, что дополнительно накладывает ряд ограничений на конфигурацию тензора α [5]. Так, независимое уточнение всех шести параметров модели возможно только в случае триклинных кристаллов, в которых главные оси тензора α могут быть ориентированы произвольным образом. Моноклинная решетка, характеризующаяся постоянством двух углов ($\alpha = \gamma = 90^\circ$), характеризуется коллинеарностью одной из главных осей с направлением [010], а тензор α описывается четырьмя независимыми параметрами. Тепловое расширение кристаллов ромбической сингонии однозначно описывается тремя линейными КТР вдоль кристаллографических осей, которые совпадают по направлению с главными осями. Тетрагональная и гексагональная решетки обладают двумя неравнозначными КТР: вдоль выделенного направления [001] и в перпендикулярной ему плоскости (001). При этом последняя характеризуется изотропным тепловым расширением, а, следовательно, соответствующие главные оси можно выбирать произвольно (например, вдоль направлений [100] и [010]) и без обязательного требования на их ортогональность. Наконец, кристаллы кубической симметрии характеризуются единым линейным КТР вдоль всех направлений.

Для графической визуализации тензора теплового расширения используется т.н. **индикаторная поверхность** (тж. **индикатриса** или характеристическая поверхность). Физический смысл данного построения заключается в следующем: длина радиус-вектора, проведенного в некотором направлении до пересечения с поверхностью соответствует линейному КТР вдоль данного направления [1,6]; при этом участки индикатрисы, отвечающие положительному и отрицательному линейным КТР, отмечаются на графике разными цветами (здесь и далее использованы красный и синий цвета, соответственно). Уравнение данной поверхности наиболее просто представить в параметрическом виде от сферических углов $\alpha_{\vec{r}} = \alpha_{\vec{r}}(\varphi, \theta)$: для этого необходимо рассмотреть продольную деформацию единичного вектора \vec{r} , представленного в базисе главных осей тензора α (ур. 2.9–2.10; пример программного кода для автоматического построения индикатрисы приведен в Приложении П1). Примеры индикаторных поверхностей, отвечающих

изотропному и анизотропному тепловому расширению, представлены на рис. 2.3 – стоит отметить, что разнообразие форм индикатрис не ограничивается приведенными примерами, а выпуклость поверхности и наличие/отсутствие седловых точек определяются соотношениями между линейными КТР вдоль главных осей и их знаком [6].

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} \sin\theta \cdot \cos\varphi \\ \sin\theta \cdot \sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\vec{r}} = \vec{r}^T \cdot \alpha \cdot \vec{r} &= (\sin\theta \cdot \cos\varphi \quad \sin\theta \cdot \sin\varphi \quad \cos\theta) \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin\theta \cdot \cos\varphi \\ \sin\theta \cdot \sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix} = \\ &= (\alpha_{11}\cos^2\varphi + \alpha_{22}\sin^2\varphi) \cdot \sin^2\theta + \alpha_{33}\cos^2\theta \end{aligned} \quad (2.10)$$

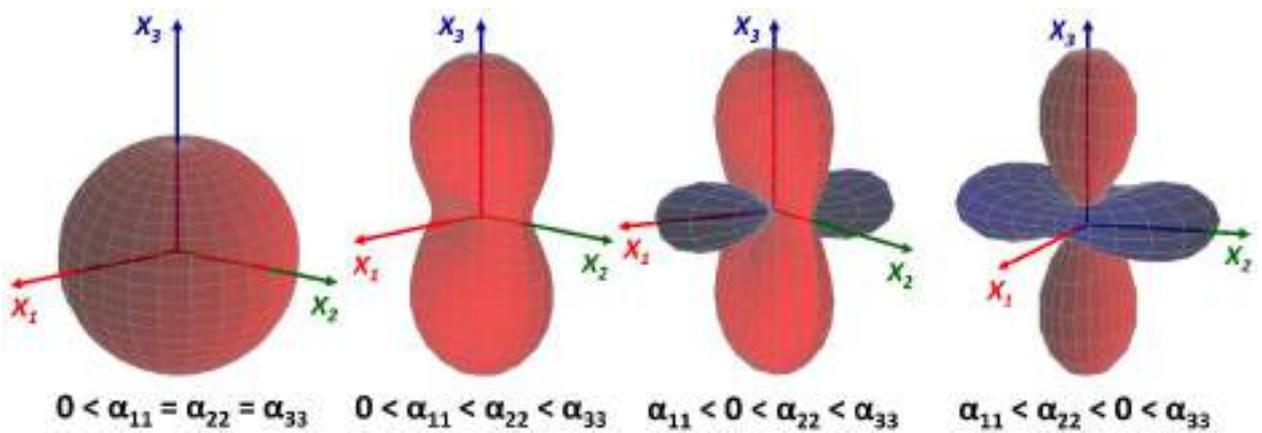


Рисунок 2.3. Примеры индикатрис тензора теплового расширения для изотропного и анизотропного теплового расширения с указанием главных осей (X_1, X_2, X_3).

Характеристики тензора теплового расширения кристаллических веществ обычно определяют по данным политермической рентгеновской дифракции на поликристаллических образцах и монокристаллах. Суть метода заключается в описании термических деформаций кристаллической решетки моделью однородной деформации и определении компонент тензора α_{ij} методом МНК. Для аппроксимации можно использовать непосредственно межплоскостные расстояния d_{hkl} , определенные для набора плоскостей при различных температурах [7]. Больше распространение получил альтернативный подход, основанный на предварительном определении параметров элементарной ячейки для каждой температурной точки с их дальнейшей аппроксимацией и расчетом компонент тензора α_{ij} – именно такой алгоритм реализован во многих программах для анализа термических и/или барических деформаций решетки: ThetaToTensor [8], PASCAL [9,10], STRAIN [11] и пр. Более того, уточнение кристаллической структуры для разных температурных точек позволяет отслеживать

изменения фракционных координат атомов и соответствующих межатомных расстояний, что делает возможным исследование непосредственно механизмов теплового расширения.

2.1.2. Отрицательное и анизотропное тепловое расширение

Как рассмотрено в предыдущем разделе, тепловое расширение кристаллических тел в общем случае носит анизотропный характер. Более того, соответствующий тензор ϵ может быть не положительно определенным, т.е. линейные КТР хотя бы вдоль одной из главных осей оказываются нулевыми или даже отрицательными. В последнем случае говорят об одноосном, двуосном или всестороннем **отрицательном тепловом расширении**.

В целом, твердые вещества с отрицательными линейными КТР известны еще с XIX века. Так, в 1823 г. немецкий химик Эйльхард Митчерлих обнаружил двуосное сжатие монокристалла кальцита (пр. группа $R\bar{3}c$) в плоскости (0001) при повышении температуры [1]. В XX веке были накоплены экспериментальные данные по оксидным материалам, испытывающим отрицательное тепловое расширение в виде керамических образцов [12]; напротив, структурные исследования кристаллических фаз, испытывающих изотропный отрицательный КТР, получили развитие лишь в конце столетия. Интерес к данной тематике резко возрос после публикации в журнале Science от 1996 года, в которой для кубического вольфрамата циркония ZrW_2O_8 был выполнен структурный анализ и описано изотропное отрицательное тепловое расширение ($\alpha_l \sim -6 \div -9 \text{ MK}^{-1}$) в диапазоне 0.3–1050 К [13]. Аналогичные эффекты были впоследствии обнаружены у ряда других кубических фаз: например, у триоксида рения [14], цианида кадмия [15] и фторида скандия [16]. Аномальное тепловое поведение оксидных фаз, подобных ReO_3 и ZrW_2O_8 , объясняется в рамках концепции т.н. «покачивающихся» полиэдров. Так, присутствующие в кристалле металл-кислородные блоки $[MO_6]$ и $[MO_4]$ характеризуются высокой структурной жесткостью и, как следствие, не проявляют существенных удлинений связей М–О в широком диапазоне температур. С другой стороны, соседние полиэдры сочленяются по общим вершинам, причем жесткость данных сочленений на изгиб существенно ниже таковой на сжатие/растяжение. Таким образом, повышение температуры приводит к активизации согласованных крутильных колебаний полиэдров – собственно «покачивания» (в физической терминологии – мод жестких блоков, англ. rigid unit modes), которое при неизменной длине связи М–О приводит к уменьшению среднего расстояния между соседними металлоцентрами (рис. 2.4) [2]. Именно поэтому в рентгеноструктурных экспериментах регистрируется кажущееся сокращение длин связей, поскольку анализ картины брэгговских пиков дает

представление лишь об усредненном распределении электронной плотности в кристаллической решетке без учета корреляций между позициями соседних атомов.

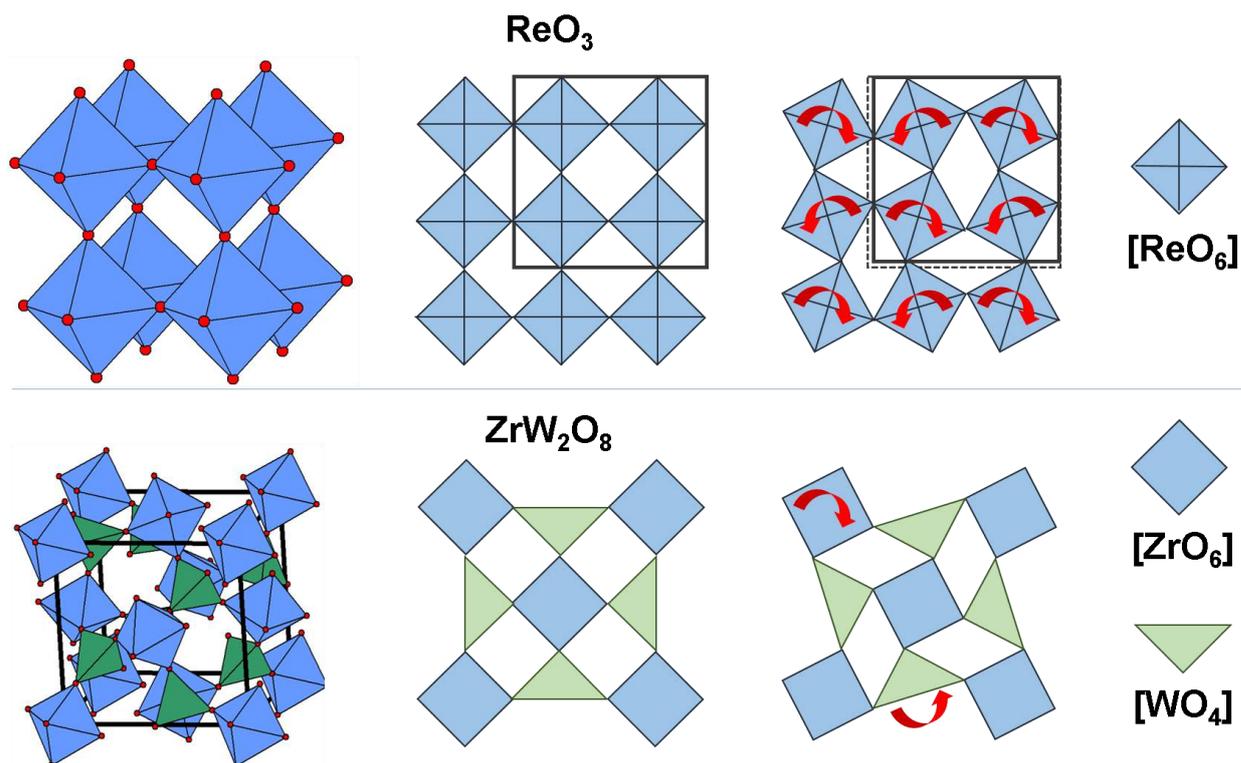


Рисунок 2.4. Схематическое представление механизма «покачивающихся» жестких полиэдров для структур ReO₃ (сверху) и ZrW₂O₈ (снизу). Рисунок основан на схемах и данных, приведенных в источниках [2,13].

Безусловно, кубические кристаллы с изотропным отрицательным расширением представляют как фундаментальный, так и прикладной интерес – к примеру, для создания композитов с тонко настраиваемым тепловым расширением. В то же время кристаллические фазы, в которых реализуется механизм «покачивающихся» полиэдров, встречаются относительно редко, а абсолютные значения соответствующих линейных КТР не превышают нескольких десятков MK^{-1} (один из рекордных показателей – $-33.5(5) \text{MK}^{-1}$ для цианида кадмия [15]). Значительно чаще реализуются анизотропные деформации кристаллической решетки, сопровождающиеся сдвигом и/или разворотом структурных единиц и характеризующиеся знакопеременным тензором теплового расширения. С точки зрения формализма главных осей, кристаллическая структура претерпевает сжатие вдоль одного направления с одновременным расширением вдоль другого – при этом результирующий объемный КТР может принимать как положительные, так и отрицательные значения [1,3,17]. Подобные кристаллохимические явления обнаруживаются в разнообразных системах – от неорганических оксидов и интерметаллидов до органических кристаллов и координационных полимеров (табл. П1). В зависимости от конкретного соединения, природа анизотропного теплового расширения

может быть различной. Немаловажно отметить, что перестройки кристаллической структуры могут реализовываться как в виде непрерывного по температуре процесса (т.е. теплового расширения), так и в виде скачкообразных фазовых переходов первого рода. Данный факт важно принимать во внимание, особенно при работе с кристаллическими веществами, обладающими **колоссальными** (условная граница $|\alpha| > 100 \text{ MK}^{-1}$ [18,19]) линейными КТР, чтобы надежно различать собственно тепловое расширение и скачкообразные деформации решетки при фазовом переходе. В частности, целесообразно проводить сбор данных в окрестности кристаллохимических аномалий с малым температурным шагом и/или в режиме циклирования по температуре, а также дополнять кристаллохимические исследования данными термодинамических измерений – к примеру, ДСК или адиабатической калориметрии.

Вопреки распространенному мнению об отрицательном тепловом расширении как о редком и аномальном эффекте, последний чрезвычайно распространен среди косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов и, согласно монографии проф. С.К. Филатова, встречается более чем у половины подобных фаз [1]. Рассмотрим наиболее распространенные механизмы анизотропного и отрицательного теплового расширения.

Шарнирные и сдвиговые деформации. Как рассмотрено на примере кубических фаз типа ZrW_2O_8 и ReO_3 , деформации валентных углов M-O-M зачастую играют определяющую роль в тепловом расширении твердых тел. Помимо механизма «покачивающихся» полиэдров, возможны упорядоченные искажения структуры по углам M-O-M – иными словами, мостиковые атомы кислорода играют роль «шарниров», относительно которых могут закручиваться металл-кислородные полиэдры, тем самым приводя к анизотропным деформациям кристаллической решетки. Подобное поведение описано, в частности, для тенорита CuO (пр. группа $C2/c$), демонстрирующего при повышенных температурах высокоанизотропное тепловое расширение [1]. Объяснение последнего заключается в возрастании амплитуды колебаний катионов меди и нарастающее стерическое отталкивание между соседними катионами. Чтобы уменьшить стерические напряжения в структуре, металл-кислородный каркас претерпевает деформации за счет изменения углов Cu-O-Cu , приводя к расширению в одном направлении с одновременным сжатием в другом. Шарнирные деформации чрезвычайно распространены среди боратных фаз, в которых структурно жесткие блоки $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$ поворачиваются вокруг «шарнирных» атомов кислорода [1,3,20,21]. Схожие явления обнаруживаются и среди органических кристаллов: частным примером служит слоистый 4-гидроксобензоат имидазолия (IMD-HBC; табл. П1), демонстрирующий колоссальные

отрицательный (-115 MK^{-1}) и положительный ($+210 \text{ MK}^{-1}$) линейные КТР, реализуемые за счет шарнирных (или «ножничных» – англ. scissor-like motion) деформаций водородосвязанной сетки [22].

Анизотропное расширение, связанное со сдвиговыми деформациями, встречается, к примеру, у моноклинной модификации диоксида циркония, которая претерпевает резкое изменение угла моноклинности в окрестности перехода в тетрагональную фазу [1]. Аномальное тепловое расширение, предшествующее фазовым переходам, нередко наблюдается среди сегнетоэлектрических фаз (к примеру, PbTiO_3) [17,23]. Общим свойством теплового расширения в обоих случаях является направленность в сторону повышения кристаллографической симметрии: например, длины неэквивалентных векторов элементарной ячейки, которые становятся эквивалентными при переходе, сближаются друг с другом по мере приближения к точке перехода.

Металлофильные взаимодействия. В целом, шарнирные и сдвиговые деформации – достаточно распространенный механизм высокоанизотропного теплового расширения среди различных классов соединений. Отдельно стоит рассмотреть кристаллические фазы, анизотропное расширение которых непосредственно контролируется т.н. металлофильными взаимодействиями $\text{M}\cdots\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$). Наиболее известным примером является неорганический координационный полимер $\{\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]\}_\infty$, для которого описано анизотропное тепловое расширение с колоссальными отрицательным ($\alpha_z = -130 \text{ MK}^{-1}$) и положительными ($\alpha_{1,2} = +150 \text{ MK}^{-1}$) линейными КТР [24] – собственно, именно в данной работе предложена условная граница «колоссального» теплового расширения, соответствующая порогу $|\alpha| > 100 \text{ MK}^{-1}$. Политермические дифракционные эксперименты для $\{\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]\}_\infty$ выявили резкое расширение гексагонального каркаса в плоскости (0001) при одновременном сжатии вдоль оси [001]; при этом длины связей и валентные углы в координационном окружении ионов Ag^+ и Co^{3+} остаются практически неизменными. Проведенные авторами квантовохимические расчеты показали, что данные анизотропные деформации весьма слабо влияют на полную энергию структуры, а наиболее выгодное соотношение параметров c/a во многом определяется слабыми металлофильными контактами $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ ($d(\text{Ag}\cdots\text{Ag}) \sim 3.5 \text{ \AA}$). Последние характеризуются выраженным ангармонизмом и, как следствие, подвергаются удлинению при повышении температуры – таким образом, решетка расширяется в плоскости (0001), а сжатие вдоль оси [001] частично компенсирует энергетические затраты (рис. 2.5). Влияние металлофильных взаимодействий на анизотропное тепловое расширение также обсуждалось на примере координационных

полимеров $\{M[AuX_2(CN)_2]\}_\infty$ ($M = Cu, Ag; X = Cl, Br$), демонстрирующих знакопеременные деформации при нагревании [25]. В частности, авторами работы было отмечено значимое уменьшение линейного КТР вдоль кратчайших контактов $M \cdots M$ в ряду $Cu-Ag-Au$, что объясняется упрочнением соответствующих нековалентных взаимодействий $M \cdots M$.

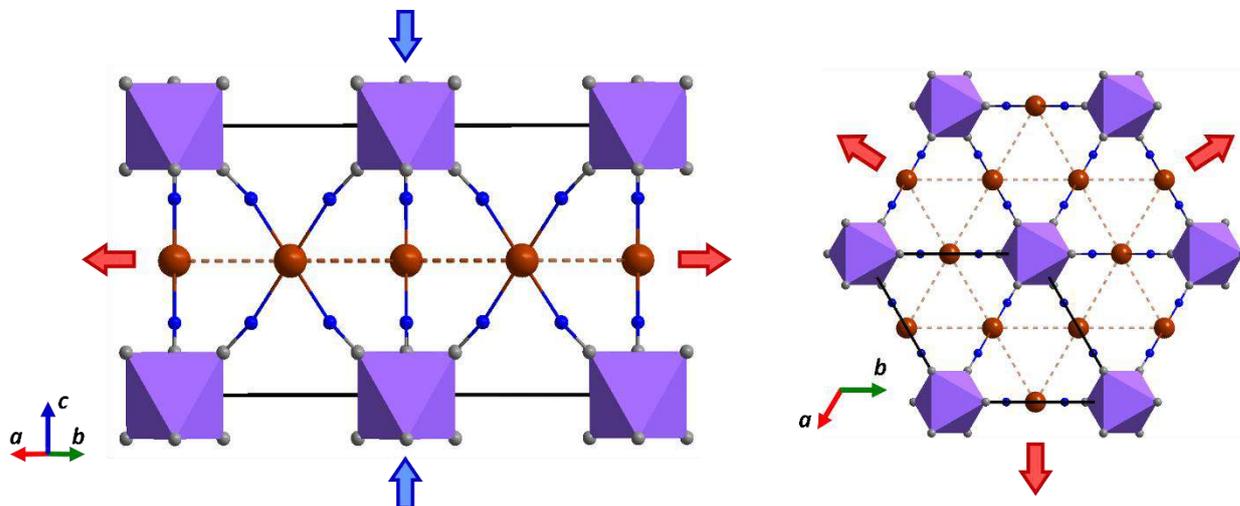


Рисунок 2.5. Кристаллическая структура и анизотропное тепловое расширение соединения $\{Ag_3[Co(CN)_6]\}_\infty$: проекция каркаса вдоль направления $[110]$ (слева) и $[001]$ (справа) [24]. Направления положительного и отрицательного теплового расширения показаны красными и синими стрелками, соответственно. Металлофильные контакты $Ag \cdots Ag$ обозначены пунктирными линиями.

Изменение электронной конфигурации атомов. Как известно, ионный радиус металла существенно зависит не только от зарядового состояния, но также от спиновой мультиплетности основного терма: к примеру, ионный радиус Fe^{2+} для низко- и высокоспинового состояния составляет 0.61 \AA и 0.78 \AA , соответственно (КЧ=6; [26]). Известно немало примеров соединений, в которых реализуется температурные переходы между спиновыми состояниями (т.н. спиновый кроссовер), приводящие к резким деформациям координационных полиэдров и молекулярной упаковки как единого целого [27]. Подавляющее большинство работ по спиновому кроссоверу посвящено комплексам железа с N-донорными лигандами, демонстрирующих спиновые переходы при различных температурах, в том числе близких к комнатной. С другой стороны, разбавление подрешетки железа катионами прочих металлов (например, Ni) позволяет перейти от скачкообразных фазовых переходов к непрерывным по температуре деформациям – т.е., к резкому тепловому расширению [27–29]. Именно в таких химических системах неоднократно удавалось зарегистрировать колоссальные отрицательные и положительные линейные КТР, близкие к рекордным. К примеру, в литературе описан металл-органический каркас $\{[Fe(bpac)(Au(CN)_2)_2] \cdot 2EtOH\}_\infty$ (bpac = 1,2-бис(4'-

пиридил)ацетилен), структура которого построена из двухслойных сеток $[\text{Fe}(\text{Au}(\text{CN})_2)_2]_\infty$, сочлененных через нейтральные брас-лиганды [29]. При этом незамещенный по катионам Fe^{2+} каркас демонстрирует фазовый переход около 220 К с выраженным температурным гистерезисом $\Delta T \sim 5$ К. Помимо значимого (от 1.96 Å до 2.17 Å) увеличения средних расстояний Fe–N, металл-цианидная сетка претерпевает резкие деформации шарнирного типа, соответствующие расширению вдоль оси *b* и сжатию вдоль оси *a* (рис. 2.6). С точки зрения положений атомов, шарнирные деформации реализуются, в первую очередь, за счет уменьшения валентных углов Fe–N–C при сохранении углов N–C–Au и C–Au–C близкими к 180°. Дополнительно показано, что частичное заещение катионов Fe^{2+} на Ni^{2+} приводит к исчезновению гистерезиса и переходу к непрерывным деформациям. Так, температурные зависимости последних в случае состава $\{[\text{Fe}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}(\text{bрас})(\text{Au}(\text{CN})_2)_2] \cdot 2\text{EtOH}\}_\infty$ носят выраженный сигмоидальный характер с колоссальными отрицательным (-3200 MK^{-1}) и положительным ($+5200 \text{ MK}^{-1}$) линейными КТР в точках перегиба (рис. 2.6, табл. П1).

Среди примеров, не связанных со спиновым кроссовером, стоит упомянуть фуллериды РЗЭ $\text{Ln}_{2.75}\text{C}_{60}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$; рис. 2.6), демонстрирующие в криогенном диапазоне температур быстрое сжатие кристаллической решетки, близкое к изотропному ($\alpha_{1,2,3} \sim -130$ и -180 MK^{-1} для Sm и Yb, соответственно) [30,31]. Аномальное поведение структуры связано с изменением валентного состояния катионов РЗЭ и переноса электронов с 4f-оболочек на молекулярные орбитали фуллерена. Данная гипотеза подтверждается результатами магнитных измерений, демонстрирующими «переключение» между парамагнитным откликом от Sm^{2+} ($J=0$; только парамагнетизм Ван Флека) и Sm^{3+} ($J=1$; парамагнетизм Кюри и парамагнетизм Ван Флека), а также отсутствием отрицательного расширения у изоморфного соединения $\text{Ca}_{2.75}\text{C}_{60}$, не содержащего 4f-электронов. Наконец, уникальные свойства железо-никелевого сплава «инвар», заключающиеся в аномально низком для металлических систем тепловом расширении ($\alpha_{1,2,3} \sim +1 \text{ MK}^{-1}$), также связаны с магнитными эффектами, компенсирующими положительное расширение от ангармонизма атомных колебаний [32].

Концепция «энтропийных резервуаров». В целом, разупорядочение атомов и/или атомных группировок в структуре – весьма распространенное явление в кристаллохимии. В частности, для кристаллов органических и координационных соединений зачастую наблюдается разупорядочение гибких алифатических заместителей и/или внешнесферных молекул/ионов. Говоря о термических свойствах твердых тел, интерес представляет активизируемое температурой ротационное разупорядочение, которое нередко сопровождается резким тепловым расширением или фазовыми переходами. Наглядным

примером служит серия структурных переходов кристаллического нитрата аммония, проявляющихся в ступенчатой «разморозке» вращательных степеней свободы ионов NH_4^+ и NO_3^- и скачкообразных изменениях плотности упаковки [33]. В ряде работ напрямую утверждается, что введение в кристаллическую решетку структурных фрагментов, способных к накоплению вращательной энтропии (т.н. «энтропийных резервуаров») – перспективная стратегия для создания материалов с аномальным тепловым расширением [18,34].

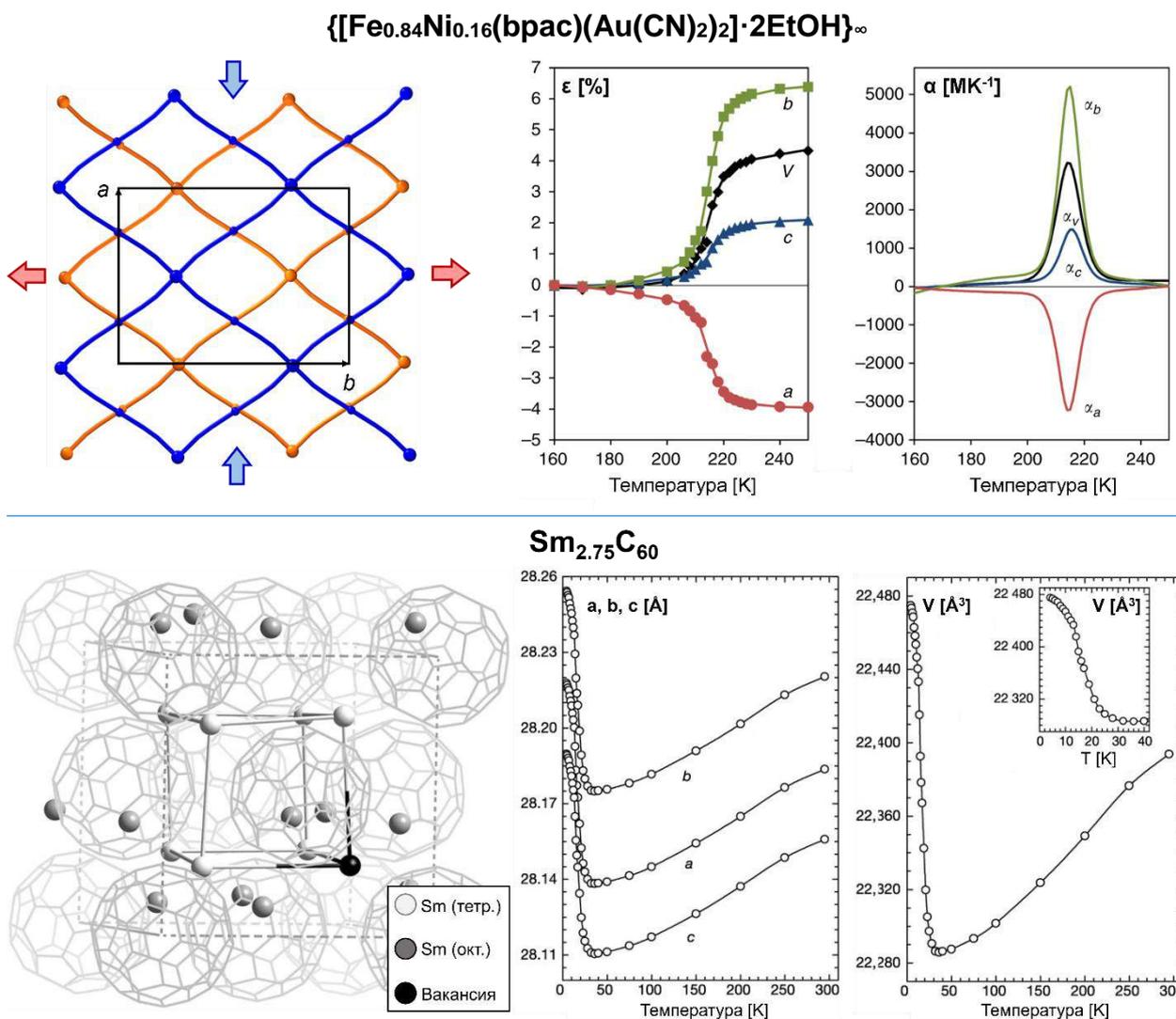


Рисунок 2.6. Колоссальное тепловое расширение структуры $\{[\text{Fe}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}(\text{bpac})(\text{Au}(\text{CN})_2)_2] \cdot 2\text{EtOH}\}_\infty$ (сверху): фрагмент металл-цианидной сетки $[\text{Fe}(\text{Au}(\text{CN})_2)_2]_\infty$ с указанием направлений положительного и отрицательного расширения (слева; крупные узлы – Fe/Ni, мелкие узлы – Au; линии – цианид-ионы); температурные зависимости относительных деформаций вдоль осей ромбической ячейки (по центру) и соответствующие линейные КТР (справа) [29]; отрицательное тепловое расширение структуры $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ (снизу): фрагмент упаковки фуллерид-анионов и катионов самария в тетраэдрических и октаэдрических пустотах (слева); температурные зависимости линейных параметров (по центру) и объема (справа) элементарной ячейки [30].

Частным примером кристаллических фаз, реализующих накопление вращательной энтропии при нагревании, является комплексная соль $(\text{Himd})_2[\text{CuCl}_4]$ (Himd^+ – имидазолий $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$) [18], в структуре которой роль «энтропийных резервуаров» играют плоские катионы имидазолия. Как показано по данным ДСК и рентгеновской дифракции при переменной температуре, структура $(\text{Himd})_2[\text{CuCl}_4]$ претерпевает два фазовых перехода $P\bar{1} \rightarrow P2_1/c$ и $P2_1/c \rightarrow Pcta$ при температурах 360 и 387 К, соответственно. При этом низкотемпературная фаза демонстрирует высокоанизотропное тепловое расширение с колоссальными отрицательным (-184 MK^{-1}) и положительным ($+568 \text{ MK}^{-1}$) линейными КТР в окрестности перехода $P\bar{1} \rightarrow P2_1/c$ (273–353 К; табл. П1). При этом термические деформации структуры – как при фазовых переходах, так и при непрерывном расширении – соответствуют «стремлению» к повышению кристаллографической симметрии, которое, помимо ротационного разупорядочения катионов Himd^+ , проявляется в изменении характеристических углов в структуре: собственно углов между осями элементарной ячейки, а также между плоскостями имидазолиевых колец и кристаллографическими плоскостями (рис. 2.7). Немаловажно отметить, что, несмотря на значимые (вплоть до ~10%) изменения линейных размеров в диапазоне 123–403 К, монокристаллы $(\text{Himd})_2[\text{CuCl}_4]$ сохраняют целостность и не деградируют, по меньшей мере, после 20 циклов нагревания/охлаждения, претерпевая обратимые фазовые переходы и колоссальное тепловое расширение.

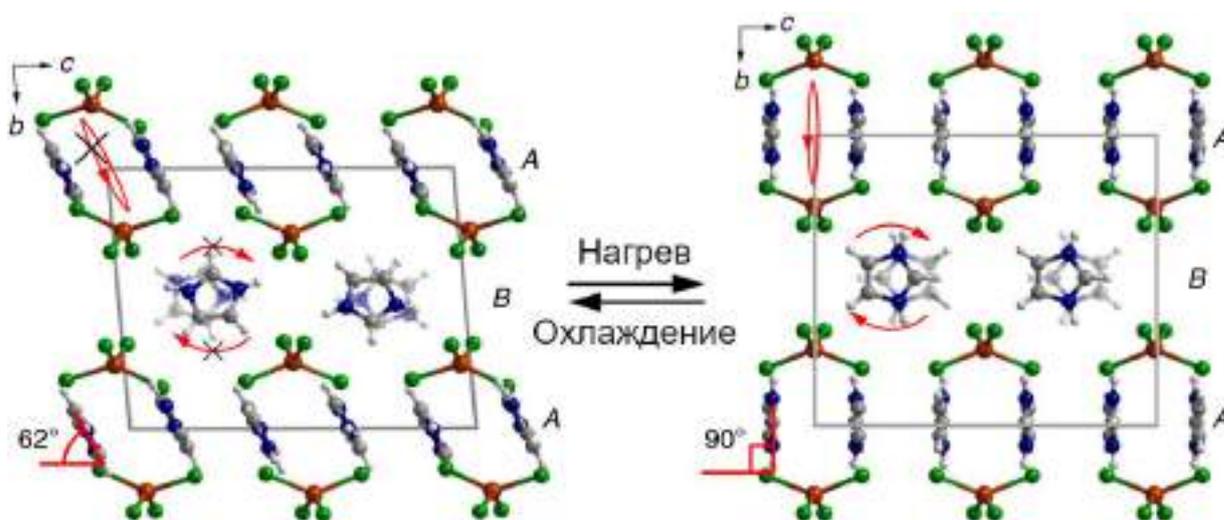


Рисунок 2.7. Кристаллическая структура $(\text{Himd})_2[\text{CuCl}_4]$ при 123 К (слева) и 393 К (справа) [18]. Блокировка ротационных степеней свободы и их «разморозка» при повышении температуры показаны красными стрелками.

Другим примером реализации концепции «энтропийных резервуаров» является аминокомплекс никеля $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{C}_2\text{O}_4$, демонстрирующий резкие анизотропные деформации структуры при температурах ~270 К [34]. В данном случае движущей силой

фазового перехода является коллективное движение оксалат-анионов, которые, помимо ротационного разупорядочения, претерпевают разворот на $\sim 90^\circ$ (рис. 2.8). Как следствие, конфигурация водородных связей N–H \cdots O и расстояния между соседними структурными блоками изменяются, что приводит к сильным отрицательным и положительным ($\epsilon_{aa} \approx -2.6\%$; $\epsilon_{cc} \approx +5\%$) деформациям монокристалла как единого целого. К сожалению, практическое применение данных кристаллов в качестве температурных актуаторов затруднено ввиду деградации образцов после нескольких циклов нагревания-охлаждения.

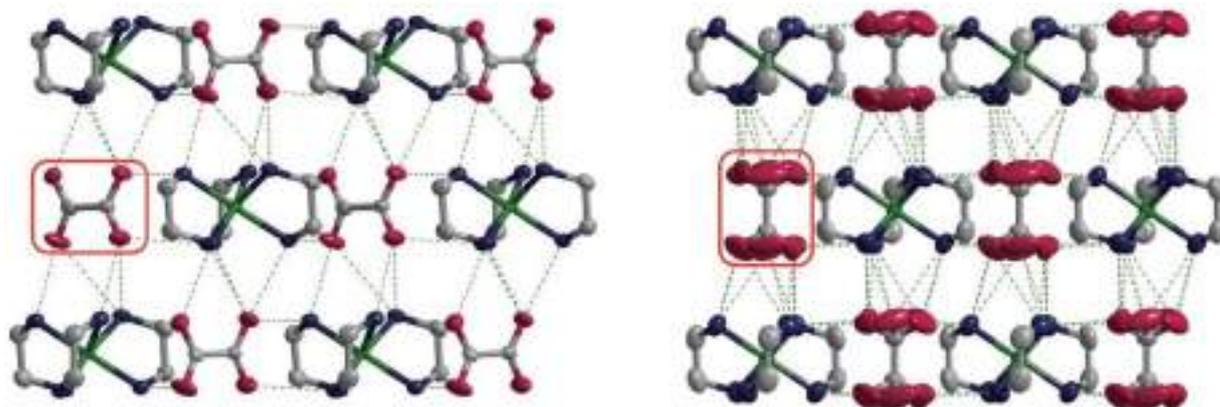


Рисунок 2.8. Кристаллическая структура $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{C}_2\text{O}_4$ в низко- (слева) и высокотемпературном (справа) состояниях [34]. Тепловые эллипсоиды соответствуют 50% вероятности нахождения атома.

Ротационные фазы с частично или полностью «размороженным» вращением молекул описаны среди кристаллических парафинов. К примеру, для *n*-козана $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ известны две ромбические (O_{ryst} и $\text{O}_{\text{rot.1}}$) и одна гексагональная ($\text{H}_{\text{rot.2}}$) модификации, последовательно сменяющие друг друга при нагревании в диапазоне 311–316 К непосредственно перед точкой плавления (320 К) [3]. Так, фаза O_{ryst} характеризуется колебаниями алифатических цепей около положения равновесия, а при переходе к модификации $\text{O}_{\text{rot.1}}$ происходит «срыв» атомов от минимумов энергии и возникновение дискретных разупорядоченных позиций. Наконец, в фазе $\text{H}_{\text{rot.2}}$ наблюдается хаотичное вращение цепочек вокруг своих осей. При этом промежуточная фаза $\text{O}_{\text{rot.1}}$, существующая в очень узком (313.7–316.2 К) интервале температур, обнаруживает анизотропные тепловые деформации, соответствующие исключительно высоким отрицательным ($\approx -7700 \text{ MK}^{-1}$) и положительным ($\approx +2900 \text{ MK}^{-1}$; $\approx +10000 \text{ MK}^{-1}$) линейным КТР вдоль векторов ромбической решетки (табл. П1). Как и в случае кристаллов $(\text{Himd})_2[\text{CuCl}_4]$, гигантские тепловые деформации «направлены» на приведение структуры к более высокой симметрии: в частности, параметры ромбической ячейки сближаются друг с другом и пересекаются в точке $a = b \sqrt{3} \approx 8.3 \text{ \AA}$. К сожалению, данный выдающийся результат не упоминается в большинстве современных публикаций, посвященных

рекордному тепловому расширению [24,29,35,36], хотя, по всей видимости, именно кристаллические парафины являются «рекордсменами» по абсолютным значениям линейных КТР среди известных на текущий момент твердых веществ.

Среди кристаллических соединений с конформационно гибкими заместителями, в литературе описан ряд алифатических карбоксилатов металлов, демонстрирующих высокоанизотропное тепловое расширение. Подробное рассмотрение данных систем представлено в разделе 2.3.3.

2.1.3. Дизайн соединений с аномальным тепловым расширением

Обобщая литературные сведения о различных механизмах **аномального (изотропного отрицательного или колоссального анизотропного)** теплового расширения, следует перечислить подходы к дизайну подобных соединений с указанием конкретных химических систем, представляющих первоочередный интерес.

Жесткие каркасы со свободным объемом. Данный класс соединений включает в себя неорганические фазы, обладающие, с одной стороны, жесткими связями металл-лиганд с исчезающе малым продольным расширением, а, с другой стороны – наличием свободного пространства в решетке и возможностью реализации отрицательного расширения последней за счет механизма «покачивающихся» полиэдров. Подобные эффекты обнаруживаются среди каркасных оксидов и фторидов, структурно родственных ZrW_2O_8 или ReO_3 [16,32], а также среди цианидов металлов, включая аналоги берлинской лазури [15,37]. В данных системах целесообразно искать кристаллические фазы, обладающие всесторонним отрицательным расширением в достаточно широком ($\Delta T \sim 100 \div 1000$ К) интервале температур. При этом основным приемом «настройки» теплового расширения является варьирование структурообразующих катионов металлов [37,38], что в отдельных случаях позволяет напрямую контролировать степень ангармоничности крутильных колебаний полиэдров и даже «переключаться» между отрицательным и положительным тепловым расширением [38].

Соединения металлов с изменяющейся электронной структурой. Кристаллические фазы с резким термомеханическим откликом – как в варианте непрерывного теплового расширения, так и структурных фазовых переходов – распространены среди соединений с вариативной электронной структурой. Помимо соединений металлов с переменной степенью окисления (к примеру, фуллеридов самария и иттербия $Ln_{2.75}C_{60}$ [30,31]), описано множество координационных соединений металлов с эффектом спинового кроссовера. Наибольшее внимание в литературе уделяется соединениям железа(II) с гетероароматическими N-донорными лигандами, однако схожие

эффекты описаны и для прочих катионов 3d-металлов (в частности, Fe(III) [39] и Co(II) [40]). Характеристики перехода между спиновыми состояниями: температурный диапазон, величина гистерезиса, непрерывный или скачкообразный характер деформаций – определяются не только параметрами расщепления кристаллическим полем, но также особенностями надмолекулярной организации в кристалле, в том числе природой межмолекулярных взаимодействий и присутствием примесных катионов. В частности, получение кристаллов с непрерывным тепловым расширением возможно за счет синтеза молекулярных комплексов, в то время как для координационных полимеров зачастую наблюдаются резкие переходы с температурным гистерезисом [39]. С другой стороны, смещение точки перехода и/или температурное размытие последнего может быть достигнуто путем разбавления подрешетки «активного» металла (обычно Fe(II)) катионами прочих переходных металлов [28,29]. Управлять характеристиками спинового кроссовера можно также посредством размерного эффекта: к примеру, для некоторых комплексов Fe(II) описан синтез в виде наночастиц, демонстрирующих зависимость величины температурного гистерезиса от размера [27].

Кристаллические структуры с «энтропийными резервуарами». Кристаллические вещества, способные к высокоанизотропному тепловому расширению за счет ротационного разупорядочения в структуре, встречаются среди органических и координационных соединений. При этом роль «энтропийных резервуаров» могут выполнять как изолированные молекулы или ионы, так и конформационно подвижные молекулярные фрагменты. Частными примерами подобных систем служат комплексные соли переходных металлов с катионами имидазолия [18] или оксалат-анионами [34] в качестве подвижных структурных единиц. Как рассмотрено в разделе 2.2, разнообразную и химически «гибкую» систему образуют алифатические карбоксилаты металлов, допускающие направленный синтез кристаллических фаз с заданной структурой и термомеханическим откликом за счет варьирования иона-комплексобразователя и/или боковых заместителей в анионных лигандах.

2.2. Алифатические карбоксилаты металлов

Как рассмотрено в предыдущем разделе, введение в кристаллическую структуру «энтропийных резервуаров» – одна из эффективных стратегий дизайна соединений с аномальным тепловым расширением и/или фазовыми переходами. Среди разнообразия ротационно подвижных структурных единиц, роль «энтропийных резервуаров» могут играть гибкие алифатические заместители – например, в алифатических карбоксилатах металлов. Данные химические системы, помимо синтетической доступности и

химической устойчивости продуктов, допускают синтез кристаллических структур различной размерности и топологии за счет подбора катиона-комплексообразователя и/или анионных лигандов. К примеру, представляется возможным создавать полимерные структуры с неравнозначными взаимодействиями вдоль неэквивалентных кристаллографических направлений, что приводит к возникновению высокоанизотропных тепловых деформаций. Рассмотрим основные подходы к синтезу и структурные особенности незамещенных алифатических монокарбоксилатов металлов.

2.2.1. Синтез алифатических карбоксилатов металлов

В целом, большинство алифатических карбоксилатов металлов достаточно просты в синтезе: подобные соединения обычно получают по методикам, основанным на протолитических или обменных реакциях. В первом случае целевой продукт образуется за счет взаимодействия гидроксидов, оксидов или карбонатов металлов с избытком соответствующих карбоновых кислот в водных или органических растворах [41–43]. В качестве источника катионов металлов можно использовать непосредственно координационные соединения последних: к примеру, бета-дикетонаты, алкоголяты и даже низшие алифатические карбоксилаты [44–46]. При этом количественное протекание реакции обеспечивается за счет отгонки легкокипящих продуктов (бета-дикетонов, спиртов, низших карбоновых кислот и т.д.). В случае гигроскопичных соединений целесообразно проводить синтез в строго безводных условиях: например, в литературе описан синтез безводных ацетатов РЗЭ в кристаллическом виде непосредственно по реакции соответствующих редкоземельных металлов с концентрированной уксусной кислотой в запаянных ампулах [47]. Немаловажную роль играет и вторая группа методик синтеза, основанная на реакциях обмена. В данном случае целевые соединения получают посредством взаимодействия растворимых солей (хлоридов, нитратов и пр.) переходных или редкоземельных металлов с растворимыми карбоксилатами ЩЭ или аммония. Данный синтетический подход в особенности эффективен для получения труднорастворимых карбоксилатов металлов: к примеру, алифатических карбоксилатов РЗЭ с объемными алкильными заместителями [48–52].

Говоря о направленном синтезе карбоксилатов металлов с аномальным тепловым расширением, стоит отметить, что важную роль играет не только природа иона-комплексообразователя и анионного лиганда, но также мотив упаковки структурных единиц в кристалле, который зачастую проявляет вариативность даже в пределах одной и той же химической системы. В частности, многие карбоксилаты металлов кристаллизуются из растворов в виде сольватов условного состава $M\text{Carb}_n \cdot xL$ (L –

нейтральная молекула: HCarb , H_2O и т.п.), а соответствующие гомолигандные (отсюда и далее – «безводные») комплексы $[\text{MCarb}_n]$ зачастую могут быть получены посредством сушки $\text{MCarb}_n \cdot x\text{L}$ при температурах $50\text{--}150^\circ\text{C}$ [53–56]. Присутствие нейтральных молекул L – как координированных атомом металла, так и внедренных в полости упаковки – оказывает непосредственное влияние на организацию структуры. Наглядным примером служат биядерные карбоксилаты меди, многие из которых существуют как в виде гидратированных комплексов $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Carb}_4]$, так и в безводной форме $[\text{Cu}_2\text{Carb}_4]_\infty$ [56–58]. При этом удаление координированных молекул воды, занимавших апикальные позиции в димерах $[\text{Cu}_2\text{Carb}_4]$, приводит к связыванию последних в протяженные цепи – таким образом, исходный молекулярный кристалл превращается в координационный полимер [56]. Подобные структурные изменения неизбежно влияют на характер термического расширения, напрямую связанного с конфигурацией межатомных и межмолекулярных взаимодействий.

Наряду с донорными свойствами растворителя и возможностью образования сольватов, при синтезе карбоксилатов металлов следует принимать в учет влияние водородного показателя среды. Действительно, катионы d- и f-металлов подвергаются частичному гидролизу в водных растворах, и именно поэтому соответствующие карбоксилаты обычно синтезируют в присутствии избытка HCarb [41,42,57]. Напротив, кристаллизация продукта из нейтральных водных растворов приводит в ряде случаев к выделению гидроксокомплексов, как наблюдалось, к примеру, при синтезе комплексов РЗЭ с альфа-аминокислотами [59]. Любопытный пример «управления» структурной организацией карбоксилатов РЗЭ за счет варьирования кислотности среды опубликован в недавних работах нашей лаборатории. Так, в зависимости от значений pH маточного раствора удалось отдельно получить как «средние» пивалаты $[\text{LnPiv}_3]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}\text{--}\text{Lu}$) [50], так и гидроксокомплексы $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Piv}_{10}]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}\text{--}\text{Er}$) [60]. Немаловажно отметить, что в первом случае продукты синтеза представляют собой линейные координационные полимеры с одноосным отрицательным ($\alpha \sim -128 \text{ MK}^{-1}$) тепловым расширением, а гидроксокомплексы образуют полимерные ленты из четырехъядерных комплексных частиц, допускающие вариативность упаковки в кристалле.

Помимо монометаллических карбоксилатов, в литературе описаны аналогичные соединения, одновременно содержащие катионы двух или более металлов – как в виде твердых растворов замещения, так и в виде упорядоченных кристаллов с неэквивалентными позициями металлоцентров [61–63]. В целом, подобные соединения допускают прямой синтез посредством сокристаллизации из растворов карбоксилатов соответствующих металлов [64–66], однако подобный подход имеет ряд проблем и

ограничений. В первую очередь, равновесное соотношение металлов в твердом продукте зачастую не соответствует таковому в маточном растворе, а в случае пары металлов с сильно различающимися свойствами (например, Cu и РЗЭ) возможна отдельная кристаллизация монометаллических фаз [67–70]. Целенаправленное введение разнородных металлов в кристаллическую структуру может быть достигнуто за счет использования гетерофункциональных N,O-донорных карбоксилатных лигандов, одновременно демонстрирующих сродство к «мягким» и «жестким» катионам [71–73]. Среди прочих синтетических подходов следует упомянуть введение в реакционную среду дополнительных анионных лигандов, «темплатирующих» гетерометаллическое ядро. В частности, данная стратегия была использована для получения полиядерных комплексов $[La_6Cu_{12}(\mu_3-OH)_{24}(\mu-CH_2ClCOO)_{12}(H_2O)_{18}(\mu_{12}-ClO_4)][(NO_3)_4(OH)] \cdot 10H_2O$ и $[Nd_6Cu_{12}(\mu_3-OH)_{24}(\mu-CCl_3COO)_{12}(H_2O)_{18}(\mu_{12}-ClO_4)][CCl_3COO]_5 \cdot 22H_2O$, содержащих в своей структуре металл-кислородное ядро $(\mu_{12}-ClO_4^-)@[Ln_6Cu_{12}(\mu_3-OH)_{24}]^{18+}$ с перхлорат-анионом в центре [70]. Применительно к незамещенным алифатическим карбоксилатам, которым посвящена настоящая работа, наиболее распространен подход эмпирического поиска, подразумевающий перебор параметров синтеза (соотношение исходных реагентов, растворитель, pH и т.д.), обеспечивающих кристаллизацию целевого продукта, свободного от примесей. Показательным примером служат синтетические работы, посвященные ацетатам меди и натрия, где в зависимости от природы растворителя и соотношения концентраций $Na^+ : Cu^{2+}$ в маточном растворе удавалось избирательно получать как монометаллический комплекс $[Cu_2(H_2O)_2(AcO)_4]$, так и биметаллические фазы $[HNaCu_2(AcO)_6]_\infty$ и $\{[Na_2Cu(H_2O)(AcO)_4] \cdot H_2O\}_\infty$ [67,74]. Среди прочих алифатических карбоксилатов, полученных непосредственной сокристаллизацией, следует упомянуть двойные соли $[NaDy(CH_3OH)(AcO)_4]_\infty$ и $[NaDyBut_4]_\infty$ [75], $[NaCu_4(H_2O)_3Prop_9]_\infty$ [58], $[Ca_2MProp_6]_\infty$ (M = Sr, Ba, Pb) [76,77], а также трехядерные комплексы $[M^{III}_2M^{II}OL_3(AcO)_6] \cdot nL$ (L = H₂O, C₅H₅N; M^{III} = Fe^{III}, Cr^{III}; M^{II} = Mg^{II}, Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Zn^{II}) [78]. Большую группу соединений образуют смешаннометаллические карбоксилаты РЗЭ и их разнолигандные комплексы со статистическим распределением ионов РЗЭ по позициям металлоцентров, широко исследуемые как люминесцентные материалы [54,66,79].

2.2.2. Структура алифатических карбоксилатов металлов

Структурная химия карбоксилатов металлов активно развивается с середины прошлого века, и на текущий момент Кембриджский банк структурных данных насчитывает десятки тысяч записей о кристаллических структурах координационных

соединений металлов различных групп с карбоксилат-анионами [80]. Примечательной характеристикой данного класса соединений является чрезвычайно богатое структурное разнообразие, обусловленное, в частности, вариативностью структурной функции карбоксилатных лигандов [81]. Последние способны проявлять не только терминальную, но также мостиковую, хелатирующую и некоторые другие функции (рис. П1), что в сочетании с вариативностью координационного предпочтения металлов различных групп обуславливает структурное разнообразие данного семейства соединений. Стоит отметить, что основное внимание в литературе уделяется комплексам металлов с ароматическими и/или гетерофункциональными карбоновыми кислотами, перспективным, к примеру, для разработки люминесцентных материалов и металл-органических каркасов [82,83]. Незамещенным алифатическим монокарбоксилатам уделяется меньшее внимание, однако и для них собрана большая библиотека структурных данных. Рассмотрим особенности строения соединений данного класса на примерах низших алифатических карбоксилатов. Отметим, что кристаллохимические данные для ряда соединений опубликованы в виде частных сообщений в Кембриджском банке структурных данных [80], поэтому для кристаллических структур, сведенных в таблицах П2–П8, в качестве литературной ссылки указываются ref-коды в Кембриджском банке структурных данных.

Алифатические карбоксилаты s-металлов. Координационные соединения s-металлов имеют ряд существенных особенностей, отличающих данные соединения от широко известных комплексов переходных металлов. В первую очередь, взаимодействия металл-лиганд в подобных соединениях имеют ионную (или ион-дипольную) природу. Следовательно, координационные связи являются ненаправленными, а оптимальная геометрия координационного полиэдра определяется преимущественно стерическими факторами [84,85]. Не менее важными особенностями координационных соединений s-металлов являются их низкая устойчивость и структурная гибкость. Действительно, энергетический выигрыш от изменения координационного окружения s-катиона оказывается сравнительно небольшим, поэтому подобные комплексы легко меняют свой состав и строение даже при незначительных изменениях условий синтеза. Данное обстоятельство значительно затрудняет направленный синтез подобных соединений и делает необходимым эмпирический подбор условий реакции для получения фазово-чистых целевых продуктов.

Говоря о координационных соединениях ЩЭ и ЩЗЭ с однозарядными органическими лигандами (алифатическими монокарбоксилатами, алкоголями, бета-дикетонатами и т.п.), первые характеризуются несоответствием количества анионных

лигандов на один катион металла (1–2) и предпочтительным КЧ последнего (от 4 для Li^+ , Be^{2+} до 8–12 для Cs^+ , Ba^{2+}) [86]. Таким образом, чтобы насытить свою координационную сферу, катионы s-металлов зачастую образуют полимерные структуры и/или присоединяют дополнительные нейтральные молекулы, образуя разнолигандные комплексы [86,87]. Стоит отметить, что вышеуказанные особенности координационной химии s-металлов распространяются, в первую очередь, на элементы с большим и средним ионным радиусом (Na^+ – Cs^+ , Ca^{2+} – Ba^{2+}). Напротив, соединения Be^{2+} и Mg^{2+} характеризуются структурной жесткостью и частично ковалентной природой связей металл-лиганд, вследствие чего они схожи по своему строению и свойствам с аналогичными соединениями переходных металлов.

В целом, структурная химия алифатических карбоксилатов бериллия изучена мало. Так, кристаллохимические сведения представлены в литературе лишь для оксоацетата бериллия $[\text{Be}_4\text{O}(\text{AcO})_6]$ (табл. П2), структура которого представляет собой трехмерную упаковку из четырехъядерных молекул $[\text{Be}_4\text{O}(\text{AcO})_6]$ [88]. Четыре катиона Be^{2+} , располагающиеся по вершинам воображаемого тетраэдра, координируют по три атома кислорода μ^2 -мостиковых ацетат-анионов каждый, а также μ^4 -мостиковый оксид-анион, располагающийся в центре комплексной молекулы – таким образом, КЧ каждого катиона бериллия равно 4 (рис. 2.9). Структурные данные о комплексах бериллия с прочими алифатическими карбоксилат-анионами в литературе отсутствуют.

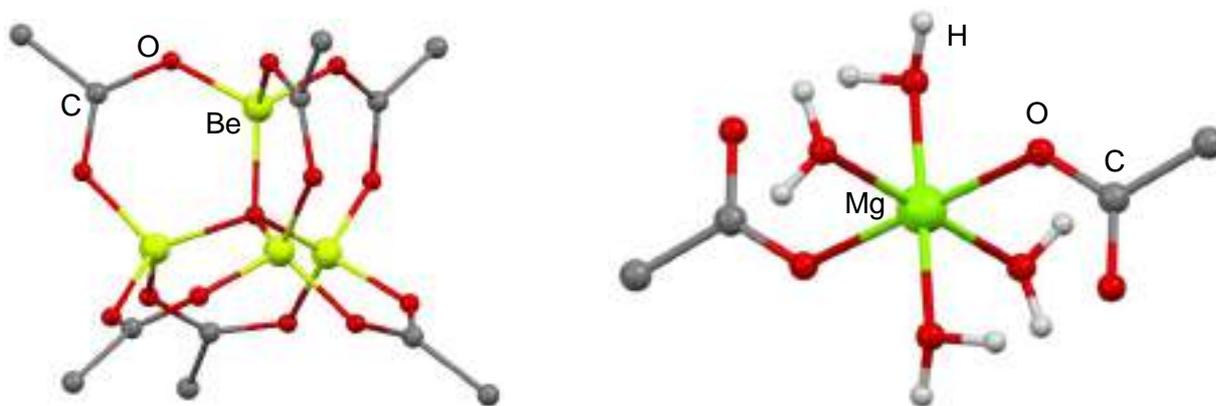


Рисунок 2.9. Строение комплексных молекул в кристаллических структурах $[\text{Be}_4\text{O}(\text{AcO})_6]$ [88] (слева) и $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AcO})_2]$ [89] (справа). Атомы водорода метильных групп скрыты для наглядности.

Алифатические карбоксилаты магния исследованы значительно более подробно. Отличительной чертой катионов Mg^{2+} является их выраженное предпочтение к октаэдрическому координационному окружению (КЧ=6), вследствие чего карбоксилаты магния способны образовывать кристаллические фазы, изоморфные таковым для карбоксилатов переходных металлов. Частным примером подобных соединений является

тетрагидрат ацетата магния, кристаллическая структура которого состоит из моноядерных молекул $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AcO})_2]$ (рис. 2.9) [89].

Кристаллические структуры карбоксилатов магния включают в себя многочисленные молекулярные и полимерные фазы как непосредственно безводных солей, так и различных сольватов с полярными растворителями. В частности, среди низших алифатических карбоксилатов структурно охарактеризованы безводный формиат магния $[\text{MgForm}_2]_\infty$ [90] и его дигидрат $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Form}_2]_\infty$ в виде двух полиморфных модификаций [91,92]. Ацетат магния и его сольваты представлены набором кристаллических структур моноядерного ($[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AcO})_2]$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AcOH})_2(\text{AcO})_2]$) и полимерного ($[\text{Mg}_3(\text{MeOH})_6(\text{AcO})_6]_\infty$, $[\text{Mg}(\text{AcO})_2]_\infty$) строения (табл. П2). Кристаллохимические данные для более старших гомологов представлены в литературе лишь единичными примерами: в частности, Кембриджский банк структурных данных содержит запись о кристаллической структуре тетрагидрата бутирата магния $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4\text{But}_2]_\infty$, представляющего собой цепочечный координационный полимер [93]. Прочие примеры «жирных» карбоксилатов магния включают семейство моно- и гексаядерных комплексов с анионами изомаляной ($[\text{Mg}(\text{H}^i\text{But})^i\text{But}_2]_6$), пивалиновой ($[\text{Mg}(\text{HPiv})_4\text{Piv}_2]$) и 2-третбутилуксусной ($[\text{Mg}(\text{H}^t\text{BuAcOH})(\text{H}^t\text{BuAcO})_2]_6$) кислот [92] (рис. 2.10; табл. П2). Примечательно, что структурных данных по пропионату магния и/или его сольватам в литературе не содержится.

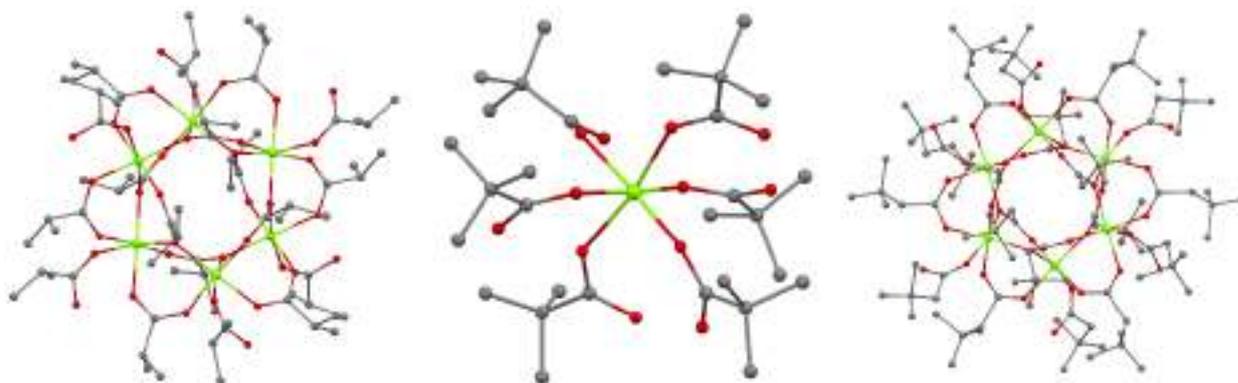


Рисунок 2.10. Кристаллические структуры некоторых алифатических карбоксилатов магния: $[\text{Mg}(\text{H}^i\text{But})^i\text{But}_2]_6$ (слева); $[\text{Mg}(\text{HPiv})_4\text{Piv}_2]$, (по центру); $[\text{Mg}(\text{H}^t\text{BuAcOH})(\text{H}^t\text{BuAcO})_2]_6$ (справа) [92]. Желто-зеленые сферы – атомы магния; красные сферы – атомы кислорода; серые сферы – атомы углерода. Атомы водорода скрыты для наглядности.

В целом, алифатические карбоксилаты ЩЗЭ – широко известные соединения, активно применяющиеся для научных и даже бытовых задач: к примеру, для получения оксидных материалов [94] или же в качестве антигололедных реагентов [89]. В то же время кристаллохимические данные по монометаллическим алифатическим карбоксилатам ЩЗЭ немногочисленные (табл. П2). Частные примеры кристаллических

структур последних включают моногидрат ацетата кальция $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})(\text{AcO})_2]_\infty$ [95] и безводный ацетат бария $[\text{Ba}(\text{AcO})_2]_\infty$ [96], оба обладающие полимерным строением (рис. 2.11). Отдельно стоит рассмотреть необычную структуру сольвата пропионата бария, демонстрирующую позиционное разупорядочение непосредственно в координационной сфере катионов Ba^{2+} . Данное соединение обладает каркасной структурой, образованной множественными ионными связями между катионами бария и полидентатными пропионат-анионами. При этом часть позиций в координационной сфере катионов Ba^{2+} статистически заселена молекулами HProp (относительная заселенность, согласно данным РСА монокристалла, составляет 0.473(4)), разупорядоченных центром инверсии – таким образом, химический состав соединения соответствует формуле $[\text{Ba}_7(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HProp})_{0.946(8)}\text{Prop}_{14}]_\infty$ [97].

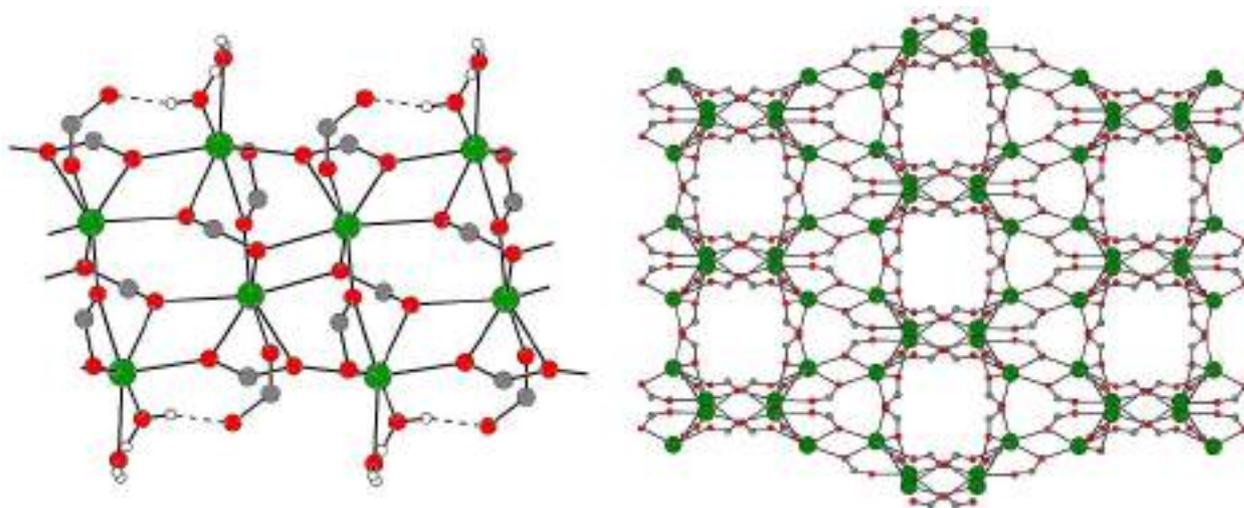


Рисунок 2.11. Кристаллические структуры ацетатов ЩЗЭ: $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})(\text{AcO})_2]_\infty$ [95] (слева) и $[\text{Ba}(\text{AcO})_2]_\infty$ [96] (справа). Зеленые сферы – атомы ЩЗЭ, красные сферы – атомы кислорода, серые сферы – атомы углерода, белые сферы – атомы водорода. Водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ показаны пунктирными линиями. Метильные группы ацетат-анионов скрыты для наглядности.

Кристаллохимические данные по алифатическим карбоксилатам ЩЭ представлены в литературе набором структур ацетатов, пропионатов и пивалатов ЩЭ (табл. П2). Эффект несоответствия заряда центрального иона и его предпочтительного КЧ проявляется для крупных катионов ЩЭ в наибольшей степени – таким образом, практически все алифатические карбоксилаты ЩЭ обладают полимерным строением. Среди безводных солей, к примеру, структурно охарактеризованы две полиморфные модификации ацетата натрия, каждая из которых построена из бесконечных слоев $[\text{Na}(\text{AcO})]_\infty$, «соприкасающихся» друг с другом в кристалле метильными группами ацетат-анионов [98]. Из особенностей структуры α - $[\text{Na}(\text{AcO})]_\infty$ стоит выделить высокую (6) дентатность ацетат-анионов, одновременно образующих по одному хелатному циклу и по

четыре мостиковые связи Na–O каждый (рис. 2.12). Отметим, что схожие слоистые структуры с аналогичным мотивом связывания металл-лиганд описаны и для других карбоксилатов ЩЭ: в частности, $[K(AcO)]_{\infty}$ [99] и $[MProp]_{\infty}$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) [100].

Как и родственные соединения ЩЗЭ, карбоксилаты ЩЭ способны образовывать разнообразные сольваты с водой или соответствующими HCarb: частные примеры подобных соединений включают сольваты $[Na(H_2O)_3(AcO)]_{\infty}$, $[Na(AcOH)_2(AcO)]_{\infty}$, $[K(AcOH)(AcO)]_{\infty}$, а также $[M(HPiv)_4Piv]_{\infty}$ ($M = K, Rb, Cs$) [86]. Отдельно стоит упомянуть т.н. «кислые соли», описанные в литературе для ацетата и пивалата натрия (табл. П2) [101,102]. Отличительной особенностью данных фаз является наличие в структуре анионных пар $[RCOO \cdots H \cdots OCOR]^{-}$, образованных за счет симметричной водородной связи ($d(O \cdots O) \sim 2.46 \text{ \AA}$) – иными словами, «кислый» атом водорода оказывается равноудален от двух карбоксильных атомов кислорода. При этом анионная пара играет роль составного мостикового лиганда, образуя по шесть связей с соседними катионами натрия (рис. 2.12).

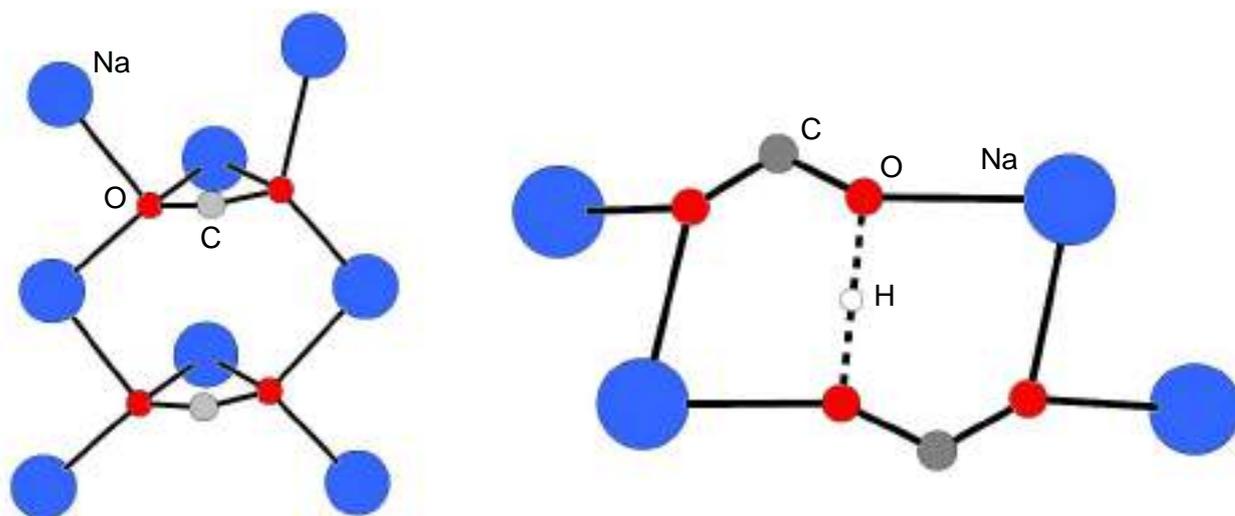


Рисунок 2.12. Мотив связывания металл-лиганд в кристаллических структурах $[Na(AcO)]_{\infty}$ (слева) и $[Na(H(AcO)_2)]_{\infty}$ (справа). Метильные группы ацетат-анионов скрыты для наглядности.

Безводные пропионаты ЩЭ представлены в литературе серией родственных кристаллических фаз $[MProp]_{\infty}$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) слоистого строения [100]. Любопытно отметить, что, несмотря на существенные различия в ионных радиусах Na^{+} и Cs^{+} (1.02 и 1.67 \AA для КЧ=6, соответственно [26]), конфигурация полимерных слоев во всех структурах $[MProp]_{\infty}$ остается практически неизменной, за исключением удлинения соответствующих связей М–О. С другой стороны, соединения $[MProp]_{\infty}$ различаются кристаллографической симметрией, а также мотивом упаковки слоев (рис. 2.13), который оказывается уникальным для каждого соединения в серии. Иным строением обладает

безводный пропионат лития $[\text{LiProp}]_\infty$: структура последнего также является слоистой, однако катионы Li^+ находятся в тетраэдрическом окружении, а, соответственно, дентатность пропионат-анионов равна 4 [103].

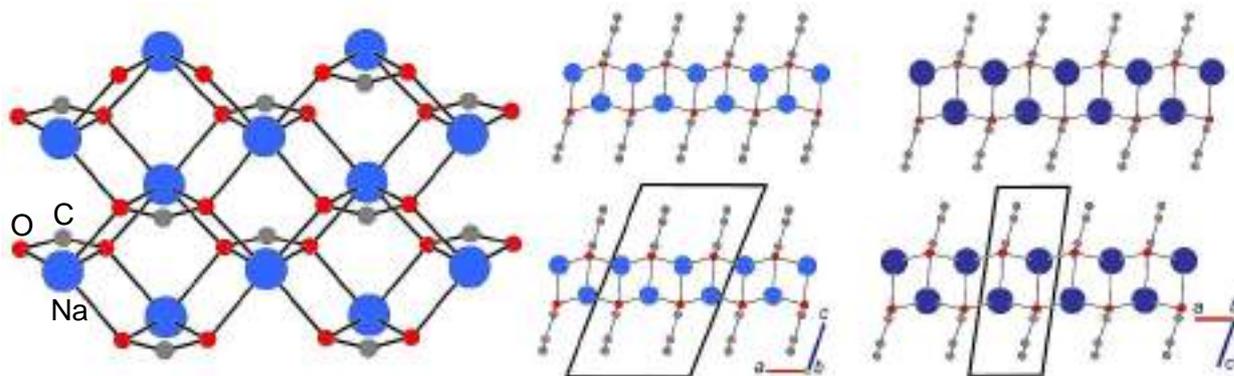


Рисунок 2.13. Кристаллические структуры безводных пропионатов ЩЭ: строение полимерного слоя $[\text{MProp}]_\infty$ на примере структуры пропионата натрия (слева; этильные группы скрыты для наглядности); упаковка полимерных слоев в структурах $[\text{NaProp}]_\infty$ (по центру) и $[\text{RbProp}]_\infty$ (справа) [100]. Атомы водорода скрыты для наглядности.

Алифатические карбоксилаты РЗЭ. Карбоксилаты РЗЭ представляют собой богатое семейство соединений, структурным особенностям которых посвящено несколько одновременных обзоров [81,104]. Основные положения координационной химии РЗЭ отчасти схожи с таковыми для координационной химии ЩЭ и ЩЗЭ. Катионы РЗЭ характеризуются большим радиусом (от 1.16 Å для La^{3+} до 0.98 Å для Lu^{3+} при КЧ=8 [26]) и, как следствие, проявляют высокие КЧ (7–12) – таким образом, координация трех карбоксилат-анионов не позволяет насытить координационную сферу иона-комплексообразователя. Именно поэтому карбоксилаты РЗЭ зачастую образуют полиядерные или полимерные структуры – при этом вакантные позиции в координационной сфере заполняют донорные атомы от соседних структурных единиц и/или дополнительные нейтральные лиганды [50,81,104]. С другой стороны, «глубокие» 4f-орбитали практически не участвуют в образовании координационных связей, вследствие чего взаимодействия металл-лиганд в подобных соединениях обладают преимущественно ионным и ненаправленным характером. Данная особенность, в сочетании с вариативностью координационных полиэдров и низкими энергиями переходов между ними обуславливает структурную гибкость многих координационных соединений РЗЭ [105]. Немаловажно упомянуть явление 4f-сжатия, обеспечивающее уменьшение ионного радиуса и, как следствие, предпочтительного КЧ в ряду лантаноидов от Се к Lu, что зачастую приводит к изменению структурного мотива аналогичных соединений [50,105,106].

Кристаллохимические данные по карбоксилатам РЗЭ насчитывают свыше 10000 записей в Кембриджском банке структурных данных. При этом более 100 записей соответствуют низшим алифатическим карбоксилатам, среди которых преобладают формиаты (Form), ацетаты (AcO) и пивалаты (Piv) [80]. Формиаты РЗЭ, в отличие от более старших гомологов, не обладают структурным разнообразием. Несмотря на значимое уменьшение ионного радиуса в ряду РЗЭ, формиаты практически всех элементов образуют единый структурный тип $[\text{LnForm}_3]_\infty$ (Ln = Y, La, Ce–Tm, [42,107–115]) каркасного строения. Согласно многочисленным дифракционным исследованиям, кристаллические структуры $[\text{LnForm}_3]_\infty$ содержат катионы РЗЭ в тригонально-пирамидальном окружении (КЧ=9), сочлененные μ^2 -мостиковыми карбоксильными атомами кислорода в бесконечные «колонны» из металл-кислородных полиэдров, а последние, в свою очередь, связываются друг с другом через многоатомные мостики М–О–С–О–М в трехмерный каркас (рис. 2.14). Соединения данного семейства, в первую очередь, привлекали интерес исследователей благодаря своим сегнетоэлектрическим свойствам [108], а для формиата гадолиния дополнительно сообщалось о рекордных магнетокалорических характеристиках в криогенном диапазоне температур [109].

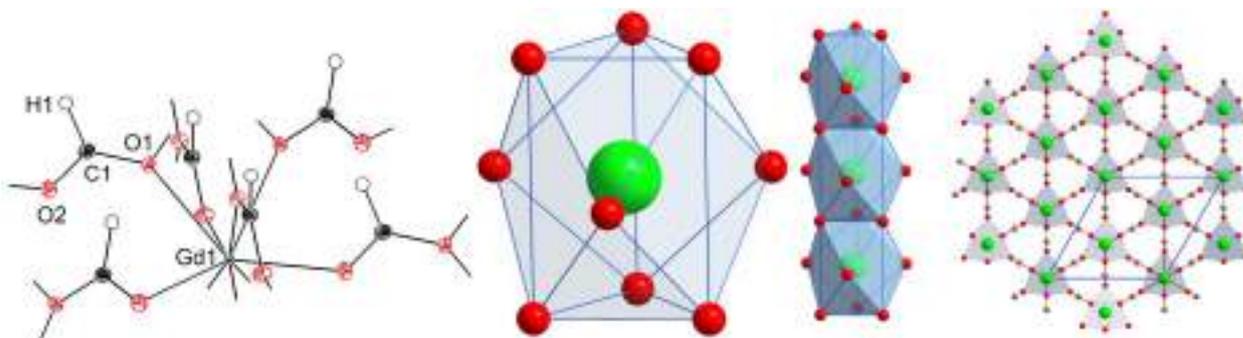


Рисунок 2.14. Кристаллическая структура $[\text{GdForm}_3]_\infty$ [109]: выделенный фрагмент структуры (слева); координационные полиэдры ионов Gd^{3+} и их сочленение по граням (по центру); проекция полимерного каркаса вдоль оси c (справа).

Ацетаты РЗЭ являются наиболее подробно изученной системой среди низших алифатических карбоксилатов РЗЭ. Для данных соединений описано множество кристаллических структур полиядерного и полимерного строения – как в виде сольватов различного состава, так и в виде безводных комплексов. В частности, обширную группу соединений составляют сольваты с общей формулой $\text{Ln}(\text{AcO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{AcOH}$ ($x = 0-4$, $y = 0-4$), представляющие собой молекулярные комплексы или координационные полимеры [116–118]; в целом, также описаны сольваты ацетатов РЗЭ и с другими растворителями, например, со спиртами [119]. Кристаллические структуры многих $\text{Ln}(\text{AcO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{AcOH}$ построены из биядерных молекул $[\text{Ln}_2(\text{L})_4(\text{AcO})_6]$ ($\text{L} = \text{AcOH}$, H_2O ; рис. 2.15), связанных друг с другом водородными связями, а внешнесферные

молекулы AcOH и/или H₂O располагаются в полостях упаковки [47,117,120]. Любопытно отметить, что точный контроль условий кристаллизации (в первую очередь, соотношения AcOH/H₂O в маточном растворе) позволяет избирательно получать Ln(AcO)₃·xH₂O·yAcOH различного состава и структуры даже для одного конкретного РЗЭ [47]. Немаловажно отметить, что биядерные блоки [Ln₂(L)₄Carb₆] не являются уникальной особенностью ацетатов РЗЭ и также распространены среди прочих алифатических карбоксилатов.

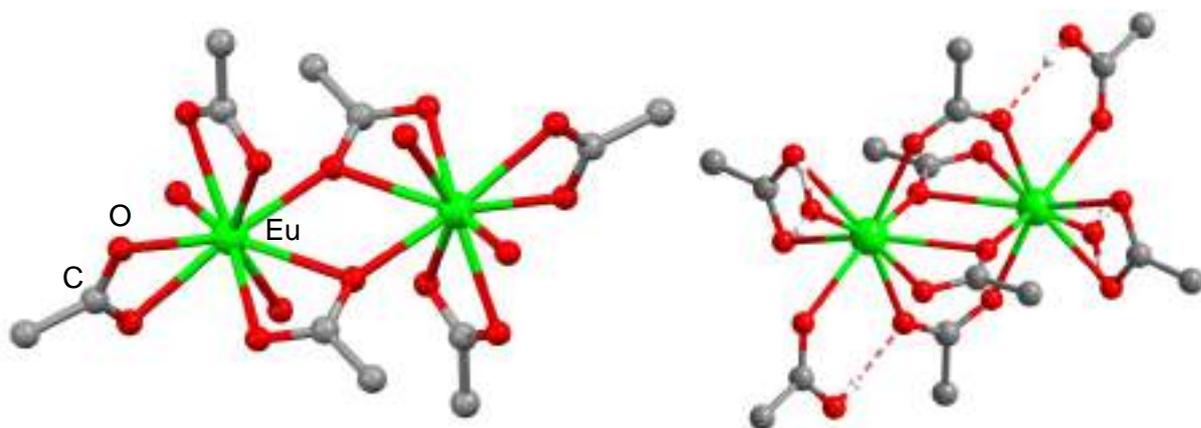


Рисунок 2.15. Биядерные блоки [Ln₂(L)₄(AcO)₆] двух типов, проиллюстрированные на примере кристаллических структур сольватов [Eu₂(H₂O)₄(AcO)₆]·4H₂O (слева) и [Eu₂(H₂O)₂(AcOH)₂(AcO)₆]·4AcOH (справа) [47]. Атомы водорода скрыты.

Отдельного рассмотрения заслуживает семейство безводных ацетатов РЗЭ [Ln(AcO)₃]_∞ полимерного строения, полученных и структурно охарактеризованных исследовательской группой профессора Герда Мейера из Кёльнского университета. Отличительной особенностью [Ln(AcO)₃]_∞ является серия из пяти морфотропных переходов в ряду РЗЭ, сопровождающихся «переключением» структурных функций ацетат-анионов и снижением размерности полимерной структуры [47,106,121–124]. Так, ацетаты лантана и церия образуют трехмерные каркасы ромбоэдрической симметрии (пр. группа $R\bar{3}$). Основу кристаллической структуры [La(AcO)₃]_∞ составляют centrosymmetric димеры [La₂(AcO)₆], образованные за счет попарного связывания катионов РЗЭ двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми ацетат-анионами. При этом каждый катион дополнительно координирует атомы кислорода хелатно-мостиковых групп от симметрически связанных фрагментов – таким образом, КЧ центрального иона дополняется до 10, а димеры [La₂(AcO)₆] «сшиваются» в протяженный каркас (рис. 2.16). Структура ацетата празеодима [Pr(AcO)₃]_∞ представляет собой тетрагональный каркас с несколькими неэквивалентными катионами Pr³⁺ в элементарной ячейке [122]. Кристалл образован бесконечными цепями [Pr₂(AcO)₅]⁺, сочлененными друг с другом моноядерными блоками [Pr(AcO)₄]⁻. КЧ ионов РЗЭ в цепях [Pr₂(AcO)₅]⁺ равно 9 и 10, а в

анионах $[\text{Pr}(\text{AcO})_4]^-$ – 9. Присутствующие в кристалле неэквивалентные ацетат-анионы выполняют разнообразные структурные функции (рис. 2.16).

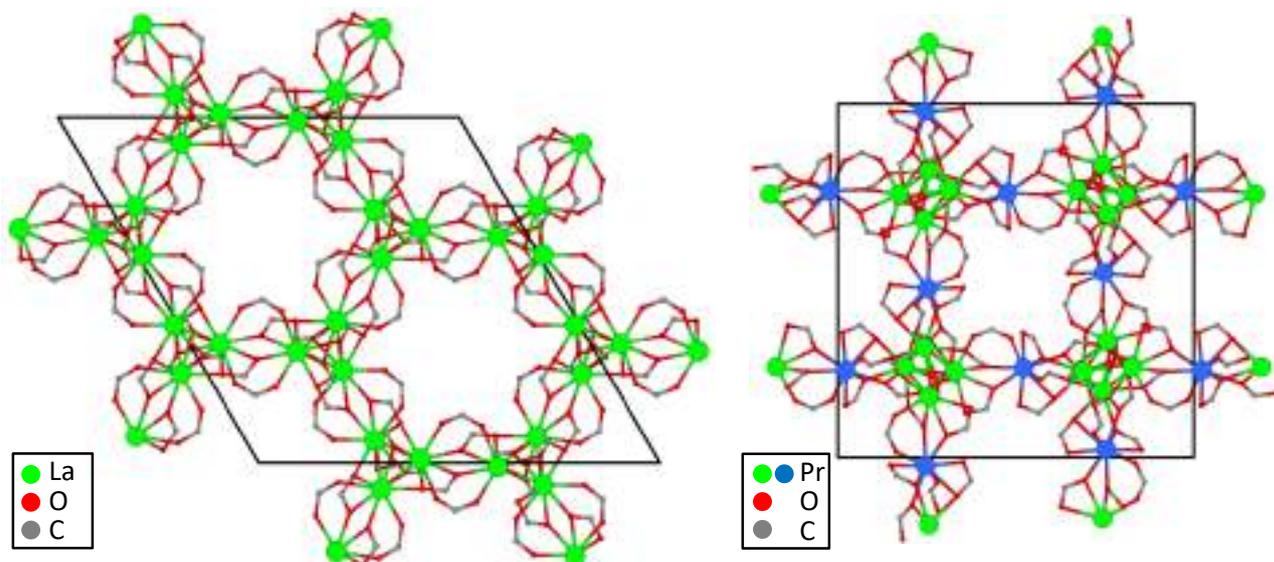


Рисунок 2.16. Кристаллические структуры $[\text{La}(\text{AcO})_3]_\infty$ (слева) [121] и $[\text{Pr}(\text{AcO})_3]_\infty$ (справа; катионы в анионных блоках $[\text{Pr}(\text{AcO})_4]^-$ выделены синим) [122]. Метильные группы ацетат-ионов скрыты для наглядности.

Дальнейшее снижение ионного радиуса РЗЭ приводит к уменьшению КЧ последнего, при этом мотив структуры изменяется с каркасного на слоистый. Так, безводный ацетат неодима представляет собой двухмерный координационный полимер, построенный из параллельно упакованных слоев (рис. 2.17). Отличительной особенностью $[\text{Nd}(\text{AcO})_3]_\infty$ является большая симметрически независимая часть, включающая в себя восемь неэквивалентных атомов неодима с КЧ=9 и два атома неодима с КЧ=8. [106].

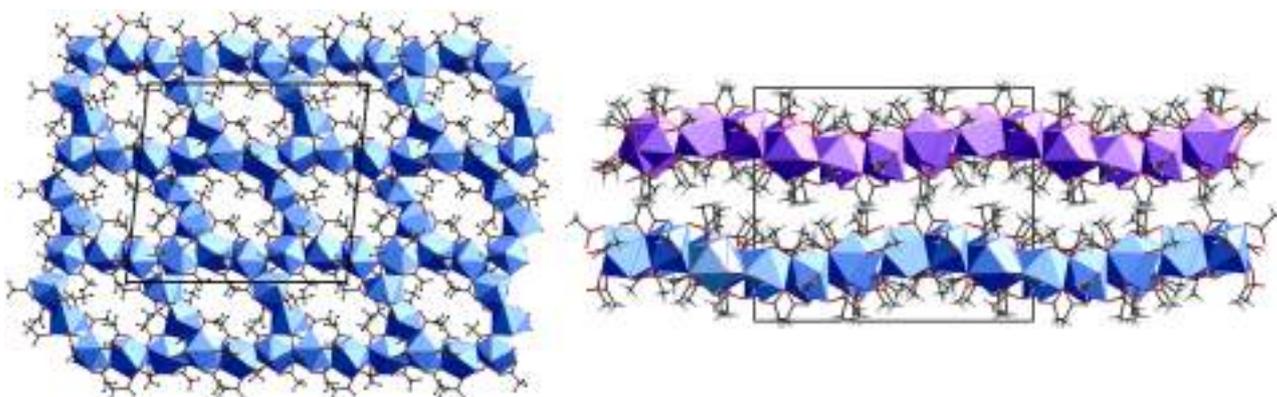


Рисунок 2.17. Строение кристаллической структуры $[\text{Nd}(\text{AcO})_3]_\infty$ проекция структурного слоя на плоскость (010) (слева); упаковка слоев (справа; вид вдоль оси c) [106].

Безводные ацетаты Sc, Y и Ho–Lu представлены цепочечными структурами. Стоит отметить, что по мере уменьшения радиуса центрального иона среди $[\text{Ln}(\text{AcO})_3]_\infty$ происходят два морфотропных перехода, сопровождающиеся снижением КЧ катиона РЗЭ

и изменением структурной функции анионных лигандов с хелатно-мостиковой на мостиковую. Так, ацетаты Y и Sm–Er содержат катион в восьмикоординационном окружении, которое в случае ацетатов Tm–Lu сменяется на семивершинник; наконец, катионы Sc³⁺ в структуре [Sc(AcO)₃]_∞ обладают искаженным октаэдрическим окружением (рис. 2.18) [123,124].

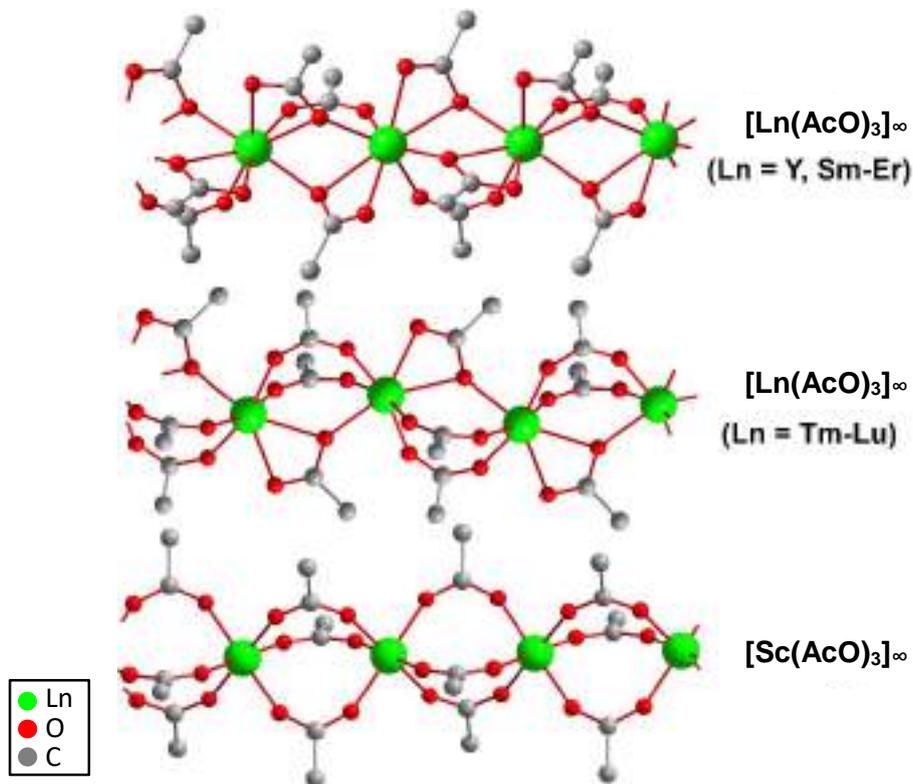


Рисунок 2.18. Строение полимерных цепей в структурах [Ln(AcO)₃]_∞ (сверху вниз): Ln = Y, Sm–Er [123]; Ln = Tm–Lu [123]; Ln = Sc [124].

Алифатические карбоксилаты РЗЭ с конформационно гибкими углеводородными заместителями (пропионаты, бутираты и пр.) исследованы в литературе значительно менее подробно, но именно они представляют интерес для настоящего исследования с точки зрения особенностей теплового расширения. Рассмотрим в подробностях особенности строения пропионатов РЗЭ. Исключая разнолигандные комплексы с N-донорными лигандами и неорганическими анионами, кристаллохимические данные по пропионатам РЗЭ ограничиваются 18 записями в Кембриджском банке структурных данных. При этом все описанные соединения представляют собой сольваты с общей формулой LnProp₃·xH₂O·yHProp (x = 0–2, y=0–1; табл. П5), а сведения о безводных пропионатах РЗЭ отсутствуют [80].

Для лантана и легких (Ce–Nd) лантаноидов в литературе описаны изоморфные соединения состава {[Ln₂(H₂O)₃Prop₆]}·3H₂O)_∞ [41,94,125,126]. Структуры последних построены из бесконечных цепей [Ln₂(H₂O)₃Prop₆]_∞, в которых катионы РЗЭ двух типов

(Ln1, Ln2) сочленяются друг с другом в чередующемся порядке парами хелатно-мостиковых анионных лигандов. При этом катионы Ln1 и Ln2 достраивают свое координационное окружение, дополнительно присоединяя пару хелатирующих пропионат-анионов и три молекулы воды, соответственно – таким образом, КЧ катионов Ln1 и Ln2 равно 10 и 9, соответственно (рис. 2.19).

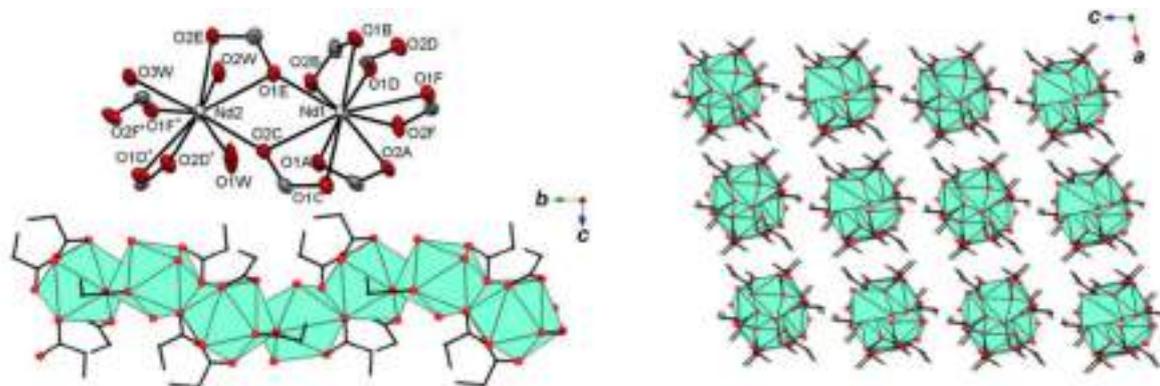


Рисунок 2.19. Строение соединений $\{[Ln_2(H_2O)_3Prop_6] \cdot 3H_2O\}_\infty$ ($Ln = La, Ce-Nd$) на примере кристаллической структуры $\{[Nd_2(H_2O)_3Prop_6] \cdot 3H_2O\}_\infty$: координационное окружение катионов неодима и фрагмент полимерной цепи (слева); упаковка цепей в кристалле (справа) [41]. Внешнесферные молекулы воды скрыты для наглядности.

Сольваты пропионатов РЗЭ меньшего радиуса представлены структурами нескольких типов. В первую очередь, следует выделить семейство гидратов $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ слоистого строения, описанных для Sm, Y, Yb и Lu [45,94,127,128]. Основу данных кристаллических структур составляют олигомерные блоки на основе пропионатов РЗЭ, сочлененные анионными лигандами в двумерную сетку. Стоит отметить, что соединения $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ с разными РЗЭ не являются изоморфными: так, структура $[Sm_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ построена из тетрамеров $[Sm_4(H_2O)_4Prop_{12}]$, которые «сшиваются» друг с другом как через хелатно-мостиковые, так и через мостиковые пропионат-анионы. Напротив, полимерные слои в структурах $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ ($Ln = Y, Yb, Lu$) содержат димеры $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]$, которые сочленяются в протяженную структуру только через мостиковые пропионат-анионы (рис. 2.20). При этом соединения Y и Yb, Lu, несмотря на практически идентичную конфигурацию полимерных слоев, обладают различным мотивом их упаковки в кристалле.

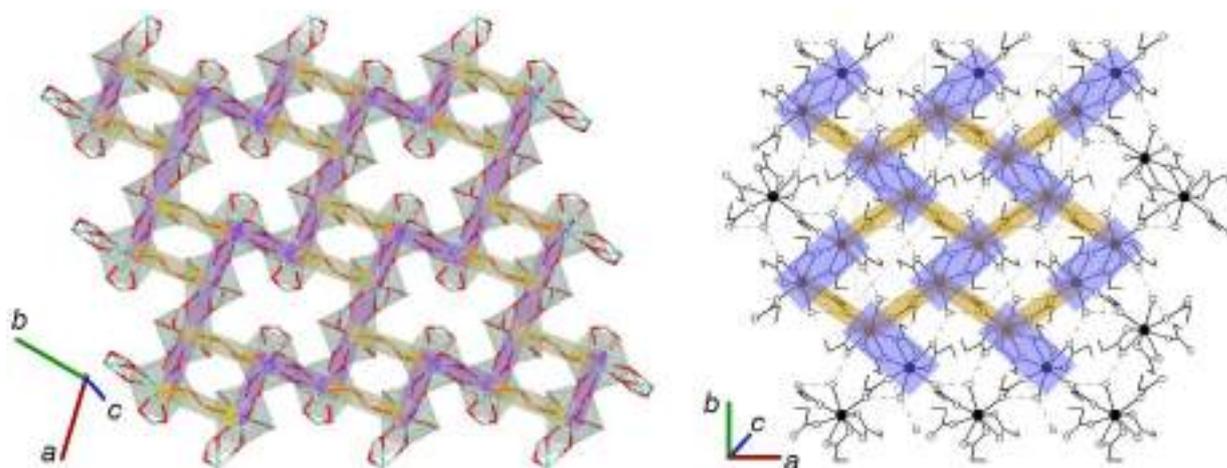


Рисунок 2.20. Строение полимерных слоев в кристаллических структурах $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (слева) и $[\text{Y}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (справа) [45,94]. Сочленения катионов РЗЭ через хелатно-мостиковые и мостиковые лиганды отмечены сиреневыми и желтыми связками, соответственно.

Помимо вышеописанных гидратных фаз, для пропионатов РЗЭ также известны сольваты с пропионовой кислотой, которые представлены двумя подгруппами соединений полимерного строения: $[\text{Ln}_2(\text{HProp})\text{Prop}_6]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) и $[\text{Ln}_4(\text{HProp})_2\text{Prop}_{12}]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{Gd}-\text{Dy}$; и $\text{Ln} = \text{Ho}-\text{Er}$; два подтипа, таблица П5). Основу кристаллической структуры данных сольватов составляют протяженные цепи из катионов РЗЭ, сочлененных мостиковыми и хелатно-мостиковыми пропионат-анионами (рис. 2.21). При этом различия между структурными подтипами заключаются в дентатности пропионат-анионов (2–3) и различном КЧ катионов РЗЭ: 9 для Nd и Sm , 8 и 9 для $\text{Gd}-\text{Dy}$ и 8 для $\text{Ho}-\text{Er}$. Также среди пропионатов РЗЭ иттриевой подгруппы описаны биядерные комплексы $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot n\text{HProp}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}$; $n = 0-0.25$; рис. 2.21, табл. П5), строение которых аналогично таковым для гидратированных ацетатов РЗЭ.

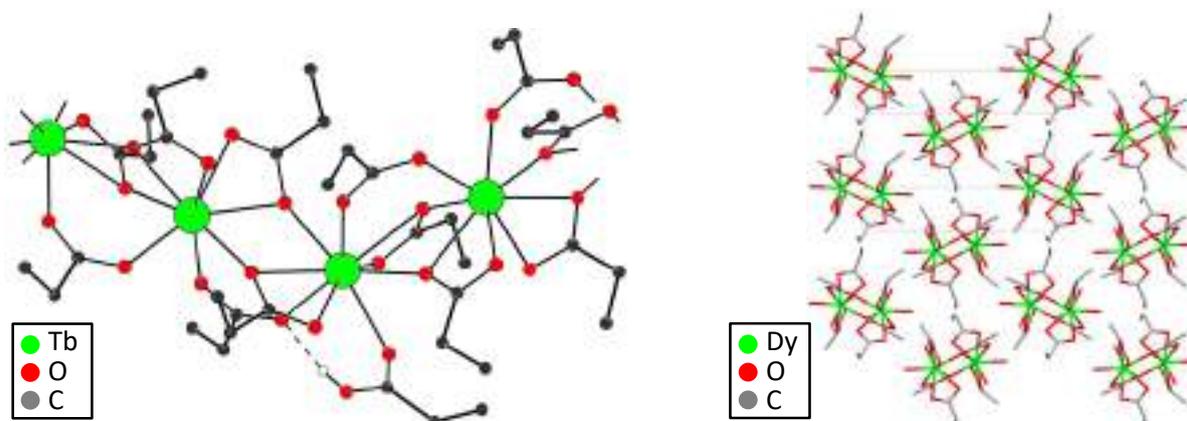


Рисунок 2.21. Фрагменты кристаллических структур $[\text{Tb}_4(\text{HProp})_2\text{Prop}_{12}]_\infty$ (слева) и $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0.5\text{HProp}$ (справа; внешнесферные молекулы HProp скрыты для наглядности).

В целом, кристаллохимические данные по прочим алифатическим карбоксилатам РЗЭ, исключая пивалаты, немногочисленные. В частности, Кембриджский банк структурных данных содержит записи о двух полиморфных модификациях гидрата бутирата лантана $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{But}_6]_\infty$, каждая из которых обладает слоистым строением (рис. 2.22). Прочие примеры подобных структур включают серию биядерных комплексов с общей формулой $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Carb}_6]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$), описанных для соединений РЗЭ с анионами масляной, валериановой и изовалериановой кислот (табл. П6, П7).

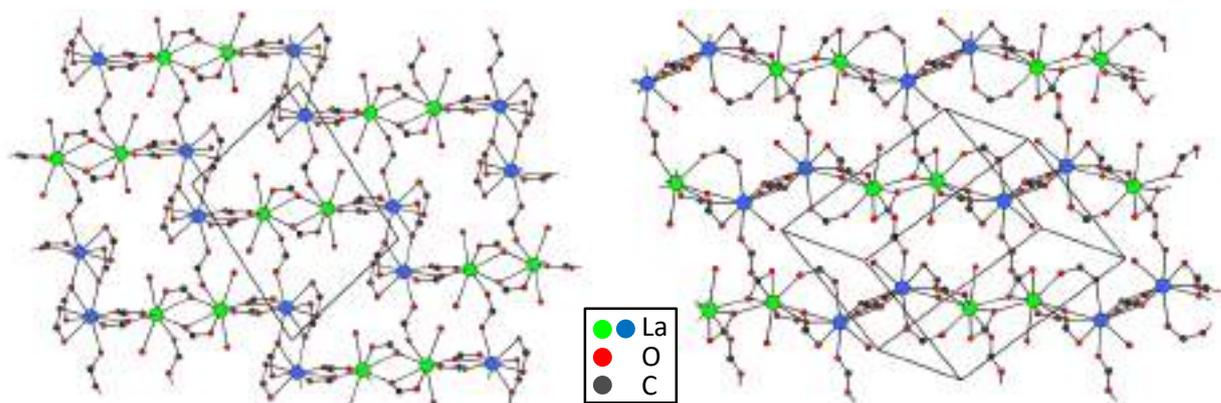


Рисунок 2.22. Строение полимерного слоя в двух полиморфных модификациях $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{But}_6]_\infty$ [129,130]. Алифатические группы бутират-анионов и атомы водорода молекул воды скрыты для наглядности.

Особое место в структурной химии алифатических карбоксилатов РЗЭ занимают пивалаты (2,2-диметилпропаноаты; Piv^-). Последние, наряду с формиатами РЗЭ, демонстрируют уникальные кристаллические структуры, не имеющие аналогов среди прочих алифатических карбоксилатов. В первую очередь, практически для всего ряда РЗЭ описаны безводные пивалаты $[\text{LnPiv}_3]_\infty$, обладающие цепочечным строением [50,131,132]. Как и в случае безводных ацетатов, кристаллическая структура $[\text{LnPiv}_3]_\infty$ изменяется по ряду РЗЭ вследствие лантанидного сжатия. При этом, в отличие от $[\text{Ln}(\text{AcO})_3]_\infty$, претерпевающих серию дискретных морфотропных переходов, для $[\text{LnPiv}_3]_\infty$ реализуется постепенный переход между двумя структурными типами через образование промежуточных полуаморфных фаз [50]. Так, пивалаты La и Pr–Gd построены из бесконечных цепей $[\text{LnPiv}_3]_\infty$, которые упакованы в кристалле по псевдо-гексагональному мотиву (истинная симметрия кристалла – моноклинная, пр. группа $P2_1/c$). При этом КЧ ионов РЗЭ равно 9, что обеспечивается за счет хелатно-мостиковой функции всех пивалат-анионов в цепи (рис. 2.23) [50]. Напротив, пивалаты иттрия и тяжелых (Tb–Lu) лантаноидов образуют иной структурный тип, характеризующейся более высокой кристаллографической симметрией (пр. группа $P6_3/m$). В данных структурах все анионные лиганды проявляют мостиковую функцию, обеспечивая искаженное октаэдрическое

окружение катионов РЗЭ (КЧ=6, рис. 2.23). При этом полимерные цепи $[\text{LnPiv}_3]_\infty$ располагаются в кристалле параллельно оси c и образуют гексагональную упаковку [50].

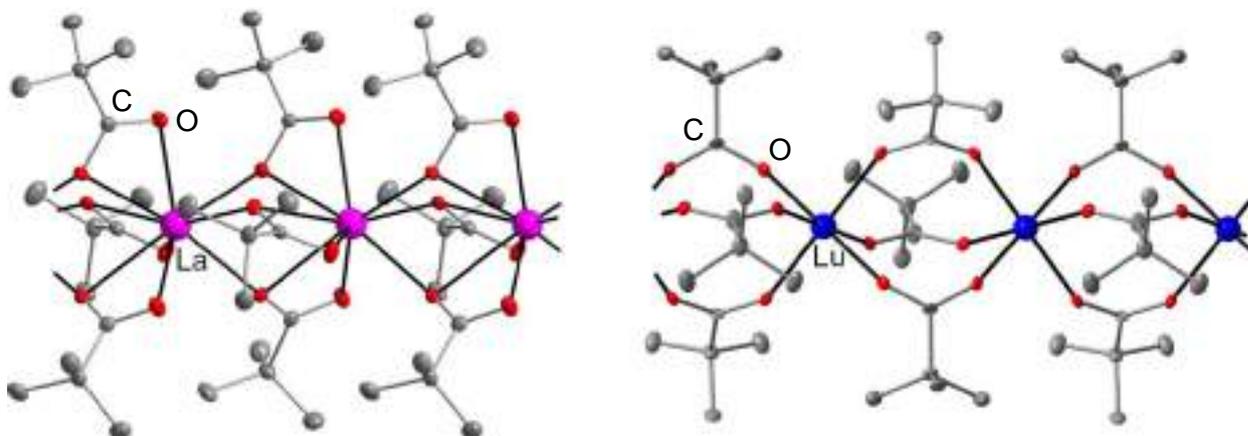


Рисунок 2.23. Кристаллические структуры $[\text{LaPiv}_3]_\infty$ (слева) и $[\text{LuPiv}_3]_\infty$ (справа) [50].

Среди сольватов пивалатов РЗЭ обширное семейство соединений составляют т.н. «кислые» соли с общей формулой $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6\text{Piv}_6]$, полученные для подавляющего большинства РЗЭ (табл. П8) [131,133]. Кристаллические структуры «кислых» солей построены из димеров $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6\text{Piv}_6]$, образованных за счет координации парой катионов РЗЭ четырех мостиковых Piv-анионов. Каждый катион металла достраивает свой координационный полиэдр до восьмивершинника, координируя дополнительно один терминальный Piv-анион и три молекулы HPiv (рис. 2.24). Любопытно отметить, что водородные связи между соседними димерами $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6\text{Piv}_6]$ в кристалле отсутствуют, что, по всей видимости, обусловлено экранирующим эффектом стерически объемных трет-бутильных заместителей. Дополнительно известно, что $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6\text{Piv}_6]$ демонстрируют полиморфизм, причем одна из модификаций характеризуется наличием соразмерной модуляции [131,134]. Стоит также упомянуть существование «кислых» солей состава $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6\text{Piv}_6] \cdot \text{HPiv}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$; табл. П8), построенных из аналогичных молекул $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6\text{Piv}_6]$ и дополнительно содержащих водородсвязанные димеры $[\text{HPiv}]_2$ в полостях упаковки [131].

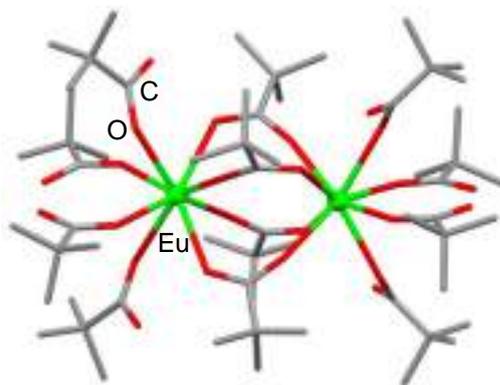


Рисунок 2.24. Строение димера $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6\text{Piv}_6]$ в кристаллических структурах $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6\text{Piv}_6]$ и $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6\text{Piv}_6] \cdot \text{HPiv}$ на примере соединения $[\text{Eu}_2(\text{HPiv})_6\text{Piv}_6]$ [131].

Отметим, что состав и строение пивалатных комплексов РЗЭ существенно зависят от условий синтеза – в частности, данные соединения склонны к частичному гидролизу в слабокислых (рН ~ 5) водных растворах. Так, в недавних работах нашей лаборатории было получено и структурно охарактеризовано семейство гидроксопивалатов РЗЭ с общей формулой $[Ln_4(OH)_2(H_2O)_2Piv_{10}]_{\infty}$ ($Ln = La, Ce-Er$). Согласно данным рентгеновской дифракции и полного рентгеновского рассеяния, продукты синтеза представляют собой цепочечные координационные полимеры, содержащие в своей структуре четырехъядерные блоки с металл-гидроксильным остовом $\{Ln_4(OH)_2\}$, сочлененные мостиковыми пивалат-анионами в протяженные цепи. Более того, для гидроксопивалатов $[Ln_4(OH)_2(H_2O)_2Piv_{10}]_{\infty}$ была обнаружена вариативность упаковки цепей в кристалле, а также возможность контролируемых твердофазных превращений между полиморфными модификациями путем дегидратации/регидратации [60].

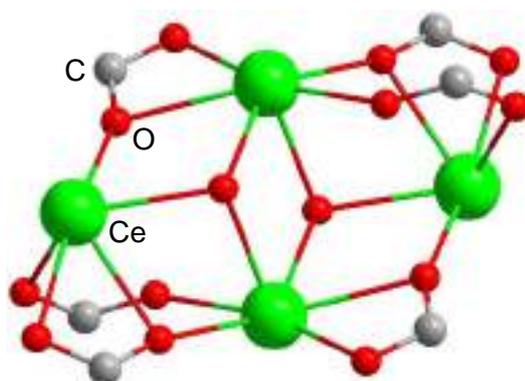


Рисунок 2.25. Строение четырехъядерной комплексной частицы $[Ce_4(OH)_2Piv_6]^{4+}$ в кристаллической структуре $[Ce_4(OH)_2(H_2O)_2Piv_{10}]_{\infty}$ [60]. Трет-бутильные группы пивалат-анионов и атомы водорода ОН-групп скрыты для наглядности.

Алифатические карбоксилаты d-металлов. В отличие от вышерассмотренных соединений s- и 4f-элементов, демонстрирующих структурную гибкость и богатое разнообразие координационных полиэдров, карбоксилаты d-элементов характеризуются структурной жесткостью и, как следствие, большей «предсказуемостью» структурного мотива. Так, в подавляющем большинстве случаев ион-комплексобразователь демонстрирует невысокие (2–6) координационные числа, реализуя при этом, как правило, лишь небольшой набор координационных полиэдров: в частности, тетраэдр (КЧ=4) и октаэдр (КЧ=6). Более того, связь металл-лиганд в подобных системах носит частично ковалентный характер, что, собственно, и обеспечивает структурную жесткость координационного полиэдра – как с точки зрения длин связей металл-лиганд, так и угловых искажений. Немаловажно отметить, что карбоксилаты d-металлов склонны образовывать олигоядерные комплексные частицы – к примеру, димеры $[M_2Carb_4]$ или

тримеры $[M_3OCarb_6]^+$ (рис. 2.26), которые могут встраиваться в кристалл как в виде изолированных блоков, так и в качестве звеньев полимерной сетки [56,135,136].

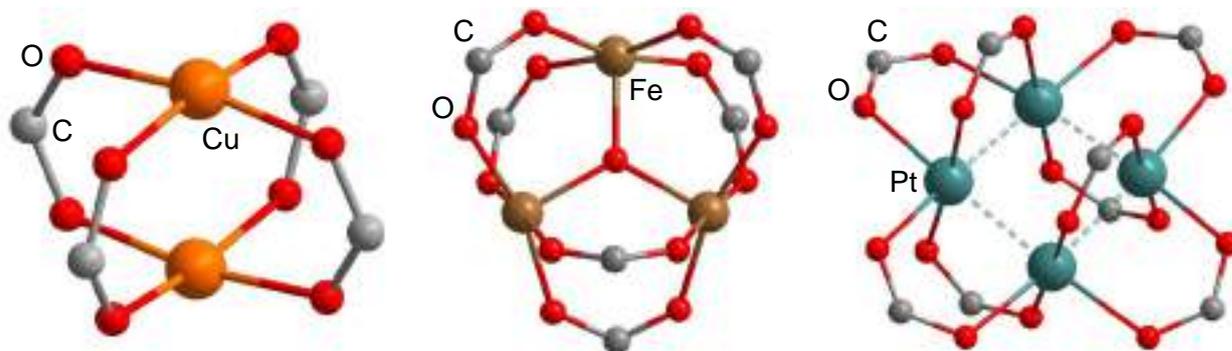


Рисунок 2.26. Примеры полиядерных комплексных частиц на основе карбоксилатов переходных металлов: $[Cu_2Carb_4]$ (слева); $[Fe_3OCarb_6]^+$ (по центру); $[Pt_4(AcO)_8]$ (справа). Металлофильные контакты изображены пунктирными линиями. Нейтральные лиганды и алифатические группы карбоксилат-анионов скрыты для наглядности.

Низшие алифатические карбоксилаты d-металлов представлены в литературе бесчисленным множеством кристаллических структур, многие из которых были систематизированы в обзорах еще в 80-х годах XX века [137]. В первую очередь, в отличие от полимерных и полиядерных карбоксилатов ЩЭ, ЩЗЭ и РЗЭ, среди карбоксилатов d-металлов нередко встречаются моноядерные комплексы. Простейшим примером служат гидраты ацетатов двухвалентных металлов « $M(AcO)_2 \cdot nH_2O$ » ($M = Co, Ni, Zn; n = 2, 4$) [138–140], широко используемые в лабораторной практике в качестве источников катионов d-металлов. Данные соединения содержат в своей структуре комплексные частицы $[M(H_2O)_n(AcO)_2]$, в которых центральный атом металла координирует два терминальных или хелатирующих ацетат-аниона, а вакантные позиции в координационной сфере занимают аквалиганды (рис. 2.27).

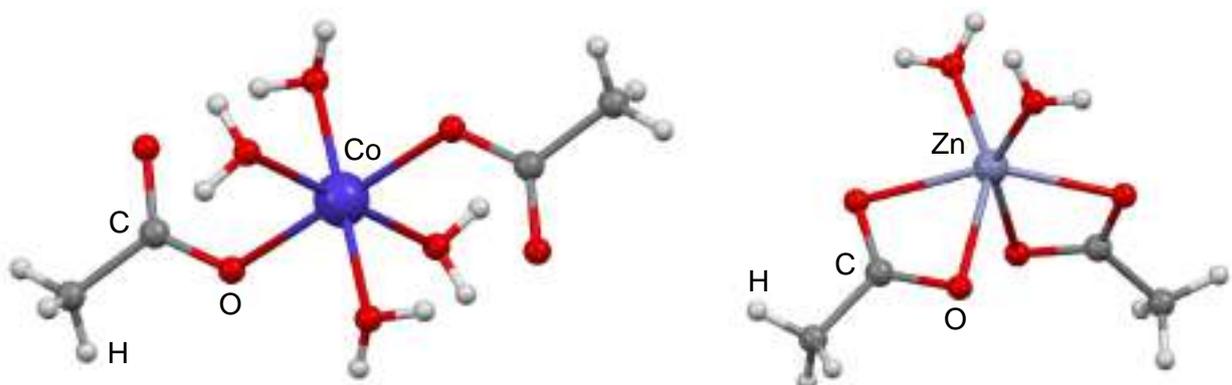


Рисунок 2.27. Строение комплексных частиц $[M(H_2O)_n(AcO)_2]$ в кристаллических структурах $[Co(H_2O)_4(AcO)_2]$ [138] (слева) и $[Zn(H_2O)_2(AcO)_2]$ [140] (справа).

Среди полиядерных карбоксилатов переходных металлов следует, в первую очередь, упомянуть димерные комплексы со структурой типа «китайский фонарик» (в

англоязычной литературе paddlewheel – «гребное колесо»; рис. 2.28). Подобные соединения описаны в литературе для большого количества катионов d-металлов: в частности, Cr^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mo^{2+} , $\text{Rh}^{2+/3+}$, Re^{3+} и даже V^{2+} [137,141–145]. Данные комплексы зачастую кристаллизуются из полярных растворителей в виде соответствующих аддуктов – к примеру, гидратированных карбоксилатов $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Carb}_4]$, содержащих молекулы воды в апикальных позициях (рис. 2.28). Любопытно отметить, что димеры типа «китайский фонарик» сохраняются и при переходе к соответствующим «безводным» фазам: в последнем случае блоки $[\text{M}_2\text{Carb}_4]$ сочленяются друг с другом в бесконечные цепи $[\text{M}_2\text{Carb}_4]_\infty$ (рис. 2.28), параллельно упаковывающиеся в кристалле [56,137]. Наиболее обширный подкласс соединений со структурой типа «китайский фонарик» составляют карбоксилаты меди(II): в частности, среди алифатических монокарбоксилатов описаны биядерные комплексы с формиат-, ацетат-, пропионат- и пивалат-анионами, содержащие разнообразные O- и N-донорные лиганды в апикальных позициях [137,146,147].

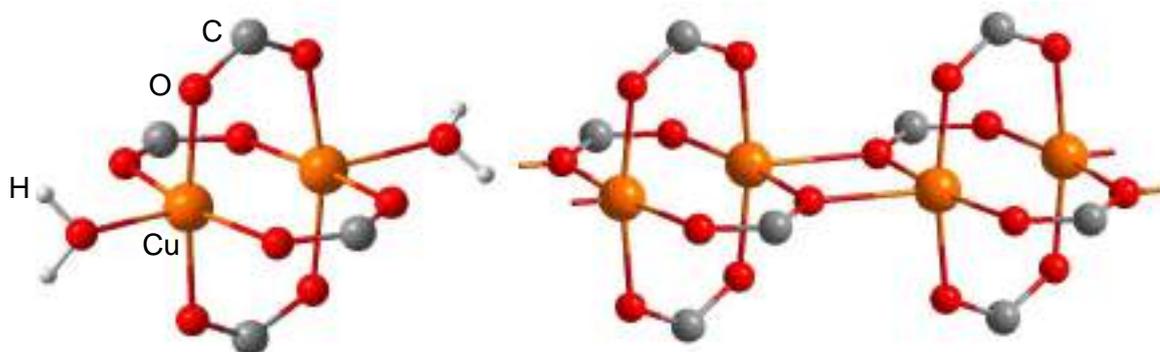


Рисунок 2.28. Строение и химическое окружение димеров типа «китайский фонарик» в кристаллических структурах карбоксилатов меди: гидратированный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ (слева) и безводный координационный полимер $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$ (справа) [57,58]. Алифатические группы карбоксилат-анионов скрыты для наглядности.

Говоря о структурных особенностях димеров $[\text{M}_2\text{Carb}_4]$, стоит подчеркнуть, что соответствующие расстояния $\text{M}\cdots\text{M}$ изменяются не симбатно с ионным радиусом комплексообразователя. Данная аномалия связана, в первую очередь, с возможностью образования связей металл-металл, кратность и длина которых зависит от электронного строения конкретного иона-комплексообразователя. В частности, биядерные карбоксилаты Cr^{2+} и Mo^{2+} характеризуются наличием четверной связи внутри кластера и, как следствие, малыми расстояниями металл-металл ($d \sim 2.1\text{--}2.3 \text{ \AA}$; табл. 2.1) [141,148]. Возможен и противоположный вариант: например, в случае диамагнитных катионов Zn^{2+} связь в принципе отсутствует [143]. Отдельно стоит рассмотреть биядерные карбоксилаты меди(II), для которых наличие связывания $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ длительное время было предметом

дискуссий. В конечном счете, многочисленные экспериментальные и теоретические исследования показали, что прямое перекрывание полузаполненных орбиталей $d_{x^2-y^2}$ оказывается при характерных расстояниях $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 2.58–2.68 Å несущественным, а обменное взаимодействие между магнитными центрами Cu^{2+} ($2J \sim -100 \div -1200 \text{ см}^{-1}$) осуществляется преимущественно через мостиковые лиганды [146,147,149].

Таблица 2.1. Расстояния $\text{M}\cdots\text{M}$ и длины апикальных связей $\text{M}-\text{O}$ для некоторых алифатических карбоксилатов металлов со структурой типа «китайский фонарик».

Соединение	$d(\text{M}\cdots\text{M}), \text{Å}$	$d(\text{M}-\text{O})_{\text{ап}}, \text{Å}$	Ref-код в CCDC [80]	Ссылка
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AcO})_4]$	2.616(2)	2.156(4)	CUAQAC02	[150]
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$	2.6063(8)*	2.123(2)*	DOFKAK01	[57]
$[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_{\infty}$	2.5826(12)	2.226(2)	CUPRIP01	[58]
$[\text{Cu}_2\text{Piv}_4]_{\infty}$	2.5865(8)	2.300(3) / 2.305(3)	PENKEY01	[151]
$[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AcO})_4]$	2.3620(10)	2.272(3)	CRAQAC11	[141]
$[\text{Cr}_2(\text{AcO})_4]_{\infty}$	2.288(2)	2.327(4)	TACETC	[148]
$[\text{Mo}_2(\text{AcO})_4]_{\infty}$	2.0885(5)	2.640(2)	MOLACE02	[144]
$[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AcO})_4]$	2.3855(5)	2.310(3)	ACAQRH10	[141]
$[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]_{\infty}$	2.415(3)	2.506(2)	PAGRAR	[152]

* Усредненные значения по всем неэквивалентным димерам $[\text{M}_2\text{Carb}_4]$ в кристалле

Другое обширное семейство соединений составляют трехъядерные оксокарбоксилаты, полученные и охарактеризованные для многих трехзарядных катионов d-металлов (Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Ir^{3+} и пр.) [78,135,136,153,154]. В основе структуры данных комплексов лежит тример $[\text{M}_3\text{OCarb}_6]$, образованный за счет сочленения трех катионов металла шестью мостиковыми карбоксилат-анионами и μ^3 -мостиковым оксид-анионом, расположенным по центру комплексной частицы (рис. 2.26). Немаловажно отметить, что подобные соединения существуют как в виде катионных комплексов $[\text{M}_3^{\text{III}}\text{OCarb}_6]^+\text{X}^-$, так и в виде гетеровалентных и/или гетерометаллических нейтральных молекул $[\text{M}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{OCarb}_6]$ [78]. Как правило, кристаллическая структура оксокарбоксилатов представляет собой упаковку из тримеров $[\text{M}_3^{\text{III}}\text{OCarb}_6]^+$ или $[\text{M}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{OCarb}_6]$, образующих множественные водородные связи друг с другом и/или со внешнесферными частицами [135,153]. Возможна и альтернативная организация структурных блоков в кристалле: к примеру, оксоацетат марганца(III) $\{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}(\text{AcOH})(\text{AcO})_6](\text{AcO})\}_{\infty}$ содержит в своей структуре тримеры, которые сочленяются мостиковыми ацетат-анионами в протяженные цепи [136]. Помимо

трехъядерных оксоацетатов, в литературе имеются многочисленные структурные и спектроскопические данные и для прочих алифатических карбоксилатов: формиатов, пропионатов, пивалатов, а также их галогенпроизводных [153,155].

Наряду с биядерными карбоксилатами со структурой типа «китайский фонарик», трехъядерные оксокарбоксилаты металлов также исследовались с точки зрения магнитных свойств, а именно – природы антиферромагнитного обмена внутри комплексной частицы. Согласно многочисленным экспериментальным данным, константа обменного взаимодействия ($2J$) для конкретного иона-комплексобразователя остается практически неизменной при замене мостикового лиганда – к примеру, среди оксокарбоксилатов железа(III) значение $2J$ находится в диапазоне $-24 \div -33 \text{ см}^{-1}$ [156–158]. Таким образом, был сделан вывод, что преобладающим каналом магнитного взаимодействия является сверхобмен через орбитали μ^3 -мостикового оксид-аниона, а не карбоксилатных лигандов. Более того, возможность внедрения в структуру разнородных катионов металлов позволило исследовать обмен между неэквивалентными парамагнитными центрами, а в ряде случаев даже наблюдать внутримолекулярный перенос электронов [78,157].

Безусловно, структурное разнообразие незамещенных алифатических монокарбоксилатов d-металлов не ограничивается комплексами вышерассмотренных типов. Среди прочих примечательных примеров описаны, в частности, четырехъядерные карбоксилаты платины(II) (рис. 2.26; [159]), а также полимерные карбоксилаты меди(I) (рис. 2.29; [160,161]), стабилизированные металлофильными взаимодействиями. Центральная идея настоящего подраздела – не перечислить все известные структурные типы, а подчеркнуть основные тенденции в координационной химии карбоксилатов d-металлов: структурную жесткость и склонность к образованию олигодерных комплексных частиц. Немаловажно, что последние могут встраиваться в кристаллическую структуру как в виде изолированных блоков, так и в качестве звеньев полимерной сетки, претерпевая ввиду своей жесткости лишь небольшие искажения в зависимости от мотива упаковки. Как обсуждается в следующем подразделе, подобные олигодерные блоки встречаются и среди биметаллических карбоксилатов: например, димеры ацетата меди типа «китайский фонарик» могут сочленяться через катионы s-металлов в трехмерный каркас.



Рисунок 2.29. Кристаллические структуры полимерных карбоксилатов меди(I): фрагменты полимерных цепей $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_2]_\infty$ (слева) и $[\text{Cu}_5\text{Piv}_5]_\infty$ (справа) [160,161]. Металлофильные взаимодействия обозначены пунктирными линиями. Алифатические группы карбоксилат-анионов скрыты для наглядности.

Некоторые биметаллические алифатические карбоксилаты. Биметаллические алифатические карбоксилаты – также весьма богатый класс соединений, всеобъемлющий обзор которого выходит за рамки настоящей работы. Как и в случае карбоксилатов d-металлов, целесообразно рассмотреть лишь избранные примеры подобных соединений, обладающих необычными кристаллохимическими особенностями и/или структурно обусловленными свойствами. В первую очередь, стоит проиллюстрировать некоторые структурные тенденции в биметаллических карбоксилатах, содержащих катионы разнородных металлов: к примеру, вышеупомянутый эффект «сшивки» полиядерных карбоксилатов d-металлов через крупные s-катионы.

Среди биметаллических карбоксилатов меди и s-металлов одновременно был описан ряд кристаллических соединений различной размерности и топологии. В основе данных структур лежат димеры $[\text{Cu}_2\text{Carb}_4]$ типа «китайский фонарик», сочлененные через катионы ЩЭ/ЩЗЭ и мостиковые лиганды в полимерную структуру. В частности, в литературе сообщается о синтезе каркасного соединения $[\text{HNaCu}_2(\text{AcO})_6]_\infty$, образованного бесконечными лентами $[\text{Na}_2(\text{H}(\text{AcO})_2)_2]_\infty$, которые «сшиваются» через димеры $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4]$ по связям Cu–O и Na–O (рис. 2.30) [74,162]. Иная организация структуры наблюдается для пропионата тетрамети-натрия $[\text{NaCu}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_9]_\infty$: в данном случае реализуется сборка полимерных цепей $[\text{NaCu}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_9]_\infty$ из чередующихся димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ и тетраядерных блоков $[\text{Na}_2\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$; при этом по вакантным позициям в координационной сфере катионов натрия примыкают дополнительные димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ (рис. 2.30) [58]. Среди карбоксилатов меди-ЩЗЭ описаны родственные соединения $\{[\text{CaCu}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ и $[\text{SrCu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_8]_\infty$, также представляющие собой координационные полимеры. В данном случае кристаллические структуры содержат биядерные блоки $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Prop}_4]$, подобные тем, которые широко распространены среди

карбоксилатов РЗЭ. При этом, в зависимости от ионного радиуса ЩЗЭ, каждый димер $[M_2(H_2O)_6Prop_4]$ присоединяет по четыре или по шесть димеров $[Cu_2Prop_4]$, обеспечивая образование слоистой или каркасной структуры, соответственно (рис. ПЗ) [163,164].

Аналогично димерам типа «китайский фонарик», трехъядерные оксокарбоксилаты также могут выступать в роли строительных блоков в биметаллических структурах. Подобные соединения описаны, в частности, среди кластерных оксоацетатов молибдена и вольфрама, содержащих в своей структуре нейтральные или заряженные тримеры: например, $\{[W^{IV}_3O_2(H_2O)(OH)_2(AsO)_6] \cdot KBr \cdot 15H_2O\}_\infty$ [165] и $\{[Na_2Mo^{III,IV}_3O(H_2O)(AsO)_8] \cdot 2H_2O\}_\infty$ [166]. Так, кристаллическая структура соединения $\{[W^{IV}_3O_2(H_2O)(OH)_2(AsO)_6] \cdot KBr \cdot 15H_2O\}_\infty$ построена из бесконечных цепей $\{[KW^{IV}_3O_2(H_2O)(OH)_2(AsO)_6]^+\}_\infty$, в которых нейтральные трехъядерные кластеры $[W^{IV}_3O_2(H_2O)(OH)_2(AsO)_6]$, стабилизированные двумя μ^3 -мостиковыми оксид-анионами и связями металл-металл, сочленяются в чередующемся порядке с катионами калия через атомы кислорода ацетат- и гидроксид-анионов (рис. 2.31). При этом внешнесферные молекулы воды и бромид-анионы занимают позиции в полостях упаковки.

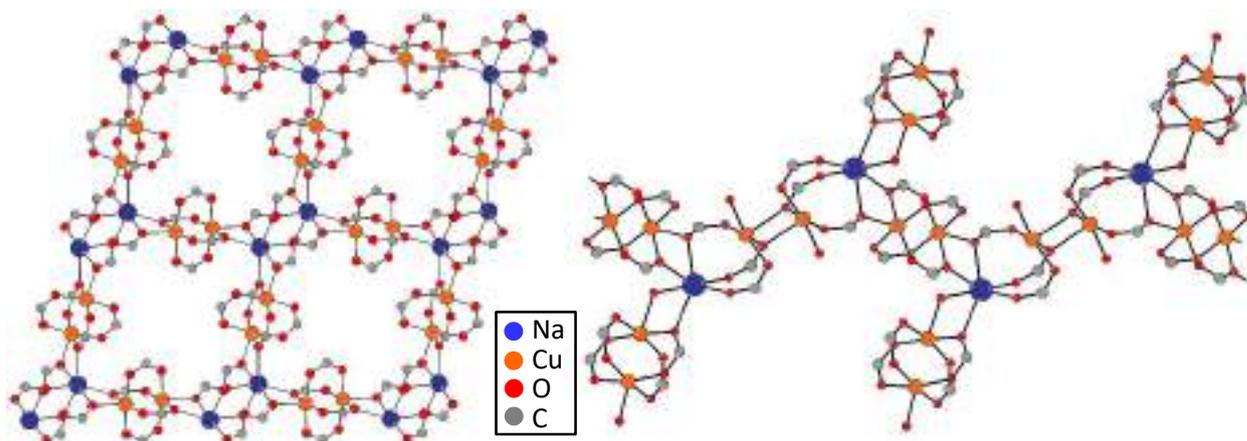


Рисунок 2.30. Примеры кристаллических структур карбоксилатов меди-ЩЭ: трехмерный каркас $[HNaCu_2(AsO)_6]_\infty$ (слева) [74]; полимерные цепи $[NaCu_4(H_2O)_3Prop_9]_\infty$ (справа) [58]. Алифатические группы и атомы водорода скрыты для наглядности.

Биметаллические s-f и f-d карбоксилаты также зачастую содержат в своей структуре олигоядерные блоки карбоксилатов соответствующих металлов. При этом, ввиду структурной гибкости координационных соединений РЗЭ, строение олигоядерных блоков может изменяться непредсказуемым образом даже в ряду однотипных соединений – например, при изменении длины алифатического заместителя. Наглядным примером служат кристаллические структуры карбоксилатов диспрозия-натрия $[NaDy(MeOH)(AsO)_4]_\infty$ и $[NaDyBut_4]_\infty$, каждая из которых содержит биядерные блоки карбоксилата диспрозия, сочлененные через катионы натрия в трехмерный каркас [75]. При этом, в зависимости от стерических свойств анионного лиганда, структурная функция

последнего изменяется с хелатно-мостиковой на мостиковую в случае ацетата и бутирата, соответственно (рис. 2.32).

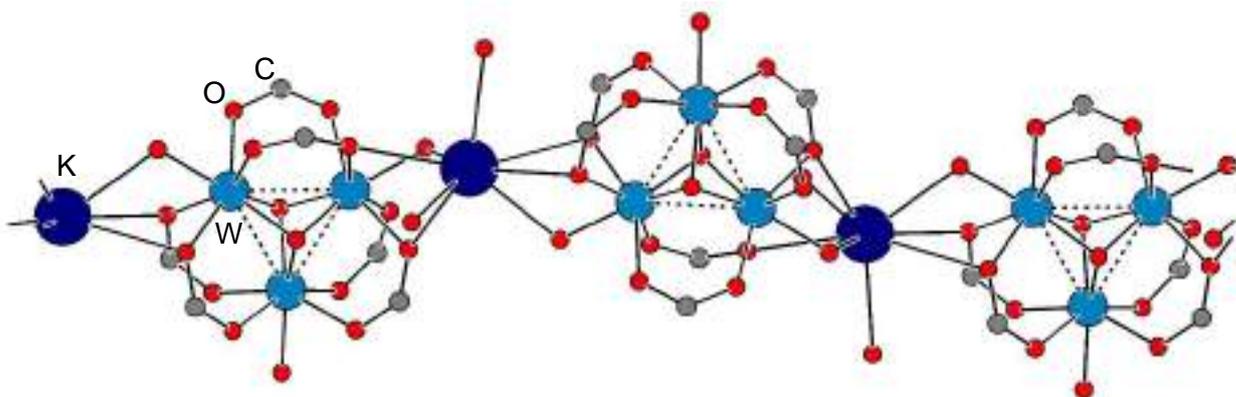


Рисунок 2.31. Полимерные цепи $\{[KW^{IV}_3O_2(H_2O)(OH)_2(AcO)_6]^+\}_\infty$ в кристаллической структуре $\{[W^{IV}_3O_2(H_2O)(OH)_2(AcO)_6] \cdot KBr \cdot 15H_2O\}_\infty$ [165]. Атомы водорода и алифатические группы ацетат-анионов скрыты для наглядности.

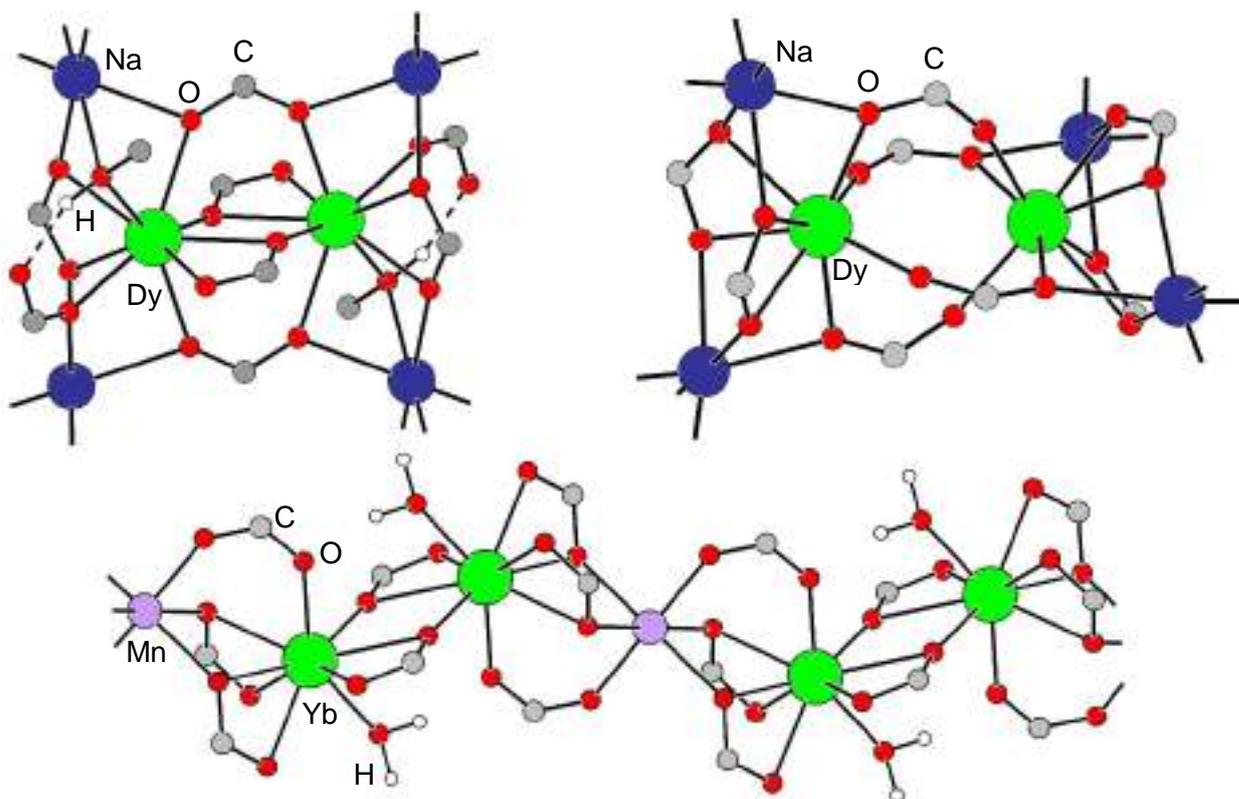


Рисунок 2.32. Выделенные фрагменты кристаллических структур карбоксилатов s-f и f-d металлов, содержащих биядерные блоки $[Ln_2L_nCarb_m]$ (слева направо, сверху вниз): $[NaDy(MeOH)(AcO)_4]_\infty$, $[NaDyBut_4]_\infty$ [75], $\{[MnYb_2(AcO)_8] \cdot AcOH\}_\infty$ [167]. Алифатические группы анионных лигандов скрыты для наглядности.

Необычное структурное семейство составляют биметаллические пропионаты общего состава $[Ca_2MProp_6]_\infty$ ($M = Sr, Ba, Pb$), образующиеся при сокристаллизации соответствующих монометаллических солей из водных растворов [76,168,169]. Рассмотрим наиболее простую кристаллическую структуру в данной системе –

высокотемпературную модификацию двойной соли $[\text{Ca}_2\text{BaPror}_6]_\infty$, обладающую весьма редкой для координационных соединений «алмазной» пространственной группой ($Fd\bar{3}m$). Структура представляет собой трехмерный каркас, построенный из тетраэдрических блоков $[(\text{Ca}_4)_{0.5}\text{BaPror}_6]$. Катионы Ba^{2+} занимают позиции в центрах блоков $[(\text{Ca}_4)_{0.5}\text{BaPror}_6]$, а катионы Ca^{2+} – в вершинах последних (симметрия позиций катионов Ba^{2+} и Ca^{2+} – $\bar{4}3m$ и $\bar{3}m$, соответственно); при этом тетраэдратные пропионат-анионы располагаются над ребрами тетраэдра, образуя каждый по одному хелатному циклу с центральным катионом Ba^{2+} и по две мостиковые связи со смежными катионами Ca^{2+} (рис. 2.33). Таким образом, координационные полиэдры Ca^{2+} и Ba^{2+} соответствуют искаженному октаэдру (КЧ=6) и усеченному тетраэдру (КЧ=12). Соседние блоки $[(\text{Ca}_4)_{0.5}\text{BaPror}_6]$ сочленяются друг с другом по общим вершинам (т.е. по катионам Ca^{2+}), образуя трехмерную структуру. Любопытно отметить, что расположение тетраэдрических блоков $[(\text{Ca}_4)_{0.5}\text{BaPror}_6]$ в точности соответствует организации кремний-кислородных тетраэдров в кристаллической структуре β -кристобалита: действительно, катионы Ba^{2+} , подобно атомам Si, расположены в кристалле по алмазному мотиву и окружены четырьмя катионами Ca^{2+} каждый (рис. 2.33). Этильные группы пропионат-анионов разупорядочены в «алмазной» модификации $[\text{Ca}_2\text{BaPror}_6]_\infty$ по двум равновероятным позициям, а низкотемпературные фазовые переходы сопровождаются их частичным упорядочением [170]. Прочие соединения серии $[\text{Ca}_2\text{MPror}_6]_\infty$ обладают схожим строением, а тонкие структурные различия между ними подробно обсуждаются в разделе 2.3.3.

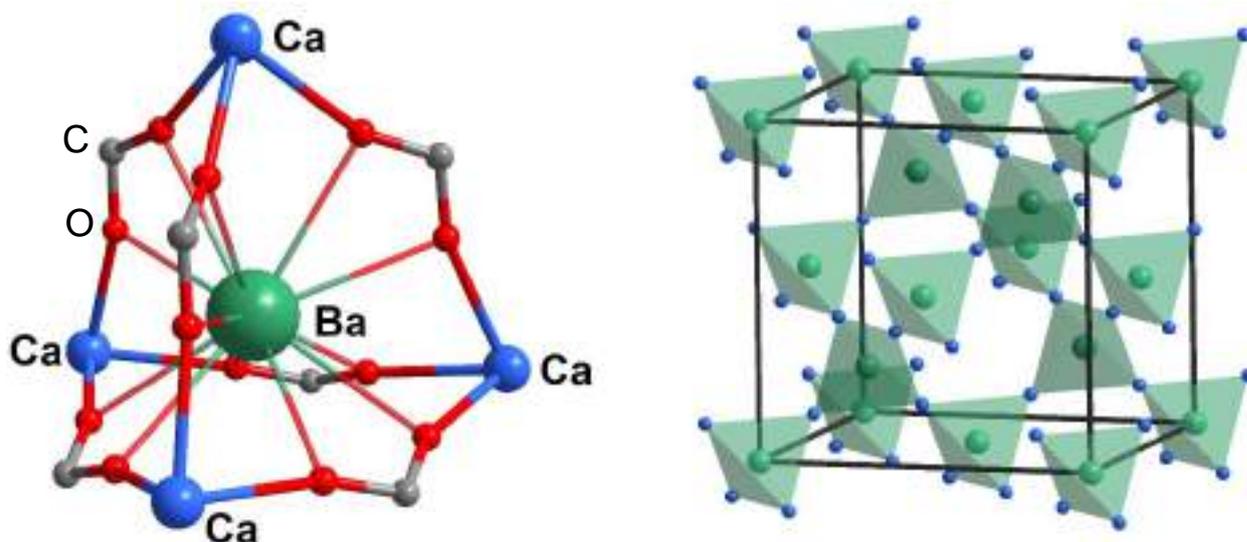


Рисунок 2.33. Кристаллическая структура $[\text{Ca}_2\text{BaPror}_6]_\infty$ в высокотемпературной фазе: тетраэдры $[(\text{Ca}_4)_{0.5}\text{BaPror}_6]$ (слева); металлоостов $[\text{Ca}_2\text{Ba}]_\infty$ структуры (справа) [168]. Алифатические группы пропионат-анионов скрыты для наглядности.

2.2.3. Фазовые переходы и аномальное тепловое расширение в алифатических карбоксилатах металлов

В литературе описан ряд примеров алифатических карбоксилатов металлов, демонстрирующих фазовые переходы и/или высокоанизотропное тепловое расширение. В целом, вращение алифатических групп – не единственный механизм возникновения подобных эффектов, и, таким образом, последние обнаруживаются и среди низших (Form, AcO) карбоксилатов. Частным примером является формиат кальция-гуанидиния $\{[C(NH_2)_3][CaForm_3]\}_\infty$, демонстрирующий знакопеременное ($\alpha_{1,2} = -30.0(7) \text{ MK}^{-1}$; $\alpha_3 = +155(2) \text{ MK}^{-1}$) тепловое расширение, сохраняющее линейность в весьма широком (100–400 К) интервале температур [171]. Данное соединение представляет собой плотный трехмерный каркас, строение которого можно представить как ромбоэдрически искаженный перовскит «ABX₃»: в данном случае роль В-катионов играют металл-кислородные октаэдры [CaO₆], сочлененные друг с другом мостиковыми формиат-анионами (вместо X-анионов в неорганических перовскитах), а катионы гуанидиния, подобно А-катионам, занимают полости в результирующем каркасе (рис. 2.34). Согласно данным рентгеновской дифракции, структурные блоки в кристалле не подвергаются ротационному разупорядочению даже при 400 К, однако каркас претерпевает значимое расширение вдоль гексагональной оси [001] с одновременным сжатием в плоскости (0001). Важными тенденциями в тепловых деформациях структуры является «стремление» к уменьшению ромбоэдрического искажения каркаса (ромбоэдрический угол Ca⋯Ca⋯Ca изменяется от 94.9° при 100 К до 92.9° при 400 К), а также удлинение водородных связей N–H⋯O и увеличение валентного угла O–C–O в формиат-анионах.

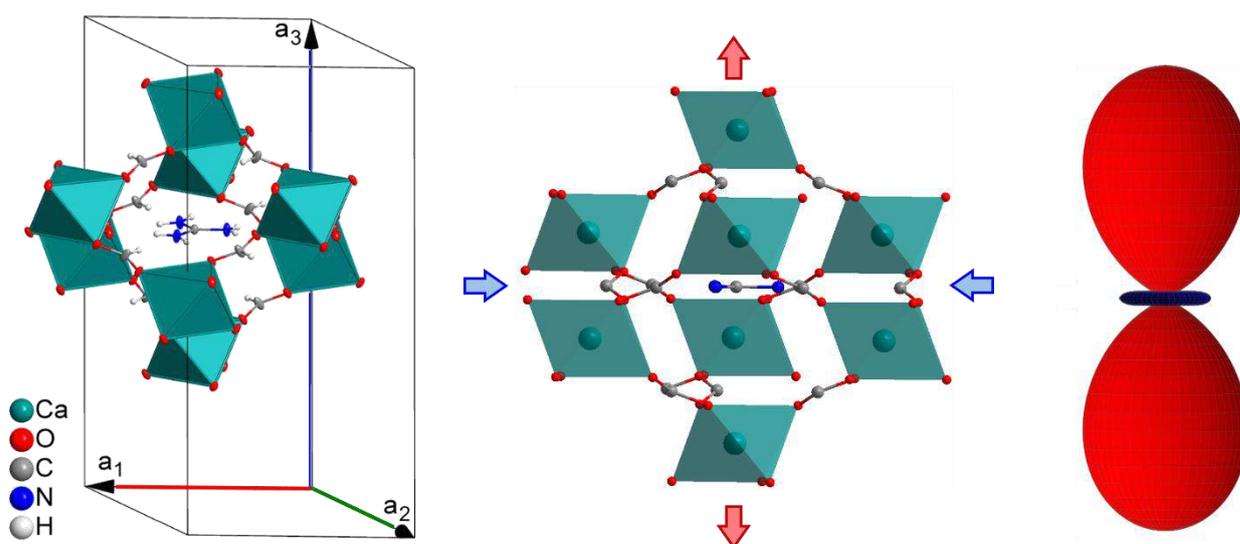


Рисунок 2.34. Анизотропное тепловое расширение кристалла $\{[C(NH_2)_3][CaForm_3]\}_\infty$: перовскитный структурный блок, центрированный катионом гуанидиния (слева); направления положительного и отрицательного расширения перовскитного блока (по центру); индикатриса тензора теплового расширения (справа) [171].

Среди ацетатов металлов также известны примеры с высокоанизотропным тепловым расширением и/или фазовыми переходами. К примеру, безводный ацетат кальция $[\text{Ca}(\text{AcO})_2]_\infty$ проявляет выше комнатной температуры фазовый переход первого рода, сопровождающийся не только повышением кристаллографической симметрии ($P\bar{1} \rightarrow R\bar{3}$), но также изменением структурной функции части анионных лигандов [172]. Более того низкотемпературная фаза демонстрирует при 25–125°C знакопеременное тепловое расширение с большими по модулю линейными КТР ($\alpha_1 = -95(6) \text{ MK}^{-1}$; $\alpha_2 = +20.8(10) \text{ MK}^{-1}$; $\alpha_3 = +218(8) \text{ MK}^{-1}$), причем тепловые деформации «направлены» на повышение симметрии структуры, предвзявая фазовый переход в ромбоэдрическую модификацию (рис. 2.35). Схожий высокотемпературный переход описан для безводного ацетата европия $[\text{Eu}(\text{AcO})_3]_\infty$, который претерпевает твердофазное превращение в структурный тип $[\text{Sc}(\text{AcO})_3]_\infty$ (разд. 2.2.2) при температуре 181°C [47] – при этом термодинамические характеристики перехода и тепловое расширение кристаллической решетки в его окрестности не описаны.

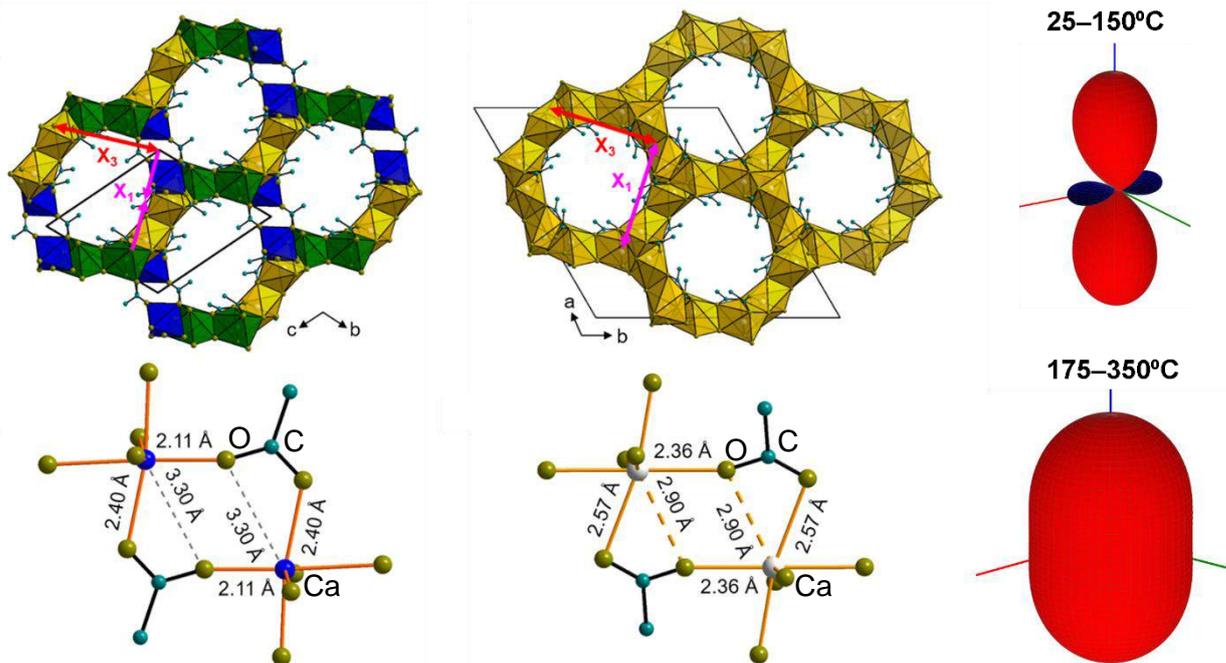


Рисунок 2.35. Тепловое расширение кристаллической структуры безводного ацетата кальция $[\text{Ca}(\text{AcO})_2]_\infty$: мотив сочленения металл-кислородных полиэдров и характерные связи М–О в низкотемпературной (слева) и высокотемпературной (по центру) модификациях; индикатрисы тензора теплового расширения в низко- и высокотемпературной модификациях (справа; отображено не в масштабе) [172].

Возвращаясь к конформационно гибким карбоксилатам и концепции «энтропийных резервуаров», стоит вновь упомянуть двойные соли семейства $[\text{Ca}_2\text{MProp}_6]_\infty$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; разд. 2.2.2). Общей характеристикой всех $[\text{Ca}_2\text{MProp}_6]_\infty$ является наличие структурных фазовых переходов, которые в случае соединений

$[\text{Ca}_2\text{SrProp}_6]_\infty$ и $[\text{Ca}_2\text{PbProp}_6]_\infty$ сопровождаются возникновением спонтанной поляризации [169,173,174]. Кристаллическая структура $[\text{Ca}_2\text{SrProp}_6]_\infty$ в высокотемпературной фазе ($T > T_c \approx 283 \text{ K}$), аналогично рассмотренному выше пропионату дикальция-бария, построена из искаженных тетраэдров $[(\text{Ca}_4)_{0.5}\text{MProp}_6]$, сочлененных через общие катионы кальция по мотиву кристобалита [174]. Меньший ионный радиус стронция по сравнению с таковым для бария приводит к снижению КЧ центрального М-катиона с 12 до 8 и изменению структурной функции части анионных лигадов – при этом кристаллографическая симметрия блоков $[(\text{Ca}_4)_{0.5}\text{MProp}_6]$ снижается с T_d ($\bar{4}3m$) до C_2 (2). Этильные группы четырех из шести пропионат-анионов в одной формульной единице оказываются разупорядоченными по двум эквивалентным позициям. При охлаждении ниже 283 К соединение $[\text{Ca}_2\text{SrProp}_6]_\infty$ претерпевает фазовый переход второго рода, сопровождающийся снижением кристаллографической симметрии с $P4_12_12 \parallel P4_32_12$ до $P4_1 \parallel P4_3$ и частичным упорядочением алифатических групп [173,174]. «Уничтожение» поворотных осей $2_{[110]}$ приводит к расщеплению эквивалентных структурных параметров ниже точки перехода. Это, в частности, проявляется в смещениях полиэдров $[\text{CaO}_6]$ из идеализированных позиций и значимых изменения соответствующих расстояний $\text{Sr}\cdots\text{Ca}$ внутри блоков $[(\text{Ca}_4)_{0.5}\text{MProp}_6]$ (рис. 2.36). Немаловажно отметить, что низкотемпературная фаза обладает полярной пространственной группой $P4_1 \parallel P4_3$, что и обуславливает возникновение спонтанной поляризации. Последняя, согласно расчетам в модели точечных зарядов, возникает именно за счет относительного смещения структурно жестких полиэдров $[\text{CaO}_6]$ относительно катионов Sr^{2+} [174]. Как и следовало ожидать, линейные КТР вдоль неэквивалентных направлений вида $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ меняются скачкообразно при фазовом переходе: в левой окрестности последнего наблюдаются значения $\alpha_{\langle 100 \rangle} = +33 \text{ MK}^{-1}$ и $\alpha_{\langle 001 \rangle} = +106 \text{ MK}^{-1}$, а в правой – $\alpha_{\langle 100 \rangle} = +47 \text{ MK}^{-1}$ и $\alpha_{\langle 001 \rangle} = +92 \text{ MK}^{-1}$ [174]. Стоит отметить, что структура $[\text{Ca}_2\text{SrProp}_6]_\infty$ также претерпевает фазовый переход первого рода при $\sim 104 \text{ K}$ [173], однако строение низкотемпературной фазы неизвестно. Возможно, последняя характеризуется полным упорядочением алифатических групп и/или дальнейшими искажениями металл-кислородного остова. Соединение $[\text{Ca}_2\text{PbProp}_6]_\infty$ изоморфно $[\text{Ca}_2\text{SrProp}_6]_\infty$, и, аналогично последнему, оно демонстрирует сегнетоэлектрический переход со скачкообразным изменением линейных КТР [169,175], однако в данном случае T_c располагается выше комнатной температуры – при 333 К.

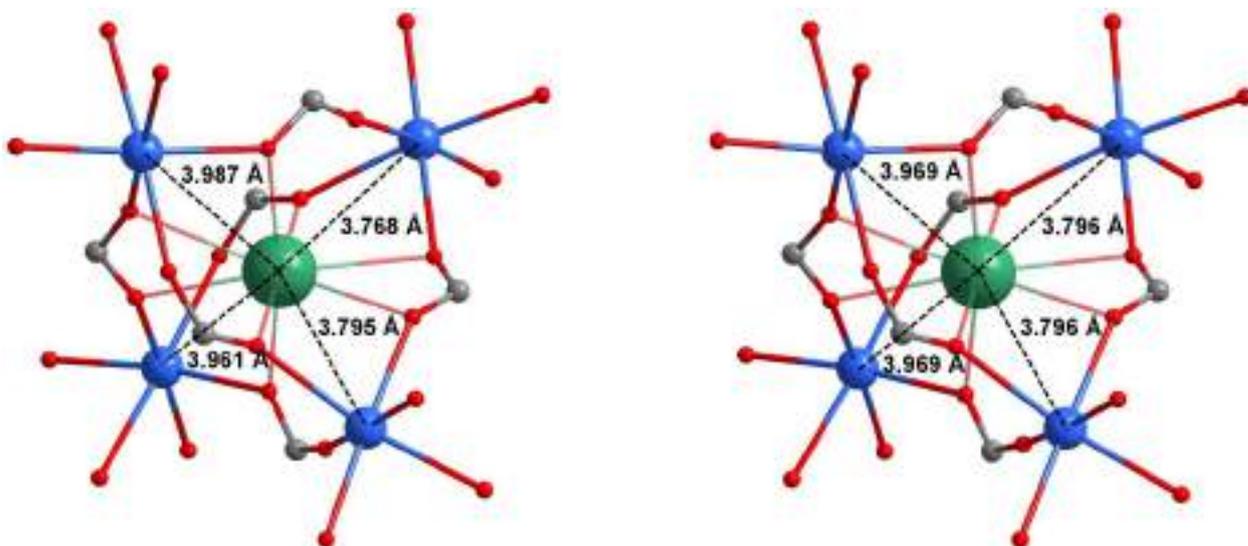


Рисунок 2.36. Ближайшее окружение катионов Sr^{2+} и Ca^{2+} в кристаллической структуре $[\text{Ca}_2\text{SrProp}_6]_\infty$ ниже (слева) и выше (справа) точки сегнетоэлектрического перехода с указанием соответствующих расстояний $\text{Sr}\cdots\text{Ca}$ [174,176]. Зеленые сферы – катионы Sr^{2+} , синие сферы – Ca^{2+} . Этильные группы пропионат-анионов скрыты для наглядности.

Отдельно стоит рассмотреть структурные переходы в двойной соли $[\text{Ca}_2\text{BaProp}_6]_\infty$, поведение которой качественно отличается от прочих представителей семейства. Как рассмотрено в разделе 2.2.2., высокотемпературная модификация $[\text{Ca}_2\text{BaProp}_6]_\infty$ обладает «алмазной» пространственной группой, а все алифатические заместители разупорядочены [168]. При понижении температуры до 267 К происходит фазовый переход первого рода [77], который, согласно данным РСА монокристалла при 240 К, приводит не только к частичному упорядочению алифатических групп, но также к снижению КЧ катионов бария с 12 до 11 [170]. Наконец, низкотемпературная модификация $[\text{Ca}_2\text{BaProp}_6]_\infty$, обнаруженная при 130 К, характеризуется значительным уменьшением параметров атомных колебаний, а также «уничтожением» плоскостей отражения и центров инверсии в кристалле. Стоит отметить, что природа структурного разупорядочения в «алмазной» модификации $[\text{Ca}_2\text{BaProp}_6]_\infty$ отдельно анализировалась как с точки зрения стерического отталкивания алифатических групп, так и по данным диффузного рассеяния на монокристаллах [168]. Важнейшим выводом исследований является наличие корреляций между позициями неполярных групп и, более того, принципиальная невозможность упорядоченной упаковки последних в кубическом кристалле. Авторы предположили, что высокотемпературная модификация $[\text{Ca}_2\text{BaProp}_6]_\infty$ построена из наноразмерных доменов тетрагональной симметрии, характеризующихся сохранением ближнего порядка в ориентации алифатических групп. При этом характерные размеры доменов меньше длины когерентности рентгеновского излучения, и результирующая картина брэгговской дифракции описывается усредненной разупорядоченной структурой с «алмазной»

симметрией. Хотя численные значения КТР для $[\text{Ca}_2\text{BaPrO}_6]_\infty$ в литературе не представлены, для фазового перехода при 267 К обнаруживается скачкообразное изменение объема на ~2.2% с температурным гистерезисом ~1–1.5 К [77].

Среди карбоксилатов металлов с анизотропным тепловым расширением следует упомянуть цепочечные пивалаты иттрия и тяжелых (Tb–Lu) лантаноидов $[\text{LnPiv}_3]_\infty$, для которых сотрудниками нашей научной группы были уточнены параметры элементарной ячейки и положения атомов для двух температурных точек (120 и 293 К) [50]. Несмотря на сохранение кристаллографической симметрии (пр. группа $P6_3/m$) и топологии металл-кислородного остова в диапазоне 120–293 К, структура $[\text{LnPiv}_3]_\infty$ претерпевает значительную перестройку, связанную с ротационным разупорядочением. Так, в низкотемпературном состоянии все атомы углерода упорядочены, а трет-бутильные группы соседних цепей $[\text{LnPiv}_3]_\infty$ плотно упаковываются по мотиву «выступ на впадину». При этом упорядоченная упаковка стерически объемных заместителей требует разворота плоскостей СОО-групп относительно кристаллографической плоскостей типа {1000} и, таким образом, не позволяет реализовать более высокую симметрию кристалла ($P6_3/mcm$, аналогично $[\text{Sc}(\text{OAc})_3]_\infty$). Напротив, нагревание образцов $[\text{LnPiv}_3]_\infty$ до комнатной температуры приводит к активизации ротационных степеней свободы в кристалле; при этом происходит «расцепление» согласованной упаковки трет-бутильных групп и, как следствие, – увеличение расстояния между цепями (рис. 2.37). При этом плоскости СОО-групп приближаются к идеализированным позициям на плоскостях вида {1000}, а кратчайшие расстояния Ln…Ln сокращаются примерно на 2%. Линейная интерполяция параметров элементарной ячейки при 120 и 293 К для соединения $[\text{LuPiv}_3]_\infty$ дает отрицательный (-128 MK^{-1}) и положительный ($+393 \text{ MK}^{-1}$) линейные КТР вдоль оси [001] и в плоскости (0001), соответственно (табл. П1). Поскольку дифракционные данные для промежуточных температурных точек отсутствуют, не следует исключать возможность наличия перегибов или скачков на кривых теплового расширения, т.е. более высоких линейных КТР или фазовых переходов первого рода при температурах ниже комнатной.

Напоследок рассмотрим «предельный» случай, условно занимающий промежуточное положение между карбоксилатами металлов и кристаллическими парафинами. Так, в литературе имеется ряд работ, посвященных дифракционному исследованию солей РЗЭ с анионами предельных жирных кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ($n = 11, 13$) [48,177,178]. Хотя для данных соединений не удалось вырастить пригодные для РСА монокристаллы, ряд качественных выводов был сделан на основании данных порошковой дифракции и оптической микроскопии в поляризованном свете. Как и следовало ожидать, «жирные» карбоксилаты РЗЭ характеризуются относительно низкими температурами

плавления (78–110°C для $n=11$ [48]), причем в случае лантана и легких (Ce–Nd) лантаноидов дополнительно обнаруживается жидкокристаллическая мезофаза. Последняя, по предположению авторов, состоит из чередующихся слоев с катионами Ln^{3+} и бислоев, образованных карбоксилат-анионами. Помимо интенсивного диффузного рассеяния, дифрактограммы данных соединений обнаруживают серию рефлексов, соответствующих расстоянию между катионными слоями. При этом переход из твердого в жидкокристаллическое состояние сопровождается скачкообразным уменьшением межслоевого расстояния, причем величина скачка ($\Delta d \sim 1\div 8.5 \text{ \AA}$) значительно увеличивается при снижении ионного радиуса РЗЭ [48]. Более того, жидкокристаллическая мезофаза характеризуется отрицательным тепловым расширением вдоль нормали к слою, а оценочные значения соответствующего линейного КТР достигают $\sim -4500 \text{ MK}^{-1}$ [48], что сопоставимо со значениями, описанными для кристаллических парафинов (табл. П1).

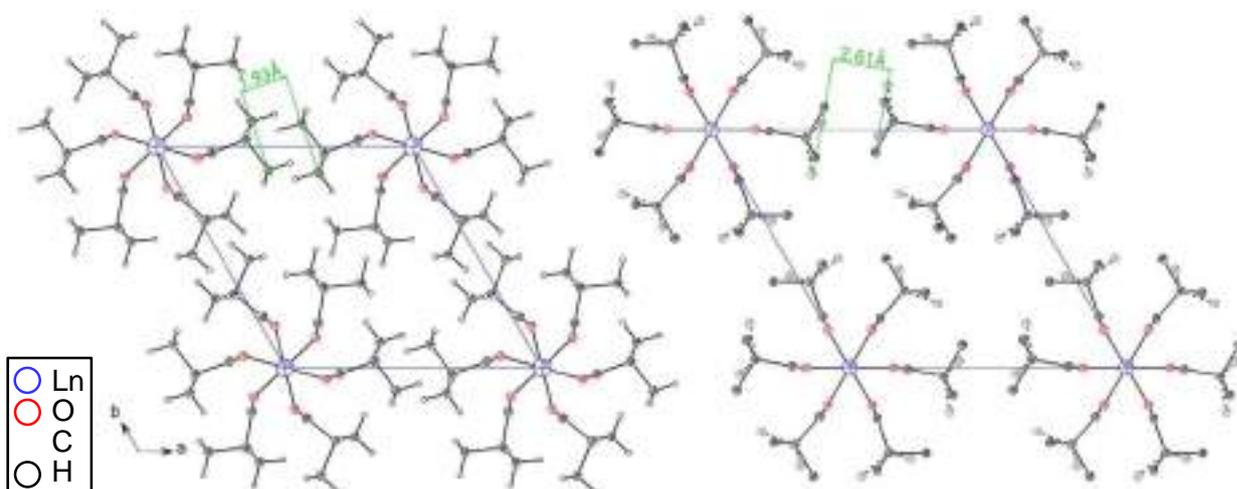


Рисунок 2.37. Проекция кристаллических структур $[\text{LnPiv}_3]_\infty$ при 120 К (слева) и 293 К (справа) вдоль кристаллографической оси [001]. Рисунок приведен из работы [50].

Таким образом, среди алифатических карбоксилатов металлов известны разнообразные примеры соединений с высокоанизотропным тепловым расширением и/или структурными переходами – при этом известно немало примеров, когда движущей силой структурных перестроек является ротационное разупорядочение алифатических групп. Казалось бы, большой интерес представляет систематическое исследование соединений металлов с конформационно гибкими карбоксилат-анионами и выявление влияния природы металла-комплексообразователя и стерических свойств алифатического заместителя на характер теплового расширения соответствующих кристаллических структур. Тем не менее, обзорные работы по данному направлению в литературе отсутствуют, а частные примеры кристаллических фаз с необычным тепловым расширением представлены отрывочными и несистематичными данными.

2.3. Выводы из обзора литературы

На основании обзора литературы был сделан ряд выводов. В первую очередь, отрицательное линейное тепловое расширение – относительно распространенное явление среди различных классов соединений. В противовес изотропному отрицательному тепловому расширению, обнаруженному лишь для немногочисленных кубических фаз, чаще реализуется знакопеременные деформации кристаллической решетки, соответствующие растяжению и сжатию вдоль неэквивалентных направлений. Механизмы подобных структурных деформаций настолько же разнообразны, как и соответствующие химические системы: избранные примеры первых включают шарнирные деформации, изменения электронной структуры, а также ротационное разупорядочение подвижных структурных единиц – т.н. «энтропийных резервуаров». Последний вариант, в частности, реализуется в некоторых алифатических карбоксилатах металлов, в структуре которых роль «энтропийных резервуаров» играют неполярные заместители анионных лигандов. С другой стороны, карбоксилаты металлов характеризуются богатым структурным разнообразием, что позволяет создавать кристаллические структуры с заданной топологией посредством подбора металла-комплексообразователя. Разумно ожидать, что варьирование размерности структуры и/или прочности связей металл-лиганд позволит создавать кристаллические соединения с тонко настраиваемым тепловым расширением, в том числе анизотропным и отрицательным. Тем не менее, обзорные работы по данному направлению в литературе отсутствуют, а частные примеры кристаллических фаз с необычным тепловым расширением представлены отрывочными и несистематичными данными. Таким образом, в настоящей работе ставятся задачи систематического исследования особенностей теплового расширения солей металлов с анионом пропионовой кислоты – низшего представителя карбоновых кислот с конформационно гибким алифатическим заместителем – а также поиск закономерностей и подходов к направленному синтезу пропионатов металлов, демонстрирующих аномальное тепловое расширение и/или структурные фазовые переходы.

3. Экспериментальная часть

3.1. Исходные вещества и реактивы

В рамках работы для проведения синтезов были использованы следующие реактивы без дополнительной очистки: M_2CO_3 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$; «Реахим» и «Завод редких металлов», ч.д.а.), $NaHCO_3$ («Реахим», ч.д.а.), $(NH_4)_2CO_3$ («Реахим», ч.д.а.), аммиак водный («Реахим», х.ч., $C_{NH_3} \sim 16 M$), $M_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Y, La, Pr-Nd, Sm-Lu$; $n = 3-6$; «Реахим», х.ч.), $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Y, La, Ce-Nd, Sm-Lu$; $n=4-6$; «Реахим», ч.д.а.), $NaOH$ («Реахим», ч.д.а.), моногидрат ацетата меди(II) ($[Cu_2(H_2O)_2(AcO)_4]$; «Реахим», ч.д.а.), железо карбонильное («Реахим», ос.ч.), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ («Реахим», ч.), пропионовая кислота (HPrор; «Реахим», 99%), уксусная кислота (AcOH; «Реахим», 99%), метанол (CH_3OH ; «Реахим», 99%), диэтиламин (Et_2NH , «Вектон», 99.98%), ацетонитрил (MeCN; «Иреа2000», х.ч.), изопропанол ($iPrOH$; НПП «ГАММА», х.ч.), н-гептан («Иреа2000», х.ч.), этанол ($EtOH$; «Реахим», 99%), диметилформамид (DMF; «Экос-1», 99.9%).

3.2. Методики синтеза

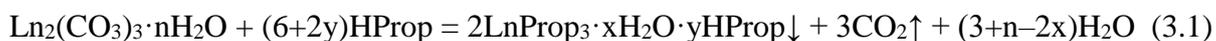
В настоящей работе получена серия координационных соединений на основе пропионатов металлов s-, d- и 4f-блоков: пропионаты РЗЭ, меди и железа, биметаллические пропионаты меди-ЩЭ, меди-ЩЗЭ, меди-РЗЭ, а также пропионат меди-аммония. Состав и кристаллическое строение синтезированных соединений были установлены совокупностью методов ТГА в воздушной и инертной атмосфере, ИК-спектроскопии, РФА и РСА. Для ряда соединений дополнительно выполнены calorиметрические и магнитные измерения. Данные о составе и структуре всех синтезированных соединений систематизированы в Таблице 3.1.

3.2.1. Синтез пропионатов РЗЭ

Пропионаты РЗЭ общего состава $LnProp_3 \cdot xH_2O \cdot yHPrор$ ($x=1-2$; $y=0-0.25$) были синтезированы по двум методикам. Влияние условий синтеза на химический и фазовый состав твердых продуктов обсуждается в разделе 4.2.

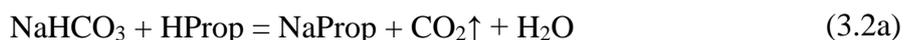
Методика 1.1. Навеску 5.2 ммоль соответствующего $Ln_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ диспергировали в 5 мл дистиллированной воды. К полученной суспензии добавляли 3.7 мл (49.4 ммоль) HPrор (итоговое соотношение $Ln : HPrор \sim 1 : 5$), в результате чего происходило интенсивное выделение CO_2 . Затем реакционную смесь разбавляли дистиллированной водой до суммарного объема ~ 100 мл и перемешивали в течение нескольких часов при $70^\circ C$ до полного растворения твердой фазы. Полученный

прозрачный раствор упаривали при комнатной температуре в потоке воздуха при непрерывном перемешивании примерно до 10% от первоначального объема; при этом твердый продукт выделялся в виде хлопьевидных частиц. Выпавший осадок отфильтровывали и просушивали в течение двух суток в эксикаторе над NaOH при пониженном давлении. Выход продукта составил 70–80%.



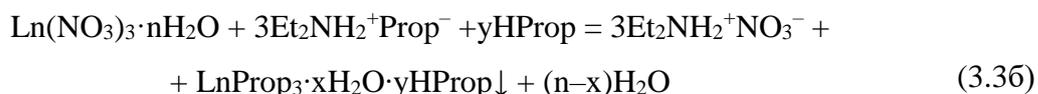
Методика 1.1a. Аналогична методике 1.1, однако твердый продукт получали путем медленного (~12 часов) упаривания раствора при 50°C. Выход продукта составил 70–80%.

Методика 1.2. Навеску 9.2 ммоль соответствующего $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 30 мл дистиллированной воды. Отдельно приготавливали пропионовокислый раствор NaProp, растворяя 2.32 г (27.6 ммоль) NaHCO_3 и 4.5 мл (60.0 ммоль) HProp в 20 мл дистиллированной воды. Раствор пропионата натрия добавляли к раствору нитрата РЗЭ при непрерывном перемешивании, при этом выпадения осадка не наблюдалось. Реакционную смесь упаривали при слабом (50°C) нагревании до ~50% от изначального объема. Выпавший хлопьевидный осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали 1.5 мл дистиллированной воды и просушивали в течение двух суток в эксикаторе над NaOH при пониженном давлении. Выход продукта составил ~25%.



Методика 1.2a. Аналогична методике 1.2, однако отличается условиями кристаллизации твердого продукта. Раствор аналогичных количеств $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и NaProp/HProp в 360 мл дистиллированной воды упаривали при 70°C до ~10% от изначального объема, после чего реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение суток в атмосферных условиях. Выпавший кристаллический осадок выдерживали над маточным раствором в закрытой пластиковой вialsе в течение 6 месяцев, после чего продукт синтеза отфильтровывали, промывали 1 мл воды и просушивали в течение двух суток в эксикаторе над NaOH при пониженном давлении. Выход продукта составил ~25%.

Методика 1.3. Приготавливали раствор пропионата диэтиламония, смешивая 0.7 мл (6.75 ммоль) Et₂NH и 0.55 мл HProp (7.52 ммоль) в 10 мл MeCN. Полученный раствор приливали по стеклянной палочке к раствору 2.25 ммоль соответствующего Ln(NO₃)₃·nH₂O в 5 мл MeCN, при этом образования осадка не наблюдалось. Результирующий прозрачный раствор упаривали в потоке воздуха при слабом (до 30°C) нагревании и при перемешивании до ~20% от изначального объема. Выпавший осадок отделяли фильтрованием, промывали 5 мл ⁱPrOH и просушивали на воздухе в течение двух суток. Выход продукта составил 60%.



Маточные растворы, оставшиеся после отделения твердых продуктов при синтезе по методикам 1.1 и 1.2, упаривали в открытых пластиковых виалах в течение нескольких дней при атмосферных условиях, в результате чего были получены пригодные для РСА монокристаллы соединений [Ln₂(H₂O)₂Prop₆] (Ln = La, Ce–Nd, Ho, Tm; **I-Ln**, **II-Ln**, **III-Ln**), [Pr₂(H₂O)₃Prop₆]·3H₂O (**IV-Pr**), [Sm₂(H₂O)₄Prop₆]·0.5HProp (**V-Sm**).

3.2.2. Синтез пропионата меди

Методика 2.1. Навеску 8.00 г (20.1 ммоль) [Cu₂(H₂O)₂(AcO)₄] помещали в круглодонную колбу и заливали 60 мл (~800 ммоль) HProp, после чего реакционную смесь кипятили (t ~ 140°C) до полного растворения твердого реагента. Жидкую фракцию (HProp, AcOH, H₂O) отгоняли при атмосферном давлении до ~5% от изначального объема раствора. Выпавший темно-зеленый осадок отфильтровывали, промывали 10 мл н-гептана и просушивали в течение 2 суток в эксикаторе над NaOH при пониженном давлении. Выход продукта составил 95%.



Методика 2.1a. Гидрат пропионата меди [Cu₂(H₂O)₂Prop₄] (**VII-Cu**) был получен в виде крупных (до 3–5 мм) сине-зеленых кристаллов посредством упаривания подкисленного (pH ~ 4–5) водного раствора пропионата меди при комнатной температуре.

3.2.3. Синтез пропионатов меди-ЩЭ, меди-ЩЗЭ, меди-РЗЭ и меди-аммония

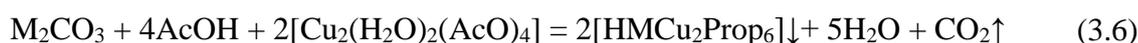
Методика 3.1. Навески 2.4 ммоль соответствующего M_2CO_3 ($M = Na^+, K^+, Rb^+, NH_4^+$) и 2.4 ммоль $[Cu_2Prop_4]$ растворяли в 13 мл (~175 ммоль) $HProp$ при перемешивании и слабом (~40°C) нагревании. Полученный сине-зеленый раствор отфильтровывали от нерастворимых микропримесей и упаривали при 60°C до 50% от изначального объема. Выпавший мелкокристаллический осадок отфильтровывали, просушивали в течение суток на воздухе и хранили в морозильной камере при -18°C. Выход продукта составил ~50%.

Для каждого из соединений данной серии был проведен ряд синтетических экспериментов с варьированием мольного соотношения катионов $M : Cu$ в исходном растворе (от $M : Cu = 4 : 1$ до $M : Cu = 1 : 2$) при сохранении прочих условий неизменными.

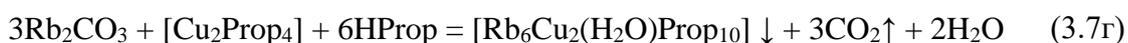
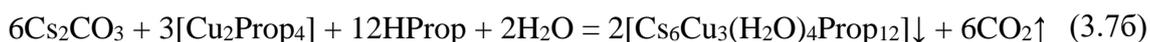
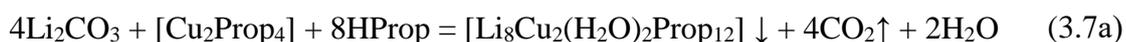


Аналогично пропионатам РЗЭ, пригодные для РСА монокристаллы соединений $[HM Cu_2Prop_6]$ (**VIII-M**; $M = K^+, Rb^+, NH_4^+$) и $[H_6Na_4Cu_6Prop_{22}]$ (**IX-Na**) были выращены из соответствующих маточных растворов путем медленного упаривания последних в течение нескольких дней в атмосферных условиях.

Гомологическое соединение $[HNaCu_2(AcO)_6]$ (**VIII'-Na**) было синтезировано по модифицированной методике, описанной в литературе [74], с использованием ледяной уксусной кислоты в качестве реагента и растворителя.



Методика 3.2. Биметаллические соединения $[Li_8Cu_2(H_2O)_2Prop_{12}]$ (**X-Li**) и $[Cs_6Cu_3(H_2O)_4Prop_{12}]$ (**XI-Cs**) были выделены из смеси кристаллов, полученных сокристаллизацией из слабокислых (pH ~ 4–5) водных растворов пропионатов соответствующих металлов с мольным соотношением $M : Cu = 4 : 1$ в обоих случаях. Условия выращивания монокристаллов аналогичны таковым для методики 3.1. При проведении аналогичных синтезов с использованием солей рубидия были получены схожие соединения $[Rb_6Cu_3(H_2O)_3Prop_{12}]$ (**XII-Rb**) и $[Rb_6Cu_2(H_2O)Prop_{10}]$ (**XIII-Rb**) также в виде смеси монокристаллов, которые были охарактеризованы только методом РСА.



Методика 3.3. Биметаллические пропионаты меди-ЩЗЭ (**XIV-Ca**, **XV-Sr**, **XVI-Ba**) и меди-РЗЭ (**XVII-Ln**, **XVIII-Ln**) так же были получены посредством сокристаллизации из слабокислых (pH ~ 4–5) водных растворов пропионатов соответствующих металлов с мольным соотношением М:Cu = 2:1. Твердые продукты выделяли и хранили в условиях, аналогичных таковым для методик 3.1–3.2; пригодные для РСА монокристаллы были получены путем медленного упаривания соответствующих маточных растворов.



3.2.4. Синтез нитрата оксопропионата железа

Методика 4.1. Навески 1.281 г (3.17 ммоль) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 0.023 г (0.41 ммоль) карбонильного железа помещали в химический стакан и заливали 10 мл (~133 ммоль) HProp. Реакционную смесь нагревали до 75°C и перемешивали в течение нескольких часов до полного растворения твердых реагентов. Полученный темно-бурый раствор упаривали при 95°C до 50% от изначального объема, затем охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в закрытой пластиковой вiale в течение нескольких месяцев, в результате чего был выделен кристаллический осадок, из которого были отобраны пригодные для РСА монокристаллы. Твердый продукт (**XIX-Fe**) отделяли от маточного раствора фильтрованием, просушивали в течение суток на воздухе и хранили в закрытой пластиковой вiale при комнатной температуре. Выход продукта составил 60%.



В ходе отработки методики синтеза пропионата меди-аммония (**VIII-NH₄**) были дополнительно получены монокристаллы соединений $(\text{NH}_4)[\text{HProp}_2]$ (**XX-NH₄**) и $(\text{NH}_4)\text{Prop}$ (**XXI-NH₄**), а также $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)\text{Prop}_4]$ (**XXII-Cu**). Последнее, являющееся промежуточным продуктом разложения **VIII-NH₄**, было также получено *in situ* во время

высокотемпературного дифракционного эксперимента на поликристаллическом образце VIII-NH₄.

3.3. Методы физико-химического анализа

Термогравиметрический анализ в воздушной атмосфере был выполнен с использованием прибора Derivatograph Q-1500 D (диапазон температур 40–1000°C, скорость нагрева 10°C/мин; масса навески ~50 мг). Данные ТГ-ДТА с масс-спектрометрией отходящих газов были записаны на приборе NETZSCH STA 449F3 (диапазон температур 40–1000°C, скорость нагрева 10°C/мин; масса навески ~5 мг), сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C (ускоряющее напряжение 70 В, диапазон m/z: 12–86). **Элементный анализ** на С, Н, N был выполнен на приборе Elementar Vario MICRO cube (ИОХ РАН, Москва, Россия).

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии были записаны на приборах TA Instruments DSC Q20 (скорость охлаждения 10°C/мин, диапазон температур –40 ÷ +40°C, атмосфера азота) и NETZSCH DSC 204F1 Phoenix (скорость нагревания 10°C/мин, диапазон температур –165 ÷ +50°C, атмосфера азота) в алюминиевых тиглях с крышками; масса одной навески составляла 1–10 мг. В качестве образца сравнения был использован пустой алюминиевый тигель.

Данные АС-калориметрии для поликристаллических образцов были записаны сотрудниками ДФИЦ РАН (Махачкала, Россия) с использованием оригинальной установки (рис. 3.1) в режимах нагревания и охлаждения (диапазон температур 8–250 К, атмосфера гелия, термопара хромель-AuFe_{0.07%}, скорость развертки по температуре 1.5 К/мин). Образцы вместе с измерительной термопарой запрессовывали в таблетки диаметром 5 мм; подбор мощности и частоты модулированного излучения проводили индивидуально для каждого конкретного образца на основании интенсивности сигнала и его частотной зависимости.

ИК-спектры были записаны на приборах PerkinElmer Spectrum 3 FTIR, PerkinElmer Spectrum One FTIR и Shimadzu IRAffinity-1 в геометрии нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне 520–4000 см⁻¹.

Измерения магнитной восприимчивости поликристаллических образцов были выполнены с использованием установки PPMS-9 (ФИАН имени П.Н. Лебедева, Москва, Россия) в переменном (диапазон температур 4.2–300 К, измерительное поле с частотой 777 Гц и амплитудой 10 Э, нулевое постоянное поле) и постоянном (диапазон температур 2–300 К, постоянное измерительное поле с напряженностью 1 кЭ) магнитном поле. Образцы для измерений помещали в желатиновые капсулы; в экспериментальные данные

были внесены поправки на сигнал от держателя и собственный диамагнетизм образца, который был рассчитан с использованием констант Паскаля для ионных и ковалентных соединений [179]. Аппроксимация данных измерений магнитной восприимчивости была выполнена методом МНК как с использованием аналитических выражений для $\chi_m(T)$, так и посредством полноматричных расчетов магнитной структуры в программе РН 3.1.6 [180].

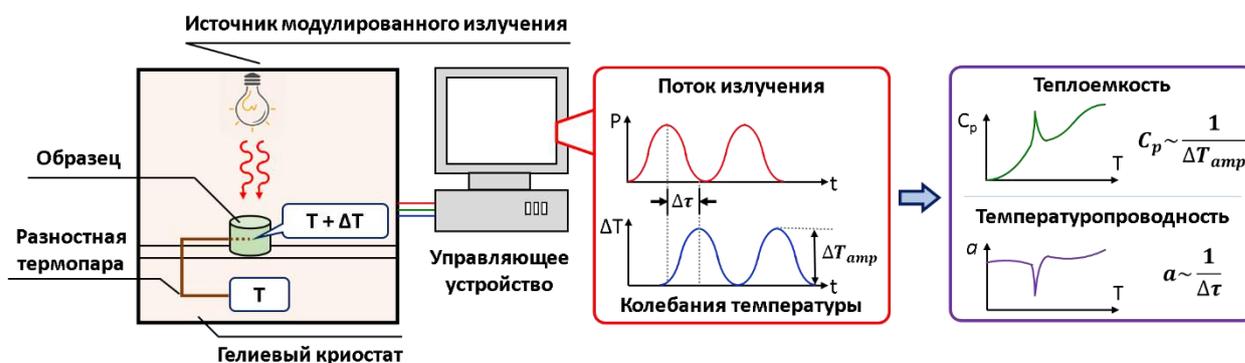


Рисунок 3.1. Схематическое изображение установки для АС-калориметрических измерений и формата первичных данных (ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия).

3.4. Методы рентгеновской дифракции и полного рентгеновского рассеяния

Дифракционные эксперименты на поликристаллических образцах при комнатной температуре были выполнены на лабораторных приборах Rigaku Miniflex 600 (Cu K α -излучение, никелевый бета-фильтр, линейный 1D-детектор Dtex ultra, геометрия Брэгга–Брентано), Rigaku SmartLab (Cu K α -излучение, вторичный графитовый (002) монохроматор, точечный сцинтилляционный детектор, геометрия Брэгга–Брентано), STOE Stadi P (Cu K α_1 -излучение, первичный Ge (111) монохроматор, изогнутый image plate IP-PSD детектор, геометрия на пропускание), Rigaku D/MAX-2500 (Cu K α -излучение, вторичный графитовый (002) монохроматор, точечный сцинтилляционный детектор, геометрия Брэгга–Брентано). Фазовый анализ, индентирование рентгенограмм и уточнение параметров элементарной ячейки методом МНК было выполнено в программе STOE WinXPOW [181].

Политермические дифракционные эксперименты на поликристаллических образцах были выполнены на лабораторном приборе Bruker D8 QUEST (Mo K α -излучение, оптика Монтеля, двухкоординатный CMOS детектор Photon III, геометрия Дебая–Шеррера, диапазон углов 2θ : 2.65–41.2°) Химического факультета МГУ (Москва, Россия). Поликристаллический образец плотно набивали в капилляр из полиимида Karton® диаметром 0.5 мм; контроль температуры осуществлялся с использованием низкотемпературной приставки Oxford Cryostream 800 для диапазона 100–400 К и самодельной высокотемпературной приставки для высокотемпературных (300–673 К)

экспериментов. Азимутальное интегрирование двумерных дифракционных данных было выполнено по оригинальной методике в программе *FormagiX* [182,183] с применением калибровки по эталонному образцу NIST SRM660c (LaB₆). Дополнительно ряд политермических экспериментов был выполнен на синхротронной линии «Белок/РСА» (100–450 К, $\lambda = 0.74539 \text{ \AA}$, двухкристальный Si (111) монохроматор, двухкоординатный детектор Rayonix SX165) Курчатовского источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» (НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия) и на линии XRD1 (100 и 300 К, $\lambda = 0.70000 \text{ \AA}$, двухкристальный Si (111) монохроматор, двухкоординатный детектор Dectris Pilatus 2 M) синхротрона Elettra (Триест, Италия). Первичная обработка дифракционных данных, полученных на синхротронных линиях с использованием двухкоординатного детектора, была выполнена в программах Dioplas [184] и Dionis [185] так же с применением калибровки по эталонному образцу NIST SRM660c (LaB₆). Параметры элементарной ячейки для всех температурных точек были определены из полнопрофильного уточнения соответствующих дифрактограмм в программе JANA2006 [186]. Анализ теплового расширения кристаллических структур с использованием формализма тензорной алгебры был выполнен в веб-приложении PASCAL [9,10].

Данные полного рентгеновского рассеяния для поликристаллических образцов при 100 и 300 К были записаны на приборе Bruker D8 QUEST в виде серии PHI360-сканов в диапазоне углов 2θ 2.3–147.5° (диапазон Q: 0.35–16.97; $Q = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$); подробная методика сбора экспериментальных данных описана в работе [182]. Образец плотно набивали в капилляр из полиимида Kapton® диаметром 0.5 мм; из экспериментальных данных была вычтена кривая рассеяния, записанная для пустого капилляра. Расчет функции парного распределения (PDF) и теоретическая аппроксимация экспериментальных данных с использованием модели структуры были выполнены в программных пакетах PDFgetX3 [187] и DiffyPy-CMI [188], соответственно. В качестве стартового решения для обработки экспериментальных данных были использованы модели кристаллических структур соответствующих соединений, определенные из данных РСА – как в виде периодических кристаллов, так и в виде выделенных фрагментов структуры.

Дифракционные эксперименты на монокристаллах были выполнены на приборах Bruker D8 QUEST (100 и 300 К, Mo K α -излучение, циркониевый бета-фильтр, двухкоординатный CMOS детектор Photon III) Химического факультета МГУ (Москва, Россия), а также Bruker SMART APEX II и Bruker APEX II Duo (120 и 290 К, Mo K α -излучение, первичный графитовый (002) монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор) Института элементоорганических соединений РАН имени А.Н. Несмеянова

(Москва, Россия). Первичные дифракционные данные были проиндцированы в программе cell_pow и проинтегрированы в программе SAINT из пакета SHELXTL PLUS [189–191]. Кристаллические структуры были решены прямыми методами (SHELXS) и алгоритмом двойного пространства (SHELXT) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL) с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов и изотропными тепловыми параметрами для всех атомов водорода. Атомы водорода молекул H₂O, NH₃ и HProp, а также ионов NH₄⁺ были локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены с мягкими ограничениями на длины связей X–H и валентные углы H–X–H. Остальные атомы водорода были введены в расчет из геометрических соображений и уточнены в модели «наездника» с фиксированными изотропными тепловыми параметрами (1.2U_{iso} или 1.5U_{iso} «родительского» атома в зависимости от типа функциональной группы). Положения неводородных атомов в разупорядоченных структурных фрагментах были определены из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены с мягкими ограничениями на длины связей C–C, C–O и Cu–O, а также на тепловые параметры неводородных атомов; заселенности разупорядоченных групп были уточнены как свободные переменные. Коррекция поглощения была проведена по методу multi-scan и по огранке кристалла (SADABS [192] и TWINABS [193]; Gaussian в программе XPREP [194]).

Политермические дифракционные эксперименты на монокристаллах были выполнены на том же приборе Bruker D8 QUEST в диапазонах температур 100–300 К для соединений **I-Ce**, **I-Pr**, **VII-Cu**, **VIII-K**, **VIII-Rb**, **VIII-NH₄**, **XVIII-Nd** и **XII-Fe**. Для ряда температурных точек были выполнены «полные» дифракционные эксперименты (полнота сбора данных 99.8–99.9% для $2\theta \leq 54^\circ$) для подробного уточнения кристаллических структур, в то время как дифракционные данные при прочих температурах были собраны в режиме «быстрого» ф-сканирования («fast-scan», полнота сбора данных ~80% для $2\theta < 46^\circ$) и использованы для определения параметров элементарной ячейки, а в некоторых случаях – и для уточнения кристаллических структур с использованием упрощенной модели. Методика сбора и обработки первичных данных, а также расшифровки и уточнения соответствующих кристаллических структур аналогичны вышеописанному. В частности, для монокристаллов **Ia-Ce** и **Ib-Ce** были уточнены кристаллические структуры для всех температурных точек в диапазоне 100–300 К при шаге 10 К. При этом для массивов данных, записанных в режиме fast-scan (110–290 К), были использованы упрощенные модели кристаллических структур с изотропными тепловыми параметрами для всех атомов неметаллов и без расщепления разупорядоченных позиций этильных групп. Для автоматизации процесса уточнения кристаллических структур **Ia-Ce** и **Ib-Ce**

был разработан оригинальный скрипт на языке Python 3.10, реализующий запуск программы SHELXL в циклическом режиме, причем модель кристаллической структуры, полученная для предыдущей температурной точки, была использована в качестве стартового решения для следующей. Анализ теплового расширения был выполнен с использованием веб-приложения PASCAL [9,10].

Анализ геометрии координационных полиэдров ионов РЗЭ в кристаллических структурах $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HPrOp}$ с использованием подхода Continuous Shape Measures (CShM) был выполнен в программе Shape v.2.1 [195]. Результаты расчетов (наиболее близкий эталонный полиэдр и соответствующий ему фактор невязки Continuous Shape Measures «CShM» [195]) представлены в таблице П10.

3.5. Квантовохимические расчеты

Квантовохимические расчеты энергии, равновесной геометрии и электронной структуры молекулярных и периодических структур были выполнены с использованием лабораторного кластера с производительностью ~ 1 ТФлопс. Расчеты с периодическими граничными условиями для моделей кристаллических структур моно- и биметаллических пропионатов металлов были выполнены методом проекционных присоединенных волн (projector-augmented waves, PAW) в программном пакете VASP 5.4.4 [196–199]. Оптимизация геометрии и расчеты полной энергии моделей кристаллических структур были выполнены с учетом дисперсионной поправки Гримме D3 [200]. Расчеты магнитных свойств были выполнены для изолированных структурных фрагментов в программе ORCA 5.0.4 [201].

Оценка энергии внутри- и межслоевых взаимодействий для слоистых пропионатов РЗЭ (**I α -Ce**, **I β -Ce**) была выполнена на основании расчетов полной энергии в точке для оптимизированных моделей соответствующих кристаллических структур (метод PAW, функционал PBE, дисперсионная поправка Гримме D3, расчет для Γ -точки, пороговое значение энергии 450 эВ). Модели соответствующих кристаллических структур предварительно оптимизировали с фиксированными параметрами элементарной ячейки, определенными из данных РСА при 100 и 300 К – таким образом, были отдельно выполнены оценки межатомных взаимодействий для низко- и высокотемпературного состояний структур. Для разупорядоченных алифатических групп были использованы различные стартовые ориентации, и было показано, что позиции с максимальной заселенностью дают наиболее энергетически устойчивую конфигурацию после оптимизации. Энергия межслоевых взаимодействий для структуры **I α -Ln** была определена из расчетов полной энергии для сверхъячеек (a , b , $3c$) с одним, двумя и тремя

слоями ячейке. Аналогичные расчеты были выполнены для структуры **I β -Ln** в сверхъячейке (a , b , $2c$). Для оценки влияния Пулаева напряжения (англ. Pulay stress) на результаты вычислений были выполнена дополнительная серия расчетов для квазиизолированных слоев в структурах **I α -Ln** и **I β -Ln** с одинаковым объемом элементарной ячейки.

Расчеты энергии обменного взаимодействия (2J) для кристаллической структуры **VIII-Rb** были выполнены в рамках подхода broken-symmetry DFT (BS-DFT). В обоих случаях для построения входной геометрии были использованы модели соответствующих кристаллических структур с предварительно оптимизированными положениями атомов неметаллов (метод PAW, функционал PBE, поправка Гримме D3, расчет для Γ -точки, пороговое значение энергии 450 эВ) при фиксированных параметрах элементарной ячейки и фракционных координатах атомов металлов. Непосредственно расчеты магнитных состояний проводили для изолированных фрагментов соответствующих структур, содержащих непосредственно димеры [Cu₂Prop₄] и их ближайшее окружение, образующее с ними водородные и/или координационные связи. Расчеты методом broken-symmetry DFT проводили с использованием функционала PBE0 и базисного набора def2-TZVP для всех атомов. Сходимость решения в BS-состояние была верифицирована на основании анализа карт спиновой плотности и расчетного значения квадрата спинового момента $\langle S^2 \rangle$, который демонстрировал хорошую сходимость с теоретическим значением $\langle S^2 \rangle = 1$.

Таблица 3.1. Состав и строение соединений, синтезированных в работе.

№ соединения	Методика	Состав	Стр. мотив	Ссылка
I-La (α)*	1.1, 1.3	$[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$	слоистый	Данная работа
I-Ce (α, β)*	1.2, 1.2a	$[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$		Данная работа
I-Pr (α)*	1.3	$[\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$		Данная работа
II-Nd*	1.3	$[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$	слоистый	Данная работа
II-Sm	1.3	$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$		[94]
III-Ho (α, β)*	1.1, 1.3	$[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$	слоистый	Данная работа
III-Er (α, β)*	1.1, 1.3	$[\text{Er}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$		Данная работа
III-Tm (α, β)*	1.1, 1.3	$[\text{Tm}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$		Данная работа
III-Yb (α, β)*	1.1, 1.3	$[\text{Yb}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$		[127]
III-Lu (α, β)*	1.1, 1.3	$[\text{Lu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$		[128]
III-Y (α, β)*	1.1, 1.3	$[\text{Y}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$		[45]
IV-Pr*	1.1	$\{[\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	цепочечный	[126]
IV-Nd	1.1	$\{[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$		[41]
V-Sm*	1.1	$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0.5\text{HProp}$	молекулярный	Данная работа
V-Eu	1.1	$[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0.5\text{HProp}$		Данная работа
V-Gd	1.1	$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0.5\text{HProp}$		Данная работа
V-Tb	1.1	$[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0.5\text{HProp}$		Данная работа
V-Dy	1.1	$[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0.5\text{HProp}$		[42]
VI-Cu	2.1	$[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$	цепочечный	[58]
VII-Cu*	2.1a	$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$	молекулярный	[57]
VIII-K*	3.1	$[\text{HKCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$	каркасный	Данная работа
VIII-Rb*	3.1	$[\text{HRbCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$		Данная работа
VIII-NH₄*	3.1	$[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]_\infty$		Данная работа
VIII'-Na*	3.1	$[\text{HNaCu}_2(\text{AcO})_6]_\infty$	каркасный	[74]
IX-Na*	3.1	$[\text{H}_6\text{Na}_4\text{Cu}_6\text{Prop}_{22}]_\infty$	каркасный	Данная работа
X-Li*	3.2	$[\text{Li}_8\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_{12}]_\infty$	каркасный	Данная работа
XI-Cs*	3.2	$[\text{Cs}_6\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_{12}]_\infty$		Данная работа
XII-Rb*	3.2	$[\text{Rb}_6\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_{12}]_\infty$		Данная работа
XIII-Rb*	3.2	$[\text{Rb}_6\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Prop}_{10}]_\infty$		Данная работа
XIV-Ca	3.3	$\{[\text{CaCu}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$	слоистый	[163]
XV-Sr	3.3	$[\text{SrCu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_8]_\infty$	каркасный	[164]
XVI-Ba*	3.3	$[\text{BaCu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_8]_\infty$	каркасный	Данная работа
XVII-La	3.3	$\{[\text{La}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$	слоистый	Данная работа
XVII-Ce*	3.3	$\{[\text{Ce}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$		Данная работа
XVIII-Nd*	3.3	$\{[\text{Nd}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$	цепочечный	Данная работа
XVIII-Sm	3.3	$\{[\text{Sm}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$		Данная работа
XVIII-Eu	3.3	$\{[\text{Eu}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$		Данная работа
XIX-Fe*	4.1	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6](\text{NO}_3) \cdot \text{HNO}_3$	ионный	[153]
XX-NH₄*	3.1**	$(\text{NH}_4)[\text{HProp}_2]$	ионный	Данная работа
XXI-NH₄*	3.1**	$(\text{NH}_4)\text{Prop}$	ионный	Данная работа
XXII-Cu*	3.1**	$[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)\text{Prop}_4]_\infty$	слоистый	Данная работа

* Для указанных соединений выполнен PCA.

** Получено в ходе обработки методики 3.1.

4. Результаты и их обсуждение

Настоящая работа посвящена синтезу, определению кристаллических структур и исследованию особенностей теплового расширения полимерных и полиядерных пропионатов металлов. В рамках работы синтезирована серия моно- и биметаллических пропионатов s-, d- и 4f-металлов; отработаны методики воспроизводимого синтеза поликристаллических и монокристаллических образцов, включая селективный синтез различных полиморфных модификаций. Химическая и фазовая чистота синтезированных образцов подтверждена совокупностью методов элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Кристаллические структуры полученных соединений определены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Среди пропионатов металлов обнаружен ряд новых структурных типов, а также дополнены и расширены кристаллохимические данные для описанных в литературе структурных типов. Для групп изоморфных соединений определены границы кристаллохимической стабильности в ряду структурообразующих ионов. Особенности термического поведения полученных соединений – как непрерывного теплового расширения, так и структурных фазовых переходов – исследованы методами рентгеновской дифракции при переменной температуре, а также дополнены данными калориметрических измерений и квантовохимических расчетов. На основании полученных результатов выявлены взаимосвязи между составом, строением и термомеханическими свойствами пропионатов металлов.

Первый подраздел обсуждения результатов посвящен рассмотрению общей схемы химического и фазового анализа синтезированных образцов. В последующих разделах рассмотрены подходы к синтезу, кристаллические структуры и особенности теплового расширения для различных групп соединений, синтезированных в работе. В конце раздела резюмированы важнейшие результаты и сформулированы закономерности, выведенные из экспериментальных данных.

4.1. Идентификация продуктов синтеза

Моно- и биметаллические пропионаты металлов были синтезированы как в виде фазово-чистых объемных образцов, так и в виде пригодных для РСА монокристаллов. Идентификация и подтверждение состава объемных образцов были выполнены согласно единой схеме, представленной ниже на примере соединения α -[La₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ (**Ia-La**, таблица 3.1). Подробные данные о результатах анализа для прочих соединений приведены в Приложении.

Качественный состав образцов – а именно, присутствие анионных и нейтральных лигандов – подтверждали методом ИК-спектроскопии по наличию соответствующих характеристических полос поглощения (рис. 4.1). Так, ИК-спектр соединения **Ia-La** демонстрирует набор полос $\nu(\text{O-H})$ ($3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) и $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (1669 см^{-1}), что свидетельствует о наличии молекул воды в составе образца. Пропионат-анионы идентифицированы по наличию полос валентных колебаний этильной ($\nu(\text{C-H})$: $2850\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) и депротонированной карбоксильной ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1534 см^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: 1412 см^{-1}) групп, а также по совпадению профиля в области «отпечатков пальцев» ($<1300\text{ см}^{-1}$) с литературными данными по пропионатам щелочных металлов (база данных SDBS, номера записей 610, 3631 [202]).

Количественный состав синтезированных соединений подтверждали методами ТГА и элементного анализа (С, Н, N). Так, температурный ход ТГ-кривой для образца **Ia-La** обнаруживает три основные стадии разложения, включая десольватацию ($70\text{--}100^\circ\text{C}$), сгорание анионных лигандов ($200\text{--}450^\circ\text{C}$) и разложение оксокарбоната лантана ($600\text{--}750^\circ\text{C}$; рис. 4.1). При этом суммарная потеря массы при полном разложении до La_2O_3 составляет 56.4%, что хорошо согласуется с рассчитанным значением 56.7% для состава $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$. Массовая доля La, определенная из данных ТГА при 1000°C , а также результаты элементного анализа на С, Н (La 37.2%; С 28.7%; Н 4.4%) хорошо согласуются с рассчитанными для формулы $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ (La 36.9%; С 28.7%; Н 4.6%).

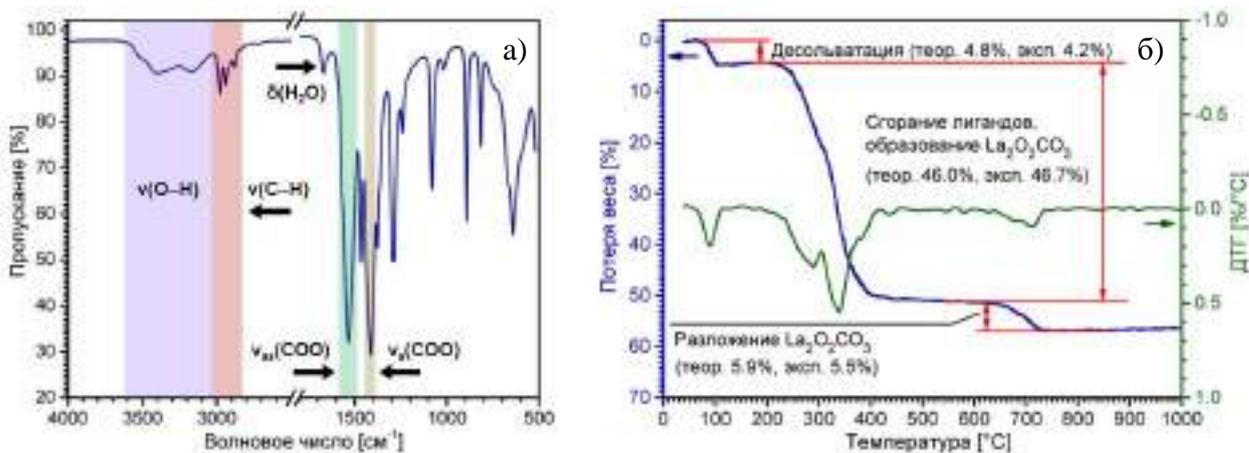


Рисунок 4.1. ИК-спектр (а) и данные ТГА (б) для образца $\alpha\text{-}[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**Ia-La**).

Рентгенограмма поликристаллического образца **Ia-La** демонстрирует совпадение с теоретическим профилем, рассчитанным по модели кристаллической структуры $\alpha\text{-}[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**Ia-La**), определенной по данным РСА монокристалла (рис. 4.2) – таким образом, подтверждается идентичность фазового состава поликристаллического и монокристаллического образцов. Отметим, что при генерации теоретического профиля были учтены поправки на одноосное (001)-текстурирование образца и равномерное

шкалирование тепловых параметров, а параметры ячейки соответствуют определенным из полнопрофильного уточнения при 300 К.

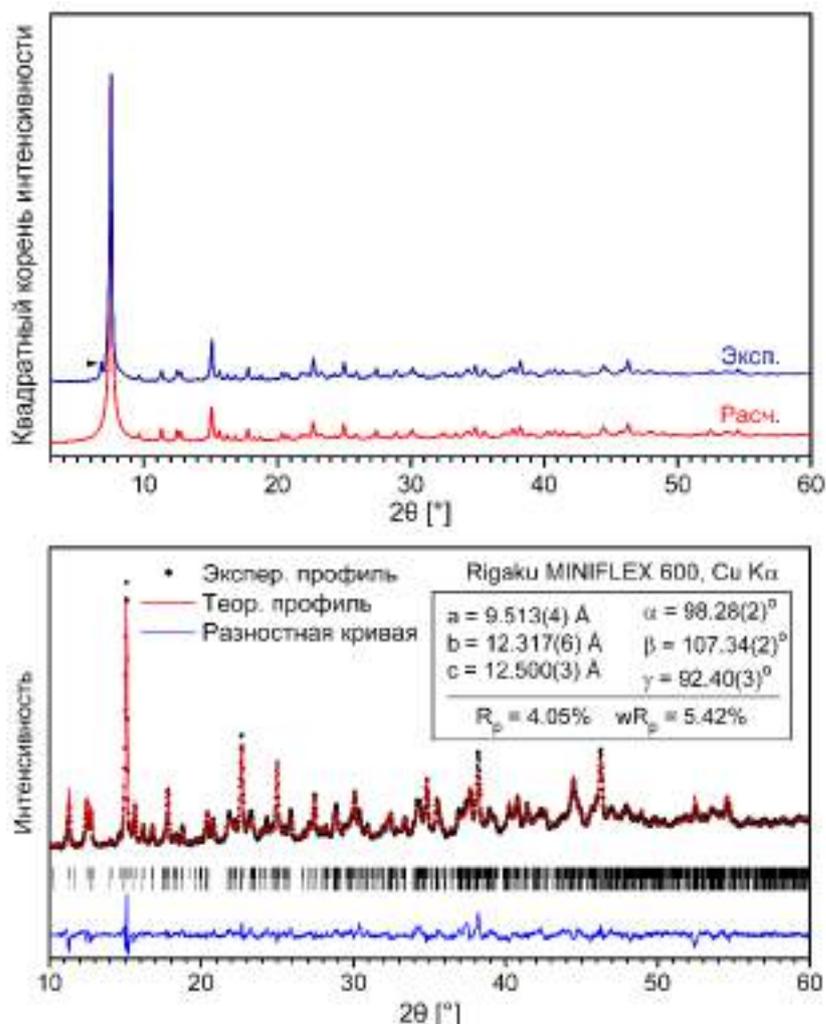


Рисунок 4.2. Данные РФА образца **Ia-La** в сопоставлении с теоретическим профилем, рассчитанным по модели структуры α -[La₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ (**Ia-La**): сопоставление экспериментального и теоретического профилей в координатах 2θ – квадратный корень интенсивности (сверху); данные полнопрофильного уточнения по диапазону углов 2θ: 10–60° (снизу). Рефлекс (001), подверженный сильному влиянию текстурного фактора, исключен из полнопрофильного уточнения. В процессе обработки данных были уточнены параметры элементарной ячейки, параметры профиля, текстурный фактор и равномерное шкалирование тепловых параметров – при этом фракционные координаты атомов были взяты из данных РСА и зафиксированы. Помеченный пик на 2θ ~ 7° соответствует отражению остаточного Cu Kβ-излучения от плоскости (001).

Дифрактограммы поликристаллических образцов α -[Ln₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ (Ln = Ce, Pr) также совпадают с теоретическим профилем для структуры **Ia-La**, что подтверждает изоморфность данных соединений фазе **Ia-La** и делает правомерным их причисление к единому структурному типу (рис. Пб). Таким образом, классификация родственных соединений (например, пропионатов РЗЭ) по структурным типам была, в первую очередь, выполнена на основании данных РФА, а непосредственно РСА монокристаллов был

проведен только для набора представительных соединений (**Ia-La**, **Ia-Ce**, **Iβ-Ce**, **Ia-Pr**, **II-Nd**, **IIIα-No**, **IIIα-Tm**, **IIIβ-Tm**).

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

4.2.1. Синтез пропионатов РЗЭ и идентификация продуктов синтеза

Аналогично большинству алифатических карбоксилатов металлов, пропионаты РЗЭ достаточно просты в получении и допускают синтез посредством протолитических (методика 1.1) или обменных (методики 1.2–1.3) реакций. В то же время для данного класса соединений характерна вариативность сольватного состава, непосредственно влияющего на структурную организацию и особенности структурной динамики соответствующих продуктов. Таким образом, важной задачей в настоящей работе является разработка методик направленного синтеза целевых соединений в виде химически и фазово чистых образцов.

Методики 1.1 и 1.2., подразумевающие кристаллизацию пропионатов РЗЭ из слабокислых (рН ~ 4–5) водных растворов, являются технически удобными и позволяют легко получать соответствующие продукты как в виде поликристаллических образцов, так и в виде монокристаллов (рис. 4.3). При этом синтез в идентичных условиях приводит к образованию сольватов различного состава и структуры в зависимости от природы конкретного иона РЗЭ. В частности, большую группу соединений образуют гидраты состава $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$, для которых методами рентгеновской дифракции установлено существование кристаллических структур двух типов: **I-Ln** (Ln = La, Ce) и **III-Ln** (Ln = No–Lu, Y), каждый из которых дополнительно подразделяется на два политипа – триклинный (**α**) и моноклинный (**β**). Согласно данным РСА, структуры обоих типов обладают слоистым строением и демонстрируют необычную структурную динамику, выражающуюся в аномальном тепловом расширении и/или фазовых переходах. При этом получение фазово-чистых образцов каждой из модификаций, необходимых для выполнения политермических дифракционных экспериментов, было достигнуто путем эмпирического подбора условий кристаллизации (разд. 4.2.2, 4.2.4).

В отличие от соединений La–Ce и No–Lu, пропионаты промежуточных РЗЭ кристаллизуются из водных растворов в виде сольватов иного состава – $\{[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3\}_\infty$ (**IV-Ln**; Ln = Pr, Nd) и $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0.5\text{HProp}$ (**V-Ln**; Ln = Sm–Dy), обладающих цепочечным и молекулярным строением, соответственно (разд. 4.2.6). В то же время для пропионатов Sm–Dy ранее сообщалось о существовании гидратов брутто-состава «LnProp₃·H₂O» (что эквивалентно формуле $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$)

[203], однако их строение неизвестно. Опираясь на кристаллохимические данные для **I-Ln** и **III-Ln**, разумно предположить, что «LnProp₃·H₂O» также обладают слоистой структурой, которая ввиду неравнозначности внутри- и межслоевых взаимодействий могла бы проявлять анизотропное тепловое расширение. Поэтому в работе была проведена дополнительная серия синтезов с целью получения слоистых [Ln₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ для Ln = Pr–Dy. Для этого был апробирован ряд методик, основанных на выделении пропионатов РЗЭ из неводных растворителей (этанол, диметилформамид, ацетонитрил, изопропанол) и их смесей. В результате эмпирического поиска было обнаружено, что кристаллизация из растворов в ацетонитриле (методика 1.3) позволяет получить фазово-чистые образцы [Ln₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ для Ln = Pr, Nd, Sm, равно как и для вышеописанных Ln = La–Ce, Ho–Lu, Y, допускающих более простой синтез из водных растворов. Проведенные эксперименты позволили не только расширить структурный тип **I-Ln** на соединение Pr, но также получить соединения иного строения [Ln₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ (**II-Ln**; Ln = Nd, Sm). При этом для РЗЭ середины ряда аналогичные соединения выделить не удалось, а фазовый состав твердых продуктов был невоспроизводимым. По всей видимости, в используемых условиях наблюдалась кристаллизация сольвата [Ln₂(H₂O)₄Prop₆]·0.5HProp (**V-Ln**) и гидрата предположительного состава [Ln₂(H₂O)₄Prop₆], выделить монокристаллы которого не удалось.

Кристаллические структуры соединений всех типов **I–V** были установлены по данным РСА монокристаллов, а политермические дифракционные эксперименты на моно- и поликристаллических образцах позволили установить особенности их теплового расширения. Происходящие при тепловом воздействии изменения в ближнем и дальнем порядке расположения атомов были дополнительно подтверждены методом полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF).

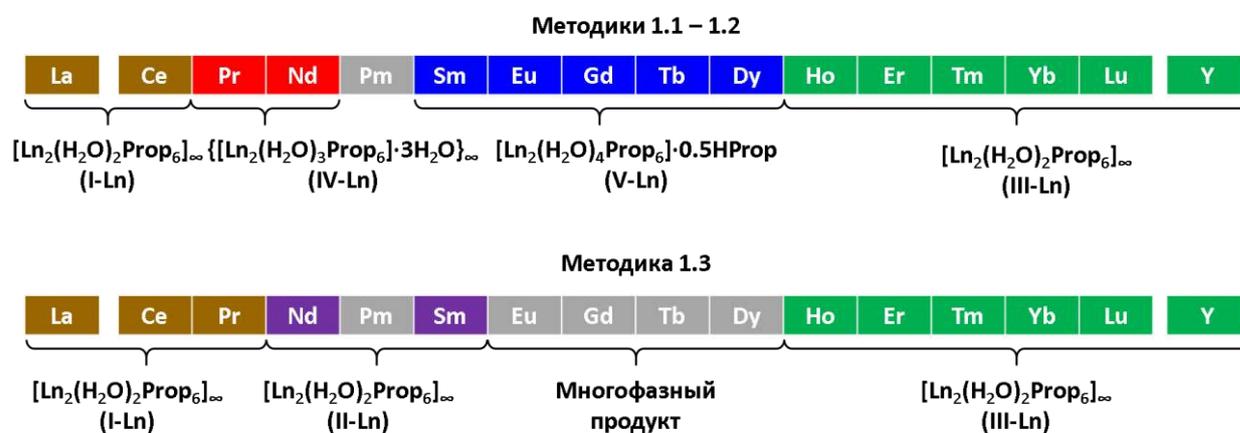


Рисунок 4.3. Результаты экспериментов по синтезу пропионатов РЗЭ по различным методикам.

4.2.2. Слоистые координационные полимеры $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (**I-Ln**; Ln = La, Ce, Pr)

Синтез $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (I-Ln**; Ln = La, Ce, Pr).** Посредством кристаллизации из водных и органических растворов была синтезирована группа изоморфных соединений $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ типа **I-Ln** (Ln = La, Ce, Pr). Подробное экспериментальное исследование данных систем выявило наличие двух модификаций **I α -Ln** и **I β -Ln**, каждая из которых была получена отдельно в виде объемных образцов в случае соединения Ce. Напротив, для соединений La и Pr был получен лишь чистый продукт **I α -Ln**, а соответствующие фазы **I β -Ln** были обнаружены лишь в смеси с основным продуктом **I α -Ln**. Оба полиморфа демонстрируют практически идентичные ИК-спектры и схожее поведение при нагревании (рис. П4–П5). Более того, рентгенограммы поликристаллических образцов при 300 К также обнаруживают визуальное сходство, отличаясь, в первую очередь, положениями рефлексов максимальной интенсивности, а также некоторых групп отражений в диапазоне $2\theta \sim 37\text{--}40^\circ$ (рис. 4.4). Казалось бы, надежно различить данные фазы в поликристаллических образцах возможно только благодаря полнопрофильному анализу рентгенограмм, как, в первую очередь, и было сделано. Тем не менее, наглядно проиллюстрировать структурные различия позволили данные полного рентгеновского рассеяния, на основании которых были сгенерированы функции парного распределения (PDF) для полиморфов **I α** и **I β** .

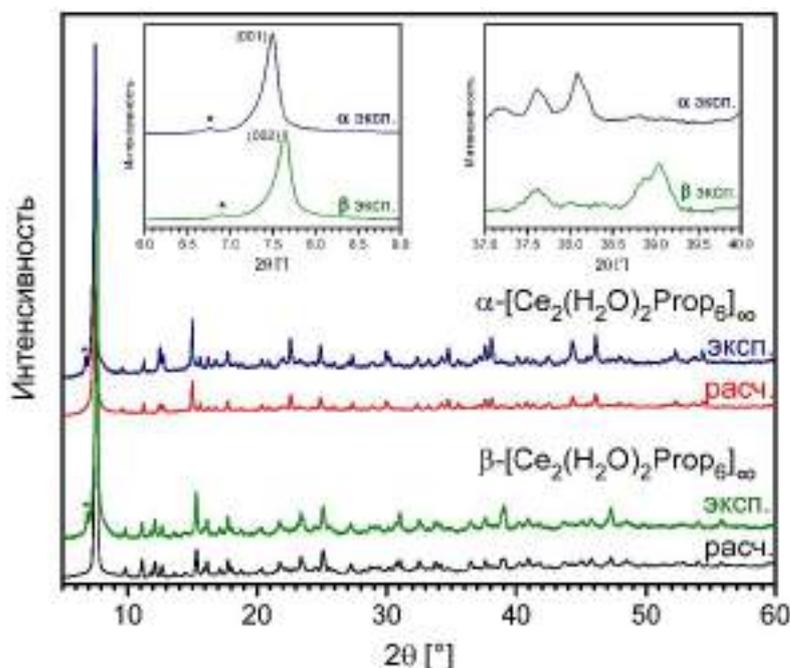


Рисунок 4.4. Данные РФА для образцов **I α -Ce** и **I β -Ce** в сопоставлении с теоретическими профилями, рассчитанными по моделям соответствующих кристаллических структур. Рефлексы, отмеченные астерисками, соответствуют отражениям остаточного Cu K β -излучения от плоскостей (001) и (002) для образцов **I α -Ce** и **I β -Ce**, соответственно.

В первую очередь, совпадение экспериментальных PDF в ближнем (1–5.9 Å) диапазоне свидетельствует об идентичности локальной структуры модификаций **Iα** и **Iβ** – действительно, коэффициент корреляции (PCC) между соответствующими наборами данных близок к единице (PCC = 0.98). Напротив, PDF в промежуточном (5.9–30 Å) диапазоне обнаруживают существенные различия, о чем свидетельствует значительно более низкое значение PCC (~0.61, рис. 4.5) – таким образом, **Iα** и **Iβ** идентичны в ближнем порядке, однако отличаются упаковкой структурных единиц. Данный пример наглядно демонстрирует возможности метода полного рентгеновского рассеяния для задач сравнения локальной и протяженной структуры двух и более полиморфных модификаций в случае идентичности их химических свойств и схожести рентгенограмм. Разумно предположить, что энергетические различия между фазами **Iα** и **Iβ**, которые связаны, в первую очередь, с различиями в упаковке идентичных структурных блоков, что делает возможным направленный синтез каждой из модификаций посредством подбора условий кристаллизации.

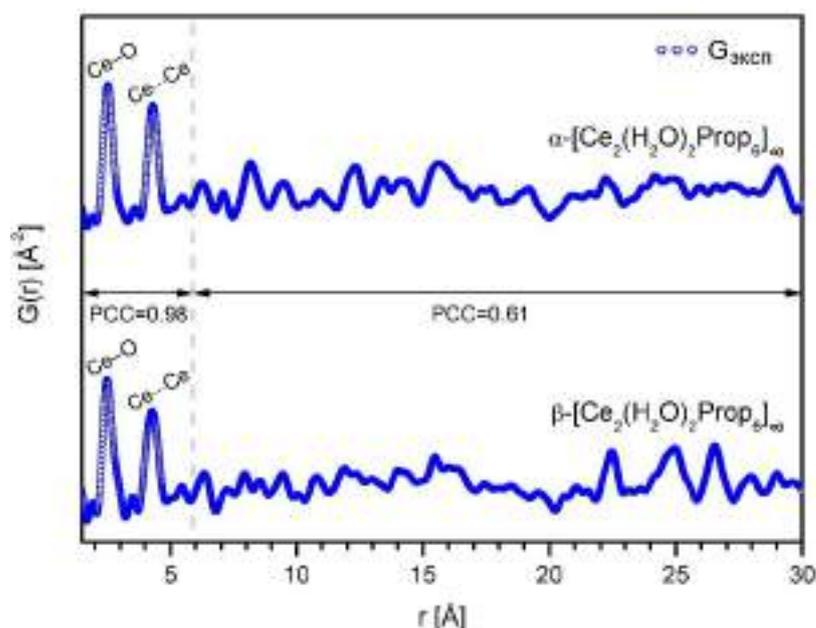


Рисунок 4.5. Экспериментальные PDF для образцов **Iα-Ce** и **Iβ-Ce** при 300 К. Коэффициенты корреляции Пирсона (PCC) между двумя кривыми в ближнем (1–5.9 Å) и промежуточном (5.9–30 Å) диапазонах отмечены на графике.

Согласно результатам обширной серии синтетических экспериментов, фазово-чистые продукты **Iα-Ln** (Ln = La, Ce) воспроизводимо образуются из соответствующих водных растворов в условиях быстрой (от 5 минут до 1 часа) кристаллизации – например, при упаривании при повышенных температурах (методики 1.1–1.2). Напротив, кристаллизация твердого продукта при комнатной температуре с последующим выдерживанием осадка над маточным раствором в течение шести месяцев приводит к

образованию фаз **I β -Ln** (Ln = Ce; методика 1.2a). В случае же умеренной скорости кристаллизации (упаривание раствора в течение ~5 суток в атмосферных условиях) наблюдалось одновременное образование монокристаллов обеих модификаций, которые отбирали по одному и различали по данным рентгеновской дифракции. Для получения аналогичных фаз с ионами празеодима, для которых в идентичных условиях свойственно образование продукта $\{[\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (**IV-Pr**), были проведены синтетические эксперименты с использованием неводных растворителей (методика 1.3). В последнем случае, однако, удалось выделить и охарактеризовать лишь **I α -полиморф**, а соответствующая **I β -модификация** была обнаружена только в виде примеси в одном из продуктов, полученных в рамках данной серии синтезов.

Помимо поиска условий направленного синтеза модификаций **I α -Ln** и **I β -Ln**, отдельно была исследована возможность их твердофазного взаимопревращения – в частности, при температурном и механическом воздействии, а также путем дегидратации и повторной гидратации, как, например, ранее было описано для полимерных гидроксопivalатов РЗЭ, также демонстрирующих вариативность молекулярной упаковки [60]. Тем не менее, исследованные образцы **I α -Ln** и **I β -Ln** не претерпевали изменений фазового состава при варьировании температуры в диапазоне 100–350 К и/или механическом перетирании в ступке, а продукты дегидратации/регидратации не содержали в своем составе целевые фазы **I(α,β)-Ln**.

Кристаллические структуры (α,β)-[Ln₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ (I α -Ln, I β -Ln). Согласно данным РСА, кристаллы обеих модификаций **I α -Ln** и **I β -Ln** представляют собой слоистые координационные полимеры, построенные из биядерных блоков на основе пропионатов РЗЭ, которые «сшиты» мостиковыми лигандами в протяженную сетку. При этом топология кристаллической структуры идентична для соединений La и Ce, а также она не претерпевает существенных изменений в температурном диапазоне 100–300 К, за исключением анизотропного теплового расширения. Поэтому описание кристаллических структур **I α -Ln** и **I β -Ln** приведено на примере соединений **I α -Ce** и **I β -Ce**. Структурные особенности соединения **I α -Pr**, проявляющиеся при пониженных температурах, рассмотрены отдельно.

Соединение α -[Ce₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ (**I α -Ce**) кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. группа $P\bar{1}$. Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит два атома церия (Ce1, Ce2), шесть анионных Prop⁻-лигандов и две молекулы воды. Ce1 координирует атомы кислорода трех хелатно-мостиковых (O1–O2, O3–O4, O5) и одного мостикового (O9) пропионат-анионов, одной молекулы воды (O13), а также одного

хелатно-мостикового (O1ⁱ) и одного мостикового (O12ⁱⁱ) пропионат-анионов от симметрически связанных фрагментов (рис. 4.5). Таким образом, КЧ атома Ce1 равно 9, а результирующий координационный полиэдр наилучшим образом описывается как искаженный «маффин» 1:5:3 (MFF-9; фактор невязки CShM = 1.934, табл. П10). Атом Ce2 обладает схожим координационным окружением, однако пропионат-анионы и молекулы воды организованы вокруг центрального атома в ином порядке, а пространственное расположение вершин полиэдра соответствует сферической одношапочной тетрагональной антипризме (CSAPR-9; CShM = 2.244, табл. П10).

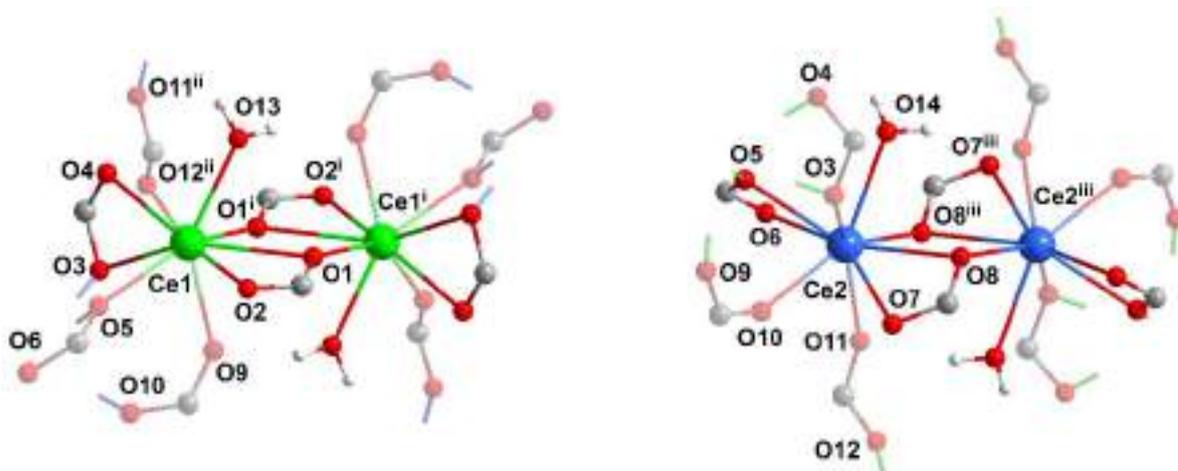


Рисунок 4.6. Строение биядерных блоков в кристаллической структуре **I α -Ce**. Коды симметрии: (i) $1-x, -y, -z$; (ii) $1+x, y, z$; (iii) $-x, 1-y, -z$.

Соседние атомы Ce1...Ce1ⁱ и Ce2...Ce2ⁱⁱⁱ попарно объединяются в биядерные блоки [Ce₂(H₂O)₂Prop₄(Prop₄)_{0.5}] двух типов (рис. 4.6). В свою очередь, димеры [Ce₂(H₂O)₂Prop₄(Prop₄)_{0.5}] сочленяются друг с другом в чередующемся порядке, образуя бесконечные цепи [Ce₂(H₂O)₂Prop₆]_∞, распространяющиеся параллельно кристаллографическому направлению [1 $\bar{1}$ 0]. Наконец, соседние цепи объединяются мостиковыми (O11–C16–O12) лигандами в протяженные слои, располагающиеся параллельно плоскости (001) (рис. 4.7). При этом химические связи между смежными слоями отсутствуют, а взаимодействие между последними осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Соединение β -[Ce₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ (**I β -Ce**) кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. группа $P2_1/c$). Аналогично фазе **I α -Ce**, монокристалл **I β -Ce** построен из димеров [Ce₂(H₂O)₂Prop₄(Prop₄)_{0.5}], объединенных в цепи, которые, в свою очередь, сочленяются в бесконечные слои. Более того, координационное окружение атомов церия и даже топология полимерных слоев идентичны таковым для структуры **I α -Ce**, за исключением незначительных (0.5–1%) деформаций (рис. 4.7). При этом ориентация части этильных групп в кристалле **I β -Ce** отлична от таковой для модификации **I α -Ce**.

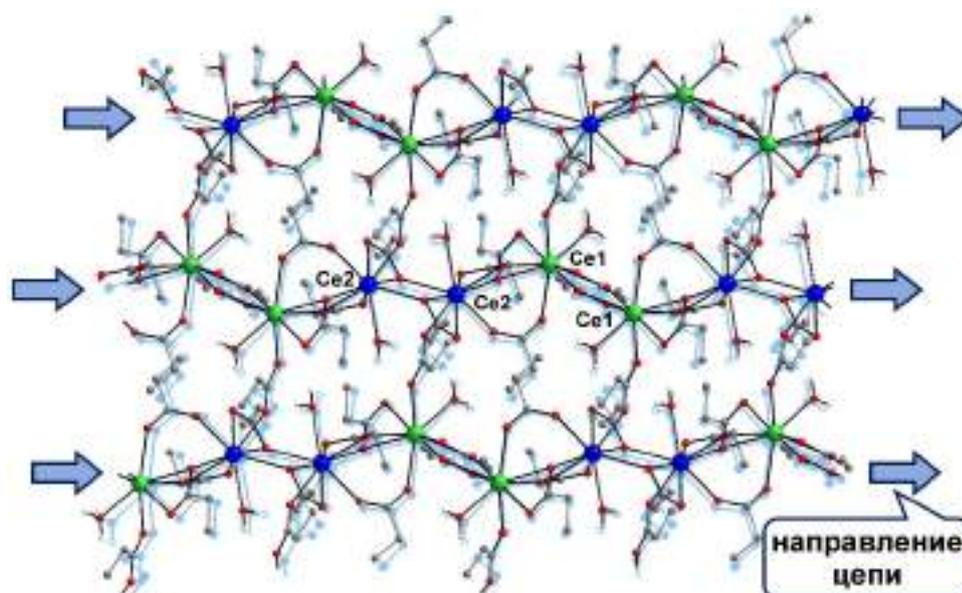


Рисунок 4.7. Полимерные слои в кристаллических структурах **I α -Ce** (цветные атомы) и **I β -Ce** (однотонные голубые атомы), изображенные в виде двух наложенных рисунков. Слои совмещены для наилучшего совпадения атомов Ce. Направление распространения цепей показано стрелками. Коды симметрии скрыты для наглядности.

Помимо различной симметрии кристалла и небольших искажений внутри полимерного слоя, важнейшее отличие кристаллических структур **I α -Ce** и **I β -Ce** заключается в мотиве упаковки соседних слоев. Данный тип полиморфизма, характеризующийся сосуществованием двух и более кристаллических модификаций, которые отличаются упаковкой атомных слоев или слоистых модулей при практически неизменной конфигурации последних, называется **политипией** [204–206]. Подобное явление весьма распространено в неорганических системах – к примеру, в структурах на основе плотнейших упаковок или содержащих слоистые атомные группировки [207–210]. С другой стороны, политипия неоднократно была обнаружена также для органических [211,212] и координационных [213,214] соединений; тем не менее, для алифатических карбоксилатов РЗЭ подобных примеров в литературе не описано. Таким образом, политипия в слоистых соединениях $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ типов **I-Ln** и **III-Ln** (рассмотрены в разд. 4.2.4) является первым задокументированным примером политипии среди алифатических карбоксилатов РЗЭ.

Рассмотрим особенности упаковки слоев в политипах **I α -Ce** и **I β -Ce**. В первом случае соседние слои переводятся один в другой действием вектора трансляции **c** – т.е., путем параллельного переноса. Таким образом, полимерные цепи $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ в следующем слое ориентированы параллельно таковым в предыдущем слое и упаковываются над пространством между цепями последнего (рис. 4.8). Иной мотив упаковки реализуется в случае политипа **I β -Ce**. В первую очередь, элементарная ячейка

структуры **I β -Ce** обладает примерно вдвое большим объемом по сравнению с таковой для кристалла **I α -Ce** и содержит элементарные фрагменты двух соседних слоев. При этом последние связаны друг с другом винтовой осью $2_1(y)$, т.е. цепи $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ во втором слое развернуты на 180 градусов и расположены крест-накрест относительно цепей в первом слое. Третий же слой образуется за счет параллельного сдвига первого вдоль кристаллографической оси c и обладает идентичной с ним ориентацией полимерных цепей. Иными словами, в кристалле **I β -Ce** реализована упаковка по мотиву крест-накрест (рис. 4.8).

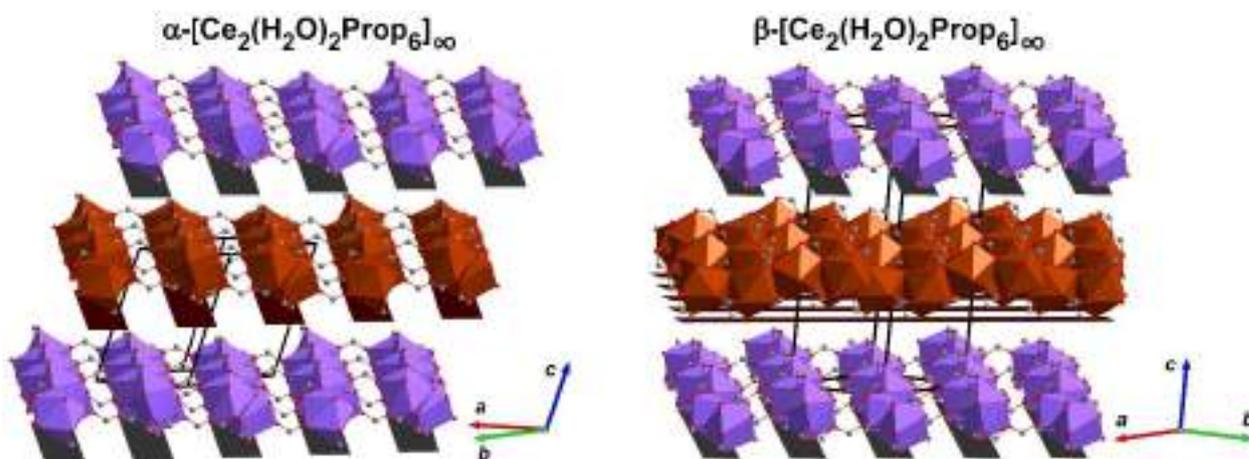


Рисунок 4.8. Упаковка полимерных слоев в кристаллических структурах **I α -Ce** (слева) и **I β -Ce** (справа). Направления цепей $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ для наглядности обозначены прямоугольниками, «подложенными» под соответствующие слои. Атомы водорода и этильные группы анионных лигандов скрыты для наглядности.

Несмотря на различный мотив упаковки полимерных слоев, оба политипа характеризуются близким межслоевым расстоянием $\sim 11.1 \text{ \AA}$ (d_{001} и d_{002} для **I α -Ce** и **I β -Ce**, соответственно) при 100 К. Однако при повышении температуры образцы **I α -Ce** и **I β -Ce** демонстрируют анизотропное тепловое расширение, которое разительно различается для данных политипов. В частности, при 300 К межслоевое расстояние составляет ~ 11.8 и $\sim 11.5 \text{ \AA}$ для **I α -Ce** и **I β -Ce**, соответственно – таким образом, значения средних КТР вдоль нормали к слою отличаются у политипов **I α -Ce** и **I β -Ce** примерно в 2 раза. Чтобы более подробно проследить ход теплового расширения и объяснить взаимосвязь наблюдаемых различий с особенностями структуры $(\alpha, \beta)\text{-}[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$, нами была выполнена серия политермических дифракционных экспериментов на поликристаллических образцах и монокристаллах, а также проведены квантовохимические расчеты энергии внутри- и межслоевых взаимодействий.

Колоссальное тепловое расширение $(\alpha, \beta)\text{-}[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (I α -Ln**, **I β -Ln**).** Согласно данным рентгеновской дифракции при переменной температуре, оба политипа

(α, β) - $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_6]_\infty$ демонстрируют высокоанизотропное тепловое расширение ввиду низкой кристаллографической симметрии и выраженной неравнозначности внутри- и межслоевых взаимодействий. Действительно, наибольшие изменения наблюдаются во взаимном расположении слоев, что, в частности, выражается в быстром увеличении параметра ячейки c при нагревании. С другой стороны, деформации внутри слоя оказываются меньше по абсолютному значению, причем в зависимости от конкретного политипа и температурного диапазона, в плоскости слоя наблюдаются направления как положительного, так и отрицательного теплового расширения.

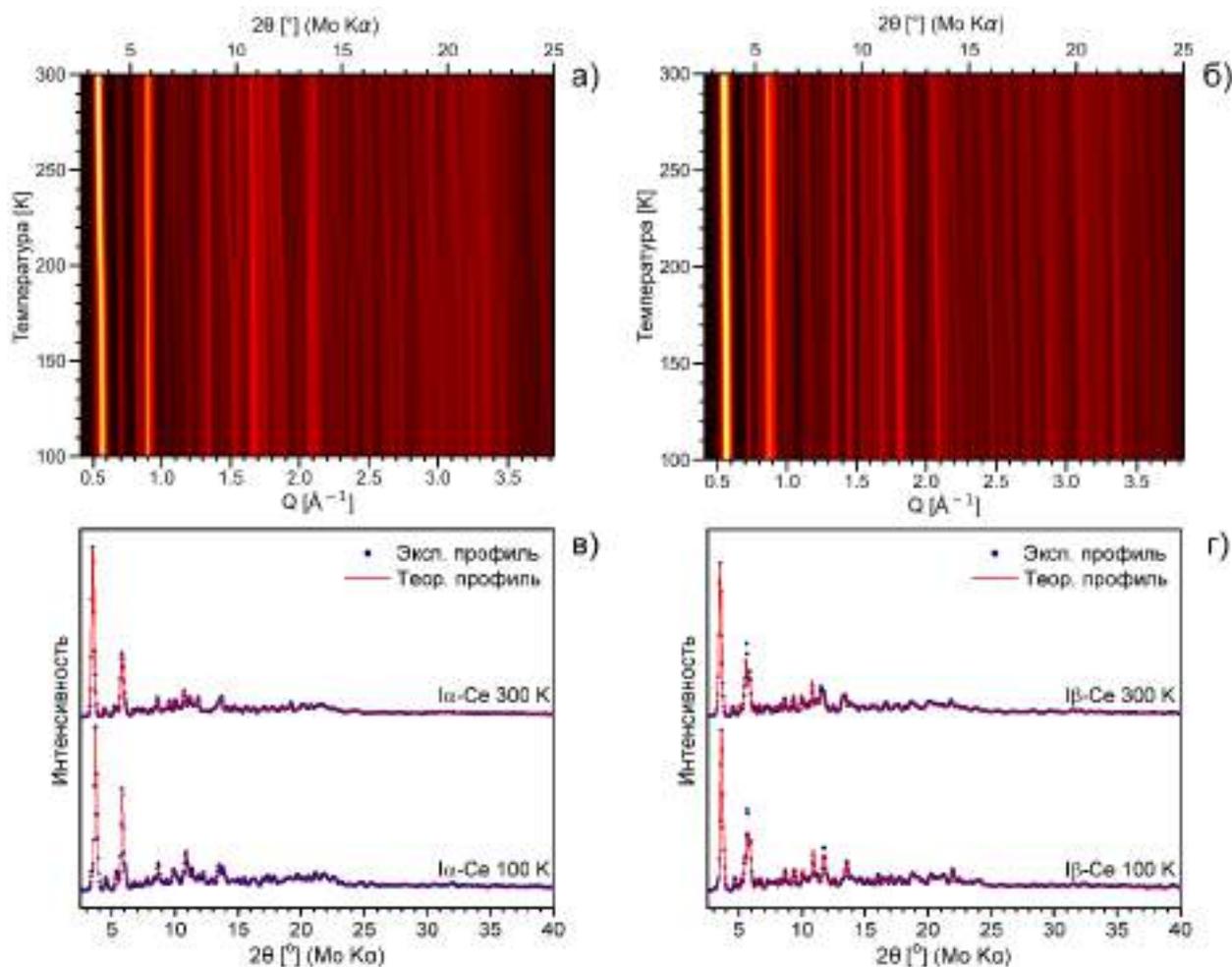


Рисунок 4.9. Данные политермической рентгеновской дифракции в виде цветowych карт для поликристаллических образцов $\text{I}\alpha\text{-Ce}$ (а) и $\text{I}\beta\text{-Ce}$ (б); результаты полнопрофильного уточнения рентгенограмм при 100 и 300 К для образцов $\text{I}\alpha\text{-Ce}$ (в) и $\text{I}\beta\text{-Ce}$ (г). Q – модуль вектора рассеяния ($Q = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$).

В первую очередь, дифракционный профиль поликристаллического образца $\text{I}\beta\text{-Ce}$ демонстрирует равномерный по температуре сдвиг рефлексов, в то время как для политипа $\text{I}\alpha\text{-Ce}$ обнаруживается аномалия при 190–210 К (рис. 4.9). Последняя, однако, описывается как непрерывная по температуре деформация кристаллической решетки без скачкообразного изменения ее размеров и/или симметрии. Таким образом, правомерно

характеризовать поведение образца при данных температурах именно как тепловое расширение, а не фазовый переход первого рода, и анализировать тензор тепловых деформаций по изменению параметров элементарной ячейки.

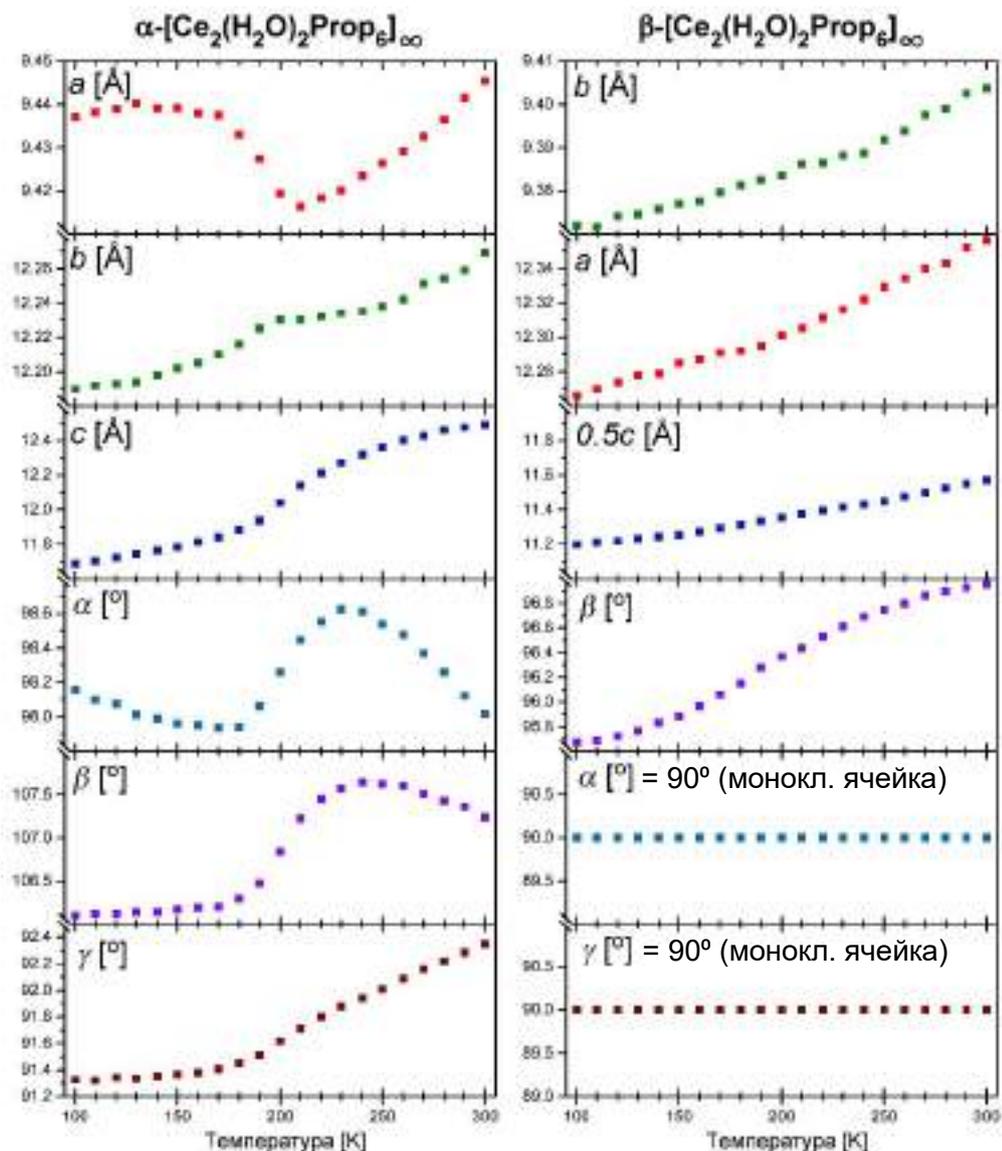


Рисунок 4.10. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединений **I α -Ce** (слева) и **I β -Ce** (справа), определенные из полнопрофильного уточнения рентгенограмм поликристаллических образцов. Для наглядности сравнения параметры ячейки для фазы **I β -Ce** приведены в таком порядке, чтобы соответствовать аналогичным структурным параметрам для фазы **I α -Ce**. Поскольку элементарная ячейка **I β -Ce** содержит два соседних слоя, на графике для наглядности приведены значения **0.5c**. Численные значения параметров решетки и их стандартные отклонения приведены в табл. П12, П15.

Согласно данным полнопрофильного уточнения, параметры элементарной ячейки для политипа **I α -Ce** демонстрируют немонотонный температурный ход, который был проанализирован в формализме тензорной алгебры для трех диапазонов, для которых тепловое расширение хорошо описывалось линейным законом: 100–140 К, 190–210 К и

270–300 К (рис. 4.10, табл. П13). Первоочередный интерес представляет поведение структуры в диапазоне 190–210 К, для которого, как было рассмотрено выше, наблюдается быстрое изменение дифракционной картины вследствие деформации решетки. Результаты математической обработки экспериментальных данных обнаружили анизотропное тепловое расширение с колоссальными отрицательным ($\alpha_1 = -427(3) \text{ MK}^{-1}$) и положительным ($\alpha_3 = +899.4(5) \text{ MK}^{-1}$) линейными КТР вдоль главных осей тензора теплового расширения. Аналогичные значения для низко- и высокотемпературных диапазонов оказались многократно меньше по абсолютному значению (табл. П13). Напротив, политип **I β -Ce** демонстрирует лишь умеренное тепловое расширение без каких-либо аномалий.

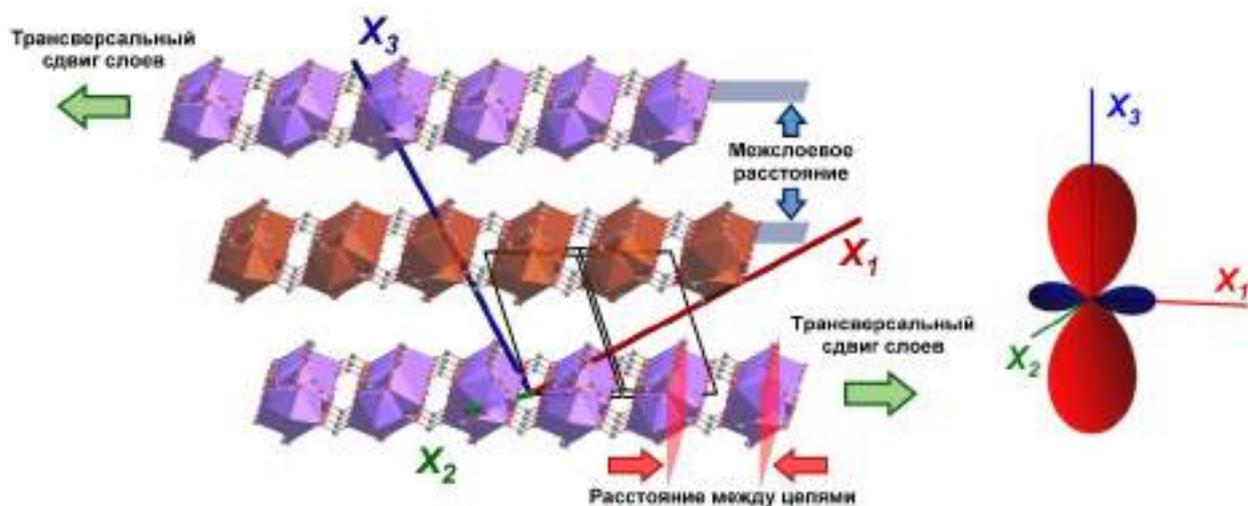


Рисунок 4.11. Колоссальное тепловое расширение политипа **I α -Ce**: направления главных осей (слева) и индикатриса тензора теплового расширения (справа) для температурного диапазона 190–210 К.

Колоссальное тепловое расширение **I α -Ce** сопровождается изменениями как во взаимном расположении слоев, так и в геометрии отдельного слоя. В первую очередь, главные оси тензора теплового расширения демонстрируют необычную ориентацию вдоль выделенных кристаллографических направлений. Так, только одна из осей (X_2 ; $\alpha_2 = +74(3) \text{ MK}^{-1}$) расположена практически параллельно плоскости слоя, в то время как две другие оси, соответствующие колоссальному отрицательному и положительному тепловому расширению (X_1, X_3), расположены под наклоном и составляют с данной плоскостью углы $\sim 30^\circ$ и $\sim 60^\circ$, соответственно (рис. 4.11). Таким образом, резкое положительное расширение вдоль оси X_3 выражается не только в быстром увеличении межслоевого расстояния, но также и в трансверсальном сдвиге соседних слоев (т.е. в сдвиге перпендикулярно направлению полимерных цепей – рис. 4.11). Соответствующий КТР вдоль нормали к слою (отсюда и далее α_{int}) может быть легко определен методом

линейного МНК по формуле (4.1) и составляет $+578.3(4) \text{ MK}^{-1}$ для рассматриваемого температурного диапазона.

$$\alpha_{int} = \frac{1}{d_{001}} \left(\frac{\partial d_{001}}{\partial T} \right) \quad (4.1)$$

С другой стороны, структура **Ia-Ce** также демонстрирует колоссальное отрицательное тепловое расширение вдоль оси X_I ($\alpha_1 = -427(3) \text{ MK}^{-1}$). В первую очередь, наблюдается резкое сжатие слоев за счет сокращения расстояния между полимерными цепями (рис. 4.11, 4.12). Трансверсальный (перпендикулярный направлению цепей $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_6]_\infty$) сдвиг слоев также вносит вклад в отрицательное тепловое расширение, поскольку ось X_I обладает ненулевой составляющей вдоль нормали к слою. Поскольку в структуре **Ia-Ce** преобладает положительное тепловое расширение, данное соединение обладает высоким значением объемного КТР $\alpha_V = +530.2(15) \text{ MK}^{-1}$. Следует отметить, что наблюдаемые значения отрицательного и положительного линейных КТР превосходят таковые для большинства известных на текущий момент соединений с аномальным тепловым расширением [17,22,24,35,215–218].

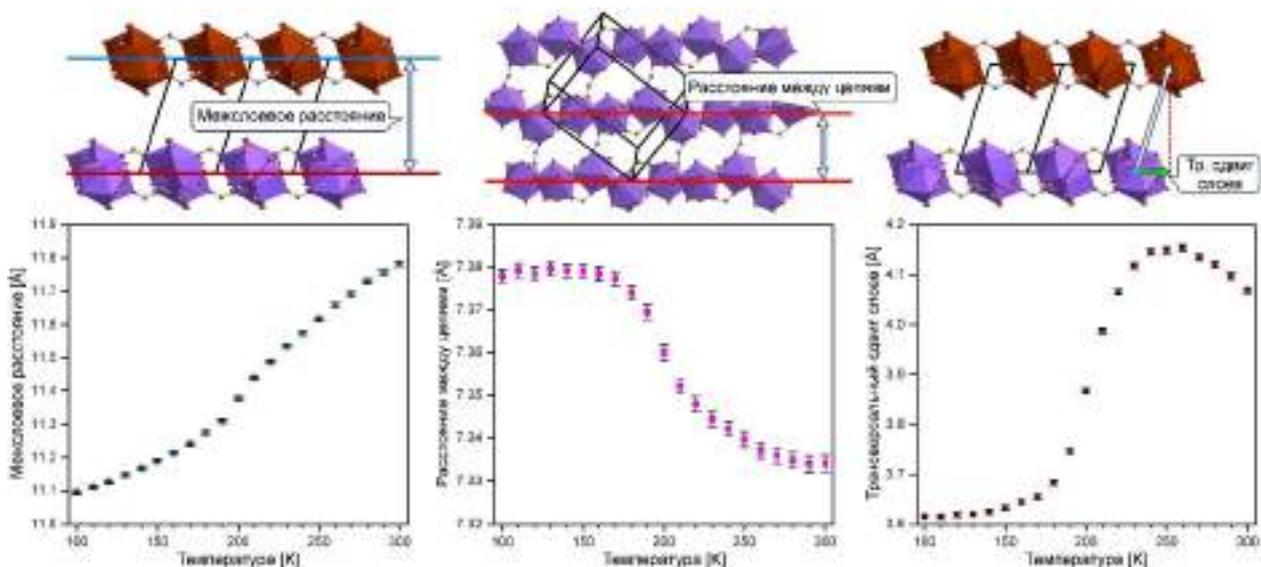


Рисунок 4.12. Схематическое изображение и графики температурной зависимости избранных параметров структуры **Ia-Ce**, определенных из температурной зависимости параметров элементарной ячейки. Формулы векторной алгебры, использованные для расчета данных структурных параметров, приведены в таблице П14.

Помимо расчета линейных КТР и некоторых структурных параметров, напрямую выводимых из метрики элементарной ячейки – к примеру, расстояния между соседними цепями и слоями – представляет интерес рассмотреть температурную эволюцию кристаллической структуры **Ia-Ce** с точки зрения непосредственно межатомных

расстояний и углов. Для этого было выполнено уточнение модели **Ia-Ce** для всех температурных точек (100–300 К, 10 К/шаг). В целом, мотив связывания металл-лиганд и геометрия координационного окружения атомов церия остаются неизменными, а наблюдаемые тепловые деформации реализуются за счет разворотов алифатических групп (рис. 4.13) и взаимных сдвигов полимерных цепей и слоев как единого целого. Хотя уточнение по политермическим дифракционным данным было выполнено для упрощенной модели структуры без учета разупорядочения (экспериментальная часть, раздел 3.4), постепенное увеличение изотропных тепловых параметров концевых атомов углерода косвенно свидетельствует о постепенном разупорядочении алифатических групп в анионных лигандах. Данный тезис подтверждается результатами подробного уточнения по полным массивам дифракционных данных для 100 и 300 К, где дискретные разупорядоченные позиции были явным образом локализованы и уточнены.

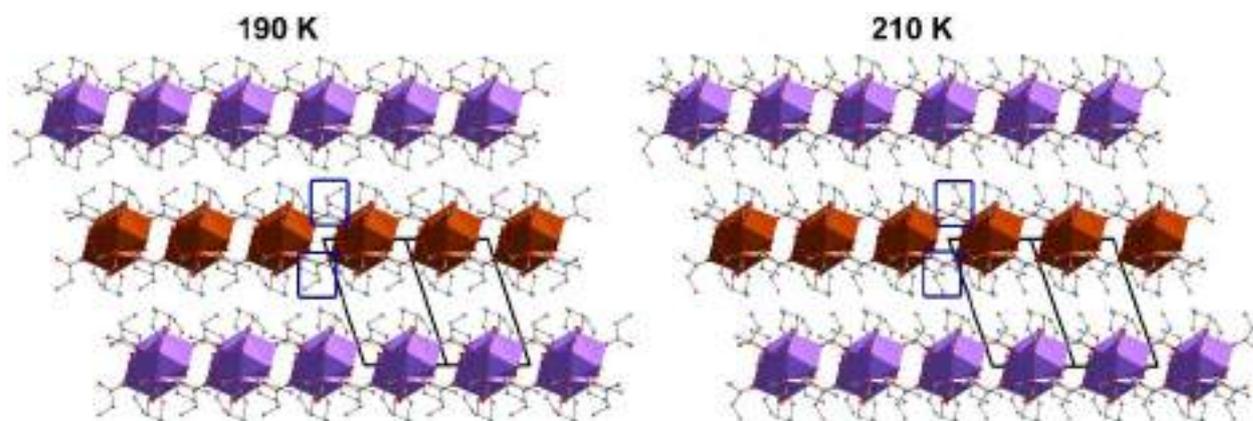


Рисунок 4.13. Визуализация результатов циклического уточнения кристаллической структуры **Ia-Ce** для 190 К (слева) и 210 К (справа) в виде упаковки трех соседних слоев. Мостиковые лиганды, демонстрирующие изменение своей конфигурации при колоссальном тепловом расширении, выделены темно-синими рамками. Атомы водорода скрыты для наглядности.

С точки зрения структурных изменений, особый интерес привлекает поведение мостикового лиганда O11–O12–C16–C17–C18, который в окрестности 200 К резко меняет ориентацию своей этильной группы и расположение относительно координирующих его атомов Ce2 и Ce1^{iv}. Данный лиганд поворачивается и наклоняется, что, в частности, приводит к значимому уменьшению расстояния Ce2...Ce1^{iv} и торсионного угла Ce2...O11...O12...Ce1^{iv} в диапазоне 190–210 К (рис. 4.14). По всей видимости, именно изменение конфигурации данного пропионат-аниона, сопровождающееся сокращением расстояний металл-металл между соседними цепями, делает основополагающий вклад в отрицательное тепловое расширение внутри полимерного слоя. Отметим, что под конфигурацией алифатической группы C17–C18 имеется в виду ее ориентация, характеризующаяся максимальной заселенностью. Именно позиция с максимальной

заселенностью «переключается» по мере нагревания, что и сопровождается колоссальным тепловым расширением. Действительно, дополнительное пробное уточнение модели структуры при 210 К с расщепленными позициями C17–C18 явным образом демонстрирует наличие обеих ориентаций у данной группы.

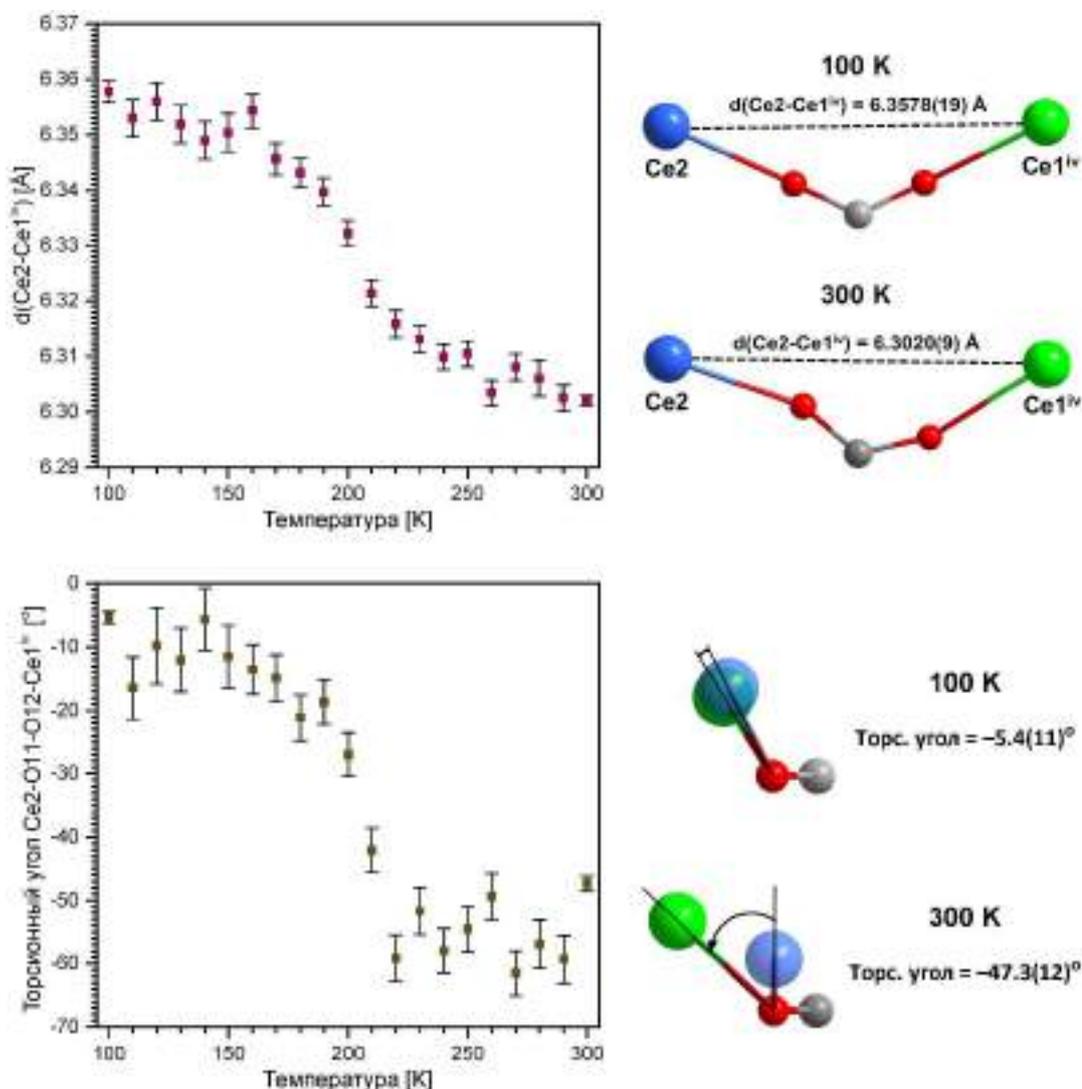


Рисунок 4.14. Схематическое изображение и температурные зависимости избранных параметров для структуры Ia -Ce, определенные из данных политермического эксперимента на монокристалле. Отметим, что стандартные отклонения для «полных» наборов данных, записанных при 100 и 300 К, существенно ниже таковых для прочих температурных точек, для которых сбор данных был выполнен в режиме «fast-scan». Код симметрии: $(iv) -I+x, y, z$.

Рассматривая тепловое расширение структуры Ia -Ce вне «аномального» диапазона 190–210 К, следует отметить ряд основных моментов. Хотя некоторые параметры элементарной ячейки меняются по температуре немонотонно, в структурных деформациях прослеживается направленность, присущая всему диапазону 100–300 К. В первую очередь, по мере нагревания кристалла обнаруживается непрерывное увеличение межслоевого расстояния и сближение полимерных цепей, причем данные деформации

протекают с максимальной скоростью именно в области колоссального теплового расширения, что выражается в наличии характерных перегибов на соответствующих температурных зависимостях (рис. 4.12). При этом в низкотемпературной (100–140 К) части графика тепловое расширение перпендикулярно направлению полимерных цепей практически отсутствует, и расстояние между последними остается неизменным. С другой стороны, полимерные слои незначительно расширяются вдоль направления полимерных цепей и отдаляются друг от друга при незначительном трансверсальном сдвиге. Действительно, результаты МНК-обработки экспериментальных точек в данном диапазоне выявляют практически нулевое тепловое расширение перпендикулярно направлению цепей и, напротив, значимый положительный КТР вдоль оси X_3 ($\alpha_3 = +177(5) \text{ MK}^{-1}$), направленной практически нормально к плоскости слоя (рис. 4.15). Напротив, в окрестности комнатной температуры (270–300 К) структурные слои демонстрируют одновременно отрицательное и положительное линейное тепловое расширение за счет сокращения расстояния между цепями при одновременном удлинении последних. Более того, линейный КТР вдоль оси X_3 ($\alpha_3 = +291(11) \text{ MK}^{-1}$) существенно превышает таковой для низкотемпературного диапазона, оказываясь, однако, многократно меньше аналогичного значения в окрестности 200 К. Любопытно отметить, что трансверсальный сдвиг слоев в диапазоне 270–300 К происходит в направлении, противоположном таковому для интервала 190–210 К (рис. 4.12). С точки зрения тензора теплового расширения, это можно объяснить наличием у оси X_3 ненулевой компоненты вдоль перпендикуляра к направлению распространения полимерных цепей.

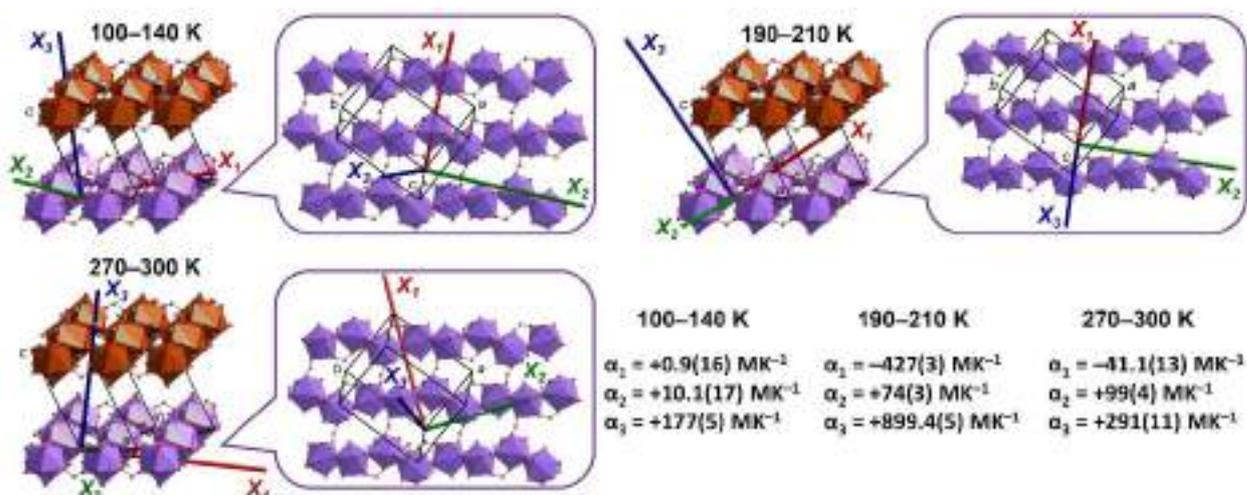


Рисунок 4.15. Направления главных осей тензора теплового расширения и соответствующие линейные КТР, определенные из температурных зависимостей параметров элементарной ячейки для диапазонов 100–140 К, 190–210 К и 270–300 К. Коэффициенты численного разложения главных осей по базису векторов элементарной ячейки приведены в таблице П13.

Обобщая экспериментальные результаты по тепловому расширению **Ia-Ce**, следует сказать, что данное соединение демонстрирует при нагревании два основных типа деформаций: собственно, раздвижение полимерных слоев, а также «схлопывание» последних за счет сближения составляющих их цепей. Данные структурные изменения, наряду с плоскопараллельным сдвигом слоев как единого целого, составляют основу анизотропного теплового расширения кристалла **Ia-Ce**. Любопытно отметить, что наблюдаемые структурные перестройки начинаются при нагревании выше некоторой пороговой температуры ($>140\text{--}150\text{ K}$), после чего достигают пика в окрестности 200 K , а затем продолжают с меньшей интенсивностью вплоть до комнатной температуры. Напротив, низкотемпературное ($100\text{--}140\text{ K}$) поведение кристалла **Ia-Ce** не обнаруживает каких-либо аномалий и соответствует умеренному анизотропному тепловому расширению с неотрицательными главными компонентами. В целом, наблюдаемый эффект во многом напоминает знакопеременное тепловое расширение пивалатов тяжелых РЗЭ $[\text{LnPiv}_3]_\infty$, также характеризующихся полимерным строением и выраженной неравнозначностью межатомных взаимодействий вдоль различных кристаллографических направлений. Действительно, в данных системах тоже наблюдается ротационное разупорядочение алифатических групп в анионных лигандах, нарушающее и «разрыхляющее» плотную упаковку полимерных цепей, вследствие чего последние релаксируют за счет сжатия вдоль собственной оси, приводя к возникновению одноосного отрицательного теплового расширения [50].

Согласно результатам полнопрофильного уточнения, параметры элементарной ячейки для моноклинного политипа **I β -Ce** монотонно возрастают с температурой (рис. 4.10). В целом, все экспериментальные точки удовлетворительно описываются линейным законом, однако для угла моноклинности β наблюдается характерный перегиб на температурной зависимости около 180 K . Данные статистической обработки методом линейного МНК для трех температурных диапазонов ($100\text{--}130\text{ K}$, $150\text{--}190\text{ K}$, $270\text{--}300\text{ K}$) показывают, что тепловое расширение соединения **I β -Ce** также является анизотропным. В первую очередь, межслоевое расстояние значительно увеличивается с температурой, а соответствующий линейный КТР вдоль нормали к слою оказывается выше для более высоких температур (таблица П16). Напротив, тепловые деформации внутри отдельного слоя оказываются многократно меньше, а соответствующие линейные КТР не превышают по абсолютному значению десятков MK^{-1} . При этом расстояние между цепями внутри полимерных слоев непрерывно возрастает с температурой, и колоссального отрицательного расширения не наблюдается (рис. 4.16). Более того, данные циклического уточнения кристаллической структуры **I β -Ce** не обнаруживают значимых изменений

внутри полимерных слоев во всем диапазоне температур 100–300 К, за исключением теплового разупорядочения алифатических групп.

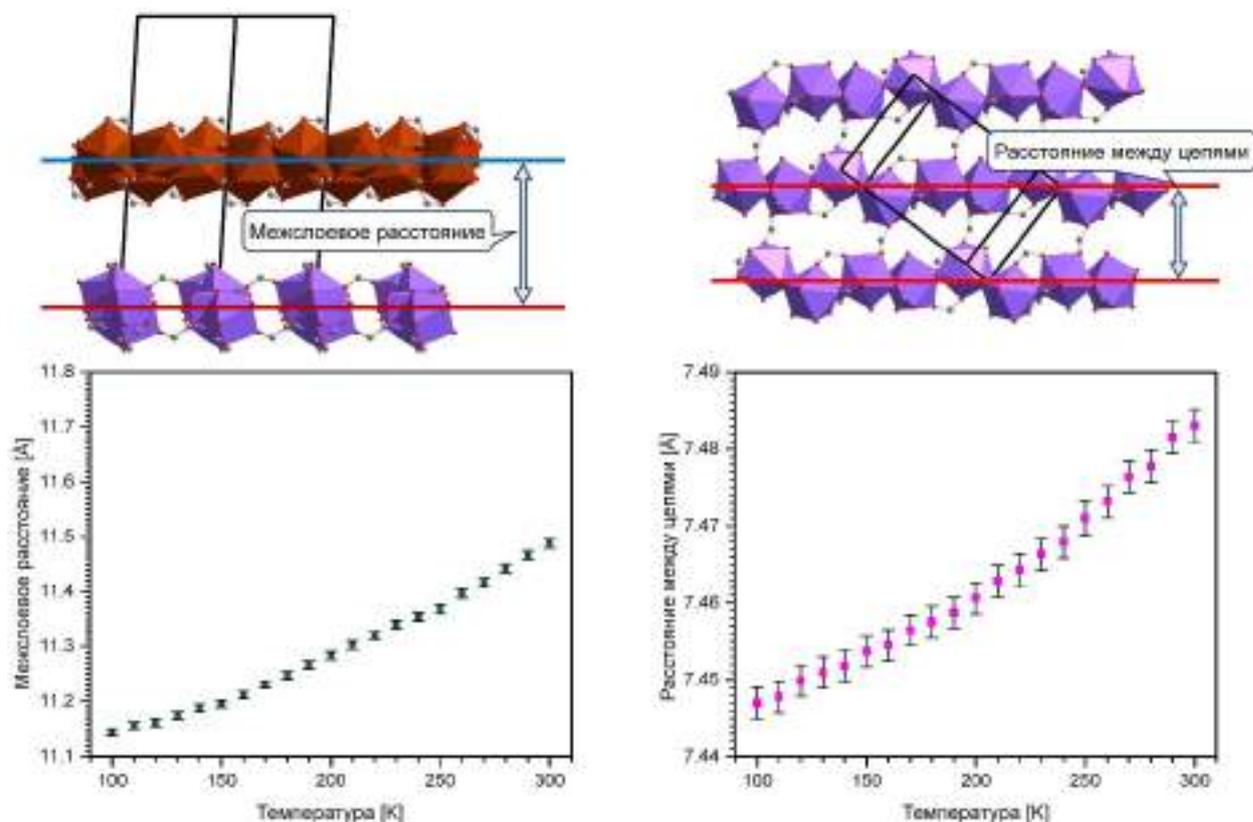


Рисунок 4.16. Схематическое изображение и графики температурной зависимости избранных параметров структуры **Iβ-Ce**, определенных из температурной зависимости параметров элементарной ячейки.

Анализ экспериментальных PDF, полученных из данных полного рентгеновского рассеяния для поликристаллических образцов **Iα-Ce** и **Iβ-Ce** при 100 и 300 К, также подтверждает чувствительность теплового расширения к мотиву упаковки полимерных слоев. С одной стороны, PDF в ближнем (1–5.9 Å) диапазоне хорошо описываются моделью изолированного слоя $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_6]_\infty$, поскольку ход кривой в данном интервале расстояний определяется, в первую очередь, локальной структурой слоя (рис. П10). При этом все четыре набора данных (**Iα-Ce** и **Iβ-Ce** при 100 и 300 К) демонстрируют хорошее совпадение в ближнем диапазоне при коэффициентах попарной корреляции свыше 0.96 (табл. П17). Данное наблюдение согласуется с данными РСА, поскольку длины связей Ce–O и кратчайшие расстояния Ce···Ce внутри цепей практически не чувствительны к температуре и упаковке слоев. Напротив, PDF в промежуточном (5.9–30 Å) диапазоне наглядно отражает тепловые деформации кристаллических структур **Iα-Ce** и **Iβ-Ce** за счет изменения соответствующих расстояний Ce···Ce, хорошо различимых на фоне сигналов от легких атомов. Действительно, в случае политипа **Iα-Ce**, пик, соответствующий кратчайшему расстоянию Ce···Ce между цепями, меняет свое

положение с 6.35 Å при 100 К на 6.25 Å при 300 К, тем самым подтверждая эффект отрицательного теплового расширения перпендикулярно оси полимерных цепей. Дополнительно, плечевой пик на ~8.59 Å, который хорошо разрешается при 100 К, смещается в область меньших расстояний и сливается с соседним пиком при 300 К. Напротив, сигналы, отвечающие межслоевым расстояниям Ce...Ce, сильно сдвигаются вправо при повышении температуры. В частности, пик на 11.68 Å заметно уширяется и сдвигается на 12.37 Å, тем самым отражая эффект колоссального положительного теплового расширения (рис. 4.17).

В случае политипа **Iβ-Ce**, пик кратчайшего расстояния Ce...Ce между цепями незначительно смещается с 6.33 до 6.34 Å при нагревании от 100 до 300 К, что соответствует небольшому положительному тепловому расширению в плоскости слоя. Сигнал на 11.48 Å (100 К), который представляет собой сумму вкладов от нескольких межслоевых расстояний Ce...Ce, меняет свое положение на 11.88 Å при 300 К (рис. 4.17), что отвечает положительному тепловому расширению вдоль нормали к слою.

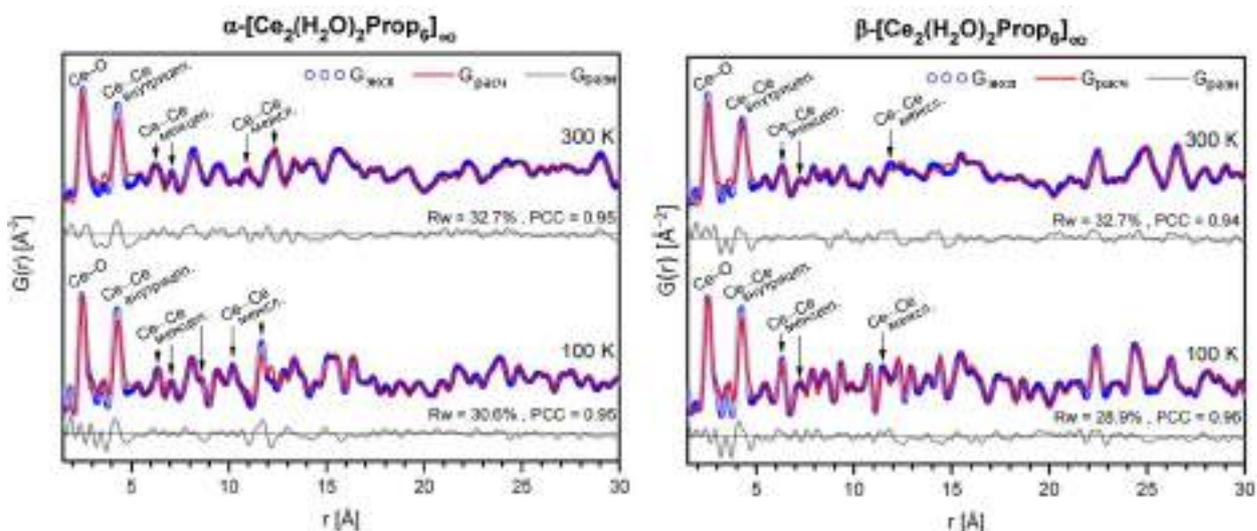


Рисунок 4.17. Экспериментальные PDF для соединений **Iα-Ce** (слева) и **Iβ-Ce** (справа) при 100 и 300 К в сопоставлении с теоретически рассчитанными кривыми. Пики, соответствующие избранным расстояниям Ce–O и Ce...Ce, помечены стрелками и подписями. PCC – коэффициент корреляции Пирсона между экспериментальной и теоретической кривыми.

Радикальные различия в тепловом расширении политипов **Iα-Ce** и **Iβ-Ce**, несмотря на, казалось бы, идентичную конфигурацию структурных слоев, допускают объяснение с точки зрения ориентации полимерных цепей в соседних слоях. Следует обратить внимание, что колоссальное отрицательное тепловое расширение кристалла **Iα-Ce** сопровождается сближением полимерных цепей с их одновременным удлинением – таким образом, внутри слоя одновременно реализуются направления положительного и

отрицательного линейных КТР. Если цепи в соседних слоях ориентированы параллельно друг другу, как и наблюдается в структуре **I α -Ce**, соответствующие направления сжатия и растяжения слоев также совпадают, вследствие чего данные деформации происходят в кристалле согласованно и приводят к анизотропному тепловому расширению. Напротив, в структуре политипа **I β -Ce** полимерные цепи в соседних слоях уложены по мотиву «крест-накрест» – таким образом, отрицательные и положительные деформации слоев частично компенсируют друг друга и эффекта колоссального теплового расширения не наблюдается.

Отметим, что колоссальные отрицательный и положительный линейные КТР, наблюдаемые для политипа **I α -Ce** в диапазоне 190–210 К, входят в десятку рекордных среди описанных на сегодняшний день соединений. Поскольку физико-химические свойства изоморфных соединений РЗЭ зачастую меняются плавно по ионному радиусу Ln^{3+} , представляет интерес исследование структурной динамики для прочих **I α -Ln** с целью выявления аналогичного эффекта колоссального теплового расширения и исследования возможности его тонкой настройки за счет подбора иона-комплексобразователя.

Особенности теплового расширения α -[La₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ (I α -Ln; Ln = La, Pr).

Политермические дифракционные эксперименты, выполненные для поликристаллического образца **I α -La**, выявляют аналогичный температурный ход параметров элементарной ячейки с характерной аномалией в окрестности 200 К (рис. 4.18, табл. П18). Более подробное сканирование диапазона 180–220 К с шагом 5 К показало, что экспериментальные точки в интервале 195–215 К очень хорошо описываются линейным законом теплового расширения, которому также соответствуют колоссальные отрицательный (**-390(14) МК⁻¹**) и положительный (**+876(6) МК⁻¹**) линейные КТР (рис. 4.19), близкие к таковым для родственного соединения церия при 190–210 К. Отметим, что линейная аппроксимация на меньших температурных диапазонах (к примеру, 200–210 К) приводит к аналогичным значениям КТР, совпадающим с вышеуказанными в пределах погрешности – следовательно, правомерно говорить о линейном тепловом расширении во всем интервале 195–215 К без выраженной точки перегиба. Главные оси тензора теплового расширения для **I α -La** при температурах 195–215 К ориентированы таким же образом, как и в случае **I α -Ce** при 190–210 К (табл. П19). Таким образом, можно, не проводя численных оценок, уверенно говорить, что колоссальное тепловое расширение структуры **I α -La** также выражается в отдалении полимерных слоев друг от друга при их одновременном сжатии перпендикулярно оси полимерных цепей.

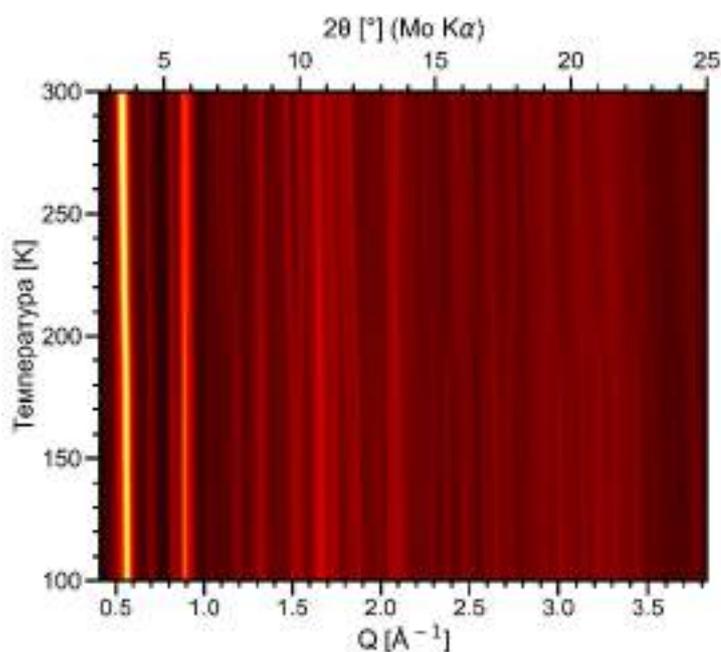


Рисунок 4.18. Набор дифракционных данных для поликристаллического образца **Ia-La** в диапазоне 100–300 К в виде цветовой карты. Q – модуль вектора рассеяния ($Q = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$).

Хотя определенные для **Ia-La** колоссальные линейные КТР по абсолютному значению меньше таковых для **Ia-Ce**, говорить об однозначной взаимосвязи между природой иона РЗЭ и характером теплового расширения не является корректным. Действительно, приведенные в таблицах П13 и П19 стандартные отклонения параметров модели рассчитаны на основании статистического разброса экспериментальных точек относительно линейного тренда и не принимают в учет стандартные отклонения параметров решетки, определенные из полнопрофильного уточнения [10]. Более точная оценка погрешностей методом Монте-Карло (табл. П13) показывает, что различия в колоссальных КТР для соединений **Ia-La** и **Ia-Ce** не превышают отметки 3σ и, таким образом, не являются статистически значимыми. Напротив, изоморфное соединение **Ia-Pr** демонстрирует существенные различия в термомеханических свойствах – как по положению «аномального» температурного диапазона, так и по абсолютным значениям КТР. Рассмотрим особенности теплового расширения **Ia-Pr** в подробностях.

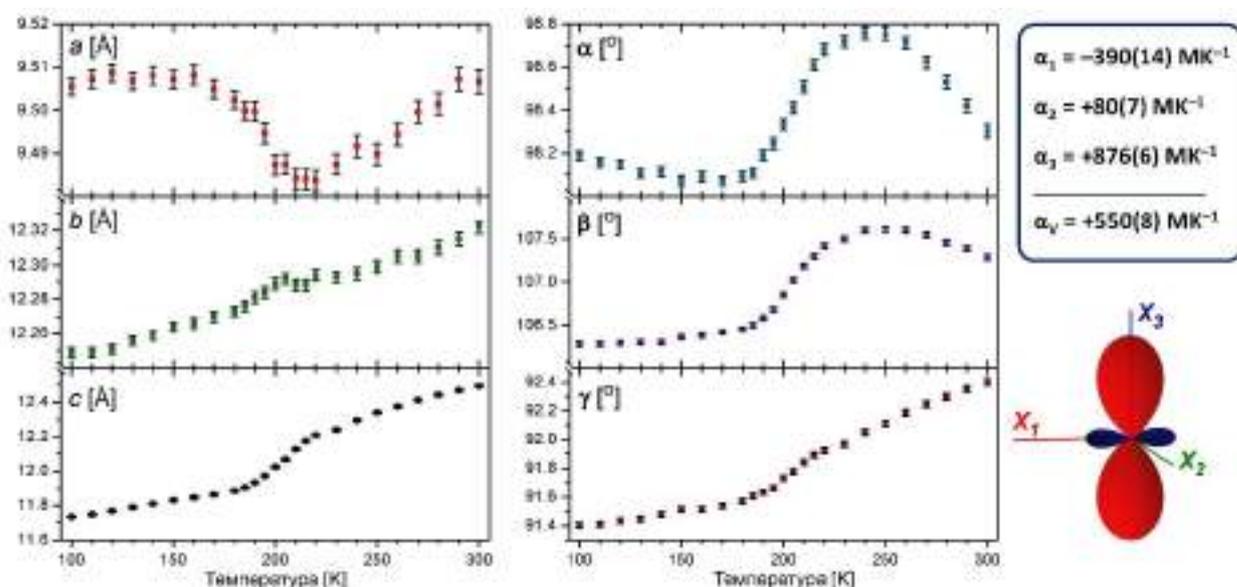


Рисунок 4.19. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения **Ia-La** (слева); линейные КТР вдоль главных осей и индикатриса тензора теплового расширения для диапазона температур 195–215 К.

С одной стороны, данные РСА монокристалла **Ia-Pr** не выявляют принципиальных отличий последнего от вышерассмотренных соединений **Ia-La** и **Ia-Ce**, за исключением закономерного сокращения длин связей Ln–O (табл. П21). Как и в случае структуры **Ia-Ce**, повышение температуры сопровождается разупорядочением этильных групп при сохранении мотива связывания металл-лиганд (рис. 4.20). При этом структурные перестройки, связанные с колоссальным тепловым расширением, происходят при более низких (~170 К) температурах по сравнению с изоморфными соединениями La и Ce.

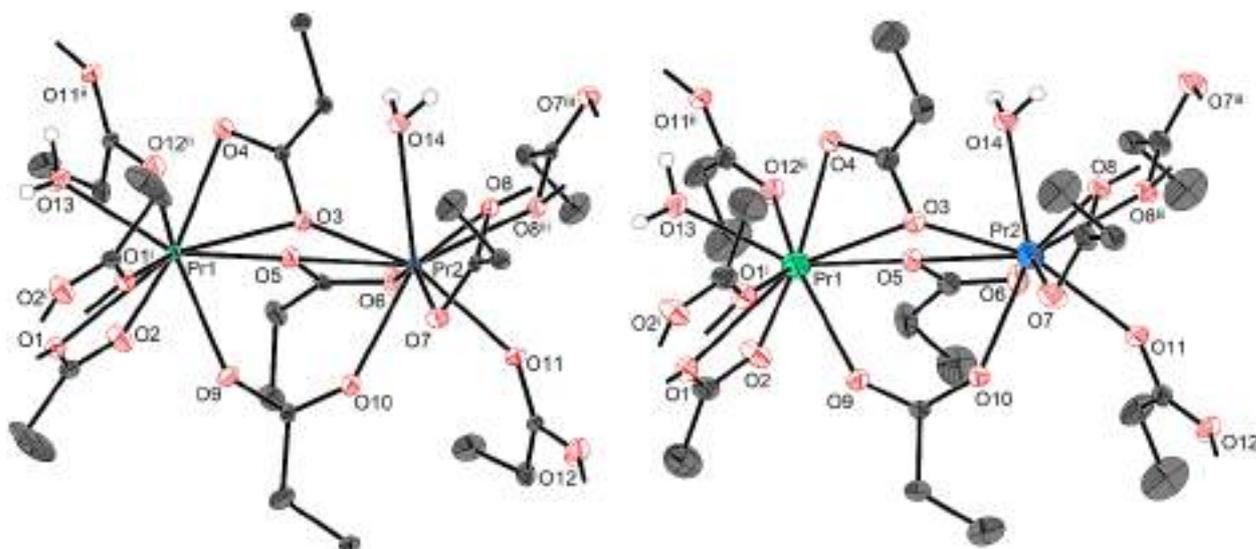


Рисунок 4.20. Выделенный фрагмент кристаллической структуры **Ia-Pr** при 100 К (слева) и 300 К (справа). Тепловые эллипсоиды соответствуют 50% вероятности нахождения атома для атомов церия; для атомов углерода и кислорода эллипсоиды отображены для 30% и 20% вероятности при 100 и 300 К, соответственно. Для разупорядоченных этильных групп отображены позиции с наибольшей заселенностью. Атомы водорода

этильных групп скрыты для наглядности. Коды симметрии: (i) $1-x, -y, -z$; (ii) $1+x, y, z$; (iii) $-x, 1-y, -z$.

Аналогично прочим представителям семейства **Ia-Ln** (Ln = La, Ce), тепловое расширение структуры **Ia-Pr** сопровождается увеличением межслоевого расстояния с одновременным сжатием слоев перпендикулярно направлению полимерных цепей. При этом, как и в случае монокристалла **Ia-Ce**, важную роль в перестройке структуры играет изменение конфигурации мостиковых лигандов, сочленяющих цепи: как переориентация соответствующих этильных групп (рис. 4.21), так и изменение торсионных углов Pr–O···O–Pr. Стоит отметить, что абсолютное изменение межслоевого расстояния между крайними точками температурного диапазона (~ 0.63 Å для 100 и 300 К) достаточно близко к таковому для родственных фаз **I-La** и **Ia-Ce**. Уточнение кристаллической структуры **Ia-Pr** по «полным» массивам дифракционных данных при 100, 170, 200, 230 и 300 К позволило точно локализовать разупорядоченные позиции этильных групп и проследить температурную эволюцию ряда структурных параметров.

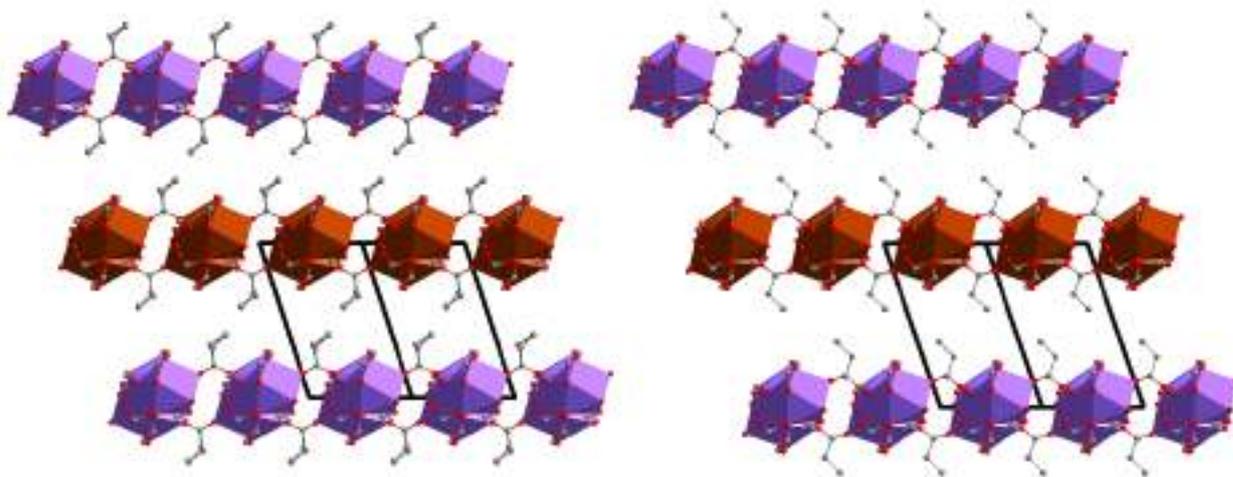


Рисунок 4.21. Упаковка полимерных слоев в кристаллической структуре **Ia-Pr** при 100 К (слева) и 300 К (справа). Этильные группы отображены только для мостиковых лигандов, сочленяющих полимерные цепи.

В низкотемпературном (100 К) состоянии этильная группа мостикового лиганда O11–C16–O12 разупорядочена по двум близкорасположенным позициям. При нагревании кристалла до 170 К наблюдается частичная перестройка структуры, а у вышеуказанной этильной группы проявляется противоположная ориентация с меньшей заселенностью (0.35(2); рис. 4.22). Последняя увеличивается по мере дальнейшего повышения температуры вплоть до 230 К, при этом происходит постепенный разворот карбоксильной группы O11–C16–O12 относительно координирующих ее атомов празеодима. Значения соответствующих структурных параметров – расстояний Pr1···Pr2ⁱⁱ между цепями и

торсионных углов $\text{Pr1-O12}^{\text{ii}}\dots\text{O11}^{\text{ii}}\text{-Pr2}^{\text{ii}}$ – изменяются по тем же трендам, что и для соединения **Ia-Ce** (рис. 4.23). Принципиальным отличием поведения структуры **Ia-Pr** является отсутствие перегибов в окрестности 200 К, поскольку изменение конфигурации мостикового лиганда наблюдается при более низких температурах.

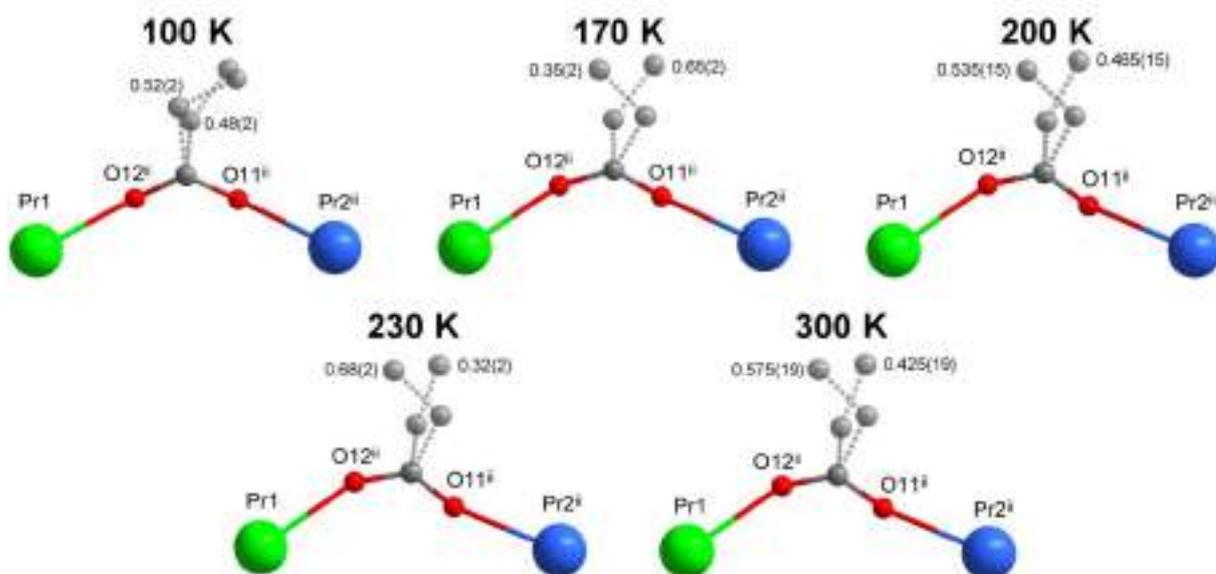


Рисунок 4.22. Конфигурация мостиковых лигандов в кристаллической структуре **Ia-Pr** при различных температурах. Для позиций разупорядоченных этильных групп указаны заселенности.

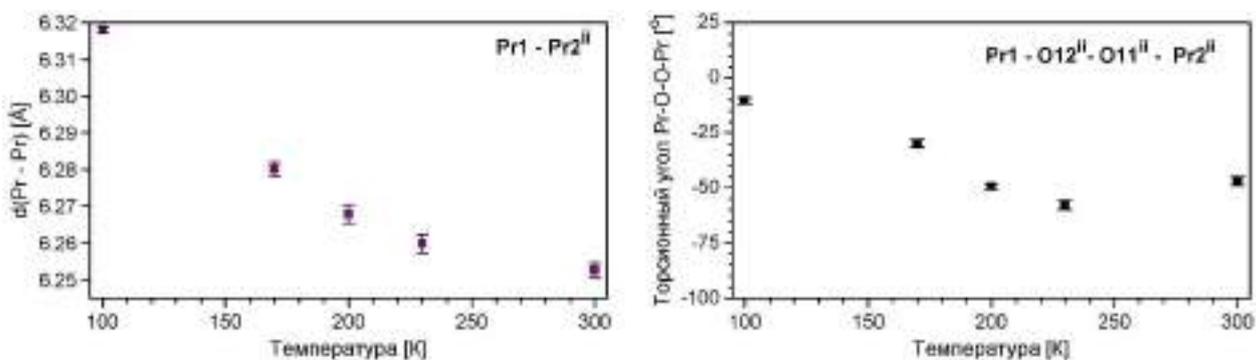


Рисунок 4.23. Температурные зависимости избранных структурных параметров, определенных для монокристалла **Ia-Pr** при различных температурах.

Помимо смещения структурной перестройки в низкотемпературную область, соединение **Ia-Pr** характеризуется более узким температурным диапазоном колоссального теплового расширения при существенно больших пиковых значениях линейных КТР. Чтобы надежно подтвердить непрерывный характер теплового расширения вместо скачкообразных деформаций при фазовом переходе первого рода, для поликристаллического образца **Ia-Pr** была выполнена серия политермических дифракционных экспериментов в различных режимах нагревания и охлаждения.

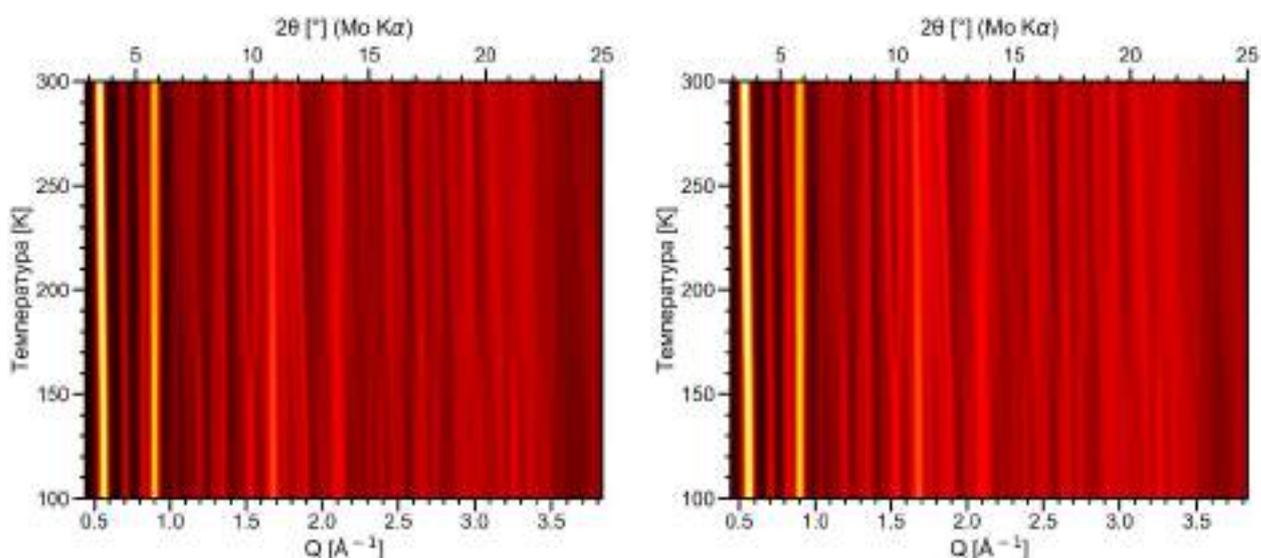


Рисунок 4.24. Данные политермической рентгеновской дифракции для поликристаллического образца **Ia-Pr**, записанные в режиме охлаждения (слева) и нагрева (справа) с шагом 10 К, представленные в формате цветowych карт.

В первую очередь, данные порошковой дифракции для соединения **Ia-Pr**, записанные в режимах ступенчатого нагрева и охлаждения с шагом 10 К, обнаруживают резкое смещение рефлексов в диапазоне 160–170 К (рис. 4.24), подобное тому, что наблюдалось для родственных соединений **Ia-Ln** ($Ln = La, Ce$) в окрестности 200 К. Для более подробного исследования термомеханических свойств образца был записан дополнительный массив дифракционных данных в промежутке 130–200 К с шагом 2 К, по которому было выполнено полнопрофильное уточнение (рис. 4.25).

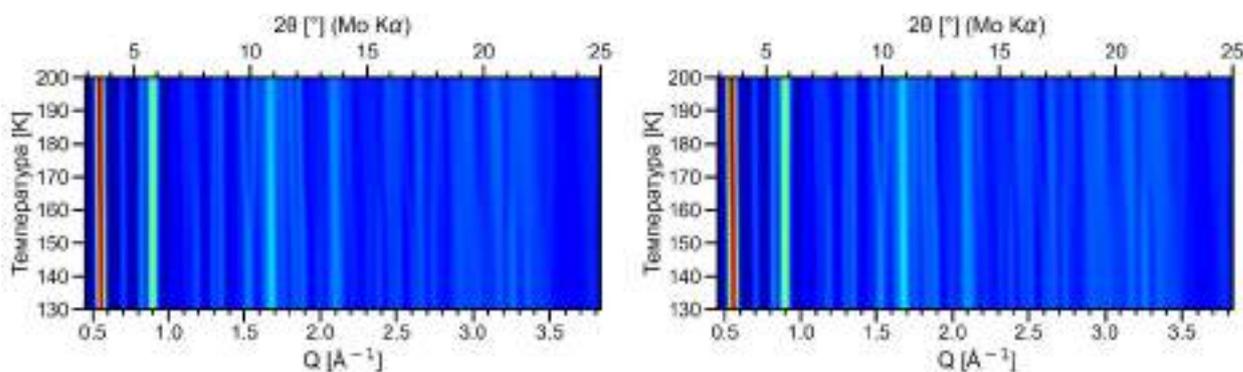


Рисунок 4.25. Данные политермической рентгеновской дифракции для поликристаллического образца **Ia-Pr**, записанные в режиме охлаждения (слева) и нагрева (справа) с шагом 2 К, представленные в формате цветовой карты (для более наглядного представления резкой деформации решетки в области 160–170 К использована иная цветовая схема).

Согласно экспериментальным данным, параметры элементарной ячейки для соединения **Ia-Pr** обнаруживают нелинейную температурную зависимость с характерным перегибом в окрестности ~160–170 К, что соответствует колоссальному анизотропному

тепловому расширению. При этом параметры элементарной ячейки, записанные для одной и той же температуры в режимах нагрева и охлаждения, совпадают в пределах интервала $\pm 3\sigma$ (рис. 4.26) – таким образом, зарегистрировать температурный гистерезис не удается и наблюдаемый термомеханический отклик является проявлением непрерывного по температуре теплового расширения, а не фазового перехода первого рода.

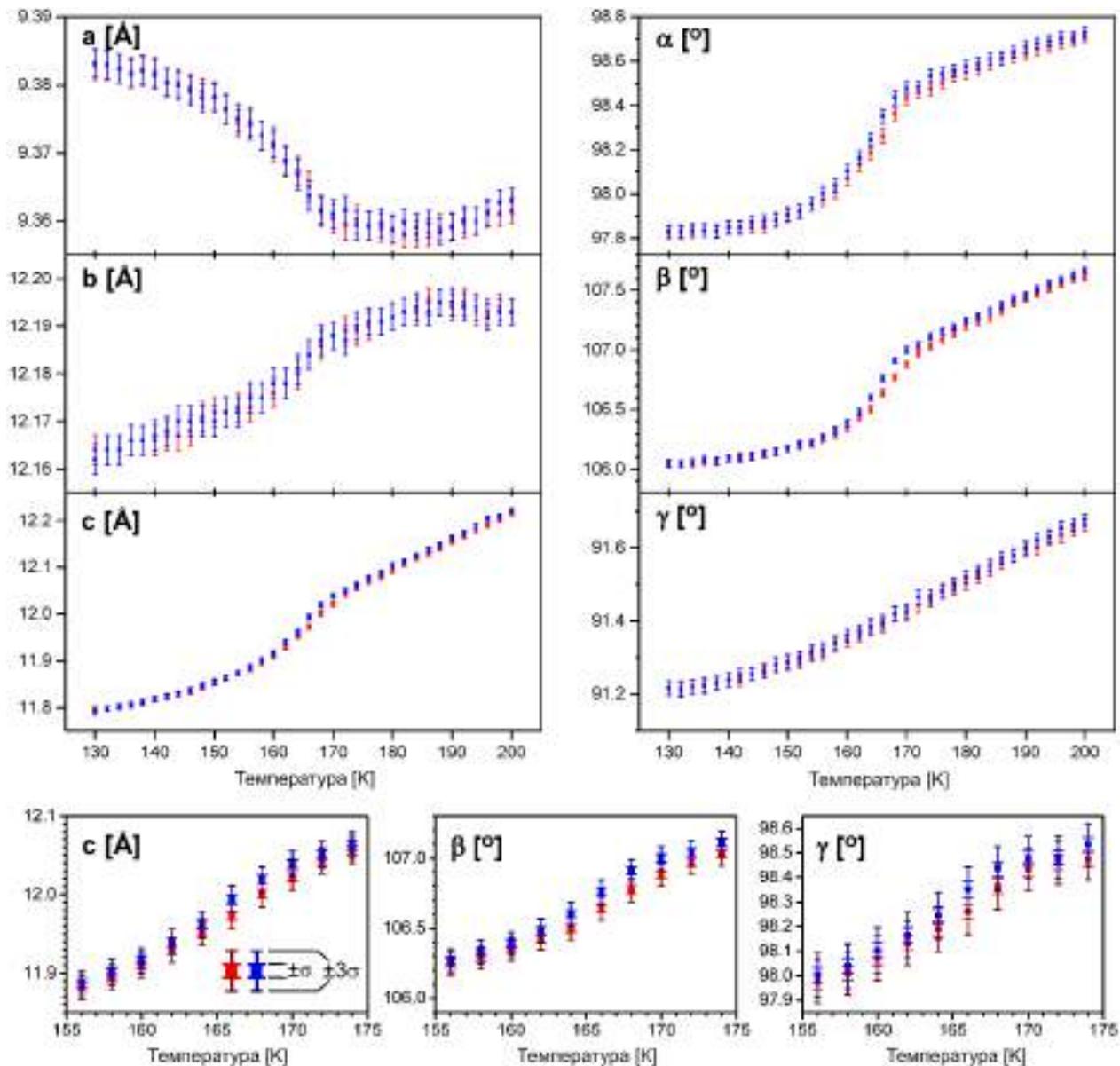


Рисунок 4.26. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения **I α -Pr**, определенные из данных полнопрофильного уточнения рентгенограмм, записанных в режиме охлаждения (синие точки) и нагрева (красные точки). Указанные погрешности на экспериментальных точках соответствуют отсечке $\pm\sigma$ (на вставках дополнительно показаны интервалы $\pm 3\sigma$).

Говоря о характере теплового расширения **I α -Pr** в области температурной аномалии, следует выделить одну ключевую особенность. В отличие от соединения **I α -La**, демонстрирующего линейный термомеханический отклик во всем интервале 195–215 К,

деформации кристаллической решетки **Ia-Pr** носят нелинейный характер даже в относительно узком (150–170 К) диапазоне температур. В общем случае, главные оси тензора теплового расширения также изменяют ориентацию по температуре ввиду отсутствия ограничений по симметрии в случае триклинного кристалла. Тем не менее, статистическая обработка экспериментальных точек в диапазоне 152–176 К выявляет, что наблюдаемые деформации, несмотря на очевидно нелинейный температурный ход, хорошо описываются единой ориентацией главных осей тензора теплового расширения. Таким образом, целесообразно описывать термическое поведение **Ia-Pr** в данной температурной области в рамках относительных деформаций ($\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$) вдоль главных осей (X_1, X_2, X_3), ориентацию которых с хорошей точностью можно считать постоянной (рис. 4.27, табл. П22). Нелинейный ход тепловых деформаций был аппроксимирован с использованием выражения (4.2):

$$\varepsilon(T) = \frac{A}{1 + \exp\left(\frac{B-T}{C}\right)} + D + ET + FT^2 + GT^3 \quad (4.2)$$

Хотя изначально данная формула была использована для описания колоссального теплового расширения, связанного с эффектом спинового кроссовера [19,29], ее, в целом, правомерно применять для любых деформаций, характеризующихся характерным перегибом или изломом внутри рассматриваемого температурного интервала. Здесь первый член, представляющий собой параметризованную сигмоиду, отвечает непосредственно за S-образную особенность графика, связанную с резким тепловым расширением (A – величина скачка, B – точка перегиба сигмоиды, C – температурное размытие сигмоиды), в то время как полином третьей степени описывает температурный тренд вне области температурной аномалии. Соответствующие температурные зависимости линейных КТР были рассчитаны согласно выражению (4.3) [29]:

$$\alpha(T) = \frac{1}{1 + \varepsilon(T)} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \frac{1}{1 + \varepsilon(T)} \left\{ \frac{A \cdot \exp\left(\frac{B-T}{C}\right)}{C \cdot \left[1 + \exp\left(\frac{B-T}{C}\right)\right]^2} + E + 2FT + 3GT^2 \right\} \quad (4.3)$$

Согласно данным МНК-обработки, численные значения α_1 и α_3 проходят через экстремумы в окрестности 165 К (рис. 4.27), соответствующие колоссальным отрицательным ($-837(32) \text{ MK}^{-1}$) и положительным ($+1295(22) \text{ MK}^{-1}$) линейным КТР, существенно превосходящим таковые для прочих **Ia-Ln**, ($L_n = La, Ce$; табл. 4.1). Температурная зависимость межслоевого расстояния и объема элементарной ячейки **Ia-Pr** также хорошо описываются формулой (4.2), при этом также наблюдаются пиковые значения ($\alpha_v = +580(25) \text{ MK}^{-1}$; $\alpha_{int} = +609(24) \text{ MK}^{-1}$) в окрестности 165 К (табл. П22).

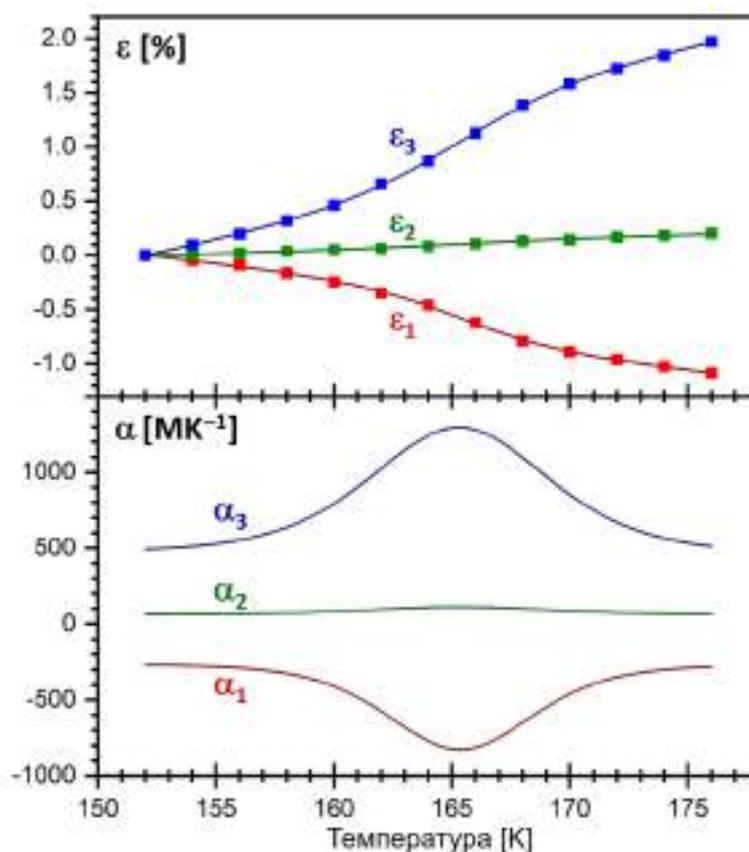


Рисунок 4.27. Термическое поведение образца **Ia-Pr** в диапазоне температур 152–176 К: относительные деформации вдоль главных осей тензора теплового расширения с теоретической аппроксимацией и температурные зависимости линейных КТР вдоль главных осей.

Стоит подчеркнуть, что наблюдаемые различия в тепловом поведении **Ia-Ln** являются следствием размерного эффекта иона РЗЭ, но не артефактом обработки данных. Действительно, колоссальное тепловое расширение соединения **Ia-La** демонстрирует практически линейный тренд во всем диапазоне 195–215 К, а дополнительное исследование соответствующих КТР с использованием выражения (4.2) дает результаты, совпадающие с таковыми, полученными линейной интерполяцией, в пределах экспериментальной погрешности.

Таблица 4.1. Обобщение данных по тепловому расширению **Ia-Ln** (Ln = La, Ce, Pr).

Соединение	Ia-La	Ia-Ce	Ia-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)

Данные АС-калориметрических измерений для α -[Ln₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ (I α -Ln**).**

Поскольку колоссальное тепловое расширение кристаллических структур **I α -Ln** сопровождается активацией ротационных степеней свободы алифатических групп и разрыхлением упаковки, разумно предположить, что данная структурная перестройка требует дополнительных затрат теплоты, т.е. сопровождается аномалией на кривых теплоемкости. В целях проверки данной гипотезы, а также для надежного исключения протекания фазовых переходов первого рода, для соединений **I α -Ln** (Ln = La, Ce, Pr) были записаны кривые теплоемкости в варианте АС-калориметрии.

Кривые $C_p(T)$ для всех трех образцов **I α -Ln** (Ln = La, Ce, Pr) демонстрируют немонотонную температурную зависимость с размытым максимумом в окрестности температур, соответствующих колоссальному тепловому расширению (~185–200 К для **I α -La** и **I α -Ce**, ~150 К для **I α -Pr**; рис. 4.28). Более важно, экспериментальные данные не обнаруживают пиков и/или скачков во всем исследованном диапазоне температур – таким образом, наличие фазовых переходов первого рода надежно исключается.

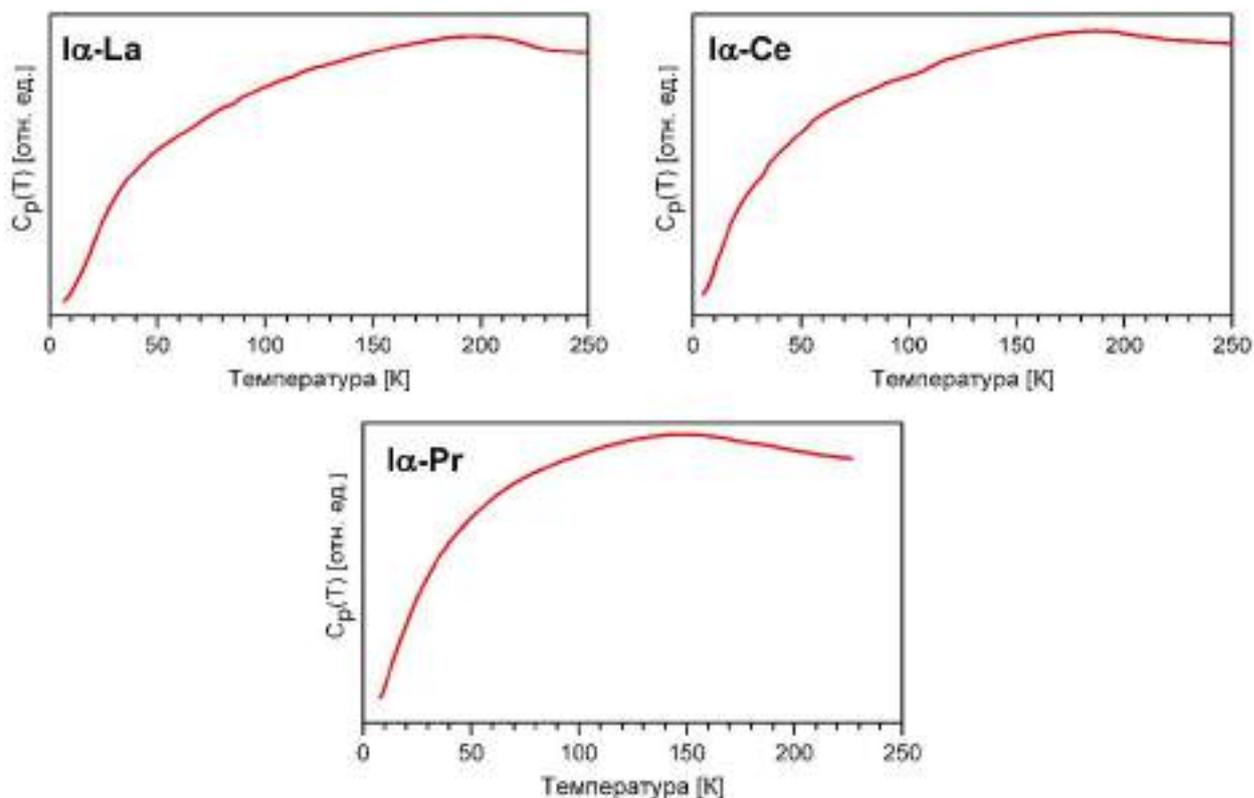


Рисунок 4.28. Данные АС-калориметрии для соединений **I α -Ln** (Ln = La, Ce, Pr), записанные в режиме нагревания.

4.2.3. Слоистые координационные полимеры $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (**II-Ln**; $Ln = Nd, Sm$)

Особенности синтеза $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (II-Ln**; $Ln = Nd, Sm$).** Путем кристаллизации из растворов в ацетонитриле (методика 1.3) была получена серия поликристаллических и монокристаллических образцов $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (**II-Ln**; $Ln = Nd, Sm$), которые, согласно данным рентгеновской дифракции, оказываются изоструктурными недавно описанному соединению $[Sm_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ [94].

В отличие от вышерассмотренного структурного типа **I-Ln**, для соединений **II-Ln** не была обнаружена политипия: все представители данного семейства обладают идентичной конфигурацией кристаллической решетки, за исключением незначительных деформаций вследствие лантаноидного сжатия. Дополнительно проведенные эксперименты по синтезу **II-Ln** при варьировании состава исходного раствора и скорости кристаллизации не привели к обнаружению аналогичных фаз, которые бы отличались от исходной структуры **II-Ln** мотивом упаковки полимерных слоев.

Кристаллическая структура и тепловое расширение $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (II-Ln**).**

Аналогично соединениям типа **I-Ln**, все представители семейства **II-Ln** являются слоистыми координационными полимерами и отличаются от **I-Ln**, в первую очередь, мотивом связывания металл-лиганд внутри слоев. Рассмотрим особенности кристаллической структуры и теплового расширения на примере представительного соединения $[Nd_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (**II-Nd**).

Согласно данным РСА, соединение **II-Nd** кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. группа $P\bar{1}$). Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит два атома неодима ($Nd1, Nd2$), шесть анионных лигандов и две молекулы воды. Атом $Nd1$ координирует атомы кислорода одного хелатирующего ($O1-O2$) и трех хелатно-мостиковых ($O3-O4, O5-O6, O7$) пропионат-анионов, а также атомы кислорода одного хелатно-мостикового ($O4^i$) и одного мостикового ($O12^{ii}$) пропионат-анионов от симметрически связанных фрагментов (рис. 4.29); при этом результирующий координационный полиэдр наилучшим образом описывается как одношапочная тетрагональная антипризма ($CSAPR-9$; $KЧ=9$, фактор $CShM=3.227$ – табл. П10). Атом $Nd2$ так же координирует атомы кислорода трех хелатно-мостиковых ($O5, O7-O8, O9-O10$) и одного мостикового ($O11$) пропионат-анионов, а также одного хелатно-мостикового ($O10^{ii}$) пропионат-аниона от симметрически связанного фрагмента. При этом координационное окружение $Nd2$ дополняет не хелатный анионный лиганд, а две молекулы воды ($O1W, O2W$), достраивая координационный полиэдр до

девятивершинника (наиболее близкий эталонный полиэдр – «маффин» 1:5:3 MFF-9; фактор CShM= 2.909).

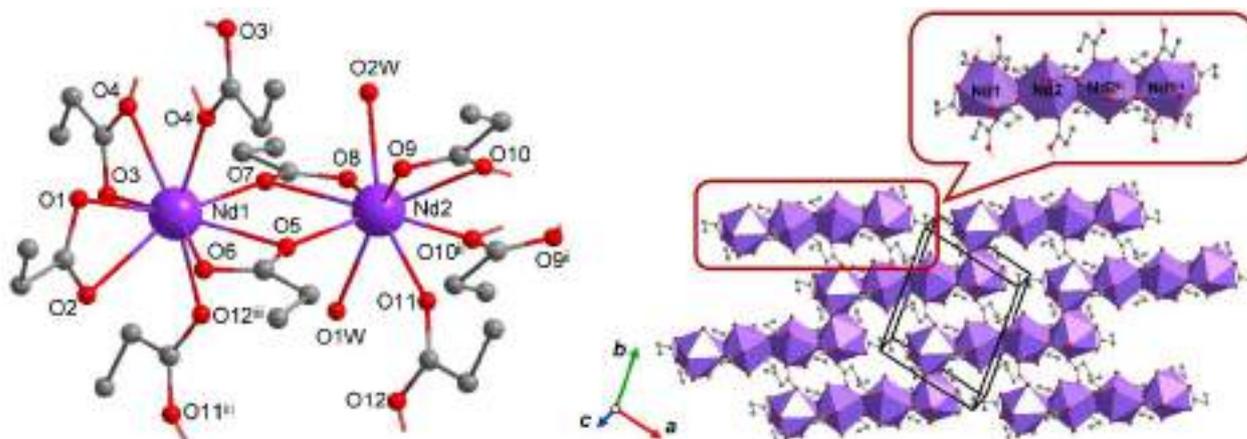


Рисунок 4.29. Кристаллическая структура **II-Nd**: выделенный фрагмент (слева), строение полимерного слоя, состоящего из тетрамеров $[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_{12}]$ (справа). Атомы водорода скрыты для наглядности. Коды симметрии: (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $2-x, 1-y, 1-z$; (iii) $1-x, 1-y, 1-z$.

Аналогично структурам соединений **I(α,β)-Ln**, полимерные слои в кристалле **II-Nd** образованы протяженными цепями, которые состоят из полиядерных блоков пропионата неодима. При этом, в отличие от **I(α,β)-Ln**, в структуре которых димерные блоки в цепях связываются друг с другом парой хелатно-мостиковых и одним мостиковым пропионат-анионами, для соединения **II-Nd** связность полимерных цепей обеспечивается только хелатно-мостиковыми лигандами, что соответствует сочленению металл-кислородных полиэдров по общему ребру без дополнительных полиатомных мостиков (рис. 4.29). Так, атомы Nd1 и Nd2 связываются двумя хелатно-мостиковыми (O5–O6, O7–O8) лигандами в биядерные блоки, которые, в свою очередь, также сочленяются парой хелатно-мостиковых лигандов (O9–O10, O9ⁱⁱ–O10ⁱⁱ) в centrosymmetric tetramers $[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_{12}]$. Последние же «сшиваются» по общему ребру полиэдров $[(\text{Nd}1)\text{O}_9]$ в гофрированные цепи $[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_{12}]_\infty$, распространяющиеся вдоль кристаллографического направления $[110]$. Наконец, связывание соседних цепей в двумерную сетку обеспечивается (*Z,E*)-мостиковыми пропионат-анионами. При этом алифатические заместители анионных лигандов развернуты в пространство между слоями, и последние взаимодействуют друг с другом посредством сил Ван-дер-Ваальса. Любопытно отметить, что двумерная сетка трансляций внутри слоя является косоугольной в случае соединения **II-Nd** (угол $\gamma \sim 103^\circ$ при 100 К), в то время как структурные слои в кристаллах **I(α,β)-Ln** обладают прямоугольной или псевдопрямоугольной (угол $\gamma \sim 90^\circ$) решеткой – при этом элементы симметрии,

характерные для двумерной прямоугольной решетки (плоскости m или g , поворотные оси 2-го порядка) в обоих случаях отсутствуют.

Отметим, что в элементарной ячейке кристаллической структуры **II-Nd** содержится фрагмент только одного слоя, а элементы симметрии, за исключением трансляций и центров инверсии, отсутствуют. Таким образом, следующий слой связан с предыдущим посредством трансляции вдоль вектора c – следовательно, ориентация полимерных цепей внутри слоев сохраняется (рис. 4.30). В отличие от структуры **I α -Ce**, в которой отчетливо прослеживалась упаковка цепей над пространством между цепями предыдущего слоя, в случае **II-Nd** полимерные цепи в соседних слоях расположены практически точно друг над другом с малым (~ 1.64 Å при 100 К) сдвигом в плоскости ab . При этом межслоевое расстояние, определенное для монокристалла **II-Nd** при 100 К ($d_{001} \sim 11.8$ Å), оказывается существенно больше аналогичных значений для фаз **I(α,β)-Ln** при низких температурах (~ 11.1 Å).

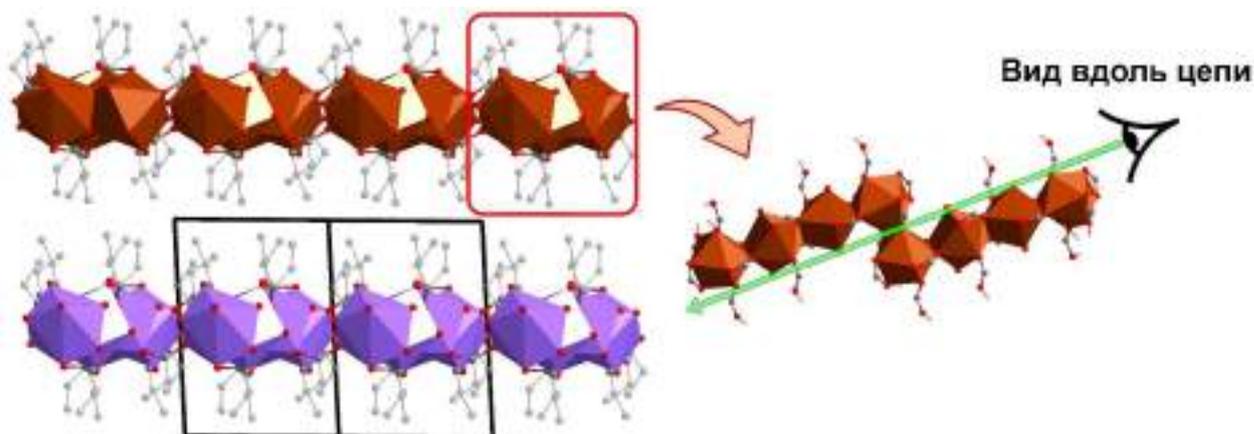


Рисунок 4.30. Упаковка полимерных слоев в кристаллической структуре **II-Nd**: вид вдоль направления цепей (кристаллографическое направление $[110]$). Красной рамкой отмечена полимерная цепь, справа схематично показаны фрагмент полимерной цепи и ракурс, которому соответствует изображение структуры.

Данные политермической рентгеновской дифракции, записанные для поликристаллического образца **II-Nd** в диапазоне 100–300 К, обнаруживают лишь слабый и равномерный по температуре сдвиг рефлексов без каких-либо выраженных аномалий (рис. 4.31). Полнопрофильное уточнение массива дифракционных данных выявило монотонное изменение параметров элементарной ячейки, которое хорошо описывается линейным законом во всем исследованном интервале температур. При этом соответствующий тензор линейного теплового расширения не является положительно определенным и обладает одним отрицательным ($\alpha_1 = -38.4(17)$ MK^{-1}) и двумя положительными ($\alpha_2 = +68.8(17)$ MK^{-1} ; $\alpha_3 = +92.9(9)$ MK^{-1}) линейными КТР вдоль главных осей (рис. 4.32, табл. П24). Результирующий объемный КТР оказывается

положительным ($\alpha_V = +122(3) \text{ MK}^{-1}$). Таким образом, соединение **II-Nd** так же, как и **Ia-Ln**, проявляет высокоанизотропное тепловое расширение, однако диапазон линейного термомеханического отклика существенно шире, а абсолютные значения линейных КТР вдоль главных осей многократно ниже таковых для **Ia-Ln**.

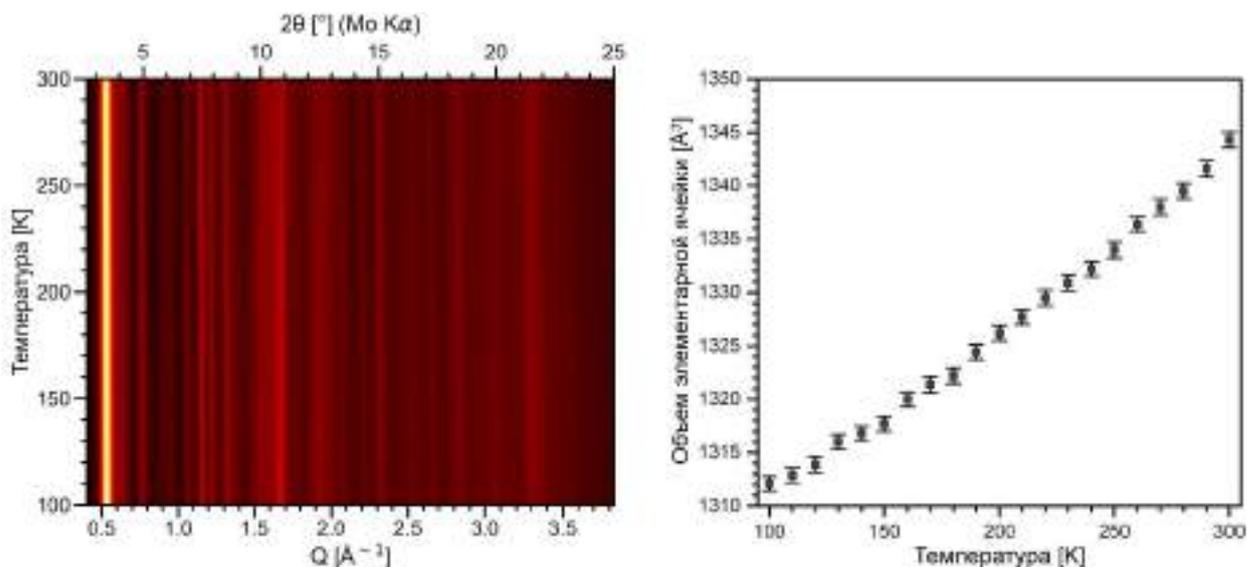


Рисунок 4.31. Данные политермической рентгеновской дифракции для поликристаллического образца **II-Nd**: полный набор дифракционных данных в виде цветовой карты (слева); температурная зависимость объема элементарной ячейки (справа).

Рассмотрим в подробностях структурные деформации, сопровождающие тепловое расширение **II-Nd**. Как и следовало ожидать, по мере нагревания образца происходит плавное увеличение межслоевого расстояния (эквивалентно межплоскостному расстоянию d_{001}), хорошо описываемое линейным законом ($\alpha_{\text{int}} = +62.5(6) \text{ MK}^{-1}$) во всем интервале 100–300 К. При этом, поскольку главные оси отрицательного (X_1) и положительного (X_3) теплового расширения расположены под наклоном к плоскости полимерных слоев, последние также претерпевают плоскопараллельный сдвиг по мере нагревания (рис. 4.32) – по аналогии с вышерассмотренными соединениями **Ia-Ln**. В отличие от последних, для которых выраженные сдвиговые деформации наблюдались перпендикулярно направлению полимерных цепей $[1\bar{1}0]$, в случае структуры **II-Nd** значимые сдвиги происходят перпендикулярно оси b , поскольку главные оси X_1 и X_3 располагаются практически перпендикулярно к ней. Таким образом, целесообразно рассмотреть температурную зависимость трансверсального сдвига слоев Δ_{trans} , определяемого как проекцию вектора трансляции c на перпендикуляр к оси b , проведенный в плоскости слоя (001). Нетрудно видеть, что параметр Δ_{trans} значимо изменяется по температуре (рис. 4.33), что позволяет оценить температурный коэффициент сдвиговых деформаций кристалла вдоль перпендикуляра к оси b . Последний

можно выразить как производную по температуре угла ψ между векторами нормали к слою и трансверсального сдвига $\alpha_{trans} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial T}\right)$, численное значение которой оказывается равным $+103(3) \text{ MK}^{-1}$ (или $+5890(160) \text{ }^\circ\text{MK}^{-1}$; рис. П12).

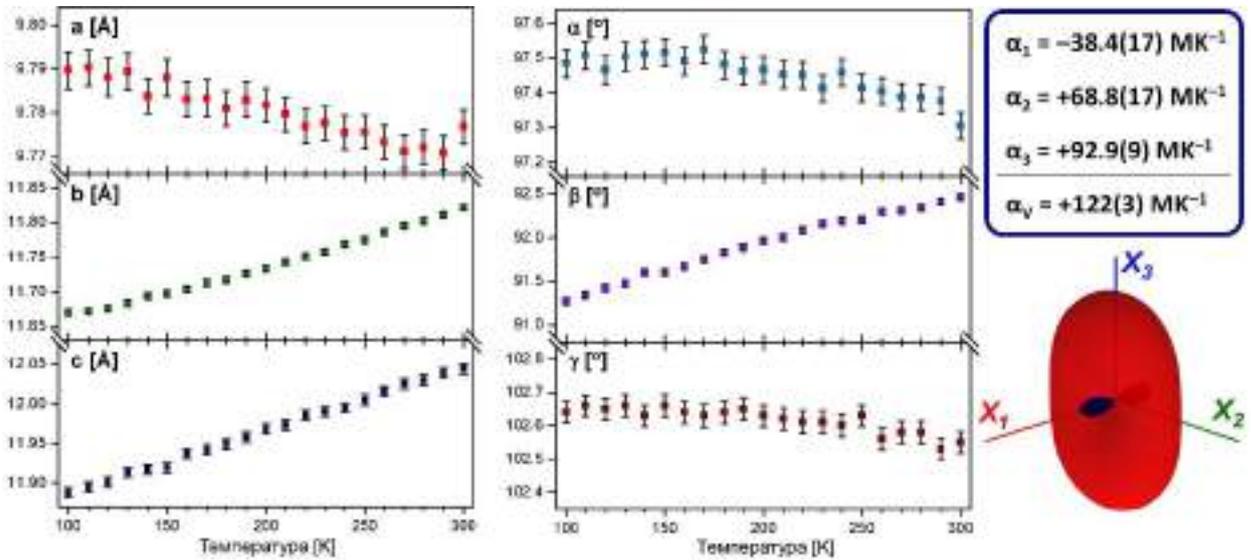


Рисунок 4.32. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения **II-Nd** (слева); линейные КТР вдоль главных осей для диапазона температур 100–300 К и соответствующая индикатриса тензора теплового расширения (справа).

Помимо плоскопараллельного сдвига слоев, деформации вдоль главных осей X_1 и X_3 также дают вклад в тепловое расширение отдельных слоев, при этом вклад отрицательного расширения оказывается преобладающим ввиду меньшего угла склонения соответствующей оси (X_1) к плоскости слоя (рис. 4.33). Главная ось X_2 располагается практически параллельно последней и, следовательно, отвечает за положительное расширение полимерной сетки. Рассмотрим анизотропное тепловое расширение отдельного слоя, введя двумерный тензор теплового расширения и соответствующие ему главные оси (X_1' , X_2'), лежащие в плоскости (001).

Анализ параметров двумерной сетки трансляций (a , b , γ) методом линейного МНК выявляет наличие направлений слабого отрицательного ($\alpha_1' = -9.8(9) \text{ MK}^{-1}$) и умеренного положительного ($\alpha_2' = +68.9(17) \text{ MK}^{-1}$) теплового расширения. Как и следовало ожидать, главная ось X_2' ориентирована практически параллельно оси X_2 трехмерного тензора теплового расширения, а ось X_1' оказывается практически компланарной с осями X_1 и X_3 . В отличие от соединений **Ia-Ln**, для которых наблюдалось расширение слоя вдоль полимерных цепей при одновременном сжатии вдоль нормали к последним, в случае соединения **II-Nd** оси положительного и отрицательного КТР ориентированы под углами $\sim 40^\circ$ и $\sim 50^\circ$ к направлению распространения цепей [110], соответственно (рис. 4.34). При этом, поскольку положительное тепловое расширение преобладает, отрицательные

деформации наблюдаются для достаточно узкого набора направлений в слое ($\pm 20^\circ$ от оси X_1' , как визуализировано с использованием двумерной индикатрисы на рис. 4.34); в частности, направления оси полимерных цепей и нормали к ним оба оказываются в области положительных КТР. Действительно, численные значения длины элементарного звена цепи и расстояния между цепями возрастают по мере нагревания (рис. 4.35).

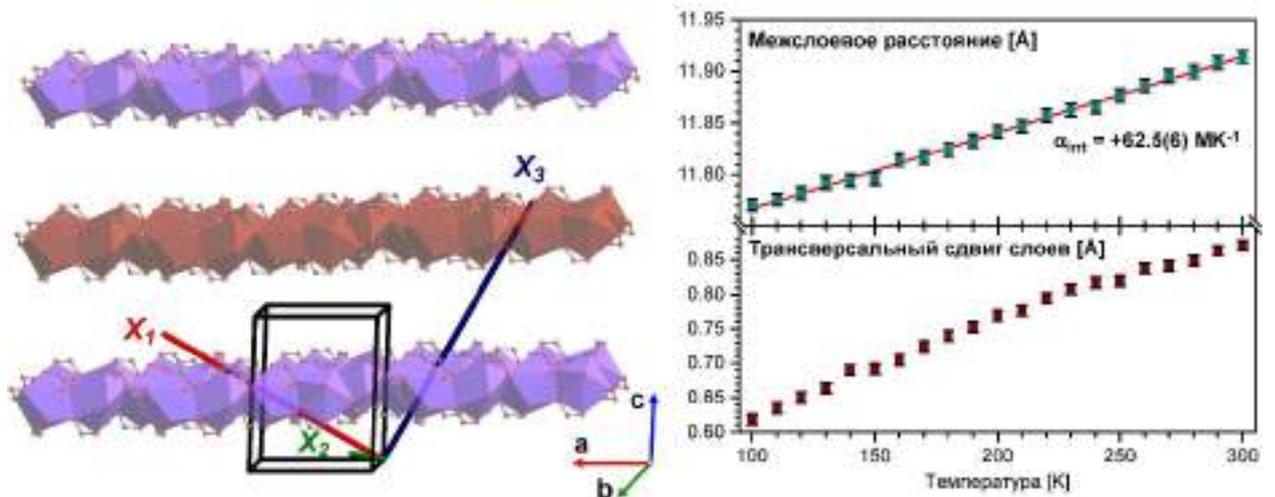


Рисунок 4.33. Конфигурация тензора теплового расширения для соединения II-Nd : ориентация главных осей (слева); температурные зависимости некоторых структурных параметров (справа).

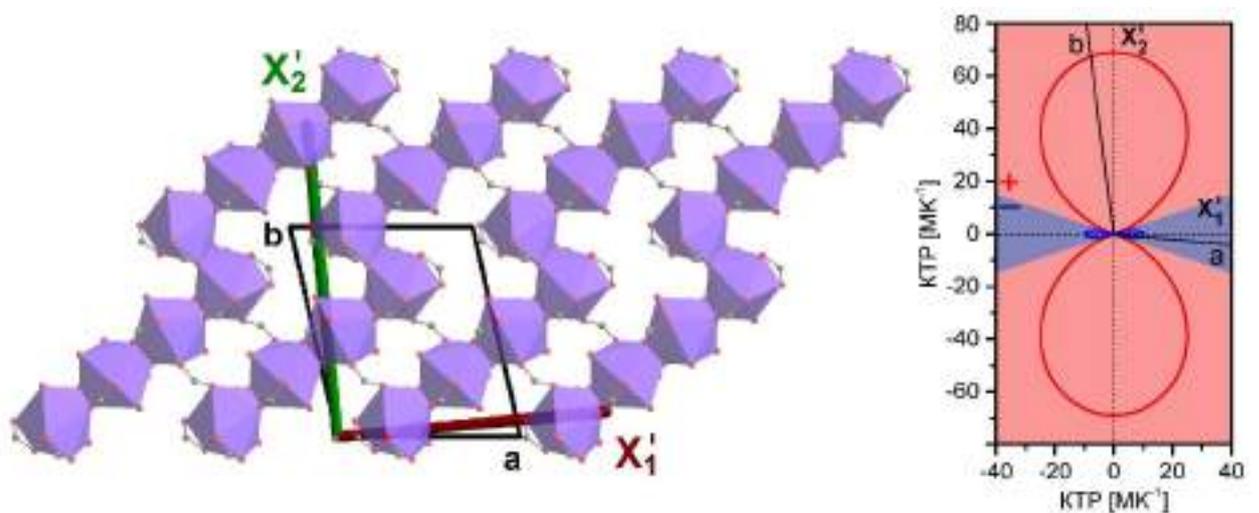


Рисунок 4.34. Тепловое расширение структуры II-Nd в плоскости слоя: главные оси (X_1' , X_2') и индикатриса двумерного тензора теплового расширения (собственно фигура и направления положительных и отрицательных КТР) в сопоставлении с ориентацией относительно кристаллографических осей.

Помимо продольных деформаций структурного слоя, следует также обратить внимание на сдвиговые составляющие. К примеру, угол между нормалью к полимерной цепи и вектором $[\bar{1}00]$ (κ), характеризующий относительный сдвиг соседних цепей вдоль собственной оси, демонстрирует практически линейное убывание во всем диапазоне

100–300 К с температурным коэффициентом $\alpha_\kappa = \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right) = -40.7(6) \text{ MK}^{-1}$ (рис. 4.35). Таким образом, тепловые деформации слоя в структуре **II-Nd** можно описать как удлинение полимерных цепей при их продольном сдвиге друг относительно друга, что приводит к возникновению направлений положительного (X_1) и отрицательного (X_2) теплового расширения. Отметим, что несовпадение направления главной оси X_2 с направлением полимерных цепей (ось [110]) связано именно с наличием сдвиговых деформаций в слое, которые, согласно формализму тензорной алгебры, могут быть представлены как комбинация растяжения и сжатия вдоль двух взаимно перпендикулярных осей.

Поскольку для соединений серии **II-Ln** не было обнаружено явных аномалий структурной динамики – к примеру, нелинейного теплового расширения и/или колоссальных КТР, сильно чувствительных к радиусу иона РЗЭ, политермические эксперименты были выполнены только для образца **II-Nd** в качестве представительного соединения. В отличие от структурных типов **I-Ln** и **III-Ln**, соединения семейства **II-Ln** не демонстрируют вариативности упаковки слоев (т.е. политипии), которая также могла бы повлиять на характер теплового расширения. Существенно больший интерес представляют слоистые моногидраты пропионатов иттрия и тяжелых ($\text{Ln} = \text{Ho-Lu}$) лантаноидов, для которых, помимо политипии и структурно чувствительного теплового расширения, удалось реализовать твердофазные структурные переходы.

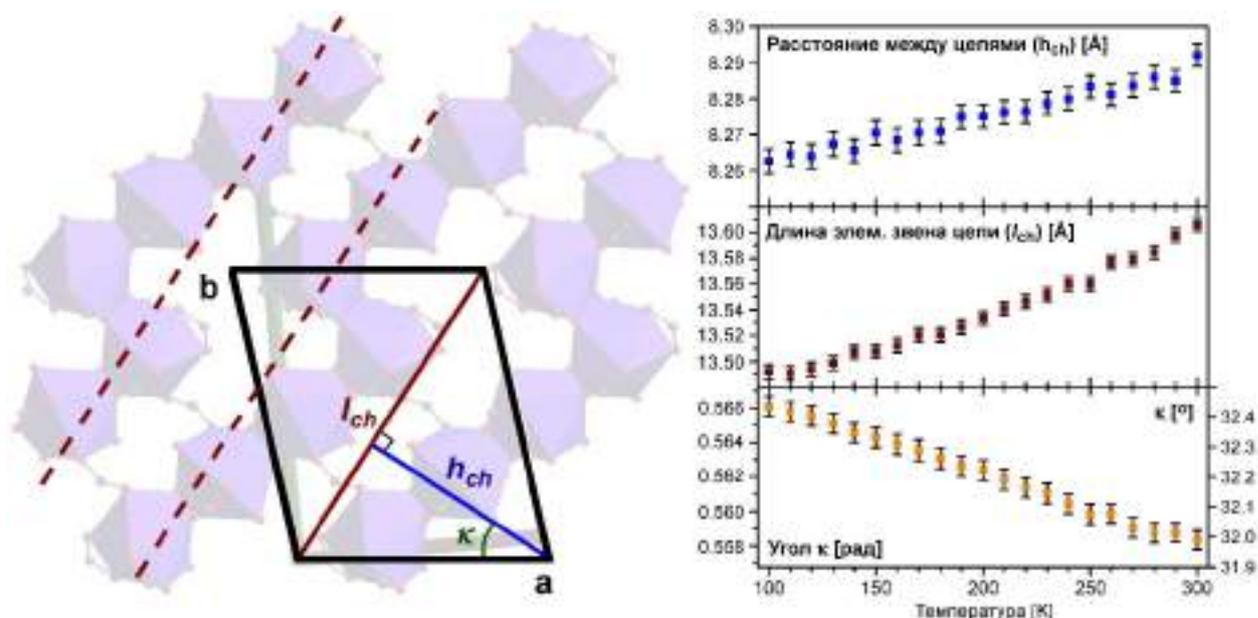


Рисунок 4.35. Температурные зависимости избранных параметров полимерного слоя в структуре **II-Nd**. Направление распространения полимерных цепей отмечено пунктирными линиями.

4.2.4. Слоистые координационные полимеры $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (**III-Ln**; Ln = Ho–Lu, Y)

Синтез $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (III-Ln**; Ln = Ho–Lu, Y).** В отличие от пропионатов РЗЭ начала и середины ряда (Ln = Pr–Dy), образующих в зависимости от условий синтеза сольваты различного состава и структуры (**II-Ln**, **IV-Ln**, **V-Ln**), аналогичные соединения иттрия и тяжелых РЗЭ воспроизводимо кристаллизуются из водных и органических растворов (методики 1.1–1.3) в виде продуктов с общей формулой $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (Ln = Ho–Lu, Y). Данные рентгеновской дифракции выявили существование двух политипов (**III α -Ln**, **III β -Ln**) для всех соединений данной серии, которые удалось выделить в виде фазово-чистых образцов. Аналогично политипам **I(α,β)-Ln**, химические и спектроскопические методы не позволяют надежно различать фазы **III(α,β)-Ln**, поэтому для идентификации продуктов синтеза и отслеживания структурных переходов были использованы методы рентгеновской дифракции.

В ходе синтетических экспериментов было установлено, что фазовый состав продуктов, непосредственно кристаллизующихся из исходных растворов пропионатов РЗЭ, оказывается чувствительным к скорости кристаллизации. Так, медленное упаривание раствора в течение нескольких суток в атмосферных условиях позволяет селективно получать политип **III β -Ln**, в то время как осадки, полученные быстрым упариванием в потоке воздуха в течение ~30 минут, содержат оба политипа в виде смеси. Последняя, однако, подвергается количественной конверсии в фазу **III α -Ln** при «ударном» охлаждении жидким азотом (рис. П13) и не претерпевает дальнейших структурных превращений при хранении в атмосферных условиях.

Кристаллические структуры $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (III-Ln**).** Согласно данным рентгеновской дифракции, соединения семейства **III(α,β)-Ln** также обладают слоистым строением, а важнейшим различием между фазами **III α -Ln** и **III β -Ln**, помимо кристаллографической симметрии, является мотив упаковки слоев. В отличие от моногидратов пропионатов РЗЭ большего радиуса (**I-Ln**, **II-Ln**), полимерные слои в структурах **III(α,β)-Ln** не содержат протяженных цепочечных фрагментов и состоят из дискретных димерных блоков, сочлененных мостиковыми лигандами в двухмерную сетку. Рассмотрим кристаллохимические особенности семейства **III-Ln** соединений на примере политипов **III(α,β)-Tm**.

Соединение α - $[Tm_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (**III α -Tm**) кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. группа $P\bar{1}$). Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит два атома тулия (Tm1, Tm2), две молекулы воды и шесть пропионат-анионов. Атом Tm1 координирует атомы кислорода молекулы воды (O1W), одного хелатного

(O1–O2), хелатно-мостикового (O3–O4) и мостикового (O5) пропионат-анионов, а также одного хелатно-мостикового (O4ⁱ) и одного мостикового (O12ⁱⁱ) пропионат-анионов из симметрически связанных фрагментов (рис. П14, табл. П25). Таким образом, атом Tm1 обладает КЧ, равным 8, а соответствующий координационный полиэдр наилучшим образом описывается как тригондодекаэдр TDD-8 (фактор невязки CShM = 2.136; табл. П10). Атом Tm2 обладает идентичной конфигурацией координационного окружения со статистически незначимыми отклонениями в длинах соответствующих связей Tm–O (табл. П25).

Пары атомов Tm1ⁱ…Tm1ⁱ и Tm2ⁱⁱⁱ…Tm2ⁱⁱⁱ сочленяются хелатно-мостиковыми пропионат-анионами, образуя centrosymmetric димеры [Tm₂(H₂O)₂Prop₄(Prop₄)_{0.5}]. В целом, последние достаточно схожи с димерными блоками, встречающимися среди гидратов ацетатов РЗЭ, а также слоистых (**I-Ln**) и молекулярных (**V-Ln**) пропионатов РЗЭ, однако характеризуются меньшим КЧ (8) центрального атома металла по сравнению с родственными соединениями **I-Ln** ввиду меньшего ионного радиуса РЗЭ. Каждый димер [(Tm1)₂(H₂O)₂Prop₄(Prop₄)_{0.5}] связывается (*Z,E*)-мостиковыми пропионат-анионами с четырьмя соседними димерами [(Tm2)₂(H₂O)₂Prop₄(Prop₄)_{0.5}], образуя протяженные слои с искаженной «паркетной» упаковкой димерных блоков (рис. 4.36). Соседние слои взаимодействуют друг с другом посредством ненаправленных вандерваальсовых взаимодействий.

Согласно данным РСА, соединение **IIIβ-Tm** характеризуется более высокой кристаллографической симметрией (моноклинная сингония, пр. группа *P2₁/c*). В целом, мотив связывания металл-лиганд и конфигурация полимерного слоя аналогичны таковым для фазы **IIIα-Tm**, однако все атомы тулия и соответствующие им димеры [Tm₂(H₂O)₂Prop₄(Prop₄)_{0.5}] оказываются симметрически эквивалентными (рис. П14). При этом структура **IIIβ-Tm** характеризуется иным мотивом упаковки соседних слоев, что делает правомерным называть фазы **III(α,β)-Tm** политипами. Рассмотрим различия между последними более подробно.

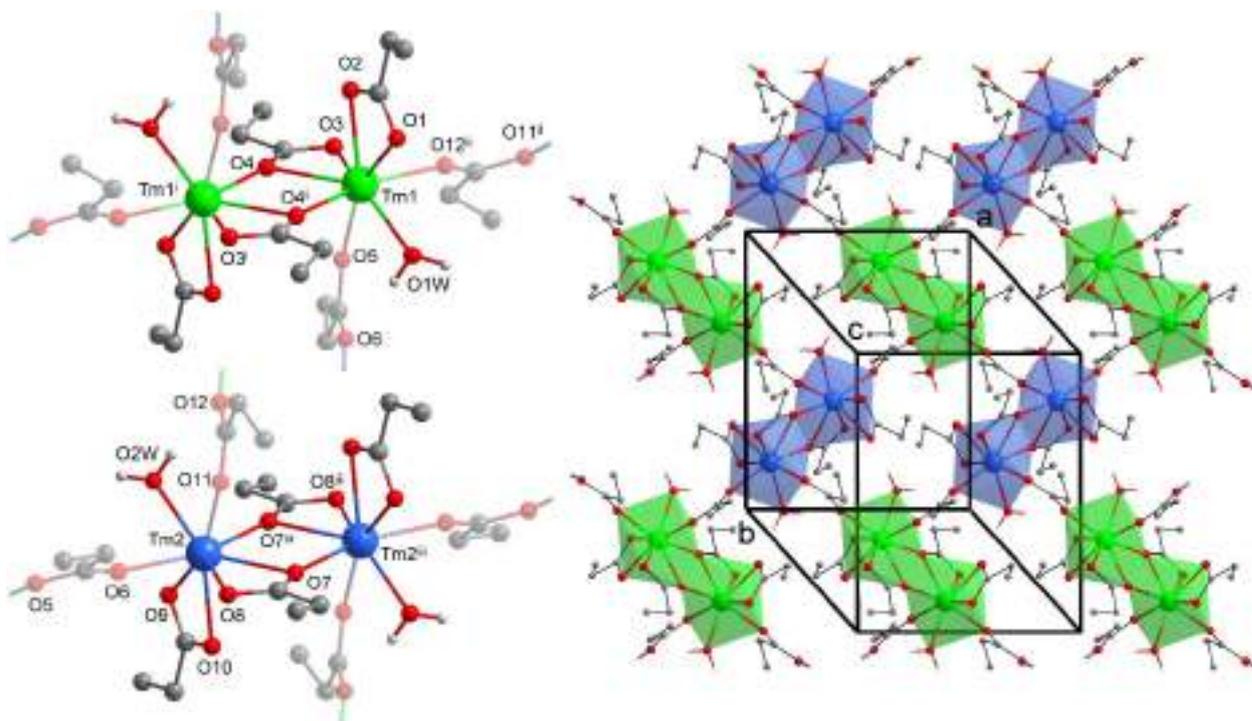


Рисунок 4.36. Димеры $[\text{Tm}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_4(\text{Pror}_4)_{0.5}]$ (слева) и топология полимерного слоя (справа) в кристаллической структуре **IIIa-Tm**. Координационные полиэдры, соответствующие неэквивалентным атомам Tm1 и Tm2, обозначены разными цветами для наглядности. Коды симметрии: (i) $1 - x, -y, 1 - z$; (ii) $1 + x, y, z$; (iii) $-x, 1 - y, 1 - z$.

Полимерные слои в кристалле **IIIa-Tm** располагаются параллельно плоскости (001) – таким образом, вектора элементарной ячейки a и b отвечают трансляциям внутри отдельного слоя c . Рассматривая взаимное расположение двух соседних слоев, следует разложить вектор «межслоевой» трансляции c на проекции перпендикулярно и внутри слоя. При этом первая по своему абсолютному значению соответствует межслоевому расстоянию и составляет $11.090(6) \text{ \AA}$ при низкой (120 К) температуре. С другой стороны, вектор c обладает ненулевой проекцией в плоскости (001), которая составляет примерно половину вектора $\bar{a} + \bar{b}$ – таким образом, второй слой смещен относительно первого примерно на половину диагонали грани (001) элементарной ячейки, причем димеры $[\text{Tm}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_4(\text{Pror}_4)_{0.5}]$ в соседних слоях расположены друг над другом по мотиву крест-накрест (рис. 4.37). Иными словами, расположение слоев в структуре **IIIa-Tm** может быть описано как упаковка по искаженному АВАВ мотиву, поскольку положения слоев в плоскости (001) чередуются через один с малым ($<1.5 \text{ \AA}$) смещением в данной плоскости.

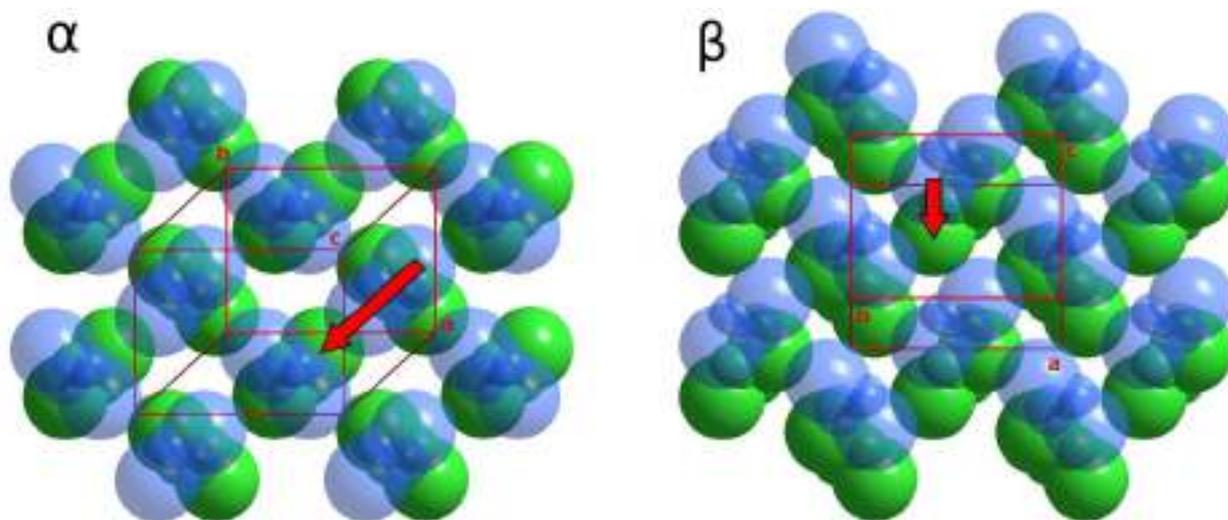


Рисунок 4.37. Взаимное расположение двух соседних слоев в кристаллических структурах **III α -Tm** (слева) и **III β -Tm** (справа). Положения димеров $[\text{Tm}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_4(\text{Pror}_4)_{0.5}]$ схематически обозначены фрагментами $[\text{Tm}_2\text{O}_2]$ в модели ван-дер-ваальсовых сфер. Проекция векторов «межслоевых» трансляций на плоскость структурного слоя (c и a в случае поли типов **III α -Tm** и **III β -Tm**, соответственно) обозначены красными стрелками.

В случае поли типа **III β -Tm** соседние слои также расположены с ненулевым сдвигом в собственной плоскости (соответствует кристаллографической плоскости (100), рис. 4.37). При этом проекция вектора a , который в данном случае играет роль «межслоевой» трансляции, на плоскость слоя оказывается коллинеарной вектору c ввиду моноклинной симметрии и составляет примерно $-0.31c$ – таким образом, положение слоев практически точно повторяется через каждые три трансляции, что может быть описано как упаковка по искаженному ABCABC мотиву (рис. 4.38).

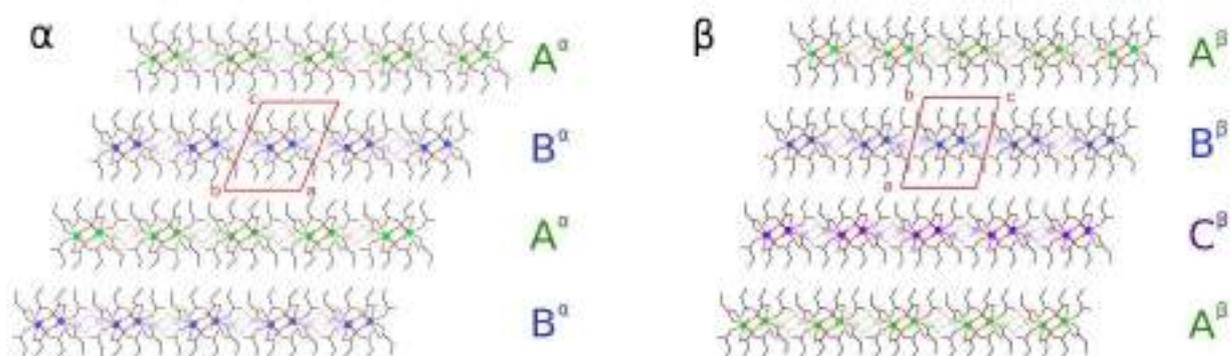


Рисунок 4.38. Упаковка слоев в кристаллических структурах **III α -Tm** (слева) и **III β -Tm** (справа), вид в разрезе. Для обоих поли типов указан порядок чередования слоев (ABAB или ABCABC).

Следует отметить, что отличительной характеристикой поли типов **III(α,β)-Ln** по сравнению со слоистыми структурами **I(α,β)-Ln** является то, что в последнем случае два поли типа характеризуются различной ориентацией полимерных цепей в соседних слоях:

параллельной в случае фазы **I α -Ln** и упаковкой типа крест-накрест в случае фазы **I β -Ln** (разд. 4.2.2). По всей видимости, именно различия во взаимной ориентации цепей не позволяют осуществлять твердофазные переходы между политипами **I(α,β)-Ln** ввиду высокого энергетического барьера – действительно, обе фазы устойчивы ко взаимопревращениям во всем интервале температур 100–350 К, а дальнейший нагрев приводит к их необратимому разложению. Напротив, в обеих модификациях **III(α,β)-Ln** соседние слои связаны друг с другом параллельным переносом (т.е. трансляцией) без дополнительных поворотов и/или отражений. Следовательно, пренебрегая малыми изменениями в структуре слоя, политип **III α -Ln** может быть гипотетически получен из **III β -Ln** посредством простого сдвига слоев на вектор, равный разности векторов «внутрислоевых» трансляций $\bar{a}_\beta - \bar{c}_\alpha$, длина которого составляет ~ 5.9 Å (рассчитано для моделей структур **III α -Tm** и **III β -Tm** при 290 К). Разумно предположить, что именно такой механизм реализуется при температурном воздействии на образцы **III β -Ln**, что обуславливает протекание низкотемпературных твердофазных переходов **III β -Ln** \rightarrow **III α -Ln** типа монокристалл-монокристалл.

Фазовые переходы и тепловое расширение в кристаллических структурах политипов (α,β)-[Ln₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ (III-Ln). Согласно данным рентгеновской дифракции, политип **III α -Ln** устойчив к охлаждению до 100 К, что позволяет исследовать его структуру как при низкой, так и при комнатной температуре. Напротив, образцы **III β -Ln** (Ln = Ho–Lu, Y) претерпевают переход в соответствующие фазы **III α -Ln** при охлаждении, о чем свидетельствуют соответствующие данные порошковой рентгеновской дифракции, записанные при 100 К (рис. 4.39, П13). Более того, обратное отогревание образцов до 300 К и даже выдерживание при 350 К не приводит к обратной конверсии в политип **III β -Ln** – таким образом, наблюдаемый фазовый переход **III β -Ln** \rightarrow **III α -Ln** является необратимым по температуре. С другой стороны, механическое воздействие на образец **III α -Ln** позволяет осуществить обратный переход в фазу **III β -Ln**. Действительно, после 5 минут тщательного перетирания в ступке рефлекс политипа **III α -Ln** исчезают, и вместо них появляются отражения, соответствующие политипу **III β -Ln** (рис. 4.39).

Любопытно отметить, что наблюдаемый структурный переход **III β -Ln** \rightarrow **III α -Ln** относится к фазовым переходам типа монокристалл-монокристалл, т.е. протекает без разрушения и/или растрескивания кристаллов. Действительно, дифракционная картина исходного монокристалла [Tm₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ при 290 К, соответствующая фазе **III β -Tm**, изменяется при охлаждении до 250 К в потоке холодного азота и обнаруживает набор брэгговских пиков, характерных для политипа **III α -Tm**, а не дебаевых колец – таким

образом, образец после фазового перехода остается монокристаллом и не переходит в поликристаллическое состояние. Как и в случае с поликристаллическими образцами **III-Ln**, обратное нагревание монокристалла до 290 К не приводило к обратному фазовому переходу, что позволило записать массив дифракционных данных и уточнить кристаллическую структуру **III α -Tm** при 290 К.

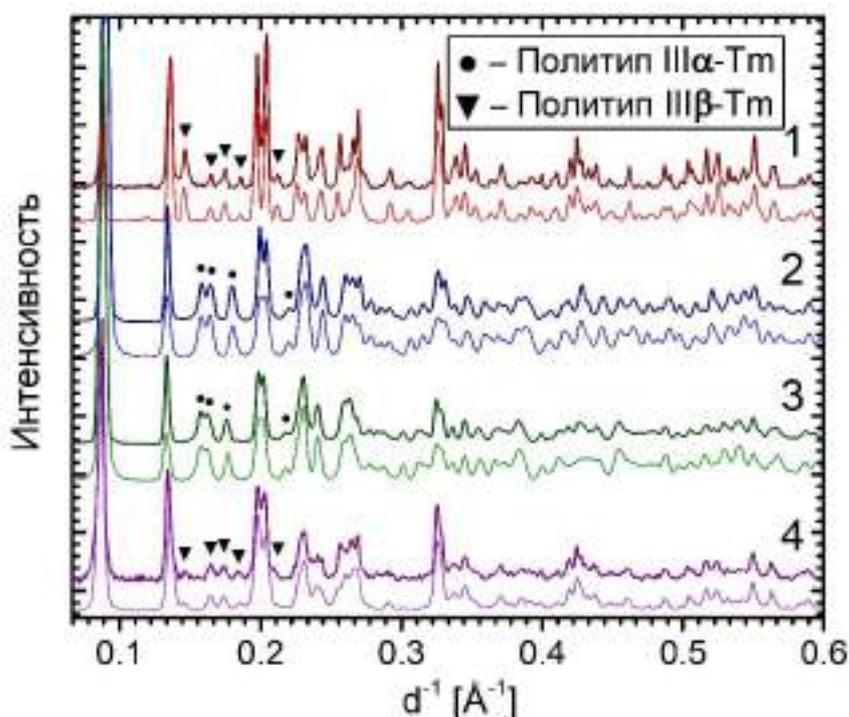


Рисунок 4.39. Данные РФА образца **III β -Tm**: (1) исходный образец (**III β -Tm**), (2) образец при 100 К (**III α -Tm**), (3) размороженный образец при 300 К (**III α -Tm**), (4) размороженный образец после механического перетирания (**III β -Tm**). Теоретические профили соответствующих политипов показаны под экспериментальными. Рефлексы, не помеченные как «характеристические», могут относиться к обоим политипам. Поскольку для образцов **III(α,β)-Ln** при исследовании фазовых переходов были записаны рентгенограммы при разных длинах волны (Cu K α_1 на лабораторном приборе и 0.70000 Å на синхротронном источнике излучения), для однородности данных рентгенограммы представлены в координатах d^{-1} ($d^{-1} = 2\sin(\theta)/\lambda$).

Подробное исследование низкотемпературного поведения соединений **III β -Ln** дифракционными и калориметрическими методами не обнаружило существования конкретной точки фазового перехода, поскольку протекание последнего оказывается размытым по температуре и, более того, существенно зависит от режима охлаждения. В первую очередь, структурное превращение **III β -Ln** \rightarrow **III α -Ln** протекает количественно при условиях «ударного» охлаждения образцов жидким азотом; более того, монокристалл **III β -Tm**, помещенный в поток холодного азота с температурой 250 К, также переходит в политип **III α -Tm**, что подтверждает определяющую роль резкого охлаждения для превращения между политипами. Напротив, постепенное охлаждение

поликристаллических образцов **III β -Ln** со скоростью 10°С/мин вплоть до 230 К приводит лишь к неполному протеканию перехода, а соответствующие кривые ДСК обнаруживают слабый размытый сигнал в окрестности 250 К, амплитуда и ширина которого не воспроизводятся от образца к образцу (рис. П15).

Учитывая, что оба политипа **III(α,β)-Ln** характеризуются не только аналогичной конфигурацией полимерных слоев, но также одинаковой ориентацией последних в кристалле (как было отмечено выше, один политип может быть преобразован в другой посредством плоскопараллельного сдвига слоев без их поворота), разумно предположить, что обе фазы обладают схожим характером теплового расширения внутри слоя, демонстрируя, в первую очередь, различия в «межслоевых» КТР. В целях проверки данной гипотезы были выполнены политермические дифракционные эксперименты на поликристаллических образцах **III α -Ho** и **III β -Ho**.

В целом, оба политипа **III(α,β)-Ho** характеризуются умеренными тепловыми деформациями, которые сопровождаются слабым и равномерным по температуре сдвигом дифракционных рефлексов без каких-либо аномалий. С другой стороны, фазовый состав образца **III β -Ho** начинает постепенно изменяться при охлаждении до ~180–200 К – а именно, на соответствующих дифрактограммах возникают рефлексы, соответствующие α -политипу (рис. 4.40). Отметим, что сохранение фазовой чистоты данного образца и предотвращение фазовых переходов вплоть до 180–200 К были достигнуты посредством снижения скорости охлаждения, которая в данном случае составляла менее 1 К/мин.

Согласно данным полнопрофильного уточнения, политип **III α -Ho** демонстрирует неотрицательное тепловое расширение. Хотя некоторые параметры элементарной ячейки визуально демонстрируют отклонения от линейного тренда (рис. 4.41), соответствующие деформации вдоль главных осей удовлетворительно описываются линейным законом без какого-либо значимого нелинейного (к примеру, квадратичного или сигмоидального) вклада.

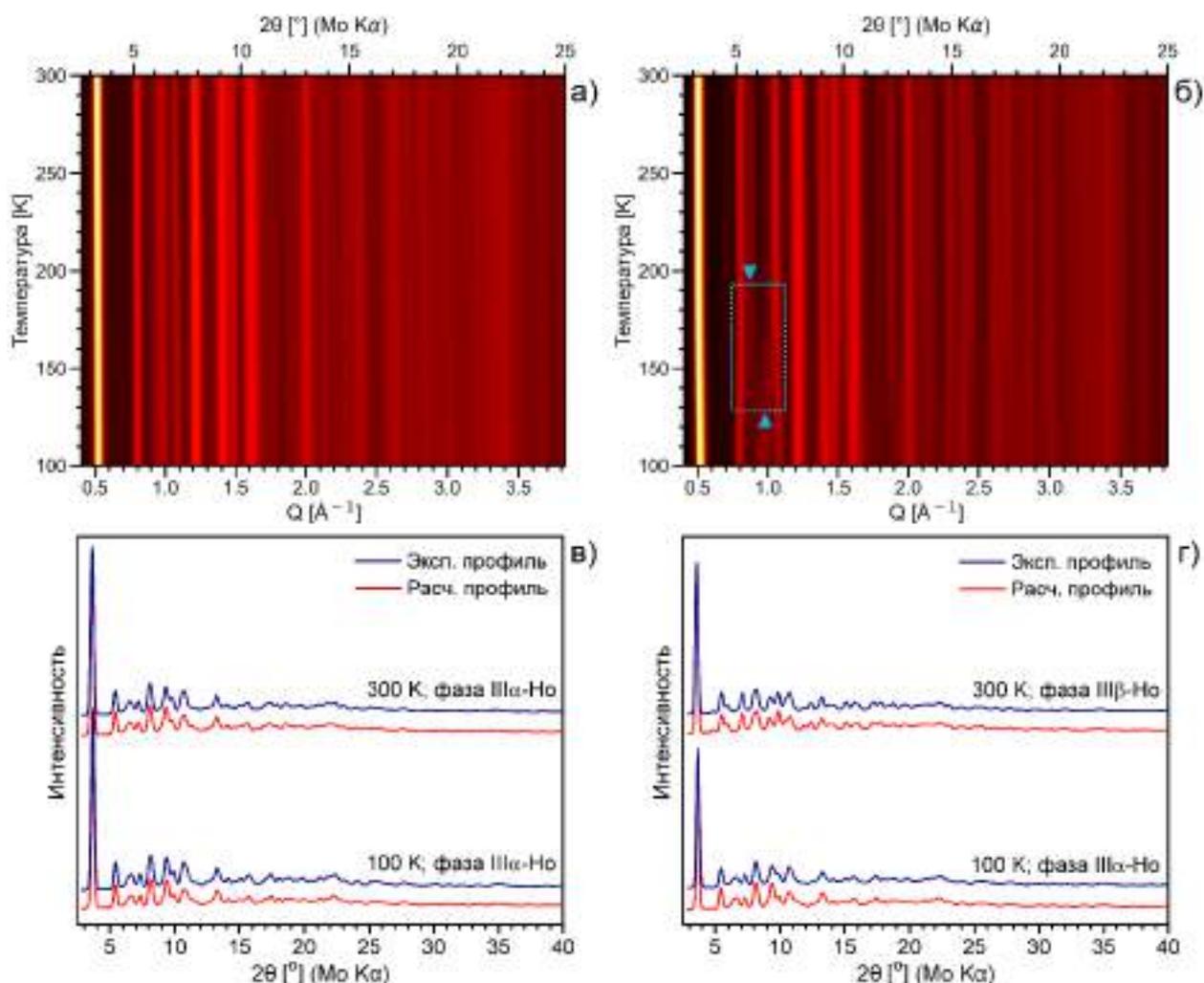


Рисунок 4.40. Данные политермической рентгеновской дифракции для образцов **III α -Ho** (а) и **III β -Ho** (б), изображенные в виде цветowych карт; дифрактограммы для крайних (100 и 300 К) температурных точек для образцов **III α -Ho** (в) и **III β -Ho** (г) в сопоставлении с соответствующими теоретическими рентгенограммами. Область тепловой карты, на которой максимально наглядно проявляется фазовый переход, помечена пунктирной рамкой – группы рефлексов, соответствующие политипам **III α -Ho** и **III β -Ho**, помечены треугольными маркерами.

В первую очередь отметим, что, в отличие от параметров *b* и *c*, значительно изменяющихся при нагревании, параметр *a* демонстрирует значительно более пологий рост по температуре. Анализ соответствующего тензора теплового расширения обнаруживает неотрицательные деформации во всех направлениях, причем вдоль одной из главных осей (X_1) наблюдается близкий к нулю ($\alpha_1 = +2.6(8) \text{ MK}^{-1}$) линейный КТР. Напротив, двум другим главным осям (X_2, X_3) соответствуют значимые положительные линейные КТР ($\alpha_2 = +38.1(12) \text{ MK}^{-1}$; $\alpha_3 = +91.4(19) \text{ MK}^{-1}$; рис. 4.41), причем, как и в случае соединений **I-Ln** и **II-Ln**, ось наибольшего линейного КТР направлена в межслоевое пространство, а угол между данной осью и плоскостью слоя составляет $\sim 60^\circ$.

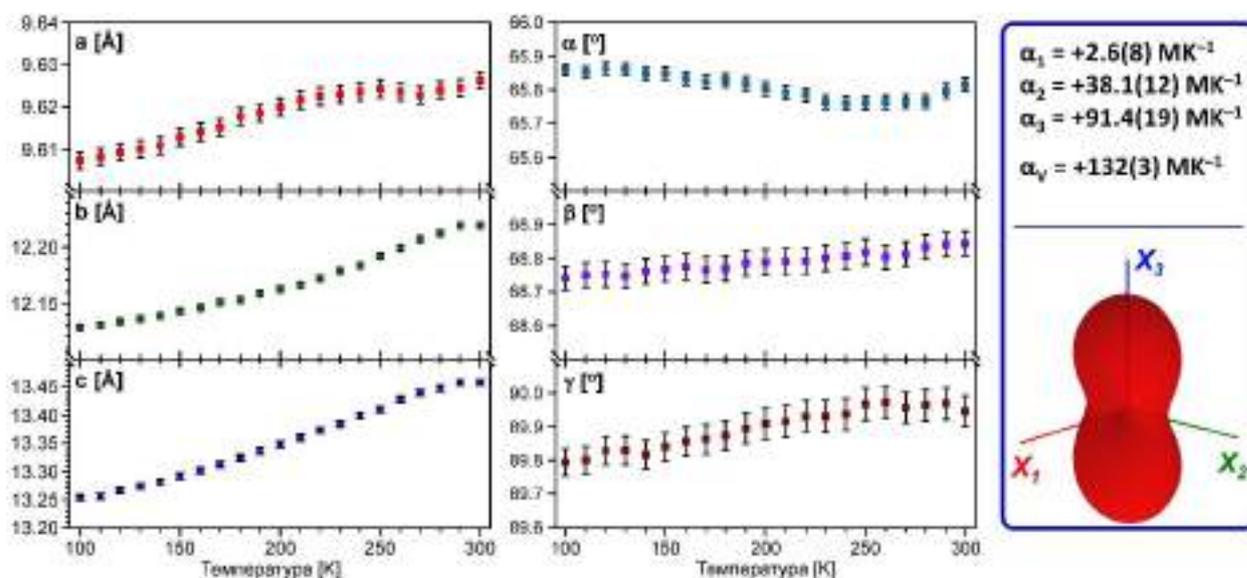


Рисунок 4.41. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения **IIIa-No**, определенные из полнопрофильного уточнения данных политермического дифракционного эксперимента (слева); линейные КТР вдоль главных осей и индикатриса тензора теплового расширения (справа).

Рассмотрим тепловое расширение структуры **IIIa-No** вдоль выделенных структурных направлений, а именно – вдоль нормали к слоям и внутри отдельного слоя. В первую очередь, межслоевое расстояние значительно увеличивается с температурой, а соответствующий линейный КТР (α_{int}) составляет $+81.2(17) \text{ MK}^{-1}$. Меньшие по модулю деформации наблюдаются внутри полимерных слоев – при этом, в отличие от вышерассмотренных соединений **Ia-Ln** и **II-Ln**, демонстрирующих наличие направлений положительного и отрицательного линейных КТР внутри слоя, в случае соединения **IIIa-No** полимерные слои претерпевают всестороннее положительное тепловое расширение (рис. 4.42), а линейные КТР вдоль соответствующих главных осей двумерного тензора (X_1', X_2') составляют $+8.1(3) \text{ MK}^{-1}$ и $+41.9(12) \text{ MK}^{-1}$, соответственно. Таким образом, тепловое расширение структуры вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений (нормаль к плоскости слоя n_{001} и главные оси двумерного тензора X_1', X_2') является положительным, что, казалось бы, противоречит результатам, полученным для главных осей трехмерного тензора, содержащего направление с практически нулевым линейным КТР. Данный эффект объясняется присутствием в структуре сдвиговых деформаций в базисе (n_{001}, X_1', X_2'), которые в сочетании с растяжением полимерных слоев и их удалением друг от друга дают практически нулевое тепловое расширение вдоль оси X_1 , наклоненной на $\sim 20^\circ$ к плоскости слоя.

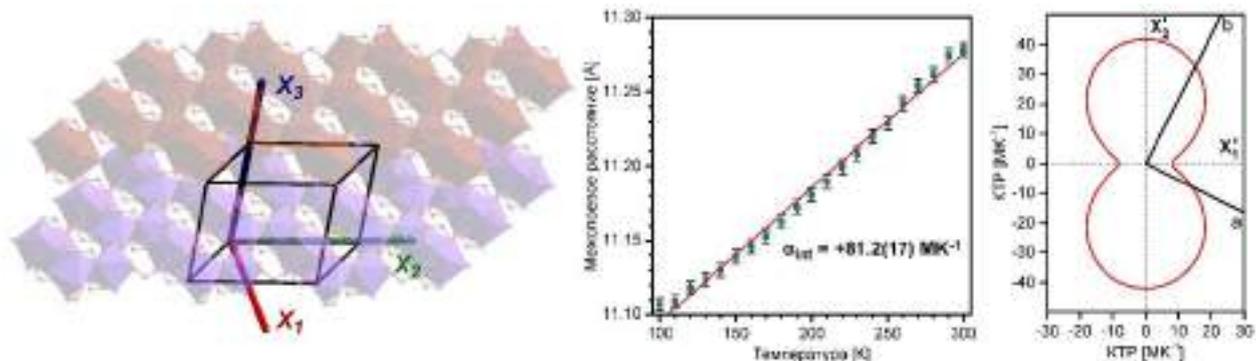


Рисунок 4.42. Тепловое расширение структуры **IIIa-No**: ориентация главных осей тензора теплового расширения (слева); температурная зависимость межслоевого расстояния (по центру); тепловое расширение внутри полимерного слоя, изображенное в виде двумерного тензора теплового расширения с указанием ориентации соответствующих главных осей (X_1' , X_2') относительно векторов трансляции (справа).

Тепловое расширение политипа **IIIb-No** также оказывается положительно определенным и хорошо описывается линейным законом в диапазоне 200–300 К. Анализ параметров элементарной ячейки при более низких температурах является нецелесообразным ввиду протекания фазового перехода и постепенного появления на соответствующих рентгенограммах рефлексов, отвечающих политипу **IIIa-No**. Ввиду более высокой кристаллографической симметрии (пр. группа $P2_1/c$) одна из главных осей тензора теплового расширения (X_2) зафиксирована вдоль выделенного направления, а именно – вдоль оси моноклинности b ; при этом две остальные главные оси (X_1 , X_3) располагаются параллельно плоскости (010). Как и в случае политипа **IIIa-No**, структура **IIIb-No** также содержит направление с практически нулевым линейным КТР, которое в данном случае оказывается практически параллельным вектору «внутрислоевой» трансляции c (рис. 4.43, табл. П28). При этом третья главная ось (X_3) расположена под углом $\sim 85^\circ$ к плоскости слоя (100) – таким образом, тепловое расширение **IIIb-No** характеризуется увеличением межслоевого расстояния при незначительном плоскопараллельном сдвиге полимерных слоев. Любопытно отметить, что линейный КТР вдоль нормали к слою ($\alpha_{\text{int}} = +42.8(6) \text{ MK}^{-1}$) оказывается меньше такового вдоль «внутрислоевой» оси X_2 ($\alpha_2 = +51.9(5) \text{ MK}^{-1}$), а также составляет около 50% от величины α_{int} , наблюдаемой для политипа **IIIa-No** ($+81.2(17) \text{ MK}^{-1}$). Стоит отметить, что в случае обоих политипов **III(a,b)-No** все слои связаны друг с другом посредством плоскопараллельного сдвига без поворота вокруг собственной оси – следовательно, наблюдаемые различия в значениях α_{int} не допускают объяснения на основании анизотропного расширения полимерных слоев, как это наблюдалось для политипов **I(a,b)-Ln**. Возможно, данный эффект связан с различной плотностью упаковки слоев в кристалле, которая во всем диапазоне 200–300 К оказывается выше для политипа **IIIa-No**.

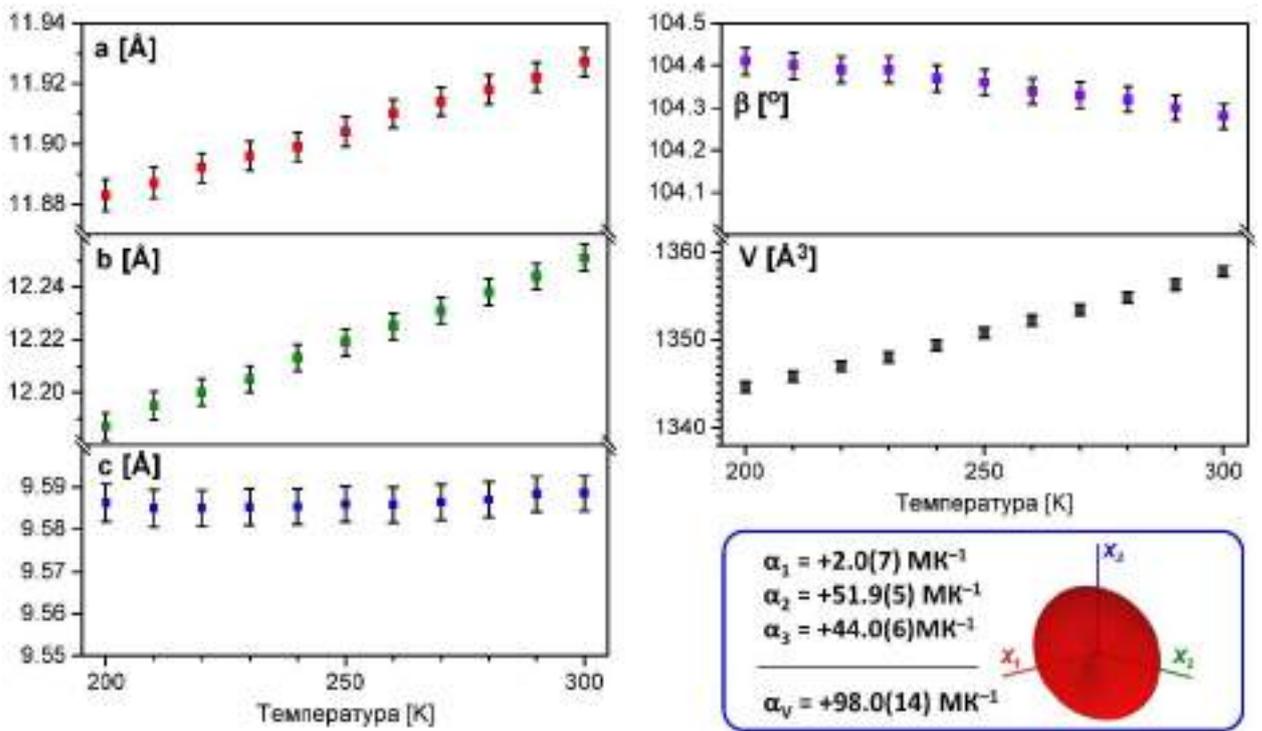


Рисунок 4.43. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения **Пβ-Нo**, определенные из полнопрофильного уточнения данных политермического дифракционного эксперимента (слева); линейные КТР вдоль главных осей и индикатриса тензора теплового расширения (справа).

Рассмотрим тепловые деформации внутри отдельного слоя в структуре **Пβ-Нo**. Ввиду ортогональности векторов трансляции **b** и **c** последние совпадают по направлению с соответствующими главными осями двумерного тензора теплового расширения. Как и в случае политипа **Пβ-Нo**, полимерные слои претерпевают анизотропные деформации с минимальными и максимальными линейными КТР, равными $+3.1(9) \text{ MK}^{-1}$ и $+51.9(5) \text{ MK}^{-1}$, соответственно, что соответствует невыпуклой индикатрисе с характерной формой «восьмерки» (рис. 4.44). Отметим, что при этом главные оси плоского и трехмерного тензоров X_2' и X_2 направлены одинаково и обладают идентичным линейным КТР, а тепловое расширение вдоль оси X_1' представляет собой сумму вкладов от положительного теплового расширения вдоль осей X_1 и X_3 , наклоненных к плоскости слоя под углами $\sim 5^\circ$ и $\sim 85^\circ$, соответственно.

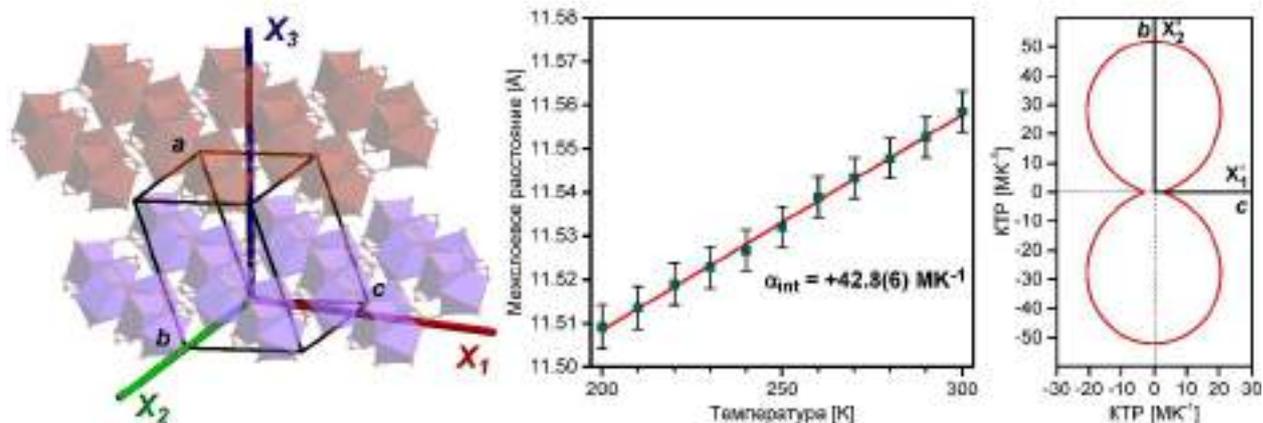


Рисунок 4.44. Тепловое расширение структуры **IIIβ-No**: ориентация главных осей тензора теплового расширения (слева); температурная зависимость межслоевого расстояния (по центру); тепловое расширение внутри полимерного слоя, изображенное в виде двумерного тензора теплового расширения с указанием ориентации соответствующих главных осей (X_1' , X_2') относительно векторов трансляции (справа).

Учитывая идентичную структуру и ориентацию слоев в политипах **III(α,β)-No**, было бы разумно предположить, что тепловые деформации внутри слоя должны быть одинаковыми в обоих случаях, а наблюдаемые отклонения в ориентации главных осей связаны с экспериментальными погрешностями. Тем не менее, дополнительное исследование двумерного тензора теплового расширения для структуры **IIIα-No** методом Монте-Карло показывает воспроизводимое отклонение главных осей относительно кристаллографических – таким образом, наблюдаемый эффект оказывается значимым. С другой стороны, «объемный» КТР двумерного тензора, соответствующий температурному росту площади слоя, совпадает для обоих политипов в пределах диапазона $\pm 3\sigma$ ($+50.0(11) \text{ MK}^{-1}$ и $+54.9(10) \text{ MK}^{-1}$ для фаз **IIIα-No** и **IIIβ-No**, соответственно) – таким образом, суммарные деформации в плоскости слоя оказываются для фаз **III(α,β)-No** практически одинаковыми.

Таким образом, слоистые координационные полимеры **III-Ln** ($\text{Ln} = \text{No-Lu}, \text{Y}$), подобно родственным соединениям **I-Ln** ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$), демонстрируют политипию, причем мотив упаковки полимерных слоев существенно влияет на тепловое расширение соответствующих фаз. При этом, в отличие от **I-Ln**, не допускающих твердофазных превращений между политипами, для соединений **III-Ln** удалось осуществить фазовые переходы, контролируемые температурным и механическим воздействием. Для более подробного исследования взаимосвязей структура-свойство среди слоистых пропионатов РЗЭ нами были выполнены квантовохимические расчеты энергии внутри- и межслоевых взаимодействий для моделей соответствующих кристаллических структур **I-Ln** и **III-Ln**.

4.2.5. Данные квантовохимических расчетов для кристаллических структур I-Ln и III-Ln

Полимеры (α, β) - $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (I α -Ce, I β -Ce). Для обоих политипов I (α, β) -Ce были выполнены расчеты энергии в точке с использованием моделей соответствующих кристаллических структур, предварительно оптимизированных с фиксированными параметрами ячейки, соответствующими низкотемпературному (100 К; модели I (α, β) -Ce^{100К}) и высокотемпературному (300 К; модели I (α, β) -Ce^{300К}) состояниям. Проведенные расчеты позволили выполнить оценку энергии внутри- и межслоевых взаимодействий. В частности, энергия взаимодействия между двумя соседними слоями (E_{int}) была рассчитана на основании гипотетического процесса извлечения слоя из соответствующей кристаллической структуры ($\Delta_r E = -2E_{\text{int}}$; рис. 4.45). Отметим, что здесь и далее все рассчитанные значения энергии (в том числе E_{int}) приведены в пересчете на 1 моль элементарных ячеек, а работа когезии W_{coh} – в пересчете на 1 квадратный метр поверхности грани (001), соответствующей плоскости полимерных слоев.

В первую очередь, значения E_{int} , рассчитанные для низкотемпературных моделей I α -Ce^{100К} и I β -Ce^{100К}, оказываются очень близкими друг к другу и составляют примерно –103 и –100 кДж/моль, соответственно, что эквивалентно значениям W_{coh} , равных 149 и 144 мДж/м² (табл. П29). Следует отметить, что преобладающий вклад в E_{int} приходится именно на вандерваальсовы взаимодействия, как и следовало ожидать для слоистых структур с незаряженными слоями, соприкасающимися друг с другом неполярными группами.

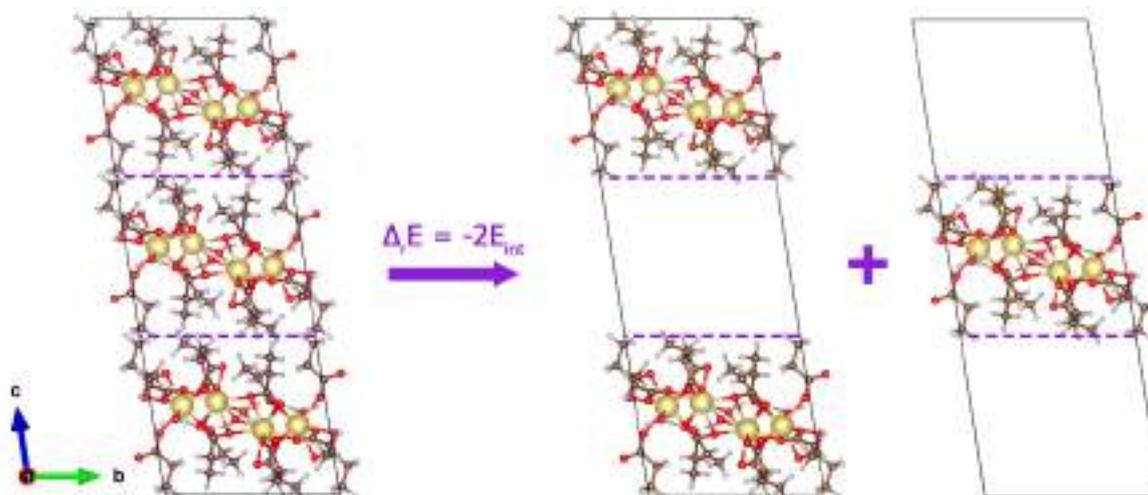


Рисунок 4.45. Схема гипотетического процесса извлечения слоя, смоделированная для определения E_{int} и W_{coh} для кристаллической структуры I α -Ce. В случае политипа I β -Ce расчет был выполнен аналогичным образом с использованием сверхъячейки (a , b , $2c$) с четырьмя слоями внутри.

Расчеты для моделей I α -Ce^{300К} и I β -Ce^{300К} выявляют значимые энергетические различия между политипами. С одной стороны, межслоевые взаимодействия у политипа

I α -Ce ослабевают значительно сильнее ($E_{\text{int}} = -77$ кДж/моль, $W_{\text{coh}} = 111$ мДж/м²), чем у политипа **I β -Ce** ($E_{\text{int}} = -90$ кДж/моль, $W_{\text{coh}} = 129$ мДж/м²) относительно соответствующих низкотемпературных моделей. Полученные результаты согласуются с данными политермической рентгеновской дифракции, которые показывают закономерное увеличение межслоевого расстояния с температурой, причем данный эффект выражен существенно сильнее в случае фазы **I α -Ce**. Более интересный результат был получен из расчетов энергии квазиизолированных слоев $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_6]_{\infty}$ для всех четырех моделей структур. Так, полная энергия слоя, извлеченного из модели **I α -Ce**^{300К}, оказывается на ~9.4 кДж/моль ниже таковой для слоя, извлеченного из модели **I α -Ce**^{100К}. Стоит отметить, что наблюдаемые энергетические различия связаны именно со структурной перестройкой, а не с т.н. Пулаевым напряжением, эффект от которого, согласно результатам дополнительных расчетов в ячейках равного объема, оказывается почти на порядок меньше (~0.7 кДж/моль, табл. П29). Таким образом, слои $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_6]_{\infty}$ в структуре **I α -Ce** находятся в напряженном состоянии при низких температурах, а при нагревании до 300 К данные напряжения релаксируют. Разумно предположить, что релаксация напряжений в слоях является одной из движущих сил отрицательного теплового расширения, которое, в том числе, сопровождается сжатием полимерных слоев. В целом, аналогичный эффект релаксации слоев наблюдается и для политипа **I β -Ce**, однако соответствующая разница в энергии слоя для низко- и высокотемпературной моделей составляет всего ~2.7 кДж/моль (табл. П29), а, как было рассмотрено в разделе 4.2.2., колоссального отрицательного теплового расширения не наблюдается.

Политипы (α, β)-[Tm₂(H₂O)₂Pror₆]_∞ (III α -Tm, III β -Tm). Расчеты энергии межслоевых взаимодействий были выполнены для оптимизированных моделей кристаллических структур **III(α, β)-Tm** с помощью процедуры, аналогичной таковой для **I(α, β)-Ce**; при этом в качестве стартовой геометрии были взяты соответствующие модели, определенные из данных РСА при 290 К. Как и в случае политипов **I(α, β)-Ce**, основной вклад в энергию межслоевых взаимодействий (E_{int}) дает дисперсионная поправка (Гримме D3 [200]), а численные значения E_{int} составляют -80 кДж/моль и -67 кДж/моль для моделей **III α -Tm** и **III β -Tm**, соответственно ($W_{\text{coh}} = 114$ мДж/м² и 96 мДж/м²; рис. 4.46, табл. П30). При этом расчеты энергии для квазиизолированных слоев $[\text{Tm}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_6]_{\infty}$ обнаруживают ничтожно малую (~0.4 кДж/моль) разницу для двух политипов, а энергетические затраты при переходе от фазы **III α -Tm** к фазе **III β -Tm** ($\Delta_r E = +13$ кДж/моль) практически полностью определяются сменой мотива упаковки, а не деформацией полимерных слоев. Положительное значение $\Delta_r E$ свидетельствует о большей

энергетической устойчивости политипа **III α -Tm**, что согласуется с данными рентгеновской дифракции, свидетельствующими о более плотной упаковке слоев в **III α -Tm** по сравнению с **III β -Tm** (табл. П30).

Стоит отметить, что характерные значения W_{coh} для $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_{\infty}$ различных структурных типов ($W_{\text{coh}} \sim 95\text{--}150$ мДж/м²) сопоставимы с таковыми для неорганических слоистых структур – к примеру, MoS₂ ($W_{\text{coh}} = 93$ мДж/м², [219]) или графеновых листов ($W_{\text{coh}} = 310$ мДж/м², [220]). Слабые взаимодействия между полимерными слоями $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_{\infty}$, обусловленные преимущественно ненаправленными дисперсионными взаимодействиями, делает возможным взаимный сдвиг соседних слоев, как это, предположительно, и происходит при фазовых переходах **III α -Ln** \leftrightarrow **III β -Ln**.

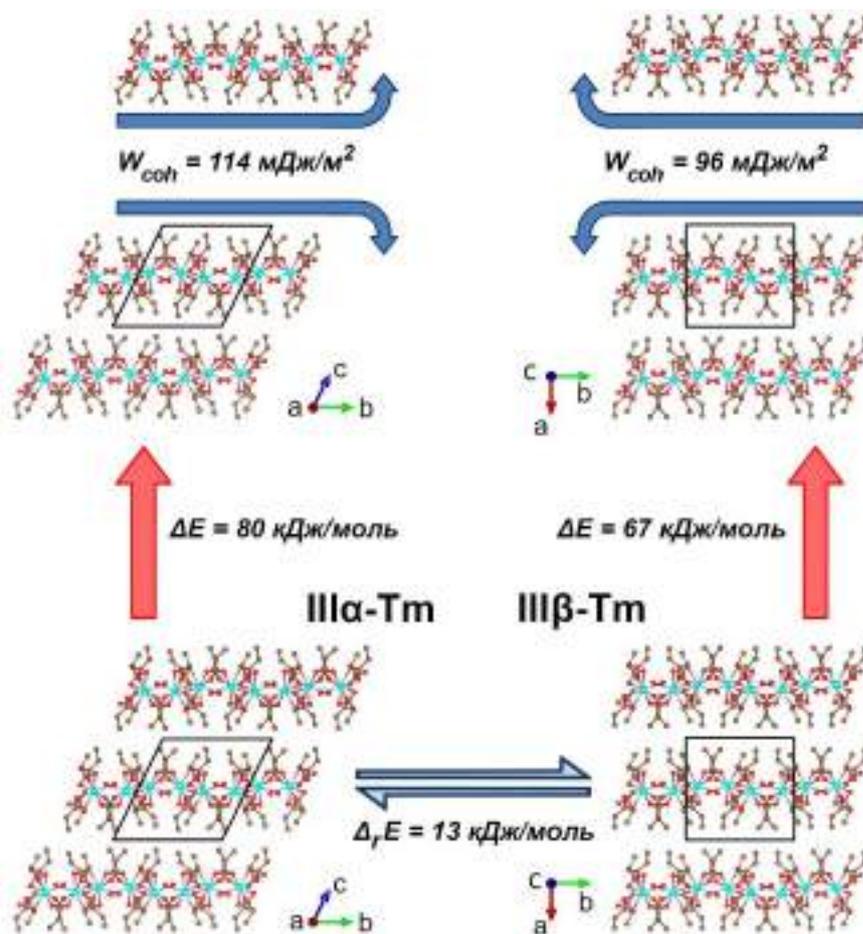


Рисунок 4.46. Графическое изображение результатов квантовохимических расчетов для политипов **III(α,β)-Tm**: изменение энергии при переходе от одного политипа к другому ($\Delta_r E$), а также работа по разделению слоев (W_{coh}).

4.2.6. Кристаллические структуры $\{[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_{\infty}$ (**IV-Ln**; $\text{Ln} = \text{Pr}$) и $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot \text{HProp}$ (**V-Ln**; $\text{Ln} = \text{Sm}$)

Полученные нами кристаллохимические данные по соединениям $\{[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_{\infty}$ (**IV-Ln**) и $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot \text{HProp}$ (**V-Ln**), ранее описанным в литературе, играют в настоящей работе вспомогательную роль и расширяют базу знаний

по структурной химии карбоксилатов РЗЭ. Так, методом РСА монокристалла при пониженной (120 К) температуре уточнена кристаллическая структура цепочечного координационного полимера $\{[\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{PrOp}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (**IV-Pr**; рис. П16), составляющего вместе с изоморфными соединениями La, Ce и Nd структурный тип **IV-Ln** [41,94,126]. В целом, данные низкотемпературного эксперимента не обнаруживают принципиальных различий в топологии структуры **IV-Pr** по сравнению с моделью, уточненной для комнатной температуры [126]; тем не менее, более высокое качество дифракционных данных позволило с большей точностью определить длины связей Pr–O, а также локализовать атомы водорода молекул H₂O. Координационные полиэдры атомов Pr1 и Pr2 описываются как клинокорона (КЧ=10) и «маффин» 1:5:3 (КЧ=9), соответственно, причем факторы невязки CShM достаточно близки к таковым для координационных полиэдров Nd1 и Nd2 в структуре **IV-Nd**, ранее описанной в литературе [41] (табл. П10).

Кристаллизация пропионатов РЗЭ среднего (Sm–Dy) радиуса из подкисленных водных растворов позволяет воспроизводимо получать соединения $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{PrOp}_6] \cdot 0.5\text{HPrOp}$ молекулярного строения, составляющие структурный тип **V-Ln**. Подобные соединения описаны в литературе только для катионов Dy³⁺ [42], однако в настоящей работе получены фазово-чистые образцы **V-Ln** для всех РЗЭ от Sm до Dy, а также расшифрована кристаллическая структура **V-Sm**. Аналогично соединению **V-Dy**, кристаллическая структура **V-Sm** состоит из псевдоцентросимметричных молекул $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{PrOp}_6]$, объединенных множественными водородными связями в слои, а молекулы HPrOp занимают полости в межслоевом пространстве (рис. П18). При этом симметрически неэквивалентные атомы Sm1 и Sm2 обладают одинаковым КЧ (9) и практически идентичной конфигурацией координационного окружения. Более того, разница в ионных радиусах между Sm³⁺ и Dy³⁺ также не оказывает существенного влияния на геометрию координационных полиэдров центральных атомов: последние во всех случаях описываются как одношапочная тетрагональная антипризма с примерно одинаковым фактором невязки (CShM ~ 2–2.2; табл. П10).

Центральной проблемой исследования теплового расширения соединений **IV-Ln** и **V-Ln** является их склонность к выветриванию и образованию полуаморфных фаз, что в отдельных случаях наблюдается непосредственно во время длительных дифракционных экспериментов. Таким образом, кристаллохимические исследования данных соединений ограничиваются только низкотемпературным РСА монокристаллов и фазовым анализом поликристаллических образцов при комнатной температуре.

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

4.3.1. Синтез биметаллических пропионатов

В целом, биметаллические пропионаты допускают синтез посредством прямой сокристаллизации из водных или органических растворов пропионатов соответствующих металлов. С другой стороны, равновесное соотношение металлов в твердой фазе и в растворе в общем случае не совпадает, что само по себе порождает синтетическую проблему. Действительно, попытки синтеза целевых продуктов из растворов, содержащих стехиометрическое соотношение катионов металлов, в большинстве случаев приводят к первоочередному выделению пропионата меди – как в безводной ($[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$, **VI-Cu**), так и в гидратированной ($[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$, **VII-Cu**) формах. Образование монометаллического продукта, однако, удается подавить за счет введения избытка катионов s-металлов в раствор, что, однако, может в конечном счете приводить к загрязнению продукта примесными фазами, обогащенными по катионам s-металлов. Поэтому условия получения чистых продуктов были установлены эмпирическим путем при варьировании состава маточного раствора как по растворителям, так и по соотношению катионов металлов.

Посредством сокристаллизации пропионатов меди и однозарядных катионов (ЩЭ или аммония) было выделено семейство изоморфных соединений $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ ($\text{M} = \text{K}^+$, Rb^+ , NH_4^+ ; **VIII-M**), а также схожий по структурному мотиву пропионат меди-натрия $[\text{H}_6\text{Na}_4\text{Cu}_6\text{Prop}_{22}]_\infty$ (**IX-Na**). Согласно данным РСА, синтезированные соединения построены из биядерных блоков пропионата меди типа «китайский фонарик», сочлененных через мостиковые лиганды и М-катионы в трехмерный каркас. В целом, вещества **VIII-M** и **IX-Na** допускают синтез из слабокислых водных растворов в присутствии большого ($4\text{M}^+ : 1\text{Cu}^{2+}$) избытка однозарядных катионов, однако результирующие продукты содержат значительное количество примесей и, как следствие, непригодны для дальнейших физических измерений (в первую очередь, калориметрических и магнитных). Напротив, кристаллизация из концентрированной HProp (методика 3.1) приводит к получению фазово-чистых образцов даже в присутствии меньшего избытка по М-катиону ($1\text{M}^+ : 1\text{Cu}^{2+}$ для **VIII-K**; $1.5\text{M}^+ : 1\text{Cu}^{2+}$ для **VIII-Rb**; $2\text{M}^+ : 1\text{Cu}^{2+}$ для **IX-Na**; рис. 4.47). Исключением является неустойчивое соединение **VIII-NH₄**, для которого, независимо от природы растворителя, удавалось получать чистые объемные образцы только в условиях большого ($4\text{NH}_4^+ : 1\text{Cu}^{2+}$) избытка катионов аммония. В ходе отработки методики синтеза **VIII-NH₄** были дополнительно выделены монокристаллы неустойчивых соединений $(\text{NH}_4)[\text{HProp}_2]$ (**XX-NH₄**) и $(\text{NH}_4)\text{Prop}$ (**XXI-NH₄**), для которых также были расшифрованы кристаллические структуры. В работе

были сделаны попытки распространить структурный тип $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (VIII-M) на катионы прочих ЩЭ ($M = \text{Li}, \text{Cs}$), а также исследовать состав и строение примесных биметаллических фаз, загрязняющих целевой продукт. В результате проведенных экспериментов были дополнительно обнаружены соединения $[\text{Li}_8\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_{12}]_\infty$ (X-Li), $[\text{Cs}_6\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_{12}]_\infty$ (XI-Cs), $[\text{Rb}_6\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_{12}]_\infty$ (XII-Rb) и $[\text{Rb}_6\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Prop}_{10}]_\infty$ (XIII-Rb). Отличительной особенностью данных фаз является присутствие в структуре изолированных катионов меди, не связанных в димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$, что, в частности, обуславливает характерную синюю окраску соответствующих монокристаллов. Вместе с тем указанные соединения не удалось выделить в виде химически и фазово-чистых образцов, вследствие чего для них не было исследовано тепловое расширение, а их роль в настоящей работе ограничивается исследованием взаимосвязей между условиями синтеза и структурой образующихся продуктов на основании данных РСА монокристаллов.

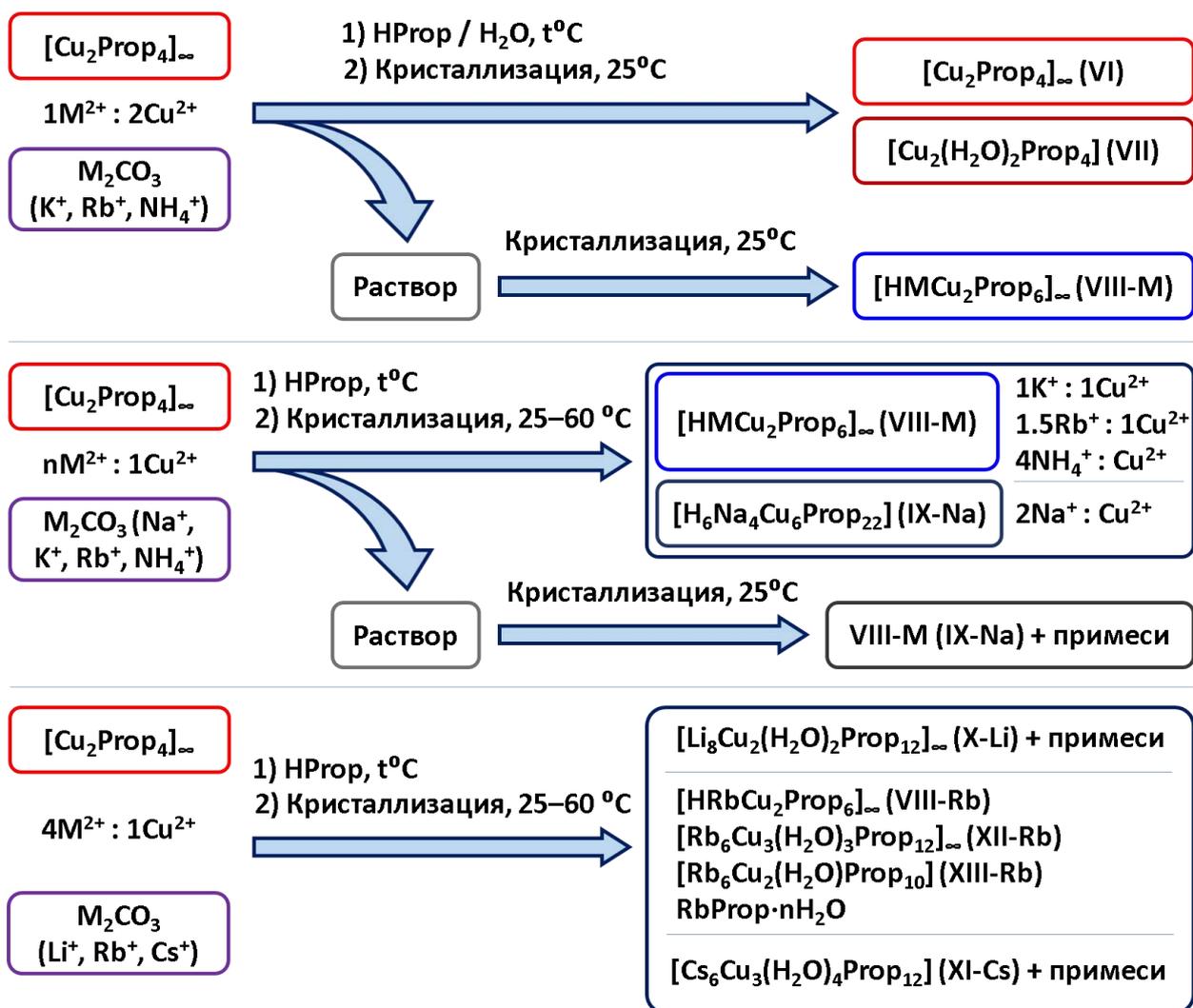


Рисунок 4.47. Результаты экспериментов по синтезу пропионатов меди-ЩЭ и меди- NH_4^+ .

Сокристаллизация пропионатов меди и ЩЭ из водных растворов с мольным соотношением металлов $2M^{2+} : 1Cu^{2+}$ позволила получить биметаллические продукты

$\{[\text{CaCu}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (**XIV-Ca** [163]) и $[\text{SrCu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_8]_\infty$ (**XV-Sr** [164]), ранее описанные в литературе. При этом образование обогащенных по ионам ЩЗЭ фаз, содержащих изолированные катионы меди, в данных условиях не наблюдалось, а твердые остатки после полного упаривания растворов представляли собой смесь соответствующих пропионатов ЩЗЭ и ЩЗЭ-меди (**XIV-Ca** или **XV-Sr**). Напротив, для биметаллических пропионатов меди-бария не удалось добиться воспроизводимого синтеза объемных образцов, однако из смеси продуктов были выделены монокристаллы соединения $[\text{BaCu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_8]_\infty$ (**XVI-Ba**; рис. 4.48), которые были изучены только методом РСА.

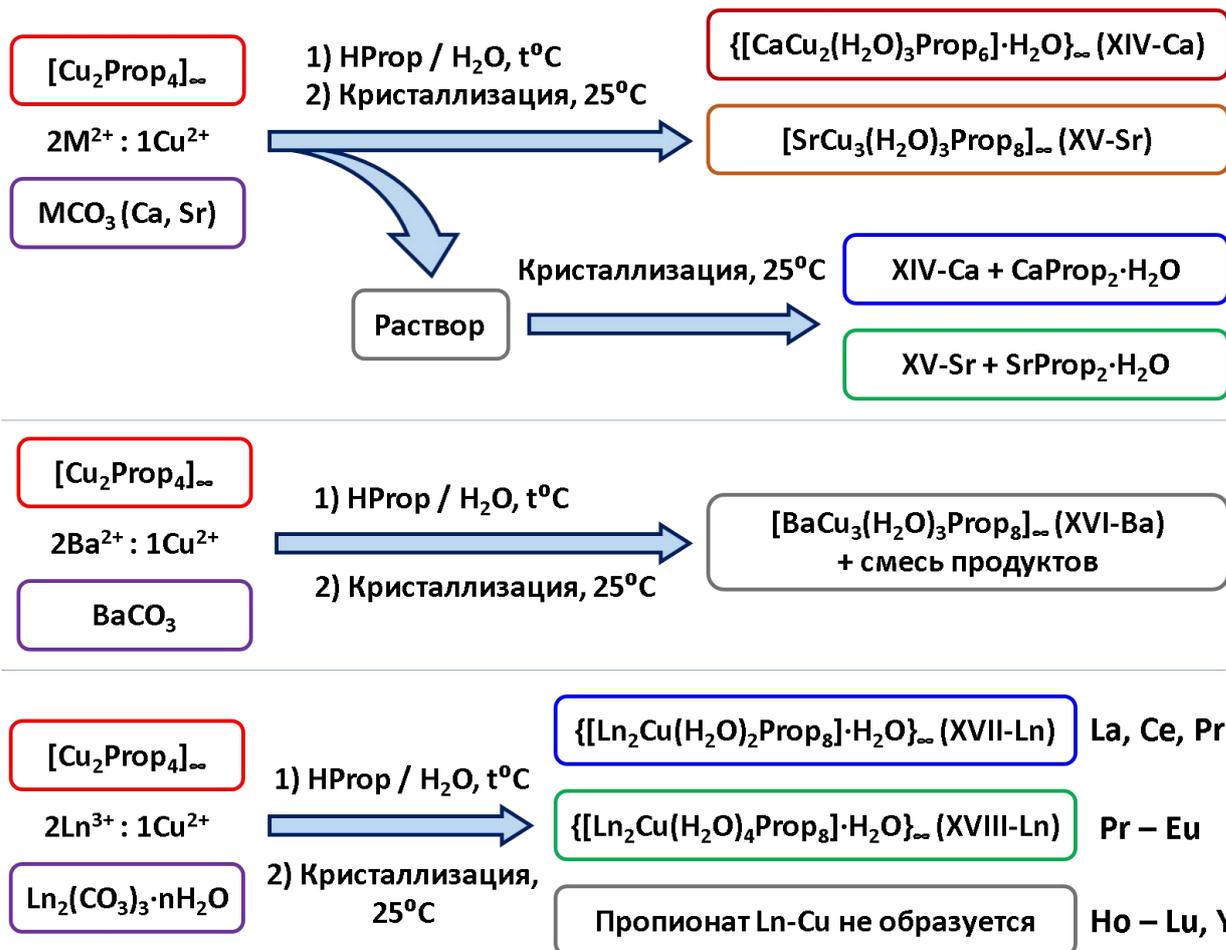


Схема 4.48. Результаты экспериментов по синтезу биметаллических пропионатов меди-ЩЗЭ и меди-РЗЭ.

Любопытно отметить, что проблемы несовпадения стехиометрии по металлам в растворе и в твердой фазе не наблюдается в случае пропионатов меди-РЗЭ. Действительно, упаривание водных растворов пропионатов меди и РЗЭ цериевой подгруппы с мольным соотношением $2\text{Ln}^{3+} : \text{Cu}^{2+}$ приводит к образованию биметаллических продуктов двух типов – $\{[\text{Ln}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (**XVII-Ln**; Ln = La, Ce) и $\{[\text{Ln}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (**XVIII-Ln**; Ln = Nd–Eu; рис. 4.48), каждый из которых содержит два катиона Ln^{3+} и один катион Cu^{2+} в пересчете на формульную единицу.

Дальнейший поиск биметаллических фаз в данных системах не увенчался успехом: с одной стороны, смена растворителя с воды на концентрированную HProp не влияла на состав соответствующих продуктов кристаллизации, а варьирование мольного соотношения $\text{Ln}^{3+} : \text{Cu}^{2+}$ в реакционной смеси приводило к совместному выделению моно- и биметаллических фаз известного состава. Синтезировать пропионаты меди-РЗЭ в случае $\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$, Y не удалось: в соответствующих синтетических экспериментах наблюдалась раздельная кристаллизация пропионатов меди (**VI-Cu**, **VII-Cu**) и соответствующих РЗЭ (**III-Ln**, **V-Ln**).

Следующие разделы посвящены кристаллическим структурам и особенностям теплового расширения для биметаллических пропионатов различного состава и структурной топологии.

4.3.2. Кристаллические структуры, фазовые переходы и тепловое расширение пропионатов меди-ЩЭ и меди-аммония (**VIII-M**, $M^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$; **IX-Na**)

Структурный тип $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$ (VIII-M**; $M^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$).** Согласно экспериментальным данным, все соединения семейства **VIII-M** ($M^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$) допускают воспроизводимый синтез в виде фазово-чистых объемных образцов посредством сокристаллизации из растворов в HProp, содержащих избыток по М-катионам (рис. 4.47). Данные политермической рентгеновской дифракции обнаруживают низкотемпературные фазовые переходы для всех представителей структурного типа **VIII-M**, причем в высокотемпературной фазе строение данных соединений идентично. Рассмотрим кристаллическую структуру **VIII-M** в высокотемпературной модификации на примере соединения $[\text{HKCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**VIII-K**).

Кристаллическая структура **VIII-K** представляет собой трехмерный координационный полимер, димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ типа «китайский фонарик», связанных друг с другом через катионы калия и анионные пары $[\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop}]^-$. Высокотемпературная модификация **VIII-K** кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. группа $C2/c$). Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит один катион меди ($\text{Cu}1$), один катион калия, занимающий частную позицию на поворотной оси второго порядка ($\text{K}1$), два пропионат-аниона и одну водородосвязанную анионную пару $[\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop}]^-$ (отсюда и далее – «синтон»; рис. 4.49) на частном положении (центр инверсии), выполняющую роль составного полидентатного лиганда. Следует отметить, что синтон характеризуется наличием сильной симметричной водородной связи, в которой «кислый» атом водорода равноудален от двух карбоксильных атомов кислорода,

а соответствующее расстояние $O\cdots O$ составляет около 2.46 Å. Именно поэтому целесообразно записывать химическую формулу соединения **VIII-K** в виде $[HKu_2Prop_6]_\infty$.

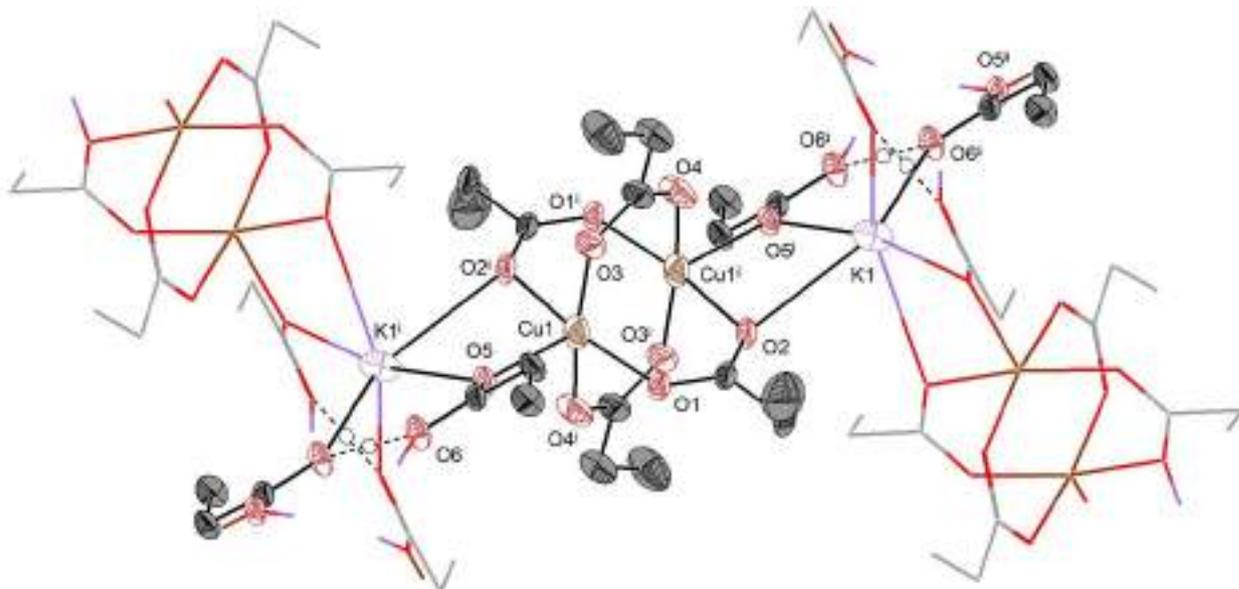


Рисунок 4.49. Выделенный фрагмент кристаллической структуры $[HKu_2Prop_6]_\infty$ (**VIII-K**), определенной из данных РСА при 220 К. Тепловые эллипсоиды соответствуют 30% вероятности нахождения для атомов углерода и 50% для остальных неводородных атомов. Для разупорядоченных структурных фрагментов изображена одна из двух локализованных позиций. Атомы водорода алифатических групп скрыты для наглядности. Коды симметрии: (i) $0.5-x, 1.5-y, 1-z$; (ii) $-0.5+x, 0.5+y, z$.

Атом меди (Cu1) координирует атомы кислорода четырех пропионат-анионов (O1, O3, O2ⁱ, O4ⁱ) в плоскости основания и одного синтона $[Prop\cdots H\cdots Prop]^-$ (O5) в качестве апикального лиганда, тем самым образуя тетрагонально-пирамидальное окружение (КЧ=5). Соседние атомы меди (Cu1 \cdots Cu1ⁱ) попарно связываются четырьмя мостиковыми пропионат-анионами, образуя димеры $[Cu_2Prop_4]$ типа «китайский фонарик». При этом ионы калия, характеризующиеся большим отношением радиуса к заряду и склонные к образованию полимерных структур с карбоксилат-анионами, формируют в кристалле **VIII-K** протяженные структурные фрагменты. Действительно, катионы калия сочленяются через синтоны $[Prop\cdots H\cdots Prop]^-$ в бесконечные ленты $[K_2(Prop\cdots H\cdots Prop)_2]_\infty$, распространяющиеся параллельно кристаллографической оси *c*. Сочленение димеров $[Cu_2Prop_4]$ с лентами $[K_2(Prop\cdots H\cdots Prop)_2]_\infty$ обеспечивается за счет координации кислородных атомов синтона ионами меди с одной стороны и атомов кислорода мостиковых лигандов ионами калия с другой. При этом каждая лента сочленяется с четырьмя соседними через димеры $[Cu_2Prop_4]$, образуя таким образом трехмерный каркас (рис. 4.50).

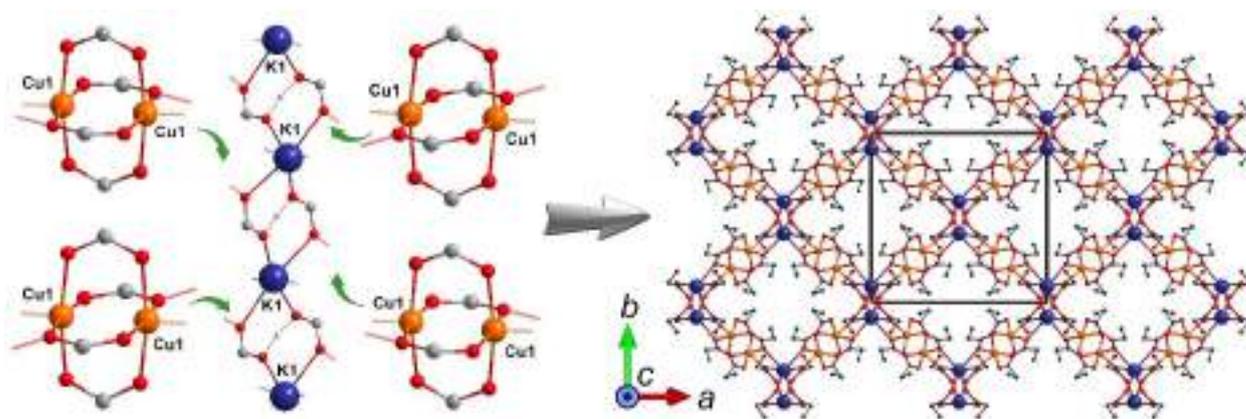


Рисунок 4.50. Кристаллическая структура $[\text{HKCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**VIII-K**): димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ и ленты $[\text{K}_2(\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop})_2]_\infty$ (слева) проекция каркаса вдоль лент $[\text{K}_2(\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop})_2]_\infty$ (вдоль оси c ; справа). Коды симметрии скрыты для наглядности.

Соединение **VIII-Rb** обладает аналогичным структурным мотивом, а наиболее значимые различия выражаются в соответствующих расстояниях $\text{M}-\text{O}$ (2.67–2.87 Å для $\text{K}-\text{O}$; 2.79–2.90 Å для $\text{Rb}-\text{O}$; табл. П33, П34). Отдельно стоит рассмотреть особенности структуры пропионата димеди-аммония **VIII-NH₄**. В первую очередь, катионы NH_4^+ заселяют позиции M -катионов и, аналогично последним, находятся в окружении шести атомов кислорода соседних анионов Prop^- и анионных пар $[\text{HProp}_2]^-$. При этом каждый катион аммония ориентационно разупорядочен поворотной осью второго порядка: в каждой из эквивалентных ориентаций катион образует одну бифуркатную и три обычные водородные связи с пятью атомами кислорода, тем самым «сшивая» димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ и анионные пары $[\text{HProp}_2]^-$ в трехмерный каркас (рис. П22).

Кристаллическая структура $[\text{H}_6\text{Na}_4\text{Cu}_6\text{Prop}_{22}]_\infty$ (IX-Na). Пропионат гексамеди-тетранатрия $[\text{H}_6\text{Na}_4\text{Cu}_6\text{Prop}_{22}]_\infty$ (**IX-Na**), хотя и отличается от вышерассмотренных соединений **VIII-M** мольным соотношением $\text{M}:\text{Cu}$, обладает схожим мотивом структуры. Действительно, монокристалл **IX-Na** также построен из димеров пропионата меди типа «китайский фонарик» и протяженных лент пропионата натрия, сочлененных друг с другом связями $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Na}-\text{O}$ в трехмерный каркас. В то время как димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ не претерпевают качественных изменений в геометрии по сравнению с таковыми в кристаллах **VIII-M**, полимерных ленты пропионата натрия существенно искажаются за счет дополнительной координации молекул HProp . Действительно, в случае соединений **VIII-M** каждый M -катион присоединяет по два димера $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$, а все M -катиона внутри ленты расположены в одной плоскости (рис. 4.50). Напротив, в структуре **IX-Na** присутствуют неэквивалентные атомы натрия, два из которых (Na_1, Na_3), аналогично M -катионам в **VIII-M**, присоединяют по два димера $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$, а остальные два (Na_2, Na_4)

координируют по одной молекуле HProp , и, таким образом, в координационной сфере остается лишь одна вакантная позиция для присоединения «китайского фонарика» $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$. При этом состав элементарного звена полимерной ленты соответствует формуле $[\text{Na}_4(\text{HProp})_2(\text{HProp}_2)_4]_\infty$, а атомы натрия расположены внутри ленты по спиралевидному мотиву. Как и в случае биметаллических пропионатов семейства **VIII-M**, каждая лента $[\text{Na}_4(\text{HProp})_2(\text{HProp}_2)_4]_\infty$ сочленяется через димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ с четырьмя соседними лентами, образуя трехмерный каркас (рис. 4.51).

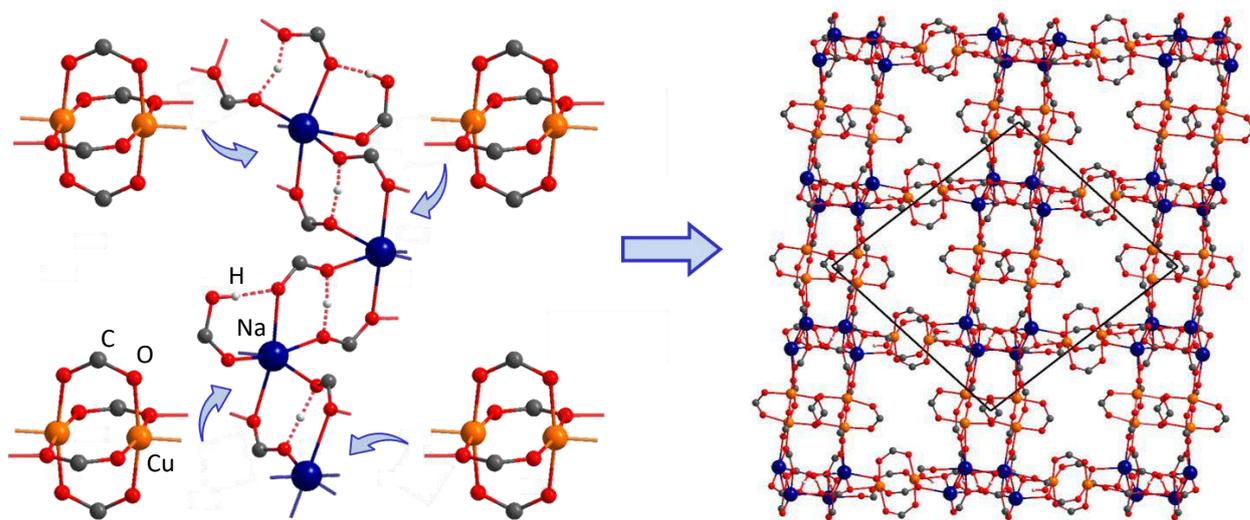


Рисунок 4.51. Кристаллическая структура $[\text{H}_6\text{Na}_4\text{Cu}_6\text{Prop}_{22}]_\infty$ (**IX-Na**): димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ и полимерные ленты $[\text{Na}_4(\text{HProp})_2(\text{HProp}_2)_4]_\infty$ (слева); проекция трехмерного каркаса вдоль оси b . Алифатические группы пропионат-анионов и коды атомов металлов скрыты для наглядности.

Фазовые переходы и особенности теплового расширения в структурах $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (VIII-M**).** Как было указано в начале раздела, общим свойством всех представителей структурного типа **VIII-M** является существование низкотемпературных фазовых переходов, которые, согласно данным политермических дифракционных экспериментов, сопровождаются понижением кристаллографической симметрии и возникновением сверхструктурного упорядочения. Стоит отметить, что монокристаллы соединения **VIII-K** претерпевают фазовый переход без растрескивания и/или двойникового, что позволило с высокой точностью исследовать их кристаллическую структуру и тепловое расширение как выше, так и ниже точки перехода. Напротив, дифракционные данные для кристаллов **VIII-Rb** и **VIII-NH₄**, записанные ниже соответствующих точек перехода, обнаруживают сложное псевдомероздрическое двойникование, вследствие чего однозначно разделить компоненты двойников и надежно уточнить низкотемпературные кристаллические структуры не удалось. Поэтому обсуждение фазовых переходов приведено с опорой на низкотемпературные структурные данные только для соединения **VIII-K**, а для прочих представителей семейства

аналогичные рассуждения построены на качественном анализе дифракционных данных, а также на предварительных моделях соответствующих структур.

В первую очередь отметим, что кристаллическая структура **VIII-K** при 220 К характеризуется высокой степенью беспорядка, что, в частности, проявляется в ориентационном разупорядочении алифатических групп всех пропионат-анионов. Более того, тепловые эллипсоиды атомов меди и карбоксильных групп мостиковых ($O1 \cdots C1 \cdots O2$) лигандов являются существенно вытянутыми, что, по всей видимости, указывает на разупорядочение димеров $[Cu_2Prop_4]$ как единого целого. Для описания кристаллической структуры **VIII-K** в высокотемпературной фазе при 220 К была построена и уточнена модель с расщепленными позициями мостиковых лигандов $O1 \cdots C1 \cdots O2$, в то время как электронная плотность на атомах меди хорошо описывается гармоническими тепловыми параметрами без явного расщепления позиций. Возможно, димеры $[Cu_2Prop_4]$ в кристалле **VIII-K** претерпевают крутильные колебания, однако более глубокое исследование природы данного разупорядочения на основании лишь данных брэгговской дифракции не представляется возможным.

При охлаждении монокристалла ниже 200 К наблюдается качественное изменение дифракционной картины, выражающееся в возникновении ярких сверхструктурных отражений. Результирующий массив брэгговских пиков индицируется в моноклинной ячейке (пр. группа $P2_1/n$), обладающей вдвое большим объемом по сравнению с таковым для высокотемпературной фазы (табл. П32). Согласно результатам уточнения структуры **VIII-K** при 100 К, монокристалл в низкотемпературной фазе содержит симметрически неэквивалентные атомы калия ($K1, K2$) и меди ($Cu1, Cu2, Cu3, Cu4$) – при этом последние образуют как centrosymmetricные ($[(Cu3 \cdots Cu3^i)Prop_4]$, $[(Cu4 \cdots Cu4^{ii})Prop_4]$), так и noncentrosymmetricные ($[(Cu1 \cdots Cu2)Prop_4]$) димеры (рис. П23). Несмотря на кристаллографические различия, расстояния $Cu-O$ и $Cu \cdots Cu$ в соответствующих димерах $[Cu_2Prop_4]$ практически идентичны – с другой стороны, сверхструктурное упорядочение, приводящее к возникновению дополнительных отражений, проявляется в «заморозке» конформационного вращения этильных групп и в смещениях димеров $[Cu_2Prop_4]$ из идеализированных позиций как единого целого. Более того, полимерные ленты $[K_2(Prop \cdots H \cdots Prop)_2]_\infty$ искажаются и разворачиваются вдоль оси трансляции a . Таким образом, низкотемпературная фаза характеризуется упорядочением алифатических групп и периодическими искажениями трехмерного каркаса: смещениями структурно жестких димеров $[Cu_2Prop_4]$ и искажениями/поворотами полимерных лент $[K_2(Prop \cdots H \cdots Prop)_2]_\infty$ (рис. 4.52). Отметим, что установки кристаллографических осей для низко- и высокотемпературной фаз отличаются в соответствии с правилами выбора элементарной

ячейки. Поэтому для наглядности сравнения двух фаз целесообразно ввести объемноцентрированную субъячейку (a , b , $0.5c$), составляющую половину объема низкотемпературной ячейки и равную по объему высокотемпературной (рис. 4.52).

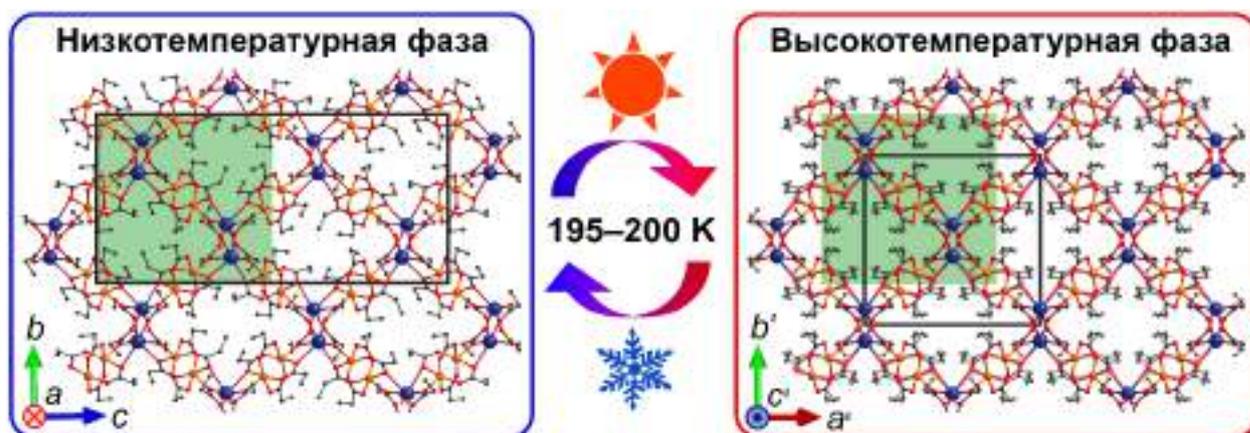


Рисунок 4.52. Сопоставление низко- и высокотемпературных модификаций соединения VIII-K. Зеленым прямоугольником выделена объемноцентрированная субъячейка.

Стоит отметить, что фазовый переход, наблюдаемый для монокристалла VIII-K, сопровождается не только тепловым разупорядочением структурных единиц, но также резким изменением плотности упаковки в кристалле. Действительно, данные политермической рентгеновской дифракции выявляют скачкообразное увеличение объема субъячейки в интервале 195–200 К ($\Delta V \sim 17.5 \text{ \AA}^3$), которое, согласно результатам АС-калориметрических измерений, сопровождается острым максимумом на соответствующей кривой теплоемкости (рис. 4.53) – таким образом, разумно заключить, что наблюдаемая структурная перестройка относится к фазовым переходам первого рода. Поскольку изменение кристаллической структуры при переходе ограничивается лишь деформациями трехмерного каркаса без радикальной перестройки последнего, данный переход можно классифицировать как мартенситный [221].

Уточнение кристаллической структуры VIII-K для пяти (100, 120, 150, 180, 220 К) температурных точек позволило непосредственно проследить эволюцию теплового разупорядочения в кристалле по мере нагревания. В первую очередь, сверхструктурное упорядочение в низкотемпературной фазе постепенно нарушается по мере приближения к точке фазового перехода, что наиболее наглядно проявляется для «китайского фонарика» $[(\text{Cu}_1\text{Cu}_2)\text{Pror}_4]$. Действительно, при низких (100–120 К) температурах позиции всех атомов последнего упорядочены и описываются гармоническими тепловыми параметрами. Напротив, уже при 150 К тепловые параметры атомов Cu1 и Cu2 демонстрируют отклонения от модели гармонического осциллятора (рис. П35), а при нагревании до 180 К димер $[(\text{Cu}_1\text{Cu}_2)\text{Pror}_4]$ претерпевает позиционное разупорядочение как единое целое (рис. 4.54). Наконец, после прохождения точки перехода все димеры

[Cu₂Prop₄] в структуре становятся симметрически эквивалентными, и этильные группы анионных лигандов разупорядочиваются.

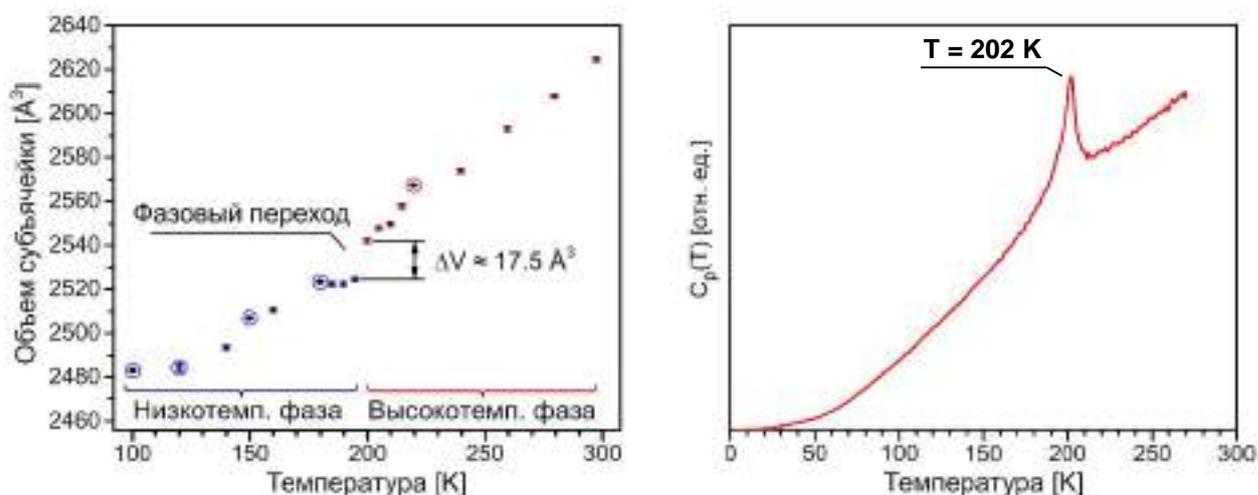


Рисунок 4.53. Наблюдение фазового перехода для соединения VIII-K: температурная зависимость объема субъединицы (слева) и данные измерения теплоемкости методом АС-калориметрии (справа).

Состояние монокристалла VIII-K при 180–195 К (при т.н. «теплом» состоянии) характеризуется не только частичным разрушением сверхструктуры, но также аномалией теплового расширения. Так, параметры элементарной ячейки VIII-K демонстрируют остановку объемного расширения (соответствующее значение $\alpha_V = +160(140) \text{ MK}^{-1}$, что статистически незначимо), а единственным значимо изменяющимся параметром является угол моноклинности β (табл. П35). После скачкообразной деформации решетки при фазовом переходе наблюдается всестороннее положительное тепловое расширение ($\alpha_V = +500(40) \text{ MK}^{-1}$ при 200–220 К; табл. П36), а при 240 К и выше кристалл претерпевает знакопеременное тепловое расширение с направлениями отрицательного ($\alpha_1 = -25(3) \text{ MK}^{-1}$) и положительных ($\alpha_2 = +154(3) \text{ MK}^{-1}$; $\alpha_3 = +205(2) \text{ MK}^{-1}$) линейных КТР (табл. П36).



Рисунок 4.54. Тепловое разупорядочение димера [(Cu1Cu2)Prop₄] в кристаллической структуре VIII-K при различных температурах. Разупорядоченные позиции с большей заселенностью изображены синим цветом.

Частичное нарушение сверхструктуры, наблюдаемое в «теплом» состоянии, закономерно приводит к уменьшению относительных интенсивностей сверхструктурных отражений, что можно проиллюстрировать на сечениях обратного пространства, синтезированных из данных рентгеновской дифракции для 100 и 180 К (рис. 4.55). С другой стороны, интенсивность рассеяния на соответствующие q -вектора не падает до нуля даже выше точки перехода. Вместо этого группы сверхструктурных отражений размываются и сливаются друг с другом, образуя диффузные пятна (рис. 4.55), что, по всей видимости, свидетельствует о локальных корреляциях между позициями разупорядоченных структурных единиц в высокотемпературной фазе. Разумно предположить, что данные корреляции связаны со стерическими эффектами этильных групп, в свою очередь приводящими к смещениям димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ из идеализированных позиций и понижению локальной симметрии; при этом данные РСА при 220 К, основанные на анализе исключительно брэгговских пиков без учета диффузного рассеяния, показывают усредненное распределение электронной плотности, описываемое моделью статистического разупорядочения. Стоит отметить, что схожие эффекты, связанные с диффузным рассеянием, были ранее описаны для высокотемпературной модификации $[\text{Ca}_2\text{BaProp}_6]_\infty$, причем авторы оригинальной работы строго доказали невозможность трехмерного упорядочения алифатических групп в кристалле с «алмазной» ($Fd\bar{3}m$) пространственной группой и объяснили диффузное рассеяние образованием наноразмерных упорядоченных доменов с симметрией не выше тетрагональной [168]. Вполне возможно, что аналогичная ситуация с локальными искажениями структуры на масштабах, меньших длины когерентности рентгеновского излучения, наблюдается и для соединения VIII-K.

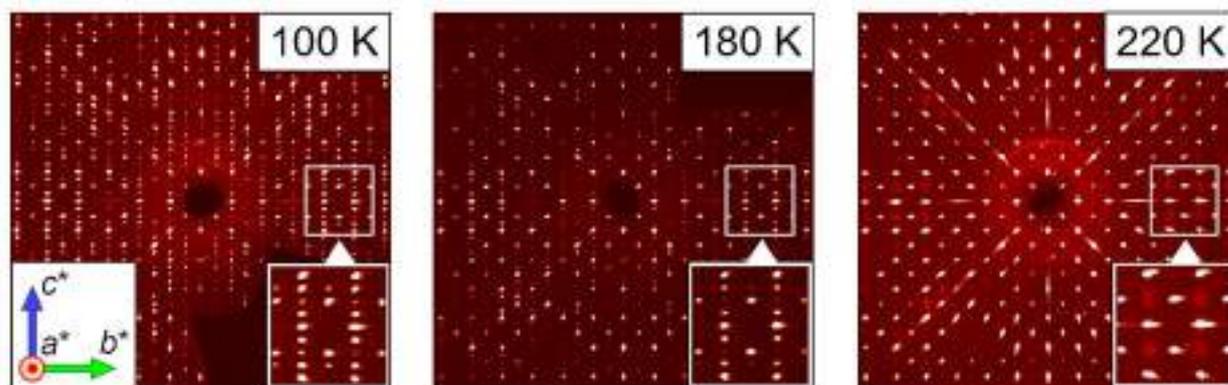


Рисунок 4.55. Сечения обратного пространства (зона $(0kl)$), синтезированные из данных рентгеновской дифракции для монокристалла VIII-K при различных температурах. Изображенные оси обратной решетки соответствуют таковым для высокотемпературной фазы.

Соединение **VIII-Rb**, в целом, характеризуется схожим поведением при низких температурах; при этом, согласно данным рентгеновской дифракции, точка фазового перехода находится в диапазоне 130–150 К. Как и в случае изоморфного пропионата димеди-калия (**VIII-K**), высокотемпературная модификация структуры **VIII-Rb** характеризуется разупорядочением алифатических групп и колебаниями димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ как единого целого. На основании низкотемпературных данных, обнаруживающих двойникование кристалла при переходе, построить модель структуры не удалось. Согласно данным предварительного индцирования, кристаллическая решетка демонстрирует соразмерную модуляцию с утроенной по объему элементарной ячейкой.

Эксперименты по политермической порошковой дифракции на синхротронном источнике излучения позволили измерить характеристики теплового расширения **VIII-Rb** в высокотемпературной фазе. Согласно результатам полнопрофильного уточнения, дифрактограммы для всех температурных точек выше ~150 К хорошо описываются моделью высокотемпературной фазы **VIII-Rb** при варьировании параметров элементарной ячейки и равномерного шкалирования тепловых параметров. При дальнейшем охлаждении образца дифракционный профиль качественно изменяется, и результирующий набор брэгговских пиков не допускает описания в исходной моноклинной ячейке. В отличие от соединения **VIII-K**, демонстрирующего скачкообразные деформации кристаллической решетки и возникновение сверхструктурных отражений при переходе, в случае пропионата димеди-рубидия **VIII-Rb** наблюдается постепенное расщепление определенных групп рефлексов (к примеру, рефлекса максимальной интенсивности $(\bar{1}11)$ – рис. 4.56) по мере охлаждения.

Аналогично изоморфному соединению **VIII-K**, образец **VIII-Rb** демонстрирует знакопеременное тепловое расширение в высокотемпературной фазе, что, в частности, выражается в немонотонном изменении параметра a (рис. 4.57). Линейная интерполяция экспериментальных точек в правой окрестности фазового перехода (152–188 К) дает положительно определенный тензор теплового расширения, характеризующийся слабыми деформациям вдоль главной оси X_1 (близкой по направлению к оси a) и умеренными деформациями вдоль двух других главных осей (рис. 4.57, табл. П37). При дальнейшем нагревании образец **VIII-Rb** претерпевает нелинейное тепловое расширение, однако при 232 К и выше параметры элементарной ячейки вновь ложатся на линейный тренд. В последнем случае соединение **VIII-Rb** демонстрирует одноосное отрицательное ($\alpha_1 = -36.3(4) \text{ MK}^{-1}$) и двуосное положительное ($\alpha_2 = +131.7(17) \text{ MK}^{-1}$, $\alpha_3 = +109.0(6) \text{ MK}^{-1}$; рис. 4.57) тепловое расширение; при этом ориентация главных осей тензора оказывается схожей с таковой для соединения **VIII-K** при 240–298 К (табл. П36, П38).

Любопытно отметить, что, несмотря на знакопеременный характер теплового расширения при 152–300 К, соответствующий объемный КТР практически не претерпевает изменений, составляя во всем диапазоне около $+200\text{--}210\text{ MK}^{-1}$.

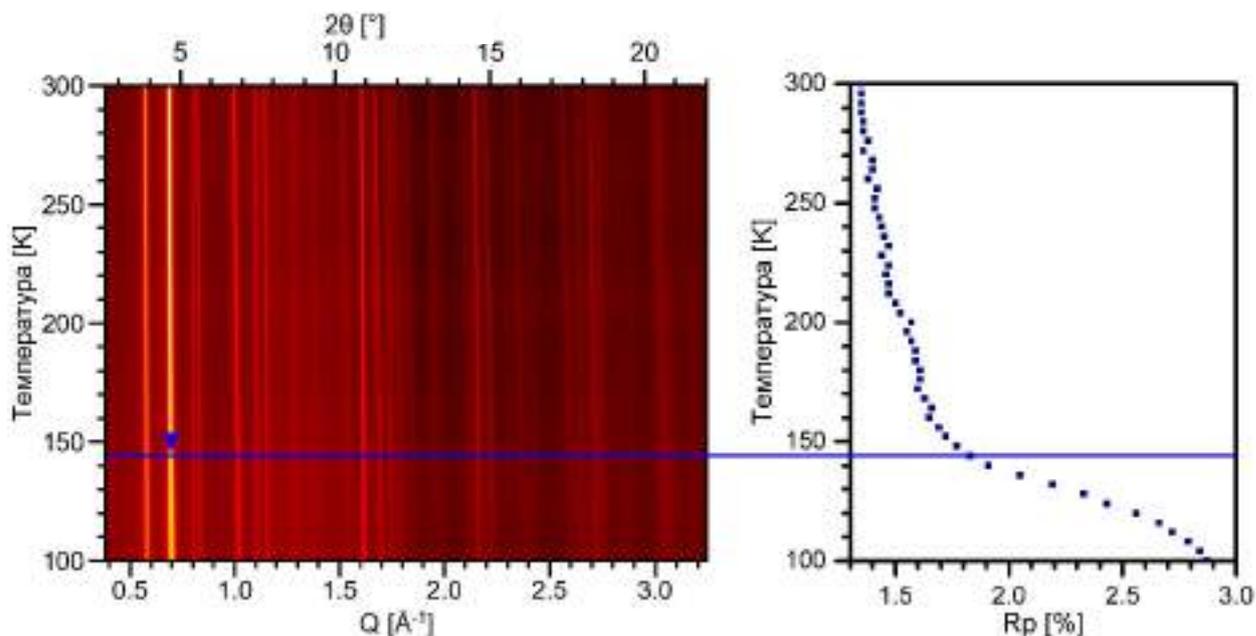


Рисунок 4.56. Данные политермического дифракционного эксперимента для поликристаллического образца **VIII-Rb** (источник синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов»; $\lambda = 0.74\text{ \AA}$): полный набор данных в формате цветовой карты (слева); значения фактора невязки (R_p) полнопрофильного уточнения с использованием высокотемпературной модели для всех температурных точек (справа). Окрестность фазового перехода и рефлекс $(\bar{1}11)$, подвергающийся расщеплению при переходе, отмечены линией и маркером, соответственно.

Поскольку политермические дифракционные эксперименты не выявляют резкого сдвига рефлексов в окрестности фазового перехода, можно было бы предположить, что последний относится к переходам второго рода, а соответствующие структурные искажения постепенно нарастают по мере понижения температуры. Напротив, кривые теплоемкости, записанные для образца **VIII-Rb** в варианте АС-калориметрии при нагревании, обнаруживают пик на $\sim 160\text{ K}$, который дополнительно предваряется протяженной аномалией в диапазоне $\sim 135\text{--}150\text{ K}$. Кривая, записанная в режиме охлаждения, воспроизводит данные эффекты, и, более того, положение пика обнаруживает значимый температурный гистерезис ($\Delta T \sim 6\text{ K}$; рис. П26), что позволяет предположить, что фазовый переход относится к переходам первого рода, однако величина относительной деформации кристаллической решетки достаточно мала и не обнаруживается напрямую даже в условиях синхротронного эксперимента.

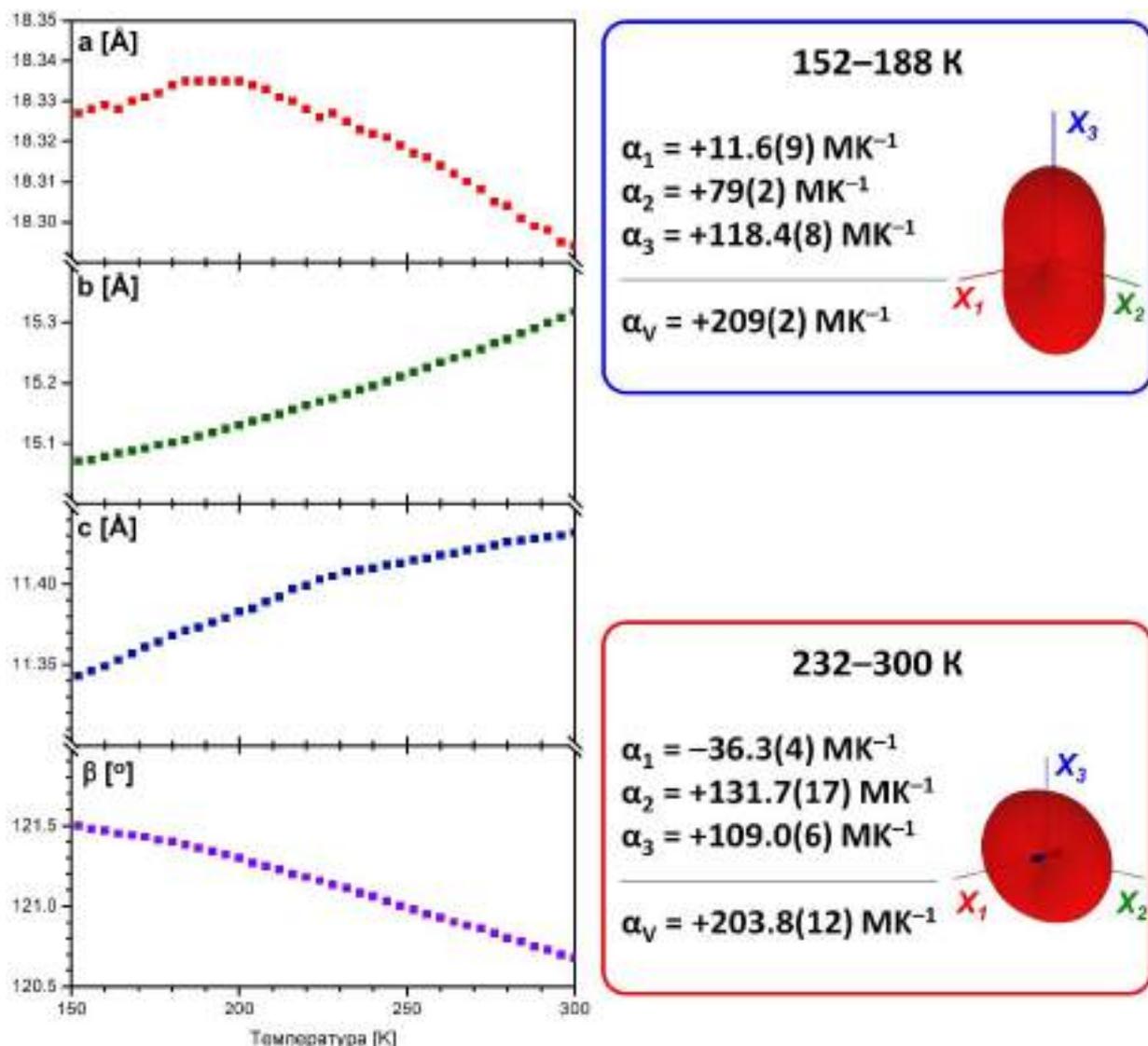


Рисунок 4.57. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для образца **VIII-Rb** выше точки перехода, определенные из полнопрофильного уточнения (слева) и соответствующие линейные КТР вдоль главных осей для диапазонов 152–188 К и 232–300 К (справа). Численные значения параметров элементарной ячейки с соответствующими стандартными отклонениями приведены в табл. П37.

Дифракционные эксперименты, выполненные для монокристалла **VIII-NH₄**, также выявляют низкотемпературное сверхструктурное упорядочение, которое, однако, наблюдается при существенно более высоких (~260–270 К) температурах, чем у прочих представителей данного структурного типа. Как и в случае соединения **VIII-Rb**, монокристалл претерпевает многокомпонентное двойникование при переходе и однозначно измерить интенсивности перекрывающихся рефлексов не удастся. Предположительно, фазовый переход проявляется в «заморозке» конформационного вращения алифатических групп и смещении катионов NH₄⁺ и димеров [Cu₂Prop₄] из идеализированных позиций.

Политермический синхротронный эксперимент, проведенный для поликристаллического образца **VIII-NH₄**, также не выявляет скачкообразных деформаций кристаллической решетки в окрестности фазового перехода, и, более того, дифракционный профиль описывается в рамках высокотемпературной модели структуры во всем диапазоне 100–300 К. Хотя разрешить слабые сверхструктурные отражения на соответствующих дифрактограммах не удастся, постепенное возрастание профильного R-фактора при температурах ниже ~260 К может косвенно свидетельствовать о структурных изменениях, связанных с фазовым переходом (рис. 4.58).

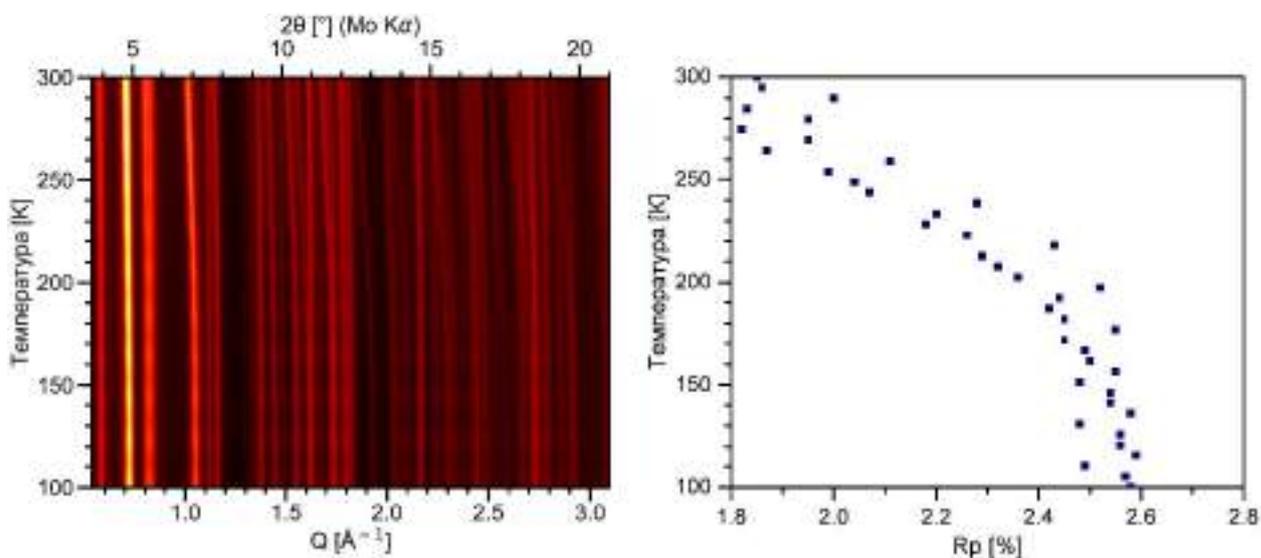


Рисунок 4.58. Данные политермического дифракционного эксперимента для поликристаллического образца **VIII-NH₄**: полный набор данных в виде цветовой карты (слева); значения фактора невязки (R_p), полученные при полнопрофильном уточнении рентгенограмм для всех температурных точек.

Согласно результатам полнопрофильного уточнения, образец **VIII-NH₄** не претерпевает скачкообразных деформаций решетки в окрестности фазового перехода (260–270 К). С другой стороны, параметры элементарной ячейки демонстрируют нелинейный ход по температуре с характерным изломом (b , β) или S-образной особенностью (a , c ; рис. 4.59), положения которых, однако, находятся существенно ниже точки перехода, определенной по дифракционным данным для монокристалла. Анализ тензора теплового расширения был выполнен посредством линейной интерполяции экспериментальных точек в окрестности низко- и высокотемпературных границ диапазона. Так, при температурах 274–300 К, т.е. несколько выше точки фазового перехода, поведение образца **VIII-NH₄** схоже с таковым для **VIII-Rb** в диапазоне 152–188 К. Действительно, направления главных осей тензора теплового расширения оказываются в обоих случаях достаточно близкими (табл. П37, П40); причем деформации вдоль оси X_1 статистически незначимые ($\alpha_1 = -13(5) \text{ MK}^{-1}$), а для осей X_2 и X_3

наблюдаются положительные линейные КТР ($\alpha_2 = +171(5) \text{ MK}^{-1}$, $\alpha_3 = +321(10) \text{ MK}^{-1}$; рис. 4.59, табл. П40). Напротив, образец **VIII-NH₄** в низкотемпературном состоянии характеризуется практически одноосным положительным тепловым расширением, а соответствующая главная ось X_3 ($\alpha_3 = +95(6) \text{ MK}^{-1}$), располагается практически перпендикулярно плоскости (001).

Как было рассмотрено выше, для соединений **VIII-K** и **VIII-Rb** обнаруживается высокотемпературный участок, характеризующийся одноосным отрицательным тепловым расширением – таким образом, представляет интерес исследование образца **VIII-NH₄** при температурах выше комнатной. Высокотемпературные политермические эксперименты позволили не только исследовать характер теплового расширения соединения **VIII-NH₄** вплоть до границ его термической устойчивости, но также исследовать механизм его разложения и идентифицировать промежуточные твердые продукты.

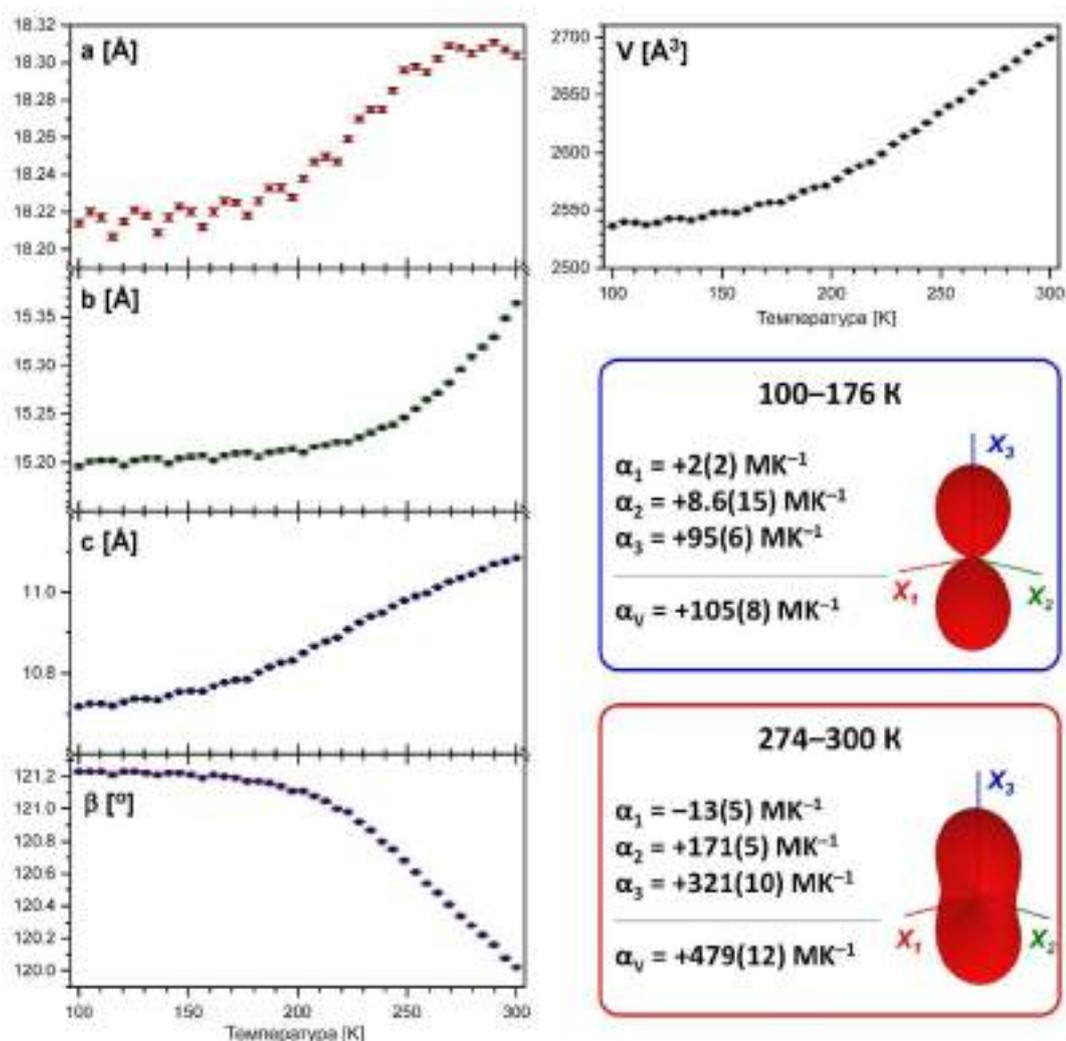


Рисунок 4.59. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для образца **VIII-NH₄**, определенные из полнопрофильного уточнения (слева) и соответствующие линейные КТР вдоль главных осей для диапазонов 100–176 К и 274–300 К (справа). Численные значения параметров элементарной ячейки с соответствующими стандартными отклонениями приведены в таблице П39.

Термическое поведение соединения $[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (VIII-NH₄) выше комнатной температуры. Согласно результатам дифракционных экспериментов на синхротронном источнике излучения, соединение VIII-NH₄ обнаруживает одноосное отрицательное тепловое расширение при температурах 315–335 К ($\alpha_1 = -40(2) \text{MK}^{-1}$; табл. П40). В отличие от прочих представителей структурного типа VIII-M, устойчивых к нагреванию до 100–120°C, соединение VIII-NH₄ начинает разлагаться уже при ~70°C (~370–375 К) на воздухе, образуя смесь кристаллических продуктов. В ходе синтетической работы удалось выделить монокристалл соединения $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)\text{Prop}_4]_\infty$ (XXII-Cu), являющееся промежуточным продуктом разложения, и установить его кристаллическую структуру.

В отличие от «родительского» соединения VIII-NH₄, $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)\text{Prop}_4]_\infty$ (XXII-Cu) представляет собой слоистый координационный полимер, построенный из чередующихся димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ и моноядерных блоков $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Prop}_2]$, сочлененных мостиковыми пропионат-анионами. Стоит отметить, что в кристалле присутствуют нецентросимметричные ($[(\text{Cu}1\text{Cu}2)\text{Prop}_4]$) и центросимметричные ($[(\text{Cu}3\text{Cu}3^i)\text{Prop}_4]$) димеры, обладающие практически идентичной геометрией координационного полиэдра атомов меди, представляющего собой тетрагональную пирамиду (КЧ=5). Напротив, атомы меди Cu4, входящие в состав блоков $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Prop}_2]$, находятся в координационном окружении, близким к квадратному (КЧ=4, рис. 4.60). Сочленение изолированных фрагментов в полимерную структуру достигается за счет координации атомов кислорода (O13, O14, O15) атомами меди (Cu1, Cu2, Cu3) в качестве апикальных лигандов. Образованные таким образом гофрированные слои располагаются параллельно плоскости (001), при этом химические взаимодействия между соседними слоями отсутствуют.

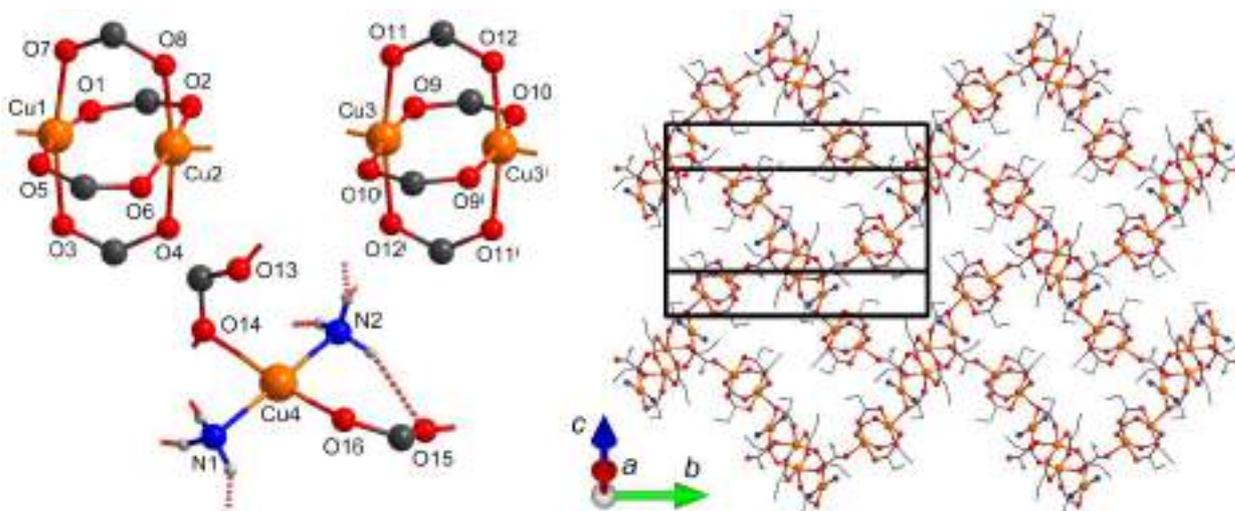


Рисунок 4.60. Кристаллическая структура XXII-Cu: димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ и моноядерные блоки $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Prop}_2]$ (слева); фрагмент полимерного слоя (справа).

Высокотемпературный дифракционный эксперимент, проведенный на лабораторном приборе (Bruker D8 QUEST, Mo K α) в диапазоне 25–275°C (298–548 K), позволил обнаружить изменение фазового состава твердого образца по мере разложения. В первую очередь, исходная фаза $[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**VIII-NH₄**) остается стабильной до ~65°C, после чего происходит конверсия в промежуточный продукт $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)\text{Prop}_4]_\infty$ (**XXII-Cu**). Последний оказывается термически нестабильным и постепенно разлагается при дальнейшем нагревании, образуя чистую фазу $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$ (**VI-Cu**) при 160°C (рис. 4.61). Сгенерированный *in situ* безводный пропионат меди сохраняет стабильность вплоть до 190–200°C, после чего переходит в промежуточную кристаллическую фазу при 220°C. Выделить последнюю *ex situ* и исследовать ее химический состав не удалось, однако на основании данных ТГА для нее была предположена брутто-формула “ $\text{CuO}_x\text{Prop}_{2-2x}$ ” ($x \sim 0.1$). Наконец, при температурах свыше 230°C наблюдается полное разложение промежуточных продуктов с образованием смеси Cu_2O и CuO (рис. 4.61).

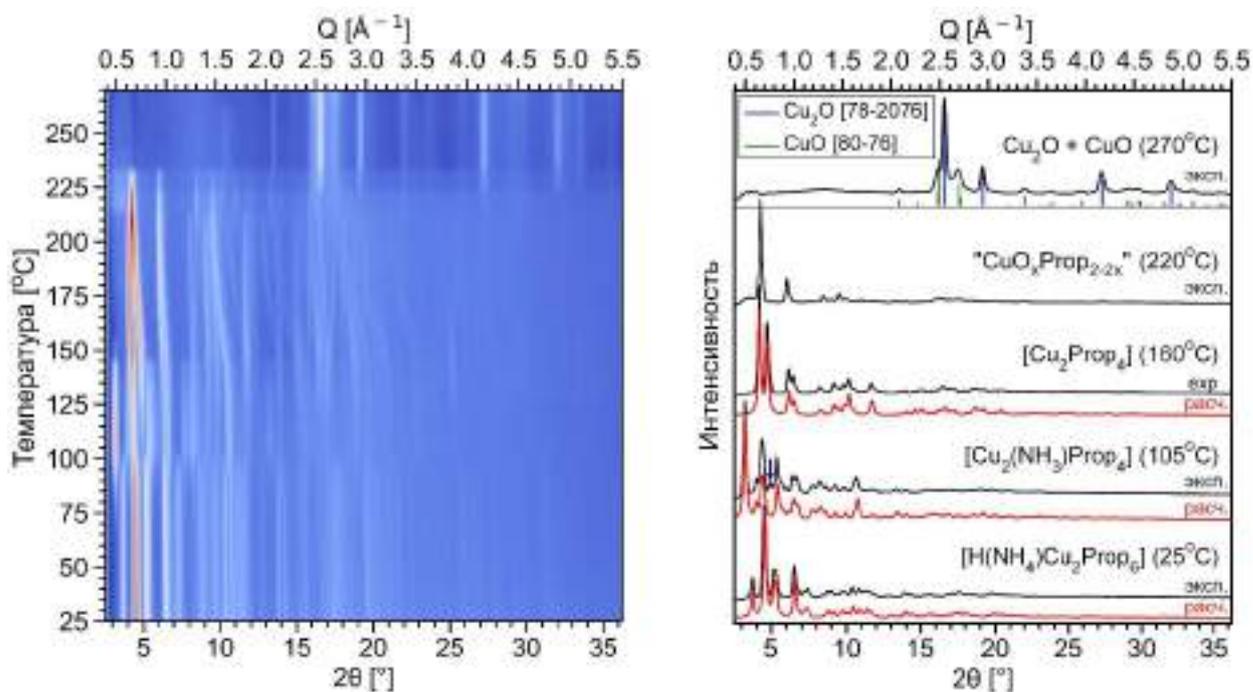


Рисунок 4.61. Данные политермической рентгеновской дифракции, записанные для образца **VIII-NH₄** в диапазоне 25–275°C (Mo K α -излучение): полный набор данных, представленный в виде цветовой карты (слева); рентгенограммы при избранных температурах в сопоставлении с теоретически рассчитанными рентгенограммами или данными из базы ICDD PDF-2 для соответствующих фаз (справа).

Данные ТГА с одновременной регистрацией масс-спектров отходящих газов, записанные для образца **VIII-NH₄** в воздушной атмосфере, подтверждают многостадийный характер термического разложения с образованием промежуточных твердых продуктов. Действительно, исходная фаза $[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**VIII-NH₄**) отщепляет молекулы HProp при температурах ~70–125°C – при этом наблюдается потеря

веса 25.1% (расч. на 2HProp 25.3%), а в масс-спектрах регистрируются сигналы от молекулярных ионов HProp⁺ (m/z = 74) и продуктов их фрагментации (рис. 4.62). Результирующее промежуточное соединение [Cu₂(NH₃)Prop₄]_∞ (**XXII-Cu**) практически сразу начинает разлагаться (потеря веса 2.7%; расч. на 1 молекулу NH₃ 2.9%), образуя безводный пропионат меди [Cu₂Prop₄]_∞ (**VI-Cu**). Стоит подчеркнуть, что присутствие молекул NH₃ в составе фазы **XXII-Cu** было подтверждено по данным масс-спектрометрии отходящих газов, а не только на основании РСА монокристалла. Действительно, вторая стадия разложения (125–175°C) сопровождается острыми сигналами на m/z = 17, 16, 15, отвечающими молекулярным ионам NH₃⁺ и их дублерам (NH₂⁺, NH⁺) – напротив, пика на m/z = 18, соответствующего ионам H₂O⁺, для того же диапазона температур не наблюдается (рис. 4.62). Дальнейшая потеря веса, связанная с разложением [Cu₂Prop₄]_∞, дополнительно разделяется на несколько подстадий, которые разрешаются на соответствующей ДТГ-кривой в виде перекрывающихся пиков. В частности, небольшая потеря веса при ~235–260°C, сопровождающаяся выделением HProp и других газообразных продуктов, по всей видимости, соответствует частичному термоокислению пропионата меди и образованию промежуточного продукта “CuO_xProp_{2-x}” (x ~ 0.1), также обнаруженного в политермическом дифракционном эксперименте. Дальнейшее разложение, по всей видимости, представляет собой конкурирующие процессы бескислородного разложения (т.е. пиролиза) и сгорания органических лигандов, приводя к выделению смеси оксидов CuO и Cu₂O. Последний, однако, доокисляется кислородом воздуха при дальнейшем нагревании, а результирующий CuO сохраняет стабильность вплоть до ~950°C (рис. 4.62). Таким образом, соединение **VIII-NH₄**, являющееся трехмерным водородосвязанным каркасом, при нагревании конвертируется сначала в слоистый (**XXII-Cu**), а затем – в цепочечный (**VI-Cu**) координационный полимер.

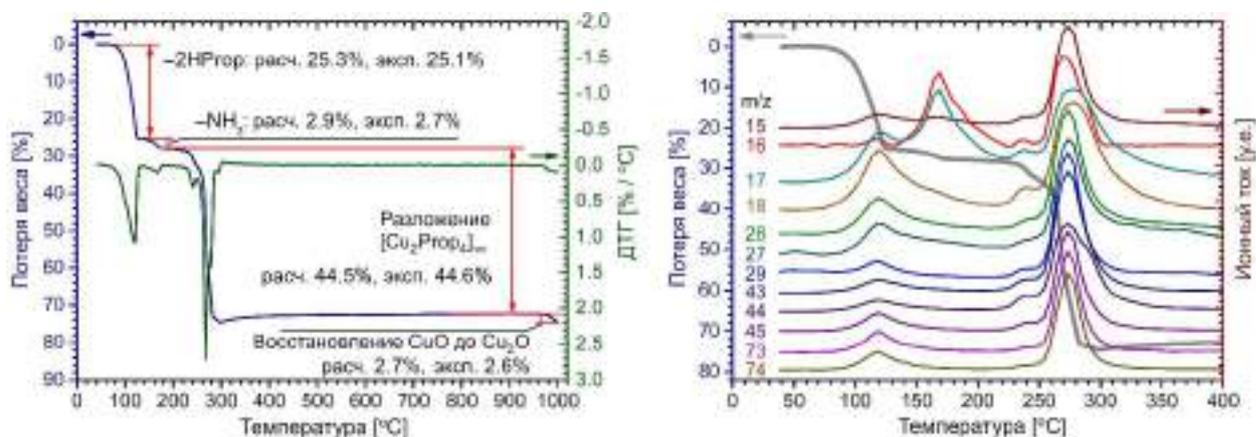


Рисунок 4.62. Данные ТГА для образца **VIII-NH₄**: кривые ТГ и ДТГ во всем исследованном диапазоне 40–1000°C (слева); данные масс-спектрометрии отходящих газов для избранных значений m/z в диапазоне 40–400°C с наложенной ТГ-кривой (серая линия).

Магнитные свойства соединений $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$ (VIII-M; $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$).

Поскольку катионы двухвалентной меди, входящие в состав димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$, содержат по одному неспаренному электрону на 3d-подуровне, соответствующие соединения демонстрируют парамагнитный отклик во внешнем поле. В целом, для карбоксилатных комплексов меди со структурой «китайского фонарика» достаточно подробно исследованы магнитные свойства – как экспериментальными, так и теоретическими методами. В частности, достоверно известно, что подобные биядерные кластеры характеризуются наличием сильного ($2J \sim -100 \div -1200 \text{ см}^{-1}$) антиферромагнитного обмена между магнитными центрами, абсолютное значение которого очень чувствительно к электронной структуре экваториальных и апикальных лигандов [56,57,146,147]. Применительно к соединениям семейства $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (VIII-M), представляет интерес исследование влияния структурных переходов на магнитные свойства соответствующих фаз, а также сопоставление величины обменного взаимодействия ($2J$) с таковой для исходного пропионата меди – как в гидратированной, так и в безводной форме. Таким образом, для поликристаллических образцов VIII-M ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$) были выполнены измерения магнитной восприимчивости и проведена статистическая обработка экспериментальных данных.

В первую очередь, все соединения семейства VIII-M демонстрируют схожие температурные зависимости $\chi_m(T)$, характеризующиеся плавным ростом при температурах выше 50–100 К и гиперболической особенностью в криогенном диапазоне (рис. 4.63). Более того, экспериментальные значения $\chi_m(T)$ во всем исследованном интервале температур оказываются существенно меньше теоретической величины, рассчитанной для двух не взаимодействующих катионов Cu^{2+} ($\chi_m T = 2N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k_B \approx 0.83 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$, в допущении, что $g \approx 2.1$), что свидетельствует о наличии сильного антиферромагнитного обмена внутри димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$. При этом низкотемпературный гиперболический «хвост» на кривых $\chi_m(T)$ является сигналом от парамагнитной примеси, и, следовательно, абсолютная величина данного эффекта напрямую связана со степенью чистоты того или иного образца.

Визуальный анализ экспериментальных данных выявляет, что кривые $\chi_m(T)$ и $\chi_m T(T)$ не претерпевают скачков и/или изломов в окрестности структурных фазовых переходов, что свидетельствует об отсутствии явного влияния последних на величину обменного взаимодействия внутри димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$. Таким образом, несмотря на структурные различия низко- и высокотемпературной фаз, целесообразно обрабатывать экспериментальные точки единой теоретической моделью с одинаковым набором численных параметров во всем диапазоне температур.

В целом, биядерные карбоксилаты меди – одни из наиболее простых обменных систем, теоретическое описание которых было предложено еще в середине XX века [222]. Так, обменное взаимодействие между парамагнитными центрами Cu^{2+} , каждый из которых обладает полным спином $S_{1,2}=1/2$, хорошо описывается феноменологической моделью изотропного гейзенберговского обмена, выражаемого гамильтонианом (4.4):

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (4.4)$$

Решениями гамильтониана (4.4) являются синглетное ($S = 0$; $M_s = 0$) и триплетное ($S = 1$; $M_s = 0, \pm 1$) спиновые состояния «китайского фонарика», энергетический зазор между которыми составляет $-2J$. Расчет молярной магнитной восприимчивости в приближении малого измерительного поля ($\mu\text{ВН} \ll |2J|$; $\mu\text{ВН} \ll k_B T$) дает уравнение Блيني–Бауэрса (4.5) [146,222]:

$$\chi_m(T) = \frac{2N_A\mu_B^2 g^2}{3k_B T} \cdot \frac{1}{1 + 1/3 \exp\left(-\frac{2J}{k_B T}\right)} \quad (4.5)$$

Экспериментальные данные $\chi_m(T)$ были описаны модифицированным уравнением Блيني–Бауэрса (4.6), дополнительно учитывающим вклад от парамагнитной примеси и температурнезависимый парамагнетизм:

$$\chi_m(T) = \frac{2N_A\mu_B^2 g^2}{3k_B T} \cdot \frac{1}{1 + 1/3 \exp\left(-\frac{2J}{k_B T}\right)} (1 - p) + \frac{N_A\mu_B^2 g^2}{2k_B T} p + 2N_A\alpha + TIP \quad (4.6)$$

Здесь N_A – постоянная Авогадро, μ_B – магнетон Бора, g – средний g -фактор, k_B – постоянная Больцмана, $2J$ – обменный параметр, p – мольная доля парамагнитной примеси, $N_A\alpha$ – поправка на парамагнетизм Ван Флека ($60 \text{ см}^3/\text{моль}$ на один катион Cu^{2+} [146]), TIP – варьируемая поправка на температурнезависимый парамагнетизм.

Согласно результатам теоретической аппроксимации, кривые $\chi_m(T)$ для каждого из соединений серии **VIII-M** действительно описываются единым набором параметров модели выше и ниже точки перехода, а попытки дополнительного усложнения формулы (4.6) посредством независимого уточнения обменного параметра для неэквивалентных димеров $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]$ не привели к положительным результатам ввиду сильнейших корреляций между параметрами модели. По всей видимости, небольшие структурные искажения димеров $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]$, связанные в первую очередь с переориентацией этильных групп и практически не затрагивающие геометрию металл-кислородного остова, не приводят к значимым изменениям соответствующих обменных параметров, и магнитная восприимчивость может быть аппроксимирована с использованием единого параметра $2J$.

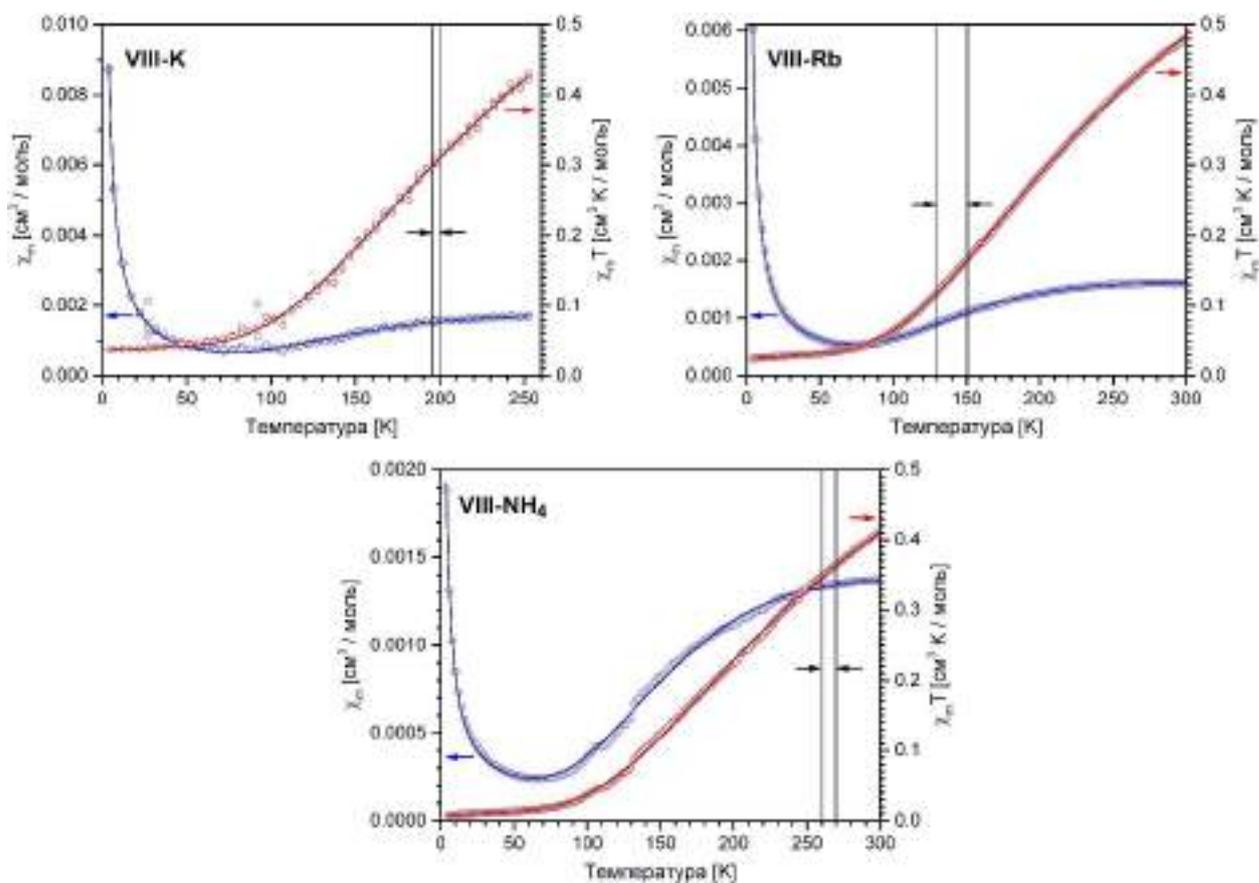


Рисунок 4.63. Данные измерений магнитной восприимчивости для соединений **VIII-M** ($M = K^+, Rb^+, NH_4^+$) в сопоставлении с теоретической аппроксимацией. Окрестности структурных фазовых переходов отмечены вертикальными линиями и стрелками.

Сопоставляя численные значения $2J$ для **VIII-M** с литературными данными по пропионатным комплексам меди (табл. 4.2), нетрудно видеть, что в первом случае наблюдается более сильный ($2J \sim -333 \div -355 \text{ см}^{-1}$) антиферромагнитный обмен по сравнению с гидратированным и безводным пропионатом меди. В целом, механизм обменного взаимодействия в димерах $[Cu_2Carb_4]$, а также факторы, влияющие на его величину, долгое время были объектами активных исследований и дискуссий. В первую очередь, достоверно установлено, что основным «каналом» магнитного взаимодействия между катионами Cu^{2+} является косвенный обмен через мостиковые лиганды, а не прямое $d_{x^2-y^2} \cdots d_{x^2-y^2}$ перекрывание – и, таким образом, явных корреляций между расстоянием $Cu \cdots Cu$ и величиной $2J$ не наблюдается [146,147]. С другой стороны, электронная структура мостиковых лигандов – а именно, заселенность $2p_x$ -орбитали карбоксильного атома углерода – в значительной степени определяет величину обмена, которая в случае лигандов с электроположительными (Si, Ge) атомами перед COO -группой может достигать -1200 см^{-1} [147]. С другой стороны, обменный параметр также чувствителен к природе аксиальных лигандов. Согласно обзору от 1988 года [146], снижение донорных свойств аксиальных лигандов (что, в частности, может проявляться в ослаблении и

удлинении апикальных связей металл-лиганд) приводит к упрочнению связей между медью и мостиковыми карбоксилат-анионами, а, следовательно, и к повышению величины обмена. В случае соединений **VI-Cu**, **VII-Cu** и **VIII-M**, содержащих идентичные мостиковые лиганды, играет роль именно второй фактор. Действительно, апикальные связи Cu–O оказываются для всех структур **VIII-M** существенно более вытянутыми ($d \sim 2.17\text{--}2.19 \text{ \AA}$) по сравнению с таковыми для гидратированного комплекса **VII-Cu** ($d \sim 2.10\text{--}2.14 \text{ \AA}$). Таким образом, составные анионные лиганды $[\text{HProp}_2]^-$ образуют более длинные связи Cu–O по сравнению с молекулами H_2O , вследствие чего внутримолекулярный обмен усиливается. При этом аномально низкое значение $|2J|$ для безводного комплекса **VI-Cu** при, казалось бы, очень длинных ($d \sim 2.23 \text{ \AA}$ [58]) апикальных контактах Cu–O, объясняется в литературе структурным искажением димеров $[\text{Cu}_2\text{Carb}_4]$ при образовании полимерных цепочек, которое нарушает внутримолекулярный обмен и уменьшает его энергию [146].

Таблица 4.2. Результаты анализа экспериментальных данных $\chi_m(T)$ для соединений **VIII-M** в сопоставлении с литературными данными для комплексов **VI-Cu** и **VII-Cu**.

Соединение	$2J$ (см^{-1})	g	p	TIP ($10^6 \text{ см}^3/\text{моль}$)	Ссылка
$[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$ (VI-Cu)	–304	2.16	–	–	[57]
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]_\infty$ (VII-Cu)	–311	2.18	–	–	[57]
$[\text{HKCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (VIII-K)	–333(4)	2.20(2)	0.0403(9)	0 (фиксир.)	–
$[\text{HRbCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (VIII-Rb)	–338.5(5)	2.133(2)	0.02767(7)	+43(2)	–
$[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (VIII-NH₄)	–354.6(11)	2.055(5)	0.00916(8)	–8(3)	–

Стоит отметить, что, несмотря на сильный внутримолекулярный обмен, описываемый гамильтонианом (4.4), кооперативные эффекты (обменные и диполь-дипольные взаимодействия между «фонариками») в соединениях **VIII-M** оказываются ничтожно малыми и не могут быть напрямую извлечены из экспериментальных кривых $\chi_m T$. Тем не менее, подробный анализ соответствующих кристаллических структур обнаружил возможный канал слабого взаимодействия между соседними димерами, а именно – водородосвязанную пару $[\text{HProp}_2]^-$, сочленяющую два димера $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ по апикальным позициям. Поскольку магнетометрические данные не позволяют напрямую оценить величину данного взаимодействия, для представительного соединения **VIII-Rb** были выполнены квантовохимические расчеты в рамках подхода broken-symmetry DFT (BS-DFT). Из модели высокотемпературной фазы **VIII-Rb**, предварительно оптимизированной на уровне теории DFT-D (функционал PBE, дисперсионная поправка D3, метод PAW), были извлечены фрагменты, использованные для BS-DFT расчетов: непосредственно димер $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ и его ближайшее окружение (модель **VIII-Rb-Cu₂**), а

также два соседних димера $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]$, сочлененных анионной парой $[\text{HPror}_2]^-$, причем атомы меди, не участвующие в связывании через анионную пару, были заменены на атомы цинка (модель **VIII-Rb-Cu₂Zn₂**). Для обеих моделей были рассчитаны электронная структура и энергия высокоспинового (HS, $|\uparrow\uparrow\rangle$) и broken-symmetry (BS, $|\uparrow\downarrow\rangle$) состояний, на основании которых была оценена величина внутри- и межмолекулярного обмена (ур. 4.7, [149,223]):

$$2J = -2 \frac{E_{HS} - E_{BS}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}} \quad (4.7)$$

В первую очередь, расчет электронной структуры не обнаруживает проблем при сходимости в BS-состояние, а результирующие карты спиновой плотности визуально соответствуют двум электронам с противоположенными спинами, преимущественно локализованным на $d_{x^2-y^2}$ орбиталях атомов меди (рис. 4.64). Как и следовало ожидать, димеры $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]$ демонстрируют сильный антиферромагнитный обмен, а соответствующее значение $2J$, рассчитанное для модели **VIII-Rb-Cu₂**, составляет -347.90 см^{-1} (расчет PBE0/def2-TZVP), что хорошо согласуется с экспериментальными данными ($-338.5(5) \text{ см}^{-1}$, табл. 4.2). Напротив, аналогичные расчеты PBE0/def2-TZVP, выполненные для модели **VIII-Rb-Cu₂Zn₂**, не позволяют зарегистрировать обменное взаимодействие свыше порога сходимости по энергии ($\sim 0.0002 \text{ см}^{-1}$), и, более того, добавление дополнительных поляризационных и даже диффузных функций на атомы фрагмента $[\text{HPror}_2]^-$ также не приводит к обнаружению значимых эффектов. Таким образом, можно достоверно утверждать, что магнитные свойства соединения **VIII-Rb** и его изоморфных аналогов действительно описываются моделью невзаимодействующих димеров $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]$, а кооперативный обмен, если он присутствует, оказывается многократно меньше прочих отклонений от гейзенберговской модели (к примеру, аксиального расщепления триплетного уровня в нулевом поле, составляющего $\sim -0.3 \text{ см}^{-1}$ для карбоксилатов меди [57]) и, следовательно, не может быть достоверно обнаружен из магнитометрических измерений.

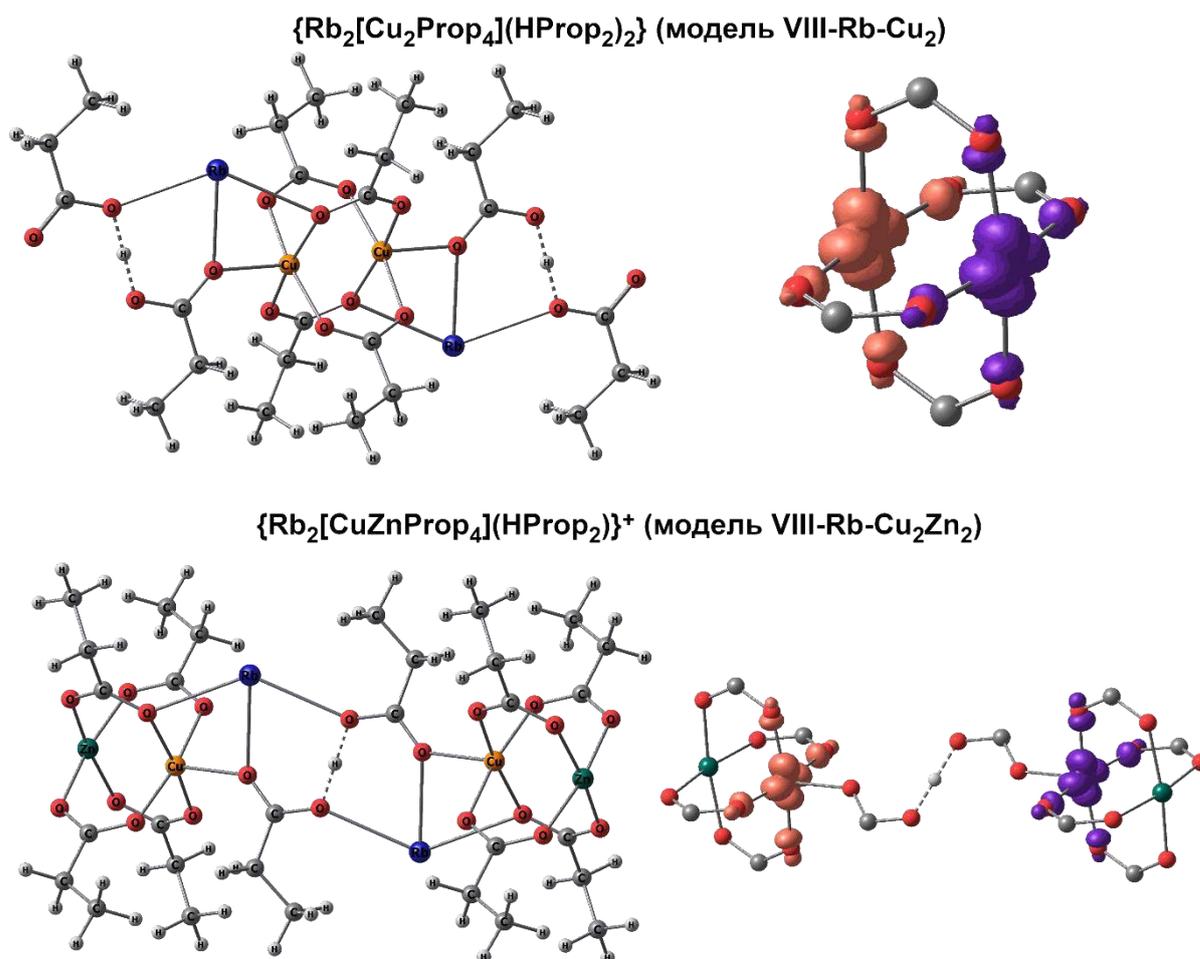


Рисунок 4.64. Результаты квантовохимических расчетов магнитных свойств для **VIII-Rb**: фрагменты оптимизированной модели структуры **VIII-Rb** (модели **VIII-Rb-Cu₂** и **VIII-Rb-Cu₂Zn₂**) и спиновая плотность BS-состояния на парамагнитных центрах (красные изоповерхности – «спин вверх», фиолетовые изоповерхности – «спин вниз»).

Напоследок стоит отметить, что магнетохимические исследования соединений **VIII-M**, хотя напрямую не входят в задачи работы, все же представляют косвенные свидетельства о природе разупорядочения димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ в высокотемпературной фазе. Действительно, структурный переход, сопровождающийся разупорядочением атомов в димерах $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ не приводит к изменению парамагнитного отклика – таким образом, разумно предположить, что димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ претерпевают колебания как единое целое, сохраняя собственную геометрию практически неизменной.

Тепловое расширение соединений $[\text{H}_6\text{Na}_4\text{Cu}_6\text{Prop}_{22}]_\infty$ (IX-Na) и $[\text{HNaCu}_2(\text{AcO})_6]_\infty$ (VIII'-Na). В отличие от двойных пропионатов семейства **VIII-M**, содержащих в структуре крупные катионы ЩЭ (K^+ , Rb^+) или их структурные аналоги (NH_4^+) и демонстрирующие низкотемпературные фазовые переходы, родственное соединение с катионами натрия $[\text{H}_6\text{Na}_4\text{Cu}_6\text{Prop}_{22}]_\infty$ (**IX-Na**) не претерпевает качественных структурных переходов в аналогичном интервале температур (100–300 К). С другой

стороны, несмотря на большой объем элементарной ячейки ($\sim 4500 \text{ \AA}^3$), каркасная структура **IX-Na** не обнаруживает наличия псевдосимметрии – иными словами, сверхструктурного упорядочения не наблюдается. Данные рентгеновской дифракции для монокристалла **IX-Na** выявляют умеренное анизотропное тепловое расширение, связанное, по всей видимости, с разрыхлением молекулярной упаковки вследствие колебаний алифатических групп. В отличие от родственных соединений **VIII-M**, демонстрирующих одноосное отрицательное тепловое расширение в высокотемпературной фазе, пропионат гексамеди-тетранатрия **IX-Na** обладает положительными линейными КТР ($+32 / +59(4) / +141(10) \text{ MK}^{-1}$; табл. П41) вдоль всех главных осей.

Стоит отметить, что в случае использования катионов натрия в синтезе также удается получить соединение $[\text{HNaCu}_2(\text{AcO})_6]_\infty$ (**VIII'-Na**) [74,162], строение которого аналогично таковому для соединений семейства **VIII-M**. Существование схожих смешаннокатионных структур с разными по стерическим свойствам анионными лигандами (AcO^- и Pror^-) позволяет сопоставить для них характеристики теплового расширения и сделать вывод об определяющей роли конформационно подвижных алифатических групп в возникновении аномальных КТР. Строго говоря, **IX-Na** и **VIII'-Na** не изоморфны, поэтому было бы корректно сравнивать тензоры теплового расширения для пропионата димеди-калия **VIII-K** и гипотетического соединения $[\text{HKCu}_2(\text{AcO})_6]_\infty$ (**VIII-K'**) изоструктурного **VIII'-Na**. Тем не менее, попытки получить **VIII'-K** не привели к положительным результатам, поэтому сопоставить особенности теплового расширения представляется возможным только для пары соединений **IX-Na** и **VIII-Na'**.

Аналогично биметаллическому пропионату **IX-Na**, соединение **VIII-Na'** с ацетат-анионами не претерпевает фазовых переходов во всем диапазоне температур 100–300 К. Параметры элементарной ячейки, определенные из политермического дифракционного эксперимента на монокристалле, обнаруживают практически нулевое тепловое расширение вдоль оси X_2 (совпадает с осью моноклинности b ; $\alpha_2 = +12(5) \text{ MK}^{-1}$) и положительные линейные КТР вдоль двух других осей ($\alpha_1 = +34(2) \text{ MK}^{-1}$; $\alpha_3 = +47.1(3) \text{ MK}^{-1}$; табл. П41). При этом ось максимального линейного расширения (X_3) направлена практически параллельно кристаллографической оси c , вдоль которой направлены полимерные цепи $[\text{Na}_2(\text{AcO}\cdots\text{H}\cdots\text{OAc})_2]_\infty$ – в частности, при нагревании кристалла значительно изменяются кратчайшие расстояния $\text{Na}\cdots\text{Na}$ в цепях, увеличиваясь от $5.4964(12) \text{ \AA}$ при 100 К до $5.5251(16) \text{ \AA}$ при 300 К. Как и в случае прочих кристаллических структур, содержащих димеры $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]$, последние оказываются структурно жесткими и не претерпевают значимых искажений в исследованном температурном диапазоне.

Рассмотрим общие закономерности в характере теплового расширения, наблюдаемые для соединений **VIII-M**, **VIII-Na'** и **IX-Na**. В первую очередь, все представители семейства **VIII-M** ($M^+ = K^+, Rb^+, NH_4^+$) демонстрируют одноосное отрицательное тепловое расширение при температурах выше точки перехода, причем для соединений с M -катионами большего радиуса (Rb^+, NH_4^+) отрицательный линейный КТР оказывается больше по абсолютному значению. С другой стороны, положение точки фазового перехода также зависит от природы M -катиона, варьируясь от 140–150 К в случае соединения **VIII-Rb** до 260–270 К в случае **VIII-NH₄**. Поскольку ион NH_4^+ , согласно оригинальной работе Шеннона [26], занимает по эффективному радиусу промежуточное положение между катионами Rb^+ и Cs^+ , говорить о прямой корреляции между температурой перехода и радиусом M -катиона в данном случае некорректно. С другой стороны, разумно предположить, что различия в температурах перехода связаны с различной прочностью связей $M-O$, которая закономерно уменьшается от K^+ к Rb^+ , а в случае иона NH_4^+ вновь повышается, поскольку связь в последнем случае является не чисто ионной, а водородной. Экстраполируя данную закономерность на соединения с катионом Na^+ , разумно ожидать, что гипотетическое соединение $[HNaCu_2Prop_6]_\infty$ («**VIII-Na**») должно демонстрировать структурные переходы при температуре выше комнатной. Действительно, хотя получить непосредственно **VIII-Na** не удастся, родственное соединение $[H_6Na_4Cu_6Prop_{22}]_\infty$ (**IX-Na**) не претерпевает значимых деформаций во всем диапазоне 100–250 К за исключением умеренного теплового расширения. Таким образом, разумно заключить, что прочность связи $M-O$ играет определяющую роль в изменении температуры фазового перехода в двойных пропионатах $M-Cu$.

Говоря о влиянии гибких алифатических групп на тепловое расширение и фазовые переходы в биметаллических карбоксилатах, обратимся к экспериментальным данным для пары соединений **VIII'-Na** и **IX-Na**. В первую очередь, абсолютные значения линейных и объемных КТР оказываются многократно больше в случае структуры **IX-Na**, содержащей пропионат-ионы в качестве карбоксилатных лигандов (табл. П41). С другой стороны, ацетат димеди-натрия **VIII-Na'**, обладая идентичным с **VIII-M** строением металл-кислородного остова, не обнаруживает сверхструктурного упорядочения в диапазоне 100–300 К, хотя, как обсуждалось выше, для натрий-содержащего каркаса следует ожидать возникновение сверхструктуры уже при комнатной температуре. Данные наблюдения указывают на определяющую роль конформационно гибких алифатических групп на высокое тепловое расширение и структурные фазовые переходы для соответствующих биметаллических карбоксилатов, даже несмотря на невозможность непосредственного

сравнения пары изоморфных соединений $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ и $[\text{HMCu}_2(\text{AcO})_6]_\infty$ с идентичным М-катионом.

4.3.3. Кристаллические структуры биметаллических пропионатов меди-ЩЭ (**X-Li**, **XI-Cs**, **XII-Rb**, **XIII-Rb**) и меди-ЩЗЭ (**XIV-Ca**, **XV-Sr**, **XVI-Ba**)

Как рассмотрено в разделе 4.3.1., серьезную синтетическую проблему представляет несовпадение катионного состава исходного раствора и твердого продукта, которое, в свою очередь, может приводить к загрязнению последнего побочными фазами иного состава. В ходе работы были предприняты попытки структурного исследования данных примесных фаз, в результате чего были идентифицированы соединения $[\text{Li}_8\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_{12}]_\infty$ (**X-Li**), $[\text{Cs}_6\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_{12}]_\infty$ (**XI-Cs**), $[\text{Rb}_6\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_{12}]_\infty$ (**XII-Rb**) и $[\text{Rb}_6\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Prop}_{10}]_\infty$ (**XIII-Rb**). В отличие от вышерассмотренных фаз $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**VIII-M**), соединения **X–XIII** содержат катионы меди в плоскоквадратном окружении, образованном мостиковыми пропионат-анионами. При этом, s-катионы, присоединяя анионные (Prop^-) и нейтральные (H_2O) лиганды, формируют полимерные или полиядерные блоки, которые, в свою очередь, сочленяются друг с другом в трехмерный каркас.

Согласно данным РСА, монокристалл соединения **X-Li** состоит из протяженных слоев $[\text{Li}_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$, «шитых» друг с другом олигодерными блоками $[\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$. Данное соединение кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. группа $P\bar{1}$). Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит восемь катионов лития, два катиона меди, двенадцать пропионат-анионов и две молекулы воды. Катионы Li^+ (Li1, Li2, Li3, Li4, Li5, Li6) координируют молекулы воды и мостиковые пропионат-анионы, образуя искаженное тетраэдрическое окружение ($\text{KЧ}=4$) и связываясь в бесконечные слои, распространяющиеся параллельно плоскости (010). Между слоями $[\text{Li}_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ располагаются тетрадерные блоки $[\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$, образованные путем координации мостиковых и бимостиковых пропионат-анионов катионами меди (Cu1, Cu2) и лития (Li7, Li8). Катионы меди и пропионат-анионы в тетрамерах $[\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$ образуют дополнительные связи Cu–O и Li–O с соседними структурными фрагментами полимерных слоев $[\text{Li}_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$, тем самым сочленяя последние в трехмерный каркас (рис. 4.65).

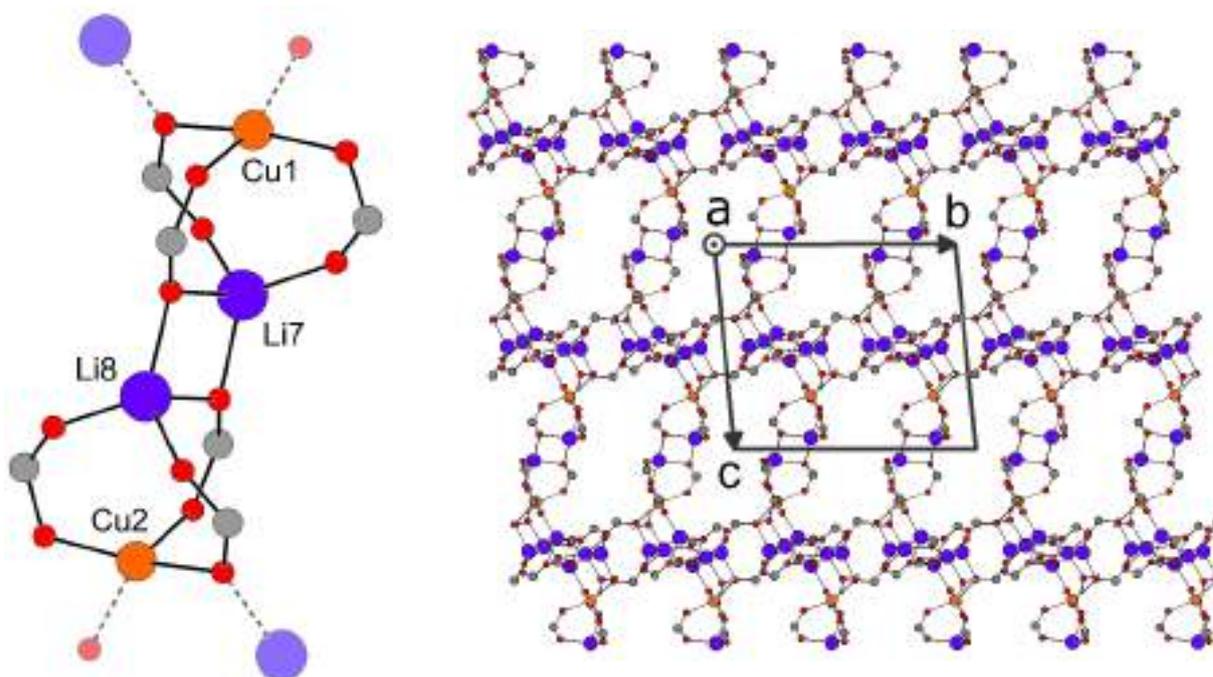


Рисунок 4.65. Тетрамеры $[\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$ (слева) и проекция каркаса $[\text{Li}_8\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_{12}]$ вдоль оси a (справа). Этильные группы анионных лигандов скрыты для наглядности.

Биметаллические пропионаты **XI-Cs**, **XII-Rb** и **XIII-Rb** образуют семейство каркасных соединений, содержащих в своей структуре блоки $[\text{M}_4\text{CuProp}_4]^{2+}$, обладающие формой ромбически искаженного тетраэдра. При этом крупные катионы ЩЭ занимают позиции в вершинах последнего, а катионы Cu^{2+} – в центре. Четыре пропионат-аниона, располагающихся над гранями тетраэдра, образуют по четыре координационные связи каждый: по три с катионами ЩЭ и по одной с катионом Cu^{2+} . Последний обладает при этом окружением, близким к плоскочетырехугольному ($\text{КЧ}=4$; рис. 4.66). Образование трехмерного каркаса обеспечивается посредством сочленения соседних тетраэдров $[\text{M}_4\text{CuProp}_4]^{2+}$: как через общий М-катион, так и через дополнительные анионные лиганды. Первый вариант связывания реализуется в кристаллических структурах $[\text{Cs}_6\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_{12}]_\infty$ (**XI-Cs**) и $[\text{Rb}_6\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_{12}]_\infty$ (**XII-Rb**), в то время как для родственного соединения $[\text{Rb}_6\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Prop}_{10}]_\infty$ (**XIII-Rb**) обнаруживаются оба варианта.

Биметаллические пропионаты $\{[\text{CaCu}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (**XIV-Ca**) и $[\text{SrCu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_8]_\infty$ (**XV-Sr**), структуры которых были описаны в литературе [163,164], были успешно получены в виде объемных образцов, однако последние оказались непригодными для политермических экспериментов ввиду быстрой деградации за счет выветривания. С другой стороны, среди пропионатов меди-ЩЭ были выделены монокристаллы нового соединения $[\text{BaCu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_8]_\infty$ (**XVI-Ba**), для которых была расшифрована структура. В отличие от родственных соединений **XIV-Ca** и **XV-Sr**, в которых катионы ЩЭ образовывали биядерные блоки $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Prop}_4]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$), в

структуре **XVI-Va** содержатся полимерные ленты $[\text{Ba}_2\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_8]_\infty$, которые объединяются через димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ в трехмерный каркас.

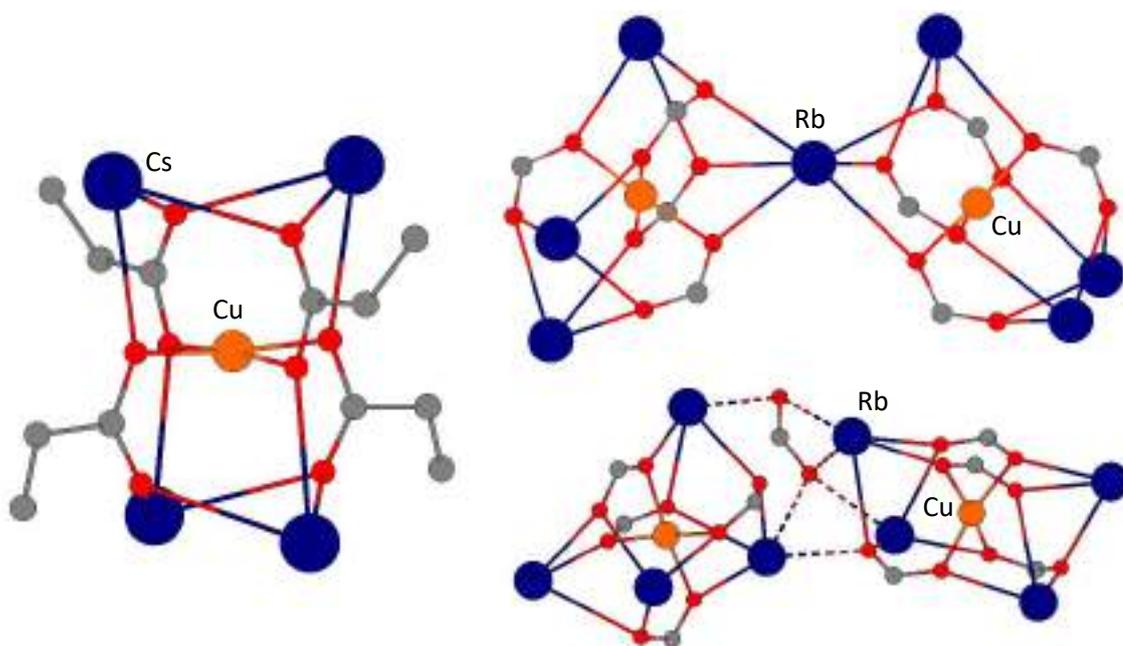


Рисунок 4.66. Структурный блок $[\text{M}_4\text{CuProp}_4]^{2+}$ (слева) и два варианта сочленения $[\text{M}_4\text{CuProp}_4]^{2+}$ в кристаллических структурах **XI-Cs**, **XII-Rb** и **XIII-Rb** (справа).

Соединение **XVI-Va** кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. группа $P\bar{1}$). Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит один атом бария ($\text{Ba}1$), четыре атома меди ($\text{Cu}1$, $\text{Cu}2$, $\text{Cu}3$, $\text{Cu}4$), восемь пропионат-анионов и три аквалиганда. Атомы $\text{Cu}3$ и $\text{Cu}4$, координируя по пять атомов кислорода каждый, образуют тетрагонально-пирамидальное окружение лигандами; при этом атомы $\text{Cu}3$ – $\text{Cu}3^{\text{iii}}$ и $\text{Cu}4$ – $\text{Cu}4^{\text{iv}}$ попарно связываются в centrosymmetric димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$. Напротив, атомы $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}2$ находятся в плоскоквадратном окружении ($\text{КЧ}=4$), образованном атомами кислорода пропионат-анионов и молекул воды. Атом $\text{Ba}1$ координирует атомы кислорода мостиковых лигандов, присоединенных к атомам $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}2$, тем самым сочленяя последние в протяженные ленты $[\text{Ba}_2\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_8]_\infty$, располагающиеся параллельно оси b . Дополнительно координируя атомы кислорода мостиковых и апикальных лигандов, входящих в состав димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$, атомы бария соединяют каждую полимерную ленту с четырьмя соседними через димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$, тем самым формируя протяженный каркас (рис. 4.67). Любопытно отметить, что топология структуры **XVI-Va** напоминает таковую для соединений семейства **VIII-M**. Действительно, в обоих случаях трехмерный каркас состоит из бесконечных лент, каждая из которых сочленяется с четырьмя соседними через димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ типа «китайский фонарик»; при этом атомы меди, входящие в состав фрагментов $[\text{Ba}_2\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_8]_\infty$, условно можно рассматривать как

структурные аналоги «кислых» атомов водорода в полимерных лентах $[M_2(\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop})_2]_\infty$, содержащихся в кристаллических структурах VIII-M.

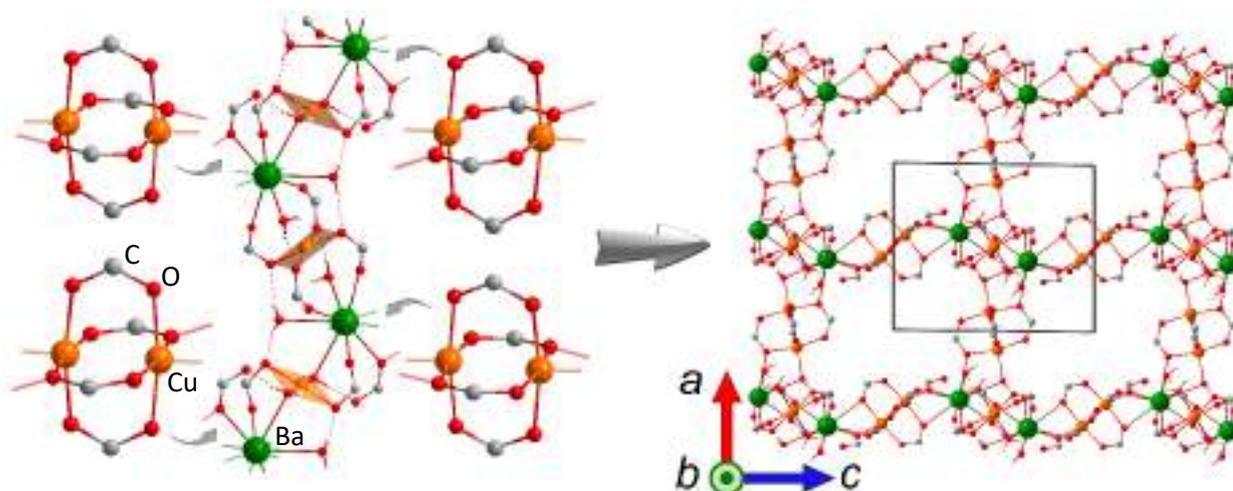


Рисунок 4.67. Кристаллическая структура $[\text{BaCu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_8]$ (XVI-Ba): строение полимерной ленты $[\text{Ba}_2\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_8]_\infty$ и димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ (слева), фрагмент трехмерного каркаса (вид вдоль оси b). Этильные группы пропионат-анионов скрыты для наглядности.

4.3.4. Кристаллические структуры и тепловое расширение биметаллических пропионатов меди-РЗЭ (XVII-Ln, Ln = La, Ce; XVIII-Ln, Ln = Nd, Sm, Eu)

В отличие от пропионатов РЗЭ, демонстрирующих вариативность гидратного состава и/или полиморфизм, для биметаллических пропионатов меди-РЗЭ не наблюдается аналогичного структурного разнообразия. Так, для лантана и легких лантаноидов (Ce–Eu) были выделены кристаллические соединения двух типов (XVII-Ln, XVIII-Ln), сменяющих друг друга в ряду РЗЭ. Любопытно отметить, что, помимо различий в гидратном составе, данные фазы содержат атомы меди в принципиально различном химическом окружении: в виде моноядерных частиц $[\text{CuProp}_4]^{2-}$ и димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ в случае структур XVII-Ln и XVIII-Ln, соответственно.

Рассмотрим кристаллическую структуру соединений $\{[\text{Ln}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (XVII-Ln) на примере XVII-Ce. Согласно данным РСА монокристалла, XVII-Ce кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. группа $P\bar{1}$). Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит два атома церия (Ce1 и Ce2), один атом меди (Cu1), восемь Prop-анионов и три молекулы воды. Атом Ce1 координирует атомы кислорода двух хелатно-мостиковых (O1–O2, O3) и двух мостиковых (O5, O7) пропионат-анионов, молекулы воды (O1W), а также атомы кислорода двух хелатно-мостиковых (O1ⁱ, O3ⁱⁱ–O4ⁱⁱ) пропионат-анионов от симметрически связанных фрагментов. Таким образом, КЧ Ce1 равно 9. Атом Ce2 обладает схожим строением координационной сферы за исключением перестановки лигандов (рис. 4.68). Атомы Ce1 и Ce2 сочленяются друг с другом в

чередующемся порядке через пары хелатно-мостиковых пропионат-анионов, образуя протяженные цепи $\{[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]^{2+}\}_\infty$, распространяющиеся вдоль оси a (рис. 4.69).

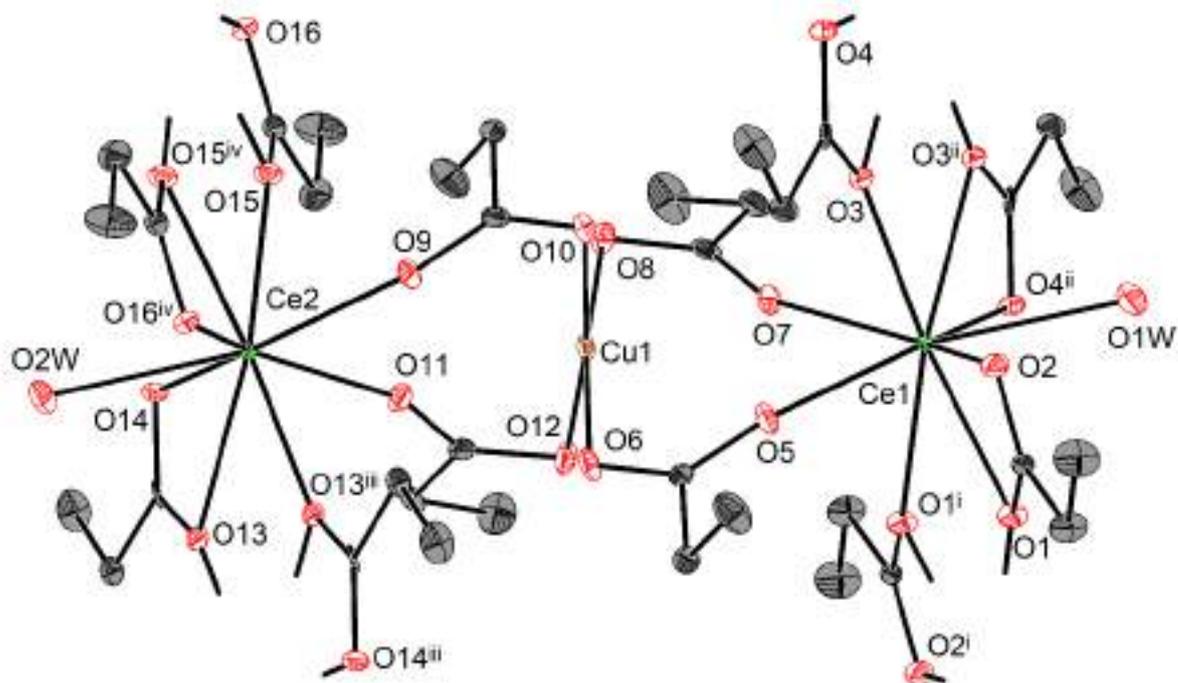


Рисунок 4.68. Выделенный фрагмент кристаллической структуры **XVII-Ce**. Тепловые эллипсоиды соответствуют 50% вероятности нахождения атома. Атомы водорода скрыты для наглядности. Коды симметрии: (i) 2-x, 1-y, 3-z; (ii) 1-x, 1-y, 3-z; (iii) 2-x, 1-y, 2-z; (iv) 1-x, 1-y, 2-z.

Атом Cu1 координирует атомы кислорода четырех (O6, O8, O10, O12) пропионат-анионов, образуя комплексные частицы $[\text{CuProp}_4]^{2-}$ с плоскоквадратным окружением центрального атома (КЧ=4, рис. 4.65, 4.66). При этом пропионат-анионы, входящие в состав фрагментов $[\text{CuProp}_4]^{2-}$, выполняют мостиковую функцию, присоединяясь к атомам церия и тем самым «сшивая» соседние цепи $\{[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]^{2+}\}_\infty$ в бесконечные слои, располагающиеся параллельно плоскости (010) (рис. 4.69). Любопытно отметить, что внешнесферные молекулы воды занимают полости внутри слоев и, как следствие, образуют водородные связи исключительно внутри изолированного слоя.

Сокристаллизация пропионата меди с пропионатами РЗЭ меньшего радиуса (Nd, Sm, Eu) приводит к образованию продуктов $\{[\text{Ln}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (**XVIII-Ln**) иного состава и строения. Согласно данным рентгеновской дифракции, соединение **XVIII-Nd** кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. группа $P2_1/c$). Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит два атома неодима (Nd1, Nd2), один атом меди (Cu1), восемь пропионат-анионов и пять молекул воды. Атом Nd1 координирует атомы кислорода двух хелатно-мостиковых (O5–O6, O11–O12), одного хелатного (O7–O8) и одного мостикового (O15) пропионат-анионов, а также двух молекул воды (O1W, O2W);

таким образом, КЧ атома Nd1 равно 9. Атом Nd2 координирует атомы кислорода одного хелатного (O9–O10) и одного хелатно-мостикового (O13) пропионат-анионов, двух молекул воды (O3W, O4W), а также атомы кислорода одного хелатно-мостикового (O13ⁱ–O14ⁱ) пропионат-аниона от симметрически связанного фрагмента; таким образом, КЧ атома Nd2 также равно 9 (рис. 4.70).

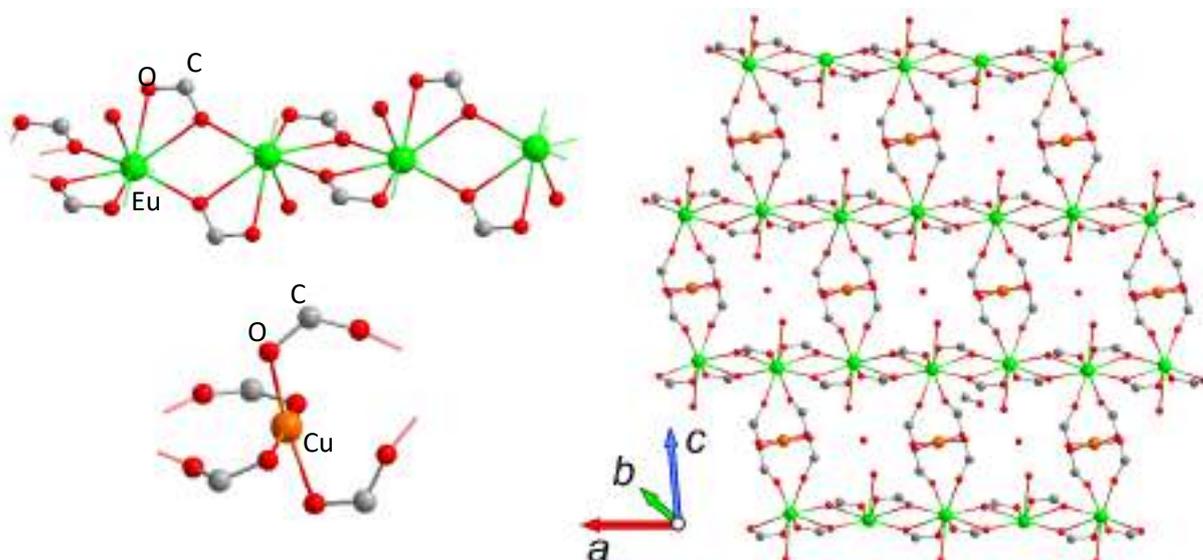


Рисунок 4.69. Кристаллическая структура XVII-Ce: цепи $\{[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]^{2+}\}_\infty$ и комплексные анионы $[\text{CuProp}_4]^{2-}$ (слева); фрагмент полимерного слоя (справа). Этильные группы анионных лигандов и атомы водорода молекул воды скрыты для наглядности.

Пары соседних атомов Nd1 и Nd2, а также их симметрические эквиваленты Nd1ⁱ и Nd2ⁱ сочленяются хелатно-мостиковыми и мостиковыми пропионат-анионами в centrosymmetric tetramers $[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_8\text{Prop}_{12}]$ (рис. 4.71). Пары соседних катионов меди (Cu1–Cu1ⁱⁱ), координируя по четыре мостиковых пропионат-аниона на пару, образуют димеры типа $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ «китайский фонарик». При этом каждый атом меди присоединяет по апикулярной позиции один атом кислорода от хелатно-мостикового анионного лиганда, входящего в состав тетрамера $[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_8\text{Prop}_{12}]$ – таким образом, структурные блоки $[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_8\text{Prop}_{12}]$ и $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ связываются друг с другом в чередующемся порядке, образуя протяженные цепи (рис. 4.71).

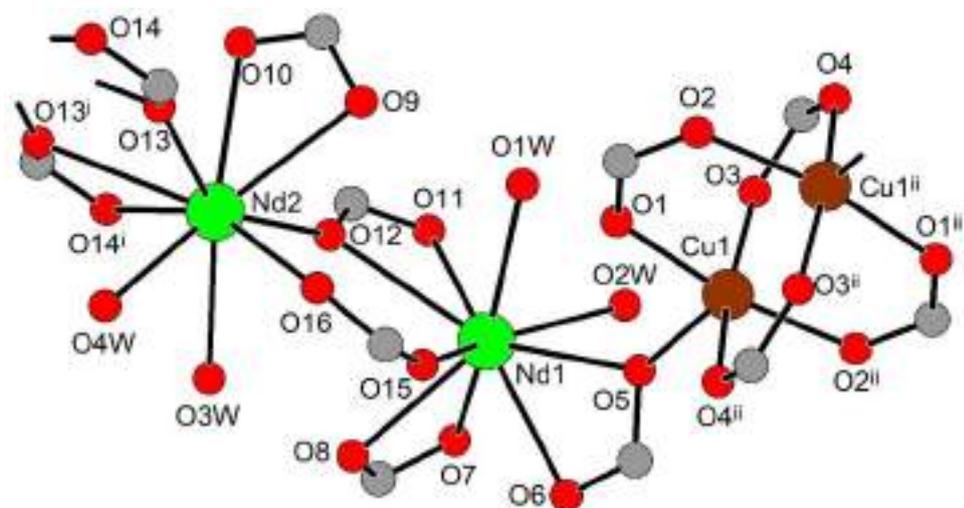


Рисунок 4.70. Выделенный фрагмент кристаллической структуры **XVIII-Nd**. Атомы водорода молекул воды и алифатические группы пропинат-анионов скрыты для наглядности. Коды симметрии: (i) 1-x, 1-y, z; (ii) 2-x, 1-y, 1-z.

В рамках работы исследовано тепловое расширение координационных соединений, содержащих по отдельности как димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ (разд. 4.3, 4.4), так и полиядерные и полимерные блоки на основе пропинатов РЗЭ (разд. 4.2). Отдельный интерес представляет исследование термомеханических свойств биметаллических соединений **XVIII-Ln**, одновременно содержащих структурные единицы обоих типов.

Как и в случае некоторых других соединений (к примеру, **IV-Ln**), центральной проблемой исследования теплового расширения **XVIII-Nd** является неустойчивость соответствующих образцов к разложению в условиях длительного дифракционного эксперимента. Более того, параметры элементарной ячейки, определенные для монокристаллов и поликристаллических образцов, обнаруживают сильные расхождения (вплоть до десятых долей ангстрема) и плохую воспроизводимость от образца к образцу – по всей видимости, это связано с переменным гидратным составом данного соединения и дробной заселенностью внешнесферных молекул воды в кристалле. Таким образом, политермические дифракционные данные удовлетворительного качества удалось собрать только для монокристаллического образца **XVIII-Nd** в режиме fast-scan. Согласно экспериментальным данным, кристалл **XVIII-Nd** демонстрирует знакопеременные тепловые деформации, причем в окрестности комнатной температуры наблюдается двусное отрицательное, а при температурах 100–250 К – всестороннее положительное тепловое расширение (табл. П42, П43).

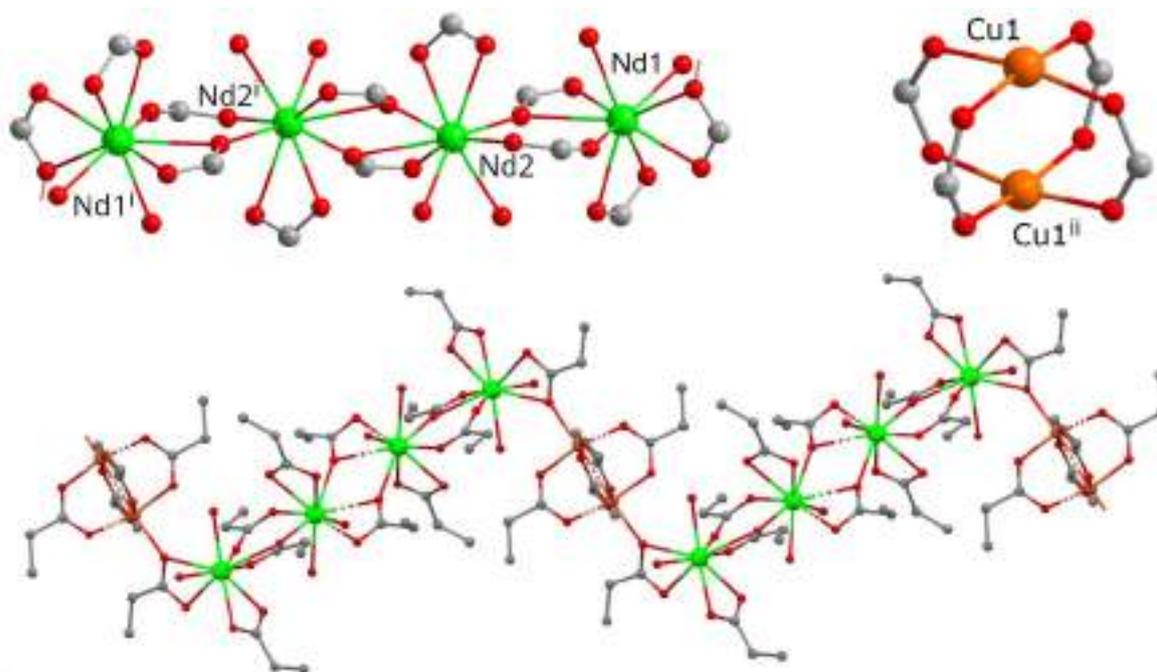


Рисунок 4.71. Кристаллическая структура XVIII-Nd: тетрамеры $[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_8\text{Prop}_{12}]$ и димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ (сверху); фрагмент полимерной цепи (снизу). Атомы водорода скрыты для наглядности.

4.4. Монометаллические полимерные и полиядерные пропионаты меди и железа

4.4.1. Фазовые переходы и тепловое расширение моногидрата пропионата меди

$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ (VII-Cu)

Кристаллическая структура моногидрата пропионата меди $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ (VII-Cu) была ранее исследована при 295 и 115 К [57,224], причем для обеих температурных точек было выполнено уточнение в моноклинной ячейке с идентичной установкой осей (пр. группа $P2_1/a$, $V \sim 3800\text{--}4000 \text{ \AA}^3$). Важно отметить, что низкотемпературная модель структуры характеризуется ориентационным разупорядочением трех этильных групп из восьми в симметрически независимой части [224]. Анализ брэгговской дифракции не позволяет напрямую судить о статическом или динамическом характере разупорядочения, однако разумно предположить, что в кристалле наблюдается ротационное движение алифатических групп, которое «замораживается» ниже определенной температурной точки. Как было показано для моно- и биметаллических пропионатов (разд. 4.2–4.3), разупорядочение и/или разворот алифатических заместителей зачастую приводят к возникновению фазовых переходов и/или аномального теплового расширения – следовательно, исследование термомеханических свойств молекулярного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ (VII-Cu) также представляет интерес. Таким образом, для монокристалла VII-Cu был выполнен

политермический дифракционный эксперимент и записаны «полные» массивы данных при 100, 130, 150, 180, 210, 240, 270 и 298 К.

В первую очередь, дифракционная картина для монокристалла **VII-Cu** при 150 К и ниже обнаруживает наличие слабых сверхструктурных отражений, индицируемых в элементарной ячейке с удвоенным параметром c (табл. П32). Действительно, структура $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ претерпевает частичное «замораживание» ротационных степеней свободы алифатических групп, что, аналогично соединениям группы **VIII-M**, приводит к возникновению сверхструктурного упорядочения (рис. 4.69, П31, П32). Данный переход оказывается обратимым по температуре и также протекает без растрескивания и/или двойникового исходного монокристалла. С точки зрения молекулярной упаковки, наибольшему влиянию подвержено положение «китайского фонарика» $[(\text{Cu}_8\text{Cu}_8^{\text{II}})\text{Prop}_4]$, который претерпевает небольшой поворот как единое целое при протекании фазового перехода (рис. 4.72). Таким образом, в оригинальном структурном сообщении [224] фазовый переход не был замечен ввиду малости структурных искажений, а уточненные положения атомов соответствуют усредненным по периоду сверхструктуры.

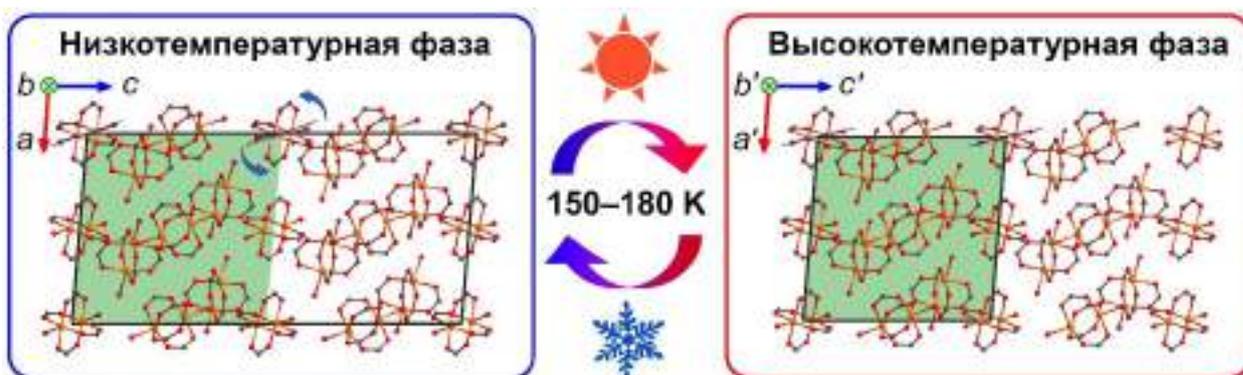


Рисунок 4.72. Фрагменты молекулярной упаковки в кристаллической структуре **VII-Cu** ниже и выше точки фазового перехода. Разворот «китайского фонарика» $[(\text{Cu}_8\text{Cu}_8^{\text{II}})\text{Prop}_4]$, происходящий при фазовом переходе, схематически обозначен синими стрелками. Алифатические группы пропионат-анионов скрыты для наглядности.

Тепловое расширение кристалла **VII-Cu** демонстрирует выраженную анизотропию с максимальным линейным КТР вдоль оси моноклинности, численное значение которого в низко- и высокотемпературной модификациях отличается статистически незначимо ($\alpha_2 \sim +174\text{--}186 \text{ MK}^{-1}$; табл. П44). Напротив, двумерные деформации в плоскости (010) (оси X_1, X_3) демонстрируют различия ниже и выше точки перехода, хотя их абсолютных значения в обоих случаях многократно меньше таковых вдоль оси b . Более важно, что температурная зависимость объема элементарной ячейки (субъячейки ($a, b, 0.5c$) в случае низкотемпературной фазы) не претерпевает скачков и/или изломов в окрестности перехода и хорошо описывается линейным трендом во всем диапазоне.

Аналогично кристаллической структуре **VIII-K**, фазовому переходу в кристалле **VII-Cu** предшествует т.н. «теплое» состояние с частичной «разморозкой» теплового разупорядочения алифатических групп и нарушением сверхструктуры. При этом, в отличие от **VIII-K**, для которого данное состояние наблюдается лишь на 15–20 К ниже точки перехода, в случае монометаллического комплекса **VII-Cu** процесс разрушения сверхструктуры сильно растянут по температуре, и, более того, даже при 100 К полного упорядочения не наблюдается. Проиллюстрировать данный эффект также можно на примере димера $[(\text{Cu}_8\text{Cu}_8^{\text{II}})\text{Prop}_4]$. Действительно, при 100 К алифатические группы двух мостиковых лигандов разупорядочены по двум позициям с заселенностями $\sim 0.6 : 0.4$, при 150 К локализуются уже три позиции (заселенности $\sim 0.5 : 0.25 : 0.25$), и, наконец, при 210 К наблюдается разупорядочение двух оставшихся этильных групп (рис. 4.73).

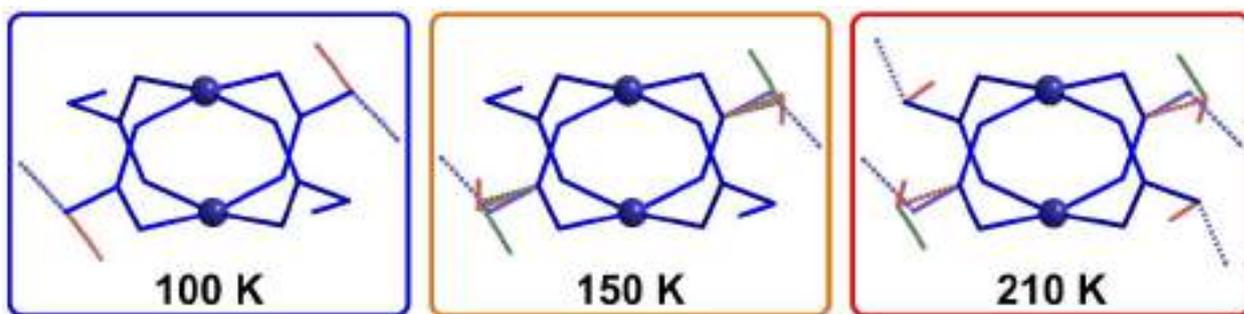


Рисунок 4.73. Тепловое разупорядочение алифатических групп «китайского фонарика» $[(\text{Cu}_8\text{Cu}_8^{\text{II}})\text{Prop}_4]$ по данным РСА монокристалла **VII-Cu** при 100, 150 и 210 К.

4.4.2. Колоссальное тепловое расширение безводного пропионата меди $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_{\infty}$ (**VI-Cu**)

Фазовые переходы в кристаллических структурах, содержащих димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ типа «китайский фонарик», исследованы в настоящей работе на примере двойных пропионатов семейства **VIII-M**, и обнаружение схожих кристаллографических особенностей у гидратированного пропионата меди **VII-Cu** дополняет данные результаты. Говоря о поиске корреляций структура-свойство, для изоморфных соединений **VIII-M** ($\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$) была предположена взаимосвязь между увеличением прочности ионных или водородных связей $\text{M}-\text{O}$ и повышением температуры фазового перехода (разд. 4.3.2). По всей видимости, данный эффект связан с повышением жесткости структурного каркаса по отношению к локальным деформациям, возникающим при конформационном вращении алифатических групп. В целом, аналогичные рассуждения можно распространить и на монометаллические карбоксилаты, а именно – на гидратированный (**VII-Cu**) и безводный (**VI-Cu**) пропионат меди. Действительно, в первом случае реализуется нековалентное связывание димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, и, как следствие, при повышении температуры происходит

«размораживание» ротационных степеней свободы, а молекулярная упаковка разрыхляется. Напротив, структура безводного комплекса $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$ (**VI-Cu**) построена из димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$, ковалентно связанных по апикальным позициям в цепи ($d(\text{Cu}-\text{O}) \sim 2.23 \text{ \AA}$; [58]). Кристаллографические данные для **VI-Cu** обнаруживают упорядочение всех алифатических групп даже при комнатной температуре, что, в свою очередь, обеспечивает плотную упаковку цепей $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$ в кристалле [58]. Таким образом, склонность к низкотемпературным фазовым переходам наблюдается среди соединений, содержащих нековалентно связанные димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$: например, через водородные связи (**VII-Cu**, **VIII-NH₄**) или структурные фрагменты на основе пропионатов ЩЭ (**VIII-K**, **VIII-Rb**). С другой стороны, поскольку в структуре **VI-Cu** ротационные степени свободы «заморожены» при 300 К, представляет интерес исследование данного соединения при температурах выше комнатной. Таким образом, для поликристаллического образца **VI-Cu** был проведен высокотемпературный дифракционный эксперимент с использованием синхротронного источника излучения.

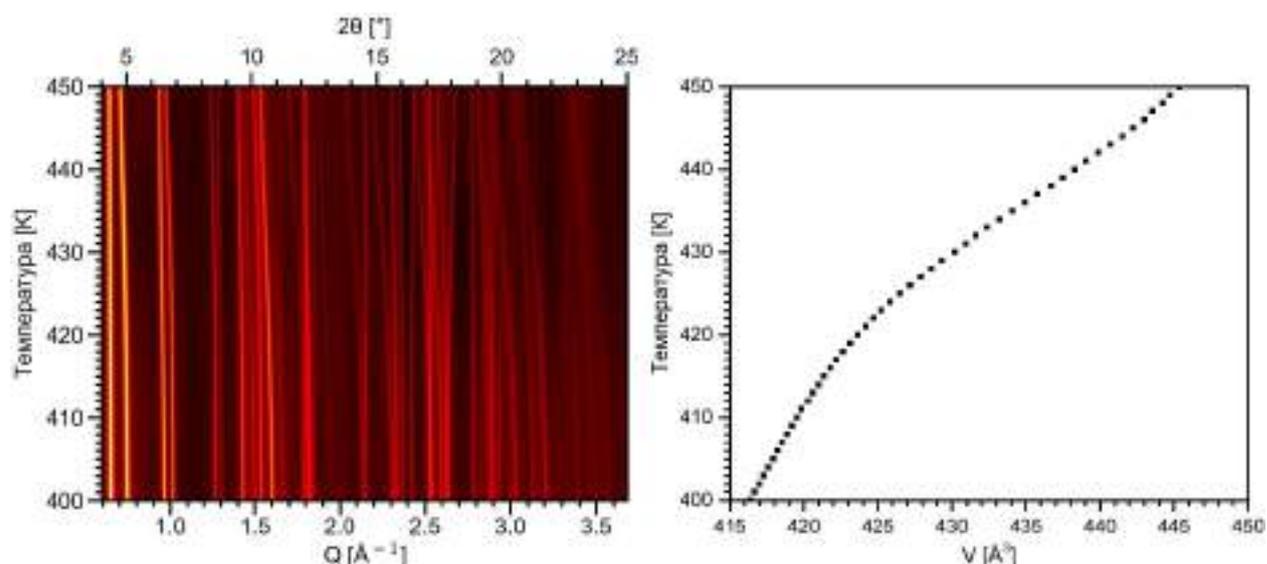


Рисунок 4.74. Данные высокотемпературного дифракционного эксперимента для поликристаллического образца $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$ (**VI-Cu**): полный набор дифракционных данных в виде цветовой карты (слева); температурная зависимость объема элементарной ячейки, определенная из данных полнопрофильного уточнения (справа).

Визуальный анализ дифракционных данных, записанных при повышенных (400–450 К) температурах, обнаруживает неравномерный по температуре сдвиг рефлексов, который происходит максимально интенсивно в диапазоне 430–440 К и сопровождается характерной S-образной аномалией на температурной зависимости объема элементарной ячейки (рис. 4.74). При этом кристаллическая решетка претерпевает резкое расширение вдоль оси b , при относительно малых отрицательных и положительных деформациях вдоль осей a и c , соответственно. Немаловажную роль играют также сдвиговые

деформации, проявляющиеся в значимых изменениях углов между векторами трансляции (рис. 4.75) и, в соответствии с формализмом тензорной алгебры, дающие значимый вклад в колоссальное тепловое расширение структуры. Действительно, относительные деформации вдоль главных осей X_1 и X_3 характеризуются большими абсолютными значениями ($\sim 2.5\text{--}6\%$ при $420\text{--}450\text{ K}$) с выраженной сигмоидальной особенностью в окрестности $434\text{--}436\text{ K}$ (рис. 4.76). Стоит отметить, что резкое отрицательное тепловое расширение вдоль оси X_1 ($\epsilon_1 \sim -2.5\%$ при $420\text{--}450\text{ K}$) при, казалось бы, малом уменьшении параметра a ($\epsilon_a \sim -0.25\%$; $420\text{--}450\text{ K}$), является прямым следствием сдвиговых деформаций в базисе векторов трансляции и связано, в первую очередь, с резким изменением угла γ . Аналогично соединению **Ia-Pr**, также демонстрирующему колоссальные КТР в относительно узком диапазоне температур, целесообразно проанализировать деформации структуры **VI-Cu** при $420\text{--}450\text{ K}$ посредством аппроксимации экспериментальных точек $\epsilon_{1,2,3}(T)$ нелинейной функцией (4.2), сочетающей в себе полиномиальное описание и сигмоидальную особенность.

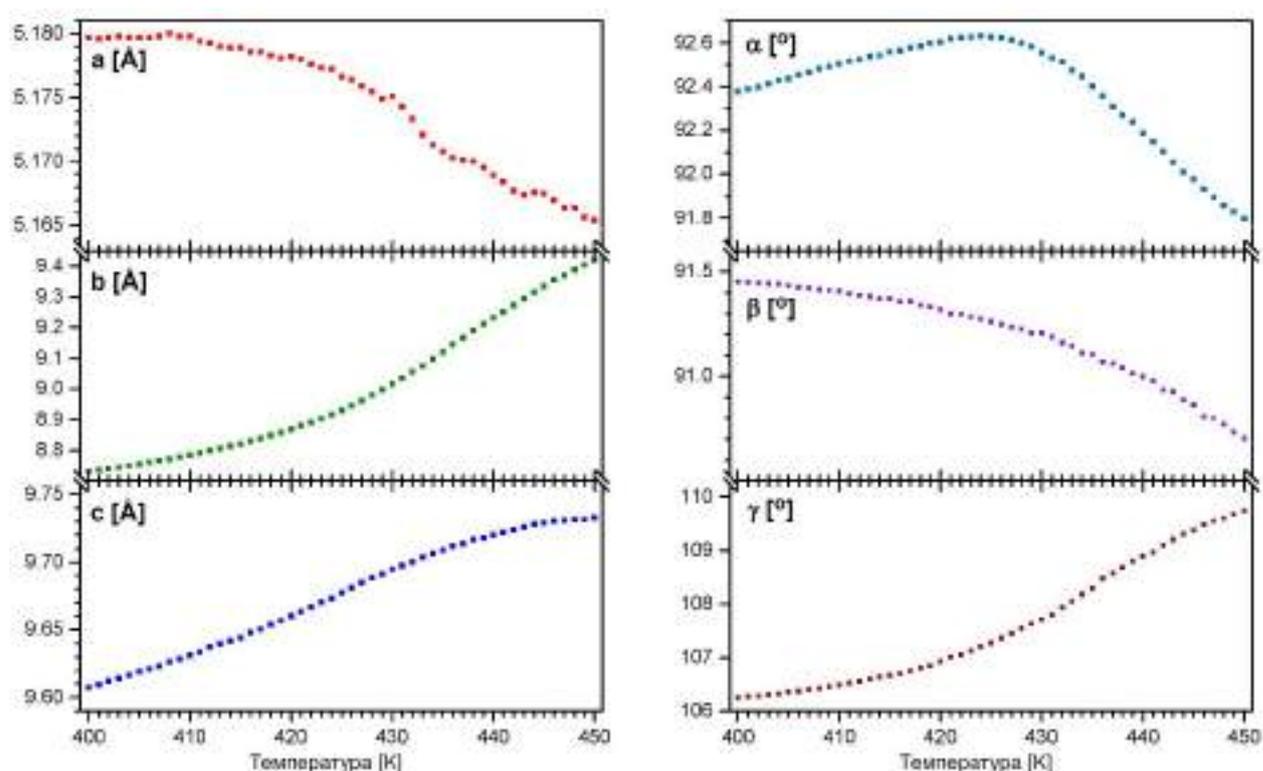


Рисунок 4.75. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для образца **VI-Cu**. Полный набор числовых данных с указанием стандартных отклонений приведен в таблице П45.

В первую очередь, соединение **VI-Cu** демонстрирует колоссальные отрицательные ($\alpha_1 \sim -500 \div -1000\text{ MK}^{-1}$) и положительные ($\alpha_3 \sim +1300 \div +2800\text{ MK}^{-1}$) линейные КТР во всем диапазоне $420\text{--}450\text{ K}$, причем пиковые значения данных величин ($-1034(17)\text{ MK}^{-1}$ и $+2811(30)\text{ MK}^{-1}$) наблюдаются при ~ 435 и $\sim 437\text{ K}$, соответственно (рис. 4.76, табл. П46).

Напротив, тепловое расширение вдоль оси X_2 характеризуется умеренным положительным КТР ($\alpha_2 \sim +200 \div +380 \text{ MK}^{-1}$), плавно уменьшающимся по мере роста температуры без изломов и/или перегибов. Объем элементарной ячейки в аналогичном температурном интервале также хорошо описывается выражением (4.2), а пиковое значение $\alpha_v = +1988(20) \text{ MK}^{-1}$ достигается при $\sim 436 \text{ K}$. Поскольку линейные КТР α_1 и α_3 изменяются менее чем на 5% в интервале 435–437 К, правомерно построить индикатрису тензора теплового расширения для данного диапазона с использованием пиковых значений α_1 и α_3 и промежуточного значения α_2 при 436 К. Общий вид индикатрисы для **VI-Cu**, без учета масштаба, во многом напоминает таковой для слоистых соединений **Ia-Ln**, демонстрирующих резкое расширение молекулярной упаковки в одном направлении с одновременным резким сжатием в другом (рис. 4.76). С другой стороны, пиковые линейные КТР пропионата меди **VI-Cu** многократно превышают таковые не только для слоистых пропионатов РЗЭ, но и для подавляющего большинства соединений с аномальным тепловым расширением (табл. П1), уступая в то же время некоторым материалам со структурными и/или электронными переходами – к примеру, металл-органическому каркасу $\{[\text{Fe}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}(\text{bpac})(\text{Au}(\text{CN})_2)_2] \cdot 2\text{EtOH}\}_\infty$ [29]. Хотя доступное качество дифракционных данных не позволяет уточнить структуру **VI-Cu** методом Ритвельда, разумно предположить, что тепловое расширение сопровождается ротационным разупорядочением алифатических групп, приводящим к анизотропным деформациям упаковки полимерных цепей. Действительно, набор направлений в структуре, обладающих колоссальными положительными КТР, включает в себя кристаллографические оси b и b^* – таким образом, тепловое расширение структуры сопровождается разрыхлением упаковки цепей $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$ вдоль вектора трансляции b и нормали к плоскости (010). Напротив, полимерные цепи, упакованные в плоскости (010), удаляются друг от друга при нагревании значительно медленнее, что, в частности, выражается в пологом температурном росте параметра c . При этом ось колоссального отрицательного КТР (X_1) расположена практически параллельно плоскости (001) и составляет угол $\sim 30^\circ$ с осью a (рис. П33) – возможно, отрицательные деформации связаны со скольжением цепей друг относительно друга вдоль собственной оси.

Несмотря на близкие к рекордным термомеханические характеристики пропионата меди (**VI-Cu**), исследование его высокотемпературного поведения осложняется ввиду постепенного разложения образца свыше $\sim 420\text{--}440 \text{ K}$ в условиях медленного нагрева. Хотя промежуточные продукты разложения являются рентгеноаморфными и не препятствуют анализу соответствующих дифрактограмм, дополнительный анализ образца калориметрическими и/или магнитометрическими методами в данном случае

нецелесообразен. Стоит отметить, что, несмотря на деградацию вещества при повышенных температурах, эффект одноосного отрицательного теплового расширения является непосредственным свойством структуры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$ и не связан с удалением органических лигандов при нагревании. Действительно, дополнительные дифракционные эксперименты по нагреванию образца до заданной температуры с последующей съемкой при 25°C показывают возвращение дифракционного профиля к исходному (рис. П34) при равномерном снижении общей интенсивности рефлексов. С другой стороны, положительное значение объемного КТР (α_V) во всем исследованном температурном диапазоне также является косвенным свидетельством отсутствия связи между отрицательным КТР и разложением образца, поскольку изоморфное удаление органических фрагментов из кристаллической решетки неизбежно привело бы к уменьшению ее объема.

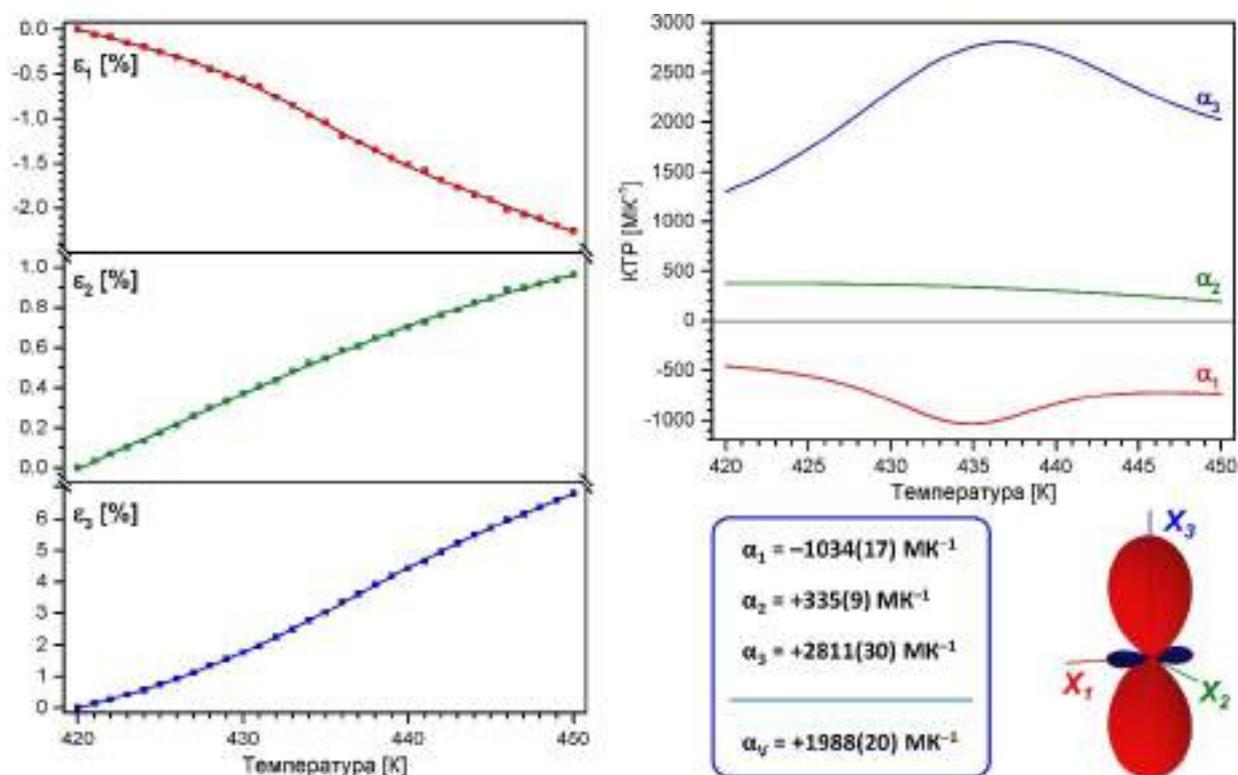


Рисунок 4.76. Результаты анализа теплового расширения образца **VI-Cu** в диапазоне 420–450 К: температурные деформации вдоль главных осей с результатами теоретической аппроксимации (слева); температурные зависимости линейных КТР вдоль главных осей и индикатриса тензора теплового расширения в окрестности пиковых КТР (справа).

Таким образом, безводный пропионат меди **VI-Cu**, построенный из ковалентно связанных димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$, не обнаруживает структурного разупорядочения в окрестности 300 К, в отличие от моно- и биметаллических пропионатов (**VII-Cu**, **VIII-M**), в структуре которых димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ связаны через нековалентные взаимодействия. В то же время соединение **VI-Cu** претерпевает значимые структурные

изменения при температурах 420–450 К, характеризующиеся колоссальными отрицательными и положительными линейными КТР. Несмотря на неустойчивость **VI-Cu** к нагреванию, проведенные эксперименты позволили не только зарегистрировать аномальное тепловое расширение, но также доказать отсутствие связи последнего с параллельно протекающим термическим разложением. Более того, для исследованных в работе веществ **Ia-Ln** (Ln = La, Ce, Pr) и **VI-Cu** нами была надежно доказана непрерывность и обратимость колоссального теплового расширения, что подтверждает правомерность утверждений об открытии семейства соединений с колоссальными линейными и объемными КТР.

4.4.3. Фазовые переходы и знакопеременное тепловое расширение нитрата оксопропионата железа $[Fe_3O(H_2O)_3Prop_6](NO_3) \cdot (HNO_3)$ (**XIX-Fe**)

Смешанноанионный нитрат оксопропионата железа(III) **XIX-Fe** является представителем обширного семейства карбоксилатов железа(III), содержащих в своей структуре трехъядерные блоки $[Fe_3OCarb_6]^+$. Хотя для данного соединения описана кристаллическая структура при 180 К, последняя характеризуется тепловым разупорядочением не только алифатических групп, но также внешнесферных частиц NO_3^- и HNO_3 [153]. Напротив, проведенные нами политермические дифракционные эксперименты позволили обнаружить сверхструктурное упорядочение и знакопеременный линейный КТР вдоль оси моноклинности. Полученные результаты расширяют фундаментальную базу знаний об особенностях теплового расширения полиядерных пропионатов металлов.

Кристаллическая структура $[Fe_3O(H_2O)_3Prop_6](NO_3) \cdot (HNO_3)$ (XIX-Fe**) в низко- и высоотемпературной фазах.** Согласно данным рентгенодифракционного эксперимента, выполненного при 100 К, кристаллическая структура **XIX-Fe** представляет собой ионный кристалл, состоящий из комплексных катионов $[Fe_3O(H_2O)_3Prop_6]^+$ и нитрат-анионов, а также содержащий молекулы азотной кислоты в полостях упаковки. Данное соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. группа $P2_1/n$). Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит три атома железа (Fe1, Fe2, Fe3), шесть пропионат-анионов, один оксид-анион (O1O), три аквалиганда, а также один нитрат-анион и молекулу азотной кислоты. Соседние атомы железа сочленяются друг с другом мостиковыми анионными лигандами, образуя комплексные катионы $[Fe_3OProp_6]^+$ (рис. 4.77). К примеру, атом Fe1 координирует атомы кислорода четырех мостиковых пропионат-анионов (O1, O3, O9, O11), одного аквалиганда (O1W) и μ_3 -оксид-аниона (O1O), занимающего центральное положение внутри катиона $[Fe_3OProp_6]^+$, – таким

образом, вышеуказанный атом металла находится в искаженном октаэдрическом окружении ($KЧ = 6$). Несмотря на различия по симметрии, прочие атомы железа (Fe_2 , Fe_3) обладают аналогичной геометрией координационного полиэдра, причем соответствующие расстояния $Fe-O$ оказываются достаточно близкими (табл. П48). Отличительной чертой низкотемпературной фазы **XIX-Fe** является периодическое упорядочение части этильных групп в анионных лигандах и смещение молекул HNO_3 , что в свою очередь, приводит к незначительным сдвигам и поворотам комплексных катионов $[Fe_3O(H_2O)_3Prop_6]^+$. Иными словами, монокристалл **XIX-Fe** демонстрирует низкотемпературное сверхструктурное упорядочение, которое не наблюдалась авторами оригинальной статьи в условиях рентгеноструктурного эксперимента при 180 К [153].

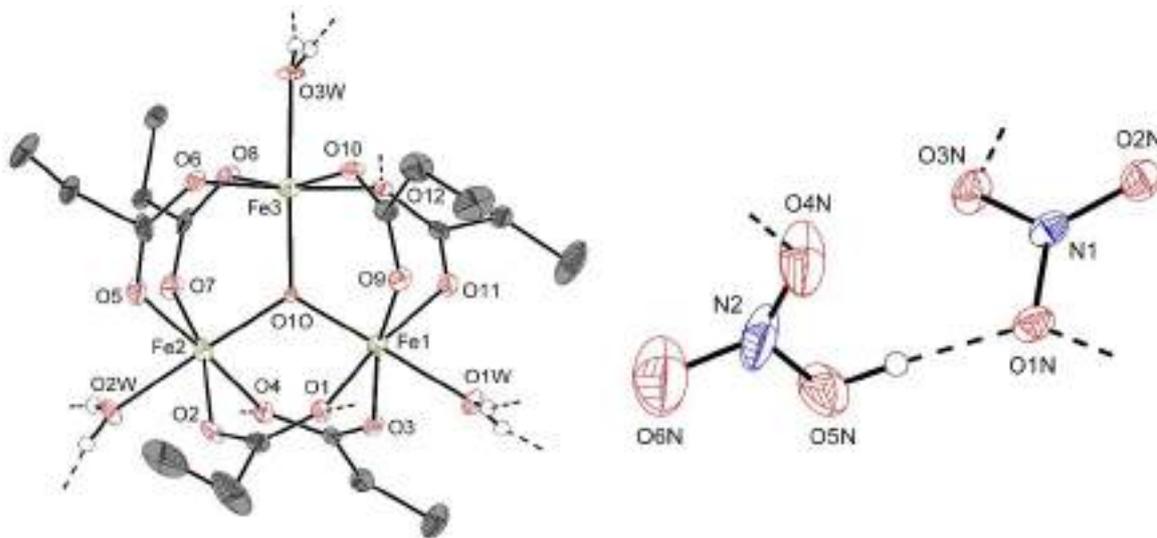


Рисунок 4.77. Кристаллическая структура **XIX-Fe** при 100 К: комплексный катион $[Fe_3O(H_2O)_3Prop_6]^+$ (слева); внешнесферные частицы NO_3^- и HNO_3 (справа). Тепловые эллипсоиды соответствуют 50% вероятности нахождения атома для атомов железа и 30% вероятности для остальных атомов. Для разупорядоченных групп указаны позиции с наибольшей заселенностью. Атомы водорода алифатических групп скрыты для наглядности.

Кристаллическая структура **XIX-Fe** при 200 и 300 К может быть описана в установке элементарной ячейки, аналогичной таковой при 100 К. В целом, строение высокотемпературной фазы **XIX-Fe** при 200 и 300 К близко к таковому для низкотемпературной модификации, за исключением отсутствия сверхструктурного упорядочения и повышения кристаллографической симметрии структурных единиц. В данном случае симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит только два атома железа (Fe_1 , Fe_2), причем Fe_1 располагается в частном положении на плоскости зеркального отражения – таким образом, комплексные катионы $[Fe_3O(H_2O)_3Prop_6]^+$ обладают симметрией m (C_s), в отличие от низкотемпературной модификации, в которой все структурные единицы занимают общее положение. Несмотря на различия в

симметрии, соответствующие длины координационных связей Fe–O внутри катионов $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]^+$ хорошо (в пределах 0.02–0.03 Å, табл. П48) согласуются друг с другом в низко- и высокотемпературной фазах. Внешнесферные нитрат-анионы и молекулы HNO_3 располагаются в частном положении на плоскости зеркального отражения, вследствие этого OH-группа азотной кислоты находится между двумя атомами кислорода нитрат-аниона (рис. 4.78) и водородная связь $\text{NO}_2\text{--OH}\cdots\text{NO}_3^-$ описывается как бифуркатная ($d(\text{D}\cdots\text{A}) = 2.846(19)$ Å; табл. П48), в отличие от низкотемпературной фазы, где в водородном связывании $\text{NO}_2\text{--OH}\cdots\text{NO}_3^-$ участвовали только два атома кислорода. Следует отметить, что тепловые эллипсоиды молекул HNO_3 в высокотемпературной фазе оказываются вытянутыми вдоль направления, перпендикулярного плоскости m , что может указывать на возможные локальные смещения данных молекул из идеальных позиций. Тем не менее, электронная плотность на молекулах HNO_3 хорошо описывается гармоническими тепловыми параметрами, а расщепление положений атомов на две дискретные позиции не приводит к существенному снижению R-факторов.

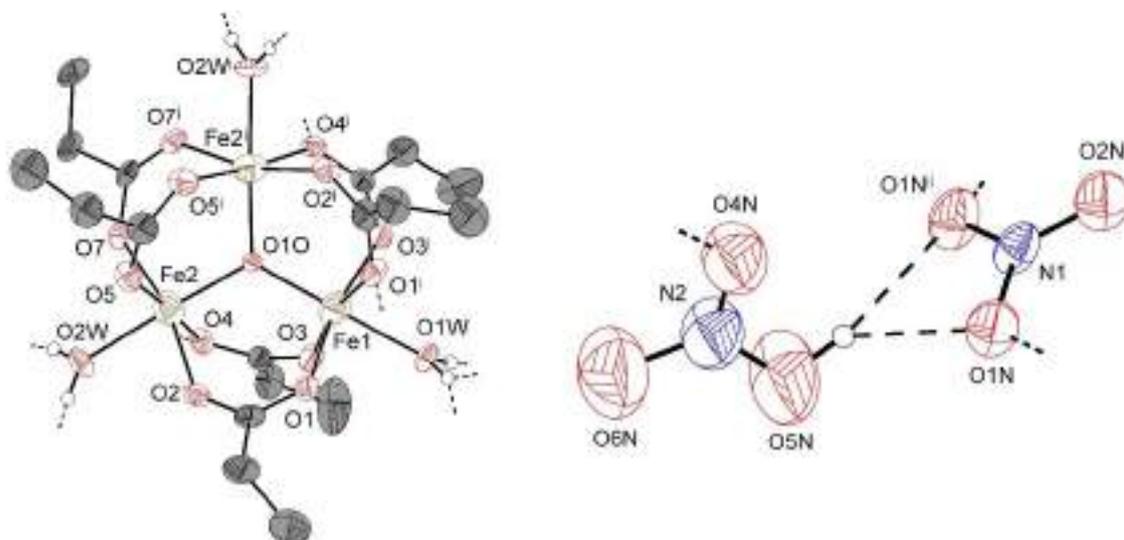


Рисунок 4.78. Кристаллическая структура XIX-Fe при 300 К: комплексный катион $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]^+$ (слева); внешнесферные частицы NO_3^- и HNO_3 (справа). Тепловые эллипсоиды соответствуют 50% вероятности нахождения атома для атомов железа и 20% вероятности для остальных атомов. Для разупорядоченных групп указаны только позиции с наибольшей заселенностью. Атомы водорода алифатических групп скрыты для наглядности. Коды симметрии приведены в табл. П48.

Структурный фазовый переход и тепловое расширение структуры $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6](\text{NO}_3)\cdot(\text{HNO}_3)$ (XIX-Fe). Как было отмечено выше, кристаллическая структура XIX-Fe при 100, 200 и 300 К может быть описана в идентичной установке элементарной ячейки, однако низкотемпературная фаза обладает примитивной, а высокотемпературная – объемноцентрированной решеткой. Таким образом, наглядным и однозначным сигналом о протекании фазового перехода может служить погасание и

возникновение рефлексов серии $h + k + l = 2n + 1$, в которых содержится непосредственная информация о сверхструктурном упорядочении и сдвигах структурных единиц из идеализированных позиций. Для определения температуры фазового перехода была выполнена серия экспериментов по рентгеновской дифракции на монокристалле XIX-Fe для ряда фиксированных температур.

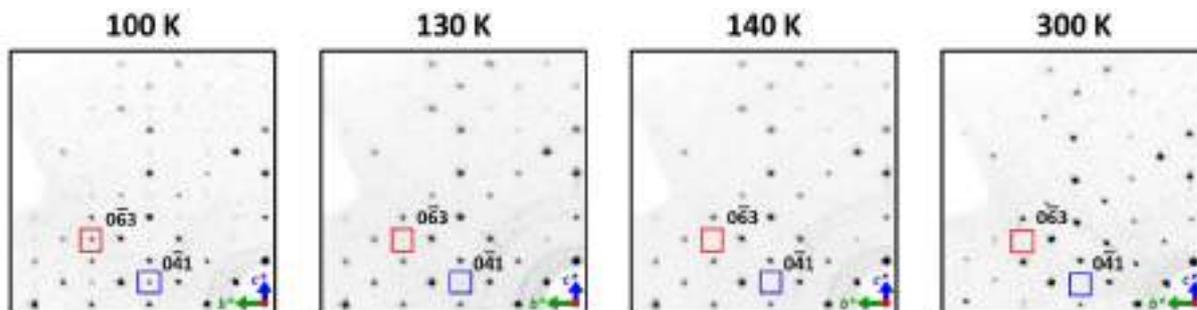


Рисунок 4.79. Сечения обратного пространства монокристалла XIX-Fe, соответствующие зоне $(0kl)$, при различных температурах. Положения наиболее представительных сверхструктурных отражений выделены цветными рамками (данные отражения не наблюдаются при 140 и 300 К).

Согласно данным политермического эксперимента, сверхструктурные отражения наблюдаются при температурах ниже 140 К (рис. 4.79). Данный эффект можно количественно проиллюстрировать на графиках температурных зависимостей интенсивностей наиболее ярких сверхструктурных отражений, отнесенных к интенсивностям соответствующих соседних «главных» рефлексов, сохраняющихся в высокотемпературной фазе. Действительно, относительные интенсивности избранных сверхструктурных рефлексов оказываются статистически значимыми при температурах 100–130 К, а при 140 К и выше не отличаются от экспериментального шума (рис. 4.80). По всей видимости, возникновение ярких отражений, нарушающих правила погасания в I-решетке, связано в первую очередь не с упорядочением легких атомов (С, Н), а со сдвигом атомов железа из идеальных позиций, соответствующих симметрии кристалла $I2/m$. К примеру, атом Fe1, располагающийся при высоких температурах на плоскости m $(0, 0.5, 0)$, оказывается смещен при 100 К по фракционной координате y на $0.00399(5)$.

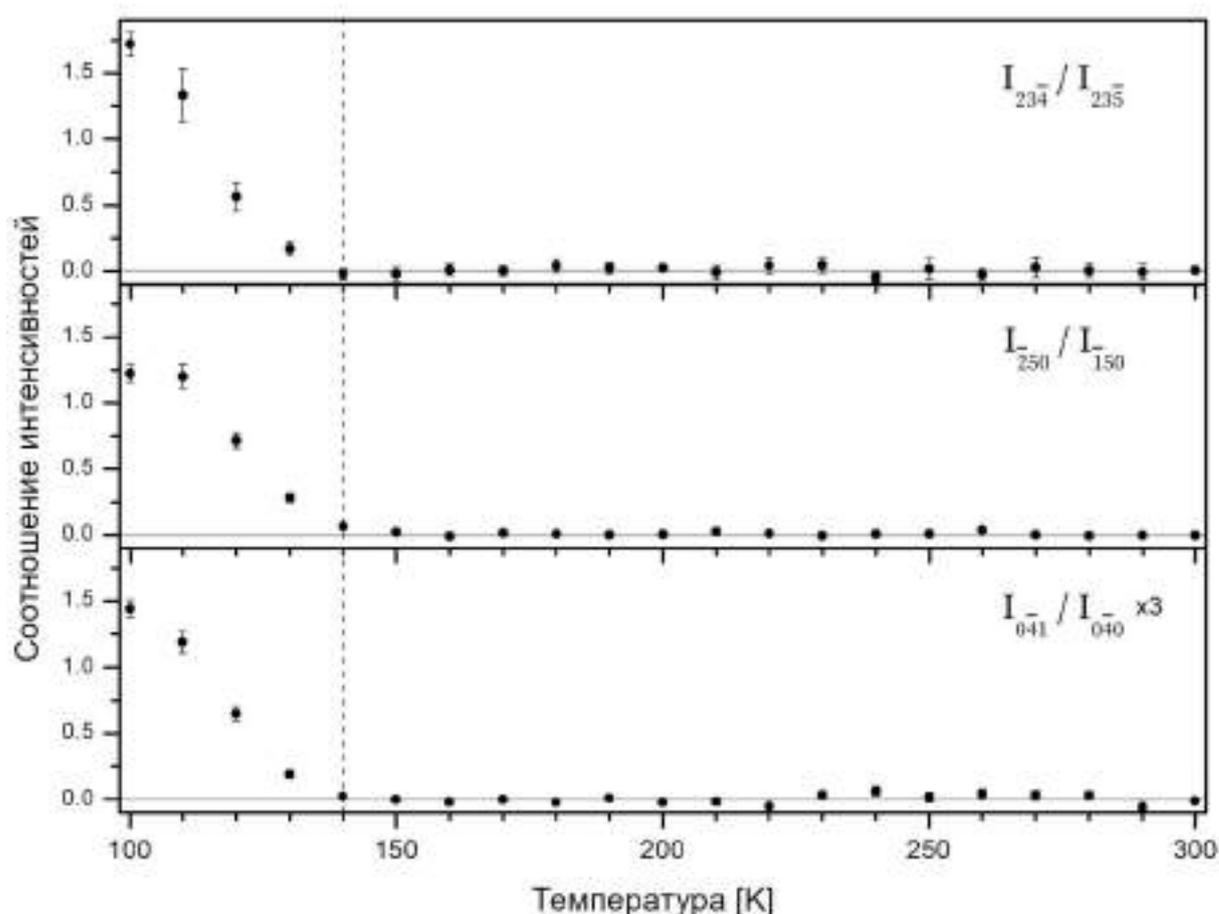


Рисунок 4.80. Температурные зависимости отношений интенсивностей избранных сверхструктурных и соседних к ним главных отражений (соответствующие индексы Миллера подписаны на графиках; график $I(0\bar{4}1)/I(0\bar{4}0)$ умножен на масштабный коэффициент $\times 3$ для наглядности представления). Температура, ниже которой наблюдается сверхструктурное упорядочение, обозначена пунктирной линией.

Помимо анализа сверхструктурных отражений, из данных дифракционного эксперимента также были определены температурные зависимости параметров элементарной ячейки. В целом, кристаллическая структура XIX-Fe демонстрирует монотонный ход теплового расширения в плоскости (010), а деформация вдоль оси моноклинности b , которая совпадает по направлению с одной из главных осей тензора теплового расширения (X_2), оказывается знакопеременной. Так, в низкотемпературной (100–140 К) части графика расширение вдоль оси X_2 оказывается положительным ($\alpha_2 = +89.4(14) \text{ MK}^{-1}$), а затем наблюдается переходный этап (160–200 К), на котором тепловое расширение вдоль оси моноклинности практически отсутствует. Наконец, при 210 К и выше наблюдается сжатие структуры вдоль той же оси по мере дальнейшего нагревания ($\alpha_2 = -25.0(13) \text{ MK}^{-1}$; рис. 4.81, табл. П50). Наиболее важно, что в окрестности структурного перехода не наблюдается скачкообразного изменения параметров решетки, превышающего экспериментальные погрешности, и, более того, конфигурация главных

осей тензора теплового расширения в низко- и высокотемпературной фазах достаточно близка (табл. П150).

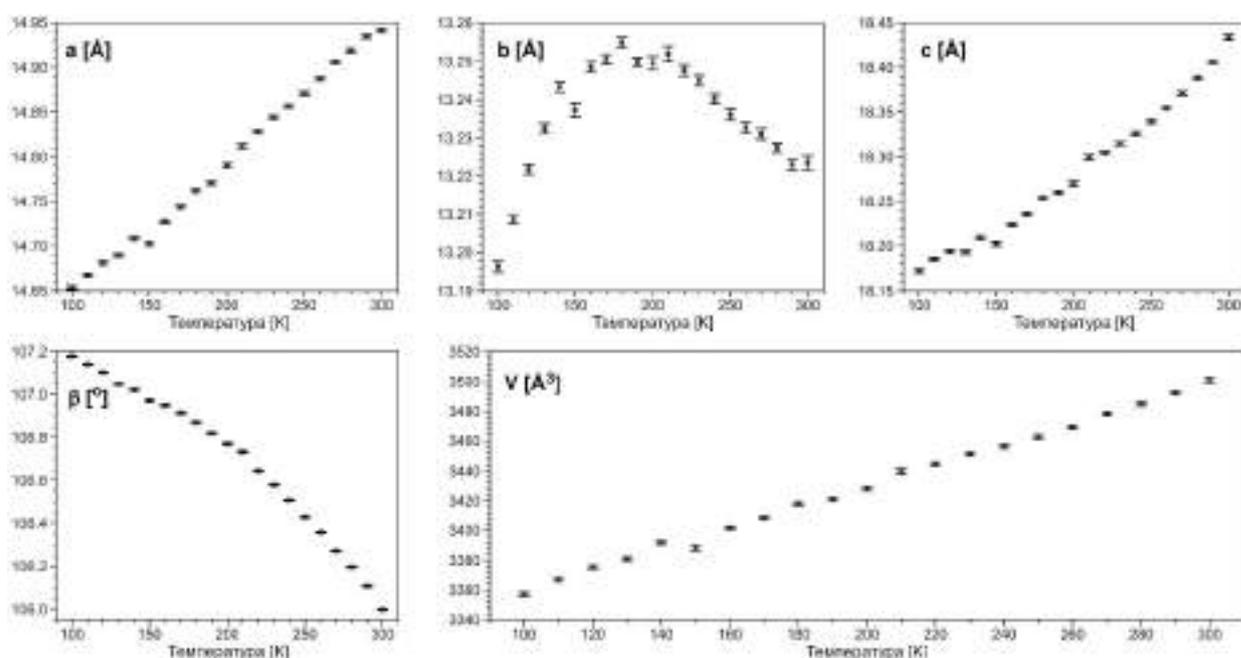


Рисунок 4.81. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки соединения XIX-Fe, определенные из политермического дифракционного эксперимента на монокристалле (численные данные сведены в табл. П150).

4.5. Заключение

Поиск и направленный синтез новых соединений с необычной структурной динамикой (к примеру, с колоссальным отрицательным и/или положительным тепловым расширением) – активно развивающаяся область химической науки, представляющая ценность не только для фундаментального исследования взаимосвязей состав-структура-свойство, но также для разработки функциональных термомеханических материалов. Эффективной стратегией дизайна подобных соединений является введение в кристаллическую структуру т.н. «энтропийных резервуаров» – молекулярных или ионных фрагментов, способных к разупорядочению при повышенных температурах и вызывающих анизотропные деформации кристаллической решетки. В соответствии с данной стратегией, в настоящей работе проведены эксперименты по синтезу и кристаллохимическому исследованию полимерных и полиядерных координационных соединений металлов с анионом пропионовой (C_2H_5COOH , 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.

Среди пропионатов РЗЭ получена серия слоистых соединений с общей формулой $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$, представленных структурами трех типов (**I-Ln** – La, Ce, Pr; **II-Ln** – Nd, Sm; **III-Ln** – Ho–Lu, Y) и различающихся мотивом связывания металл-лиганд внутри полимерных слоев. Также на примере структурных типов **I-Ln** и **III-Ln** впервые среди алифатических карбоксилатов РЗЭ обнаружена политипия, т.е. вариативность упаковки слоев при их неизменной конфигурации. Для всех соединений **I-Ln** – **III-Ln** отработаны методики синтеза химически и фазово-чистых образцов, что позволило провести для них дифракционные и калориметрические измерения и установить взаимосвязи между особенностями кристаллической структуры и термомеханическими свойствами. Согласно экспериментальным данным, соединения **I-Ln** – **III-Ln** показывают разительные различия в тепловом расширении, которое в случае политипных структур **I-Ln** и **III-Ln** оказывается также чувствительным к упаковке слоев. В частности, параметры ячейки для триклинного политипа **I α -Ln** (Ln = La, Ce, Pr) демонстрируют немонотонный температурный ход с характерной аномалией, соответствующей анизотропному тепловому расширению с колоссальными отрицательными ($-390 \div -837 \text{ MK}^{-1}$) и положительными ($+876 \div +1295 \text{ MK}^{-1}$) линейными КТР. Напротив, образцы моноклинного политипа **I β -Ln**, а также представители иных структурных типов (**II-Ln**, **III-Ln**) демонстрируют умеренное тепловое расширение без каких-либо аномалий. Наблюдаемые различия в термомеханических свойствах $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ теоретически интерпретированы с привлечением методов квантовохимического моделирования. Немаловажно отметить, что **непрерывный характер колоссального теплового расширения и отсутствие фазовых переходов первого рода были надежно подтверждены** по данным АС-калориметрии и политермической рентгеновской дифракции.

Помимо синтеза и исследования монометаллических соединений, нами также показана возможность образования биметаллических продуктов в условиях сокристаллизации из пропионовокислых растворов солей соответствующих металлов. Так, в рамках работы синтезирован и структурно охарактеризован ряд пропионатов меди-ЩЭ, меди-ЩЗЭ и меди-РЗЭ, в которых катионы меди присутствуют как в составе димеров типа «китайский фонарик», так и моноядерных комплексных частиц. Особый интерес представляют соединения семейства $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (M = K⁺, Rb⁺, NH₄⁺), кристаллическая структура которых построена из димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$, сочлененных в трехмерный каркас через ионные и/или водородные связи. Общим свойством всех соединений группы $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ является наличие низкотемпературных фазовых переходов, сопровождающихся сверхструктурным упорядочением алифатических групп и периодическими искажениями полимерного каркаса. Стоит отметить, что положение

точки перехода варьируется в достаточно широком (130–270 К) диапазоне и обнаруживает положительную корреляцию с прочностью ионных или ковалентных взаимодействий $M \cdots O$. Характер термического расширения в окрестности точки перехода уникален для каждого из представителей класса $[HMCu_2Ppor_6]_{\infty}$, однако в высокотемпературном пределе все $[HMCu_2Ppor_6]_{\infty}$ демонстрируют одноосное отрицательное тепловое расширение ($\alpha \sim -25 \div -40 \text{ MK}^{-1}$). Основополагающий вывод сделан на основании сопоставления свойств $[HMCu_2Ppor_6]_{\infty}$ с таковыми для родственных соединений $[H_6Na_4Cu_6Ppor_{22}]_{\infty}$ и $[HNaCu_2(AsO)_6]_{\infty}$. Так, в последнем случае кристаллическая структура не претерпевает низкотемпературных переходов, а абсолютные значения линейных и объемных КТР оказываются значительно меньше таковых для $[HMCu_2Ppor_6]_{\infty}$ и $[H_6Na_4Cu_6Ppor_{22}]_{\infty}$, что подтверждает тезис об определяющей роли ротационно подвижных алифатических групп в возникновении структурных переходов и аномального теплового расширения.

Исследование корреляций состав-структура-свойства среди пропионатов металлов, содержащих димеры $[Cu_2Ppor_4]$, получило дальнейшее развитие в политермических экспериментах непосредственно для пропионата меди – как в гидратированной ($[Cu_2(H_2O)_2Ppor_4]$), так и в безводной ($[Cu_2Ppor_4]_{\infty}$) формах. В первом случае удалось зарегистрировать фазовый переход в диапазоне 150–180 К, схожий с таковыми для $[HMCu_2Ppor_6]_{\infty}$ и сопровождающийся сверхструктурным упорядочением алифатических групп. Напротив, «безводная» фаза характеризуется упорядоченными позициями всех атомов углерода даже при комнатной температуре, что обеспечивает плотную упаковку полимерных цепей $[Cu_2Ppor_4]_{\infty}$ в кристалле. Таким образом, выдвинуто предположение о взаимосвязи между природой связывания димеров $[Cu_2Ppor_4]$ в структуре и склонностью последней к фазовым переходам и тепловому разупорядочению. Так, «разморозка» ротационных степеней свободы и связанные с ней фазовые переходы при температурах ниже комнатной наблюдаются для кристаллов $[HMCu_2Ppor_6]_{\infty}$ и $[Cu_2(H_2O)_2Ppor_4]$, в которых димеры $[Cu_2Ppor_4]$ сочленяются друг с другом через многоатомные «мостики» за счет ионных и/или водородных связей. При этом полимерная структура $[Cu_2Ppor_4]_{\infty}$, в которой димеры $[Cu_2Ppor_4]$ напрямую связаны по апикальным позициям, остается упорядоченной даже при комнатной температуре. С другой стороны, высокотемпературные дифракционные эксперименты выявили для $[Cu_2Ppor_4]_{\infty}$ аномалию теплового расширения при температурах 420–450 К, характеризующуюся колоссальными отрицательным ($\alpha_1 \sim -500 \div -1000 \text{ MK}^{-1}$) и положительным ($\alpha_3 \sim +1300 \div +2800 \text{ MK}^{-1}$) линейными КТР, проходящими через пиковые значения при 435–437 К.

Завершающий раздел работы посвящен низкотемпературному фазовому переходу и знакопеременному тепловому расширению структуры нитрата оксипропионата железа(III). Хотя данный объект и не обладает рекордными термомеханическими характеристиками, результаты соответствующих политермических экспериментов играют в работе вспомогательную роль и расширяют базу знаний по исследуемому классу координационных соединений.

Полученные в работе кристаллохимические данные по пропионатам металлов, в совокупности с некоторыми литературными примерами ($[\text{Ca}_2\text{BaProp}_6]_\infty$, $[\text{Ca}_2\text{SrProp}_6]_\infty$, $[\text{Ca}_2\text{PbProp}_6]_\infty$), указывают на то, 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, колоссальные отрицательные ($\alpha_1 \sim -390(14) \div -1034(17) \text{MK}^{-1}$) и положительные ($\alpha_3 \sim +876(6) \div +2811(30) \text{MK}^{-1}$) линейные КТР, обнаруженные для ряда исследованных соединений, входят в десятку рекордных среди описанных на текущий момент в литературе. Немаловажно подчеркнуть, что, **в отличие от ряда соединений-«рекордсменов», демонстрирующих колоссальные деформации при фазовых переходах, в нашей работе однозначно доказан непрерывный характер теплового расширения, что делает выводы о достижении колоссальных линейных КТР полностью правомерными.** Напоследок отметим, что среди пропионатов металлов не обнаружено ни одной фазы с отрицательным объемным КТР, подобным тому, который наблюдается в некоторых неорганических системах (ZrW_2O_8 и пр.). Данный факт нетрудно объяснить, учитывая, что аномальное тепловое расширение ассоциировано с ротационным разупорядочением алифатических групп, заведомо предполагающим разрыхление молекулярной упаковки, т.е. уменьшение ее плотности.

Говоря о направленном синтезе пропионатов металлов с аномальным тепловым расширением и/или структурными фазовыми переходами, следует отметить ряд тезисов. Безусловно, абсолютная предсказуемость кристаллических структур и связанных с ними термомеханических свойств для подобных систем невозможна, и синтез новых соединений в любом случае неразрывно связан с эмпирическим поиском. Тем не менее, полученные в работе результаты обнаруживают набор закономерностей, позволяющих на качественном уровне предполагать наличие/отсутствие требуемых свойств или закономерное изменение последних в ряду изоморфных соединений:

- Структурные фазовые переходы и аномальное тепловое расширение наблюдаются для пропионатов металлов различных групп, независимо явно от природы атома

металла и размерности кристаллической структуры. Выраженной специфичности к конкретной группе металлов не обнаружено

- Для слоистых пропионатов РЗЭ важное значение имеет мотив упаковки структурных слоев, изменение которого посредством разворота и/или сдвига соседнего слоя приводит в отдельных случаях к радикальному изменению термомеханических свойств
- 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
- Как показано на примере биядерных комплексов меди, низкотемпературные фазовые переходы и аномалии теплового расширения характерны для структур, в которых димеры $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]$ 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 $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]_\infty$, в котором димеры $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]$ соединяются напрямую через апикальные связи Cu–O, не переходит в разупорядоченное состояние даже при комнатной температуре

5. 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 $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ 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 $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ 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 $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**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 моноядерных блоков. Отмечено, что второй вариант реализуется в структурах пропионатов меди-ЩЭ, образующихся в условиях избытка катионов ЩЭ в реакционной смеси.

5. Соединения $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ ($\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$) 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.

6. 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.

7. Список литературы.

1. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Ленинград: Недра, 1990. 288 с.
2. Miller W., Smith C.W., Mackenzie D.S., Evans K.E. Negative thermal expansion: a review // *J. Mater. Sci.* 2009. Vol. 44, No. 20. P. 5441–5451.
3. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения. Санкт-Петербург: Геологический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, 2013. 143 с.
4. Zotov N. Review of relationships between different strain tensors // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 1990. Vol. 46, No. 7. P. 627–628.
5. Nye J.F. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices.* New York, USA: Oxford U. Press, 1957. 322 p.
6. Шубников А.В. О некоторых особенностях тепловой деформации кристаллов // *Кристаллография.* 1956. Т. 1, № 1. С. 95–104.
7. Jessen S.M., Küppers H. The precision of thermal-expansion tensors of triclinic and monoclinic crystals // *J. Appl. Crystallogr.* 1991. Vol. 24, No. 3. P. 239–242.
8. Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (theta to tensor-TTT) // *Glas. Phys. Chem.* 2013. Vol. 39, No. 3. P. 347–350.
9. Lertkiattrakul M., Evans M.L., Cliffe M.J. PASCAL Python: A Principal Axis Strain Calculator // *J. Open Source Softw.* 2023. Vol. 8, No. 90. P. 5556.
10. 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.
11. Hazen R.M., Finger L.W. *Comparative Crystal Chemistry: Temperature, Pressure, Composition and the Variation of Crystal Structure.* New York, USA: John Wiley and Sons Ltd., 1982. 231 p.
12. Chu C.N., Saka N., Suh N.P. Negative thermal expansion ceramics: A review // *Mater. Sci. Eng.* 1987. Vol. 95. P. 303–308.
13. Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T., Sleight A.W. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 // *Science.* 1996. Vol. 272, No. 5258. P. 90–92.
14. Chatterji T., Henry P.F., Mittal R., Chaplot S.L. Negative thermal expansion of ReO_3 : Neutron diffraction experiments and dynamical lattice calculations // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78, No. 13. P. 134105.
15. Phillips A.E., Goodwin A.L., Halder G.J., Southon P.D., Kepert C.J. Nanoporosity and Exceptional Negative Thermal Expansion in Single-Network Cadmium Cyanide // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2008. Vol. 47, No. 8. P. 1396–1399.
16. Greve B.K., Martin K.L., Lee P.L., Chupas P.J., Chapman K.W., Wilkinson A.P. Pronounced Negative Thermal Expansion from a Simple Structure: Cubic ScF_3 // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, No. 44. P. 15496–15498.
17. Chen J., Hu L., Deng J., Xing X. Negative thermal expansion in functional materials: controllable thermal expansion by chemical modifications // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44, No. 11. P. 3522–3567.
18. Yao Z., Guan H., Shiota Y., He C., Wang X., Wu S., Zheng X., Su S., Yoshizawa K., Kong X., Sato O., Tao J. Giant anisotropic thermal expansion actuated by thermodynamically assisted reorientation of imidazoliums in a single crystal // *Nat. Commun.* 2019. Vol. 10, No. 1. P. 4805.
19. Sun H., Meng Y., Zhao L., Yao N., Mao P., Liu Q., Yan F., Oshio H., Liu T. Colossal Anisotropic Thermal Expansion through Coupling Spin Crossover and Rhombus Deformation in a Hexanuclear $\{Fe^{III}_4Fe^{II}_2\}$ Compound // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2023. Vol. 62, No. 28.

20. Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. Borates—Crystal Structures of Prospective Nonlinear Optical Materials: High Anisotropy of the Thermal Expansion Caused by Anharmonic Atomic Vibrations // *Crystals*. 2017. Vol. 7, No. 3. P. 93.
21. Bubnova R.S., Filatov S.K. High-temperature borate crystal chemistry // *Zeitschrift für Krist. – Cryst. Mater.* 2013. Vol. 228, No. 9, P. 395–428.
22. Dwivedi B., Shrivastava A., Negi L., Das D. Colossal Positive and Negative Axial Thermal Expansion Induced by Scissor-like Motion of a Two-Dimensional Hydrogen Bonded Network in an Organic Salt // *Cryst. Growth Des.* 2019. Vol. 19, No. 5. P. 2519–2524.
23. Sleight A.W. Compounds That Contract on Heating // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37, No. 12. P. 2854–2860.
24. Goodwin A.L., Calleja M., Conterio M.J., Dove M.T., Evans J.S.O., Keen D.A., Peters L., Tucker M.G. Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in the Framework Material $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ // *Science*. 2008. Vol. 319, No. 5864. P. 794–797.
25. Ovens J.S., Leznoff D.B. Thermal Expansion Behavior of $\text{M}^{\text{I}}[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]$ -Based Coordination Polymers (M = Ag, Cu; X = CN, Cl, Br) // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, No. 13. P. 7332–7343.
26. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A*. 1976. Vol. 32, No. 5. P. 751–767.
27. Bousseksou A., Molnár G., Salmon L., Nicolazzi W. Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40, No. 6. P. 3313–3335.
28. Pask C.M., Kulak A.N., Halcrow M.A. Structural Consequences of Different Metal Compositions in the Doped Spin-Crossover Crystals $[\text{Fe}_z\text{M}_{1-z}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ (M=Ni, Zn; bpp=2,6-Bis{Pyrazol-1-yl}Pyridine) // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2024. e202400334.
29. Mullaney B.R., Goux-Capes L., Price D.J., Chastanet G., Létard J.-F., Kepert C.J. Spin crossover-induced colossal positive and negative thermal expansion in a nanoporous coordination framework material // *Nat. Commun.* 2017. Vol. 8. 1053.
30. Arvanitidis J., Papagelis K., Margadonna S., Prassides K., Fitch A.N. Temperature-induced valence transition and associated lattice collapse in samarium fulleride // *Nature*. 2003. Vol. 425, No. 6958. P. 599–602.
31. Margadonna S., Arvanitidis J., Papagelis K., Prassides K. Negative Thermal Expansion in the Mixed Valence Ytterbium Fulleride, $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17, No. 17. P. 4474–4478.
32. Takenaka K. Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2012. Vol. 13, No. 1. 013001.
33. Yu H., Duan D., Liu H., Yang T., Tian F., Bao K., Li D., Zhao Z., Liu B., Cui T. Ab initio molecular dynamic study of solid-state transitions of ammonium nitrate // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, No. 1. 18918.
34. Yao Z.-S., Mito M., Kamachi T., Shiota Y., Yoshizawa K., Azuma N., Miyazaki Y., Takahashi K., Zhang K., Nakanishi T., Kang S., Kanegawa S., Sato O. Molecular motor-driven abrupt anisotropic shape change in a single crystal of a Ni complex // *Nat. Chem.* 2014. Vol. 6, No. 12. P. 1079–1083.
35. van Wyk L.M., Loots L., Barbour L.J. Tuning extreme anisotropic thermal expansion in 1D coordination polymers through metal selection and solid solutions // *Chem. Commun.* 2021. Vol. 57, No. 62. P. 7693–7696.
36. Das D., Jacobs T., Barbour L.J. Exceptionally large positive and negative anisotropic thermal expansion of an organic crystalline material // *Nat. Mater.* 2010. Vol. 9, No. 1. P. 36–39.
37. Duyker S.G., Peterson V.K., Kearley G.J., Ramirez-Cuesta A.J., Kepert C.J. Negative Thermal Expansion in $\text{LnCo}(\text{CN})_6$ (Ln=La, Pr, Sm, Ho, Lu, Y): Mechanisms and

- Compositional Trends // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013. Vol. 52, No. 20. P. 5266–5270.
38. Sanson A. On the switching between negative and positive thermal expansion in framework materials // *Mater. Res. Lett.* 2019. Vol. 7, No. 10. P. 412–417.
 39. Sato O. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties // *Nat. Chem.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 8, No. 7. P. 644–656.
 40. Goodwin H.A. Spin Crossover in Cobalt(II) Systems. // *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II.* Heidelberg, Germany: Springer Berlin, 2004. P. 23–47.
 41. 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.* Elsevier Ltd, 2015. Vol. 102. P. 130–136.
 42. Zhang Y., Bhadbhade M., Scales N., Karatchevtseva I., Price J.R., Lu K., Lumpkin G.R. Dysprosium complexes with mono-/di-carboxylate ligands—From simple dimers to 2D and 3D frameworks // *J. Solid State Chem.* Elsevier, 2014. Vol. 219. P. 1–8.
 43. Grivel J.-C., Zhao Y., Tang X., Pallewatta P.G.P.A., Watenphul A., Zimmermann M. V. Thermal decomposition of yttrium(III) valerate in argon // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 106. P. 125–131.
 44. 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 // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 2012, No. 22. P. 3595–3610.
 45. Martynova I.A., Tsymbarenko D.M., Kuz'mina N.P. Yttrium tris-propionate monohydrate: Synthesis, crystal structure, and thermal stability // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* 2014. Vol. 40, No. 8. P. 565–570.
 46. Rasi S., Silveri F., Ricart S., Obradors X., Puig T., Roura-Grabulosa P., Farjas J. Thermal decomposition of CuProp₂: in situ analysis of film and powder pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* Elsevier, 2019. Vol. 140. P. 312–320.
 47. Gomez Torres S., Pantenburg I., Meyer G. Direct Oxidation of Europium Metal with Acetic Acid: Anhydrous Europium(III) Acetate, Eu(OAc)₃, its Sesqui-Hydrate, Eu(OAc)₃(H₂O)_{1.5}, and the “Hydrogendiacetate”, [Eu(H(OAc)₂)₃](H₂O) // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 2006. Vol. 632, No. 12–13. P. 1989–1994.
 48. 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 // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000. Vol. 2000, No. 7. P. 1429–1436.
 49. Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Кузьмина Н.П. Разнолигандные комплексы ацетатов, пропионатов и пивалатов РЗЭ с моноэтаноламином: новый подход к синтезу, состав, строение и использование для получения оксидных материалов // *Координационная химия.* 2016. Т. 42, №. 10. С. 624–639.
 50. Tsymbarenko D., Martynova I., Grebenyuk D., Shegolev V., Kuzmina N. One-dimensional coordination polymers of whole row rare earth tris-pivalates // *J. Solid State Chem.* 2018. Vol. 258. P. 876–884.
 51. 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 // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1141. P. 170–175.
 52. 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 // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2019. Vol. 140. P. 367–375.
 53. Grivel J.C. Thermal decomposition of Ln(C₂H₅CO₂)₃·H₂O (Ln = Ho, Er, Tm and Yb) // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. Vol. 109, No. 1. P. 81–88.
 54. 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, No. 1. P. 297–305.
55. Grebenyuk D., Ryzhkov N., Tsymbarenko D. Novel mononuclear mixed ligand complexes of heavy lanthanide trifluoroacetates with diethylenetriamine // *J. Fluor. Chem.* Vol. 202. P. 82–90.
 56. Bette S., Costes A., Kremer R.K., Eggert G., Tang C.C., Dinnebier R.E. On Verdigris, Part III: Crystal Structure, Magnetic and Spectral Properties of Anhydrous Copper(II) Acetate, a Paddle Wheel Chain // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 2019. Vol. 645, No. 15. P. 988–997.
 57. Battaglia L. Pietro, Corradi A.B., Menabue L. Structure–magnetism correlation in dimeric copper(II) carboxylates: crystal and molecular structure of tetra- μ -(propanoato-O,O')-bis[aquacopper(II)] // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* 1986. No. 8. P. 1653–1657.
 58. 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.
 59. Wang R., Liu H., Carducci M.D., Jin T., Zheng C., Zheng Z. Lanthanide Coordination with α -Amino Acids under Near Physiological pH Conditions: Polymetallic Complexes Containing the Cubane-Like $[\text{Ln}_4(\mu^3\text{-OH})_4]^{8+}$ Cluster Core // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40, No. 12. P. 2743–2750.
 60. 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_4 Butterfly Core Exhibits Switchable Supramolecular Arrangement // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, No. 11. P. 8049–8061.
 61. Sidorov A.A., Gogoleva N. V., Bazhina E.S., Nikolaevskii S.A., Shmelev M.A., Zorina-Tikhonova E.N., Starikov A.G., Kiskin M.A., Eremenko I.L. Some aspects of the formation and structural features of low nuclearity heterometallic carboxylates // *Pure Appl. Chem.* 2020. Vol. 92, No. 7. P. 1093–1110.
 62. Cahill C.L., de Lill D.T., Frisch M. Homo- and heterometallic coordination polymers from the f elements // *CrystEngComm*. 2007. Vol. 9, No. 1. P. 15–26.
 63. 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 // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, No. 9. P. 3979–3982.
 64. Dhanapala B.D., Munasinghe H.N., Suescun L., Rabuffetti F.A. Bimetallic Trifluoroacetates as Single-Source Precursors for Alkali–Manganese Fluoroperovskites // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, No. 21. P. 13311–13320.
 65. Li Y., Yan P., Hou G., Li H., Chen P., Li G. Luminescence of unique 1D tube-like lactate lanthanide coordination polymers // *J. Organomet. Chem.* 2013. Vol. 723. P. 176–180.
 66. Grebenyuk D., Zobel M., Tsymbarenko D. Partially Ordered Lanthanide Carboxylates with a Highly Adaptable 1D Polymeric Structure // *Polymers*. 2022. Vol. 14, No. 16. P. 3328.
 67. Warden A.C., Hearn M.T.W., Spiccia L. Novel Acetate Binding Modes in $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, No. 22. P. 7037–7040.
 68. Dulani Dhanapala B., Mannino N.A., Mendoza L.M., Tauni Dissanayake K., Martin P.D., Suescun L., Rabuffetti F.A. Synthesis of bimetallic trifluoroacetates through a crystallochemical investigation of their monometallic counterparts: the case of $(\text{A}, \text{A}')(\text{CF}_3\text{COO})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}, \text{A}' = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn}$) // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, No. 5. P. 1420–1430.
 69. Семешкина Д.Д., Белоусов Ю.А., Саварец А.Р., Берекчиян М.В., Долженко В.Д. Управление степенью замещения лантанидов в анионной позиции в комплексах $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ // *Журнал неорганической химии*. 2023. Т. 68, № 9. С. 1303–1311.

70. Cui Y., Chen J.-T., Huang J.-S. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of heterometallic copper–lanthanide clusters $[\text{Cu}_{12}\text{Ln}_6(\mu^3\text{-OH})_{24}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}(\mu^{12}\text{-ClO}_4)]^{5+}$ (Ln=La, Nd; R=CH₂Cl, CCl₃) // *Inorganica Chim. Acta*. 1999. Vol. 293, No. 2. P. 129–139.
71. Zhang S., Cheng P. Recent advances in the construction of lanthanide–copper heterometallic metal–organic frameworks // *CrystEngComm*. 2015. Vol. 17, No. 23. P. 4250–4271.
72. Zhang J.-J., Sheng T.-L., Hu S.-M., Xia S.-Q., Leibel G., Meyer F., Fu Z.-Y., Chen L., Fu R.-B., Wu X.-T. Two 3D Supramolecular Polymers Constructed from an Amino Acid and a High-Nuclear Ln₆Cu₂₄ Cluster Node // *Chem. – A Eur. J.* 2004. Vol. 10, No. 16. P. 3963–3969.
73. Xiang S., Hu S., Sheng T., Chen J., Wu X. Structural Diversity of Infinite 3d-4f Heterometallic Cluster Compounds Driven by Various Lanthanide Radii // *Chem. – A Eur. J.* 2009. Vol. 15, No. 45. P. 12496–12502.
74. Wu C.-D., Lu C.-Z., Yang W.-B., Zhuang H.-H., Huang J.-S. A three-dimensional framework of dimeric copper(II) acetate linked by coordinated sodium cations // *Inorg. Chem. Commun.* 2001. Vol. 4, No. 9. P. 504–506.
75. Majeed Z., Kostakis G.E., Lan Y., Powell A.K. Fine-tuning of lanthanide-monocarboxylate coordination networks through ligand decoration // *Dalt. Trans.* 2011. Vol. 40, No. 45. P. 12210.
76. Jacco J.C., Kostecky G., Loiacono G.M. Solution crystal growth of dicalcium strontium propionate and dicalcium lead propionate // *J. Cryst. Growth*. 1981. Vol. 51, No. 3. P. 477–479.
77. Seki S., Momotani M., Nakatsu K., Ôshima T. Polymorphic Phase Transition of Barium-dicalcium Propionate BaCa₂(C₂H₅CO₂)₆ // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1955. Vol. 28, No. 6. P. 411–416.
78. Blake A.B., Yavari A., Hatfield W.E., Sethulekshmi C.N. Magnetic and spectroscopic properties of some heterotrimeric basic acetates of chromium(III), iron(III), and divalent metal ions // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1985. No. 12. P. 2509–2520.
79. Grebenyuk D., Martynova I., Tsybarenko D. Self-Assembly of Hexanuclear Lanthanide Carboxylate Clusters of Three Architectures // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019, No. 26. P. 3103–3111.
80. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2016. Vol. 72, No. 2. P. 171–179.
81. Janicki R., Mondry A., Starynowicz P. Carboxylates of rare earth elements // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 340. P. 98–133.
82. Eliseeva S. V., Bünzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 189–227.
83. Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 191–214.
84. Fromm K.M. Chemistry of alkaline earth metals: It is not all ionic and definitely not boring! // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 408. P. 213193.
85. Banerjee D., Parise J.B. Recent Advances in s-Block Metal Carboxylate Networks // *Cryst. Growth Des.* 2011. Vol. 11, No. 10. P. 4704–4720.
86. Цымбаренко Д.М. Бета-дикетонаты калия, натрия и модифицирование их строения путем разнолигандного комплексообразования. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва, Россия, 2012.
87. Fromm K.M. Coordination polymer networks with s-block metal ions // *Coord. Chem. Rev.* 2008. Vol. 252, No. 8–9. P. 856–885.
88. Tulinsky A., Worthington C.R. Basic beryllium acetate. II. The structure analysis // *Acta Crystallogr.* 1959. Vol. 12, No. 9. P. 626–634.
89. Miller J.R., LaLama M.J., Kusnic R.L., Wilson D.E., Kiraly P.M., Dickson S.W., Zeller

- M. On the nature of calcium magnesium acetate road deicer // *J. Solid State Chem.* 2019. Vol. 270. P. 1–10.
90. Kim H., Samsonenko D.G., Yoon M., Yoon J.W., Hwang Y.K., Chang J.-S., Kim K. Temperature-triggered gate opening for gas adsorption in microporous manganese formate // *Chem. Commun.* 2008. No. 39. P. 4697–4699.
 91. Malard C., Pezerat H., Herpin P., Toledano P. Structure et stabilité thermique des deux formes du formiate de magnesium dihydraté // *J. Solid State Chem.* 1982. Vol. 41, No. 1. P. 67–74.
 92. Coker E.N., Boyle T.J., Rodriguez M.A., Alam T.M. Structurally characterized magnesium carboxylates with tuned melting points // *Polyhedron.* 2004. Vol. 23, No. 10. P. 1739–1747.
 93. Мирная Т.А., Полищук А.П., Толочко А.С., Волков С. Кристаллическая структура и мезоморфизм алканоатов кадмия и магния // *Кристаллография.* 1993. Т. 38, No. 5. С. 49–55.
 94. Saltarelli L., Sanchez-Rodriguez D., Gupta K., Kethamkuzhi A., Farjas J., Molins E., Yañez R., Ricart S., Obradors X., Puig T. Metal Propionate Solutions for High-Throughput Liquid-Assisted Manufacturing of Superconducting REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE = Y, Gd, Sm, and Yb) Films // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2024. Vol. 16, No. 40. P. 54199–54214.
 95. Klop E.A., Schouten A., van der Sluis P., Spek A.L. Structure of calcium acetate monohydrate, Ca(C₂H₃O₂)₂·H₂O // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1984. Vol. 40, No. 1. P. 51–53.
 96. Gautier-Luneau I., Mosset A. Crystal structure of anhydrous barium acetate // *J. Solid State Chem.* 1988. Vol. 73, No. 2. P. 473–479.
 97. Samolová E., Fábry J. Poly[[tetradecakis(μ-propionato)heptabarium] propionic acid monosolvate tetrahydrate] // *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 2020. Vol. 76, No. 2. P. 264–269.
 98. Hsu L.Y., Nordman C.E. Structures of two forms of sodium acetate, Na⁺C₂H₃O₂⁻ // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1983. Vol. 39, No. 6. P. 690–694.
 99. Kalle P., Bezzubov S.I., Latipov E. V., Churakov A. V. Composition, Structure, and Thermal Properties of Potassium Acetate Hydrates // *Inorg. Chem.* 2025. Vol. 64, No. 4. P. 2146–2153.
 100. Fábry J., Samolová E. Layered alkali propanoates M⁺(C₂H₅COO)⁻; M⁺ = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ // *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 2020. Vol. 76, No. 9. P. 1508–1513.
 101. Gainsford G.J., Al-Salim N. CCDC 292276: Experimental Crystal Structure Determination, 2005.
 102. Троянов С.И., Киселева Е.А., Рыков А.Н., Коренев Ю.М. Изучение кристаллической структуры аддукта пивалата натрия Na[H(Piv)₂](HPiv)₂ и газовой фазы над пивалатом натрия NaPiv // *Журнал неорганической химии.* 2002. Т. 47, № 10. С. 1661–1666.
 103. Martínez Casado F.J., Riesco M.R., García Pérez M. V., Redondo M.I., López-Andrés S., Rodríguez Cheda J.A. Structural and Thermodynamic Study on Short Metal Alkanoates: Lithium Propanoate and Pentanoate // *J. Phys. Chem. B.* 2009. Vol. 113, No. 39. P. 12896–12902.
 104. Ouchi A., Suzuki Y., Ohki Y., Koizumi Y. Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms // *Coord. Chem. Rev.* 1988. Vol. 92. P. 29–43.
 105. Huang C., Bian Z. Introduction // *Rare Earth Coordination Chemistry* / ed. Huang C. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. P. 1–39.
 106. Gomez Torres S., Meyer G. Anhydrous Neodymium(III) Acetate // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 2008. Vol. 634, No. 2. P. 231–233.
 107. Pabst A. Crystal Structure of Gadolinium Formate, Gd(OOCH)₃ // *J. Chem. Phys.* 1943.

- Vol. 11, No. 3. P. 145–149.
108. Feng D., Che Y., Zheng J. An acentric lanthanide-formate complex: synthesis, structure, ferroelectric and magnetic properties // *J. Rare Earths*. 2012. Vol. 30, No. 8. P. 798–801.
 109. Lorusso G., Sharples J.W., Palacios E., Roubeau O., Brechin E.K., Sessoli R., Rossin A., Tuna F., McInnes E.J.L., Collison D., Evangelisti M. A Dense Metal-Organic Framework for Enhanced Magnetic Refrigeration // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25, No. 33. P. 4653–4656.
 110. Pabst A. Formates of yttrium and the rare-earth elements and their dihydrates; a review and new data // *Can. Mineral.* 1978. Vol. 16, No. 3. P. 437–446.
 111. Bolotovskiy R.L., Bulkin A.P., Krutov G.A., Kudryashev V.A., Trunov V.A., Ul'yanov V.A., Antson O., Hiismäki P., Pöyry H., Tiitta A., Loshmanov A.A., Furmanova N.G. Neutron diffraction study of the crystal structure of rare-earth and yttrium anhydrous deuterated formates // *Solid State Commun.* 1990. Vol. 76, No. 8. P. 1045–1049.
 112. Hennig C., Ikeda-Ohno A., Kraus W., Weiss S., Pattison P., Emerich H., Abdala P.M., Scheinost A.C. Crystal Structure and Solution Species of Ce(III) and Ce(IV) Formates: From Mononuclear to Hexanuclear Complexes // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, No. 20. P. 11734–11743.
 113. Lin J.-M., Guan Y.-F., Wang D.-Y., Dong W., Wang X.-T., Gao S. Syntheses, structures and properties of seven isomorphous 1D Ln^{3+} complexes $\text{Ln}(\text{BTA})(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})_3$ (H_2BTA = bis(tetrazoly)amine, $\text{Ln} = \text{Pr, Gd, Eu, Tb, Dy, Er, Yb}$) and two 3D Ln^{3+} complexes $\text{Ln}(\text{HCOO})_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$) // *Dalt. Trans.* 2008. Vol. 3, No. 44. P. 6165–6169.
 114. Trunov V.A., Kudryashev V.A., Bulkin A.P., Ulyanov V.A., Loshmanov A.A., Furmanova N.G., Antson O., Hiismäki P., Mutka H., Pöyry H., Tiitta A. Determination of the structure of $\text{Y}(\text{HCOO})_3$ by the neutron time-of-flight diffraction method // *Solid State Commun.* 1986. Vol. 59, No. 2. P. 95–97.
 115. Xu Y., Ding S.-H., Zhou G.-P., Liu Y.-G. Samarium(III) formate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 2006. Vol. 62, No. 8. P. m1749–m1750.
 116. Weller M.T., Henry P.F., Ting V.P., Wilson C.C. Crystallography of hydrogen-containing compounds: realizing the potential of neutron powder diffraction // *Chem. Commun.* 2009. P. 2973–2989.
 117. Favas M.C., Kepert D.L., Skelton B.W., White A.H. Crystal structure of gadolinium(III) acetate tetrahydrate. Stereo-chemistry of the nine-co-ordinate $[\text{M}(\text{bidentate ligand})_3(\text{unidentate ligand})_3]^{x\pm}$ system // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1980. P. 454–458.
 118. Ganapathy S., Chacko V.P., Bryant R.G., Etter M.C. Carbon CP-mass NMR and X-ray crystal structure of paramagnetic lanthanide acetates // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. Vol. 108, No. 12. P. 3159–3165.
 119. Guo F.-S., Leng J.-D., Liu J.-L., Meng Z.-S., Tong M.-L. Polynuclear and Polymeric Gadolinium Acetate Derivatives with Large Magnetocaloric Effect // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, No. 1. P. 405–413.
 120. Lossin A., Meyer G., Fuchs R., Strähle J. $[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, ein Essigsäureaddukt des Samarium(III)-acetatdihydrates // *Zeitschrift für Naturforsch. B.* 1992. Vol. 47, No. 2. P. 179–182.
 121. Meyer G., Gieseke-Vollmer D. Das wasserfreie Lanthanacetat, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, und sein Precursor, $(\text{NH}_4)_3[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_6] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: Synthese, Strukturen, thermisches Verhalten // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1993. Vol. 619, No. 9. P. 1603–1608.
 122. Lossin A., Meyer G. $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, ein wasserfreies Selten-Erd-Acetat mit Netzwerkstruktur // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1994. Vol. 620, No. 3. P. 438–443.
 123. Lossin A., Meyer G. Wasserfreie Selten-Erd-Acetate, $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ($\text{M} = \text{Sm–Lu, Y}$) mit Kettenstruktur. Kristallstrukturen von $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ und $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1993. Vol. 619, No. 9. P. 1609–1615.
 124. Fuchs R., Strähle J. Die Kristallstruktur von $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, ein Metall(III)acetat mit

- Kettenstruktur / Crystal Structure of $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, a Metal(III) Acetate with a Chain Structure // *Zeitschrift für Naturforsch. B.* 1984. Vol. 39, No. 12. P. 1662–1663.
125. 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 La_2O_3 thin films deposition // *Mater. Res. Bull.* 2010. Vol. 45, No. 9. P. 1203–1208.
 126. Dieters D., Meyer G. Synthese und Kristallstruktur von Praseodympropionat-trihydrat, $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1996. Vol. 622, No. 2. P. 325–328.
 127. Bierke T. CCDC 832100: Experimental Crystal Structure Determination. 2013.
 128. Bierke T. CCDC 832099: Experimental Crystal Structure Determination. 2013.
 129. Jongen L., Meyer G., Binnemans K. Crystal structure of lanthanum(III) butyrate monohydrate // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 323–324. P. 142–146.
 130. Skelton B.W., Deacon G.B. CCDC 1578793: Experimental Crystal Structure Determination. 2017.
 131. Fomina I.G., Ilyukhin A.B., Gavrikov A. V., Aleksandrov G.G., Fatyushina E. V., Gavrilkin S.Y., Bogomyakov A.S., Eremenko I.L. Control of the composition and crystal structure of exchange reaction products of rare-earth acetates with pivalic acid // *Inorganica Chim. Acta.* 2018. Vol. 482. P. 8–15.
 132. Fomina I.G., Mishakov G. V., Krotova L.I., Popov V.K., Bagratashvili V.N., Bogomyakov A.S., Zavorotny Y.S., Eremenko I.L. Synthesis of (sub)microcrystals of dinuclear terbium(III) carboxylate $(\text{H piv})_6\text{Tb}_2(\text{piv})_6$ and polymeric terbium(III) carboxylate $\{\text{Tb}(\text{piv})_3\}_n$ in supercritical carbon dioxide. Photoluminescence and magnetic properties // *J. Supercrit. Fluids.* 2019. Vol. 154. 104611.
 133. 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 // *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 225, No. 1–2. P. 396–399.
 134. Киселева Е.А., Троянов С.И., Корнев Ю.М. Синтез и строение двух кристаллических модификаций сольвата пивалата иттрия, $\text{Y}_2\text{Piv}_6(\text{HPiv})_6$ // *Координационная химия.* 2006. Т. 32, № 1. С. 61–66.
 135. Chang S.C., Jeffrey G.A. The crystal structure of a basic chromium acetate compound, $[\text{OCr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+\text{Cl}^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, having feeble paramagnetism // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1970. Vol. 26, No. 6. P. 673–683.
 136. Hessel L.W., Romers C. The crystal structure of “anhydrous manganic acetate” // *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas.* 1969. Vol. 88, No. 5. P. 545–552.
 137. Порай-Кошиц М.А. Кристаллохимия и стереохимия одноосновных карбоксилатов переходных металлов // *Журнал структурной химии.* 1980. Т. 21, No. 3. С. 146–180.
 138. Sobolev A.N., Miminoshvili E.B., Miminoshvili K.E., Sakvarelidze T.N. Cobalt diacetate tetrahydrate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2003. Vol. 59, No. 10. P. m836–m837.
 139. Downie T.C., Harrison W., Raper E.S., Hepworth M.A. A three-dimensional study of the crystal structure of nickel acetate tetrahydrate // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1971. Vol. 27, No. 3. P. 706–712.
 140. Lutz M., Spek A.L. Directed anisotropy in bis(acetato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)diaquazinc(II) at 110 and 250 K // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 2009. Vol. 65, No. 2. P. m69–m74.
 141. Cotton F.A., DeBoer B.G., LaPrade M.D., Pipal J.R., Ucko D.A. The crystal and molecular structures of dichromium tetraacetate dihydrate and dirhodium tetraacetate dihydrate // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1971. Vol. 27, No. 8. P. 1664–1671.
 142. Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikova A.A., Efimov N.N., Sidorov A.A., Novotortsev

- V.M., Eremenko I.L. Binuclear nickel(II) complexes with 3,5-di-tert-butylbenzoate and 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate anions and 2,3-lutidine: the synthesis, structure, and magnetic properties // *Russ. Chem. Bull.* 2016. Vol. 65, No. 12. P. 2812–2819.
143. Dybtsev D.N., Chun H., Kim K. Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal–Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2004. Vol. 43, No. 38. P. 5033–5036.
 144. Hino K., Saito Y., Bénard M. Electron-density distribution in crystals of tetra- μ -acetato-dimolybdenum(Mo–Mo) // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1981. Vol. 37, No. 12. P. 2164–2170.
 145. Dikarev E. V., Li B. Rational Syntheses, Structure, and Properties of the First Bismuth(II) Carboxylate // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, No. 11. P. 3461–3466.
 146. Kato M., Muto Y. Factors affecting the magnetic properties of dimeric copper(II) complexes // *Coord. Chem. Rev.* 1988. Vol. 92. P. 45–83.
 147. Yamanaka M., Uekusa H., Ohba S., Saito Y., Iwata S., Kato M., Tokii T., Muto Y., Steward O.W. Correlation of electron density and spin-exchange interaction in dimeric copper(II) formates, acetates and silanecarboxylates // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 1991. Vol. 47, No. 3. P. 344–355.
 148. Cotton F.A., Rice C.E., Rice G.W. Crystal and molecular structure of anhydrous tetraacetatodichromium // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99, No. 14. P. 4704–4707.
 149. Vogiatzis K.D., Klopper W., Mavrandonakis A., Fink K. Magnetic Properties of Paddlewheels and Trinuclear Clusters with Exposed Metal Sites // *ChemPhysChem.* 2011. Vol. 12, No. 17. P. 3307–3319.
 150. de Meester P., Fletcher S.R., Skapski A.C. Refined crystal structure of tetra- μ -acetato-bis-aquodicopper(II) // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* 1973. No. 23. P. 2575–2578.
 151. Kong F., Chen S., Chen J., Liu C., Zhu W., Dickie D.A., Schinski W.L., Zhang S., Ess D.H., Gunnoe T.B. Cu(II) carboxylate arene C–H functionalization: Tuning for nonradical pathways // *Sci. Adv.* 2022. Vol. 8, No. 34.
 152. Dikarev E. V., Shpanchenko R. V., Andreini K.W., Block E., Jin, Petrukhina M.A. Powder Diffraction Study of a Coordination Polymer Comprised of Rigid Building Blocks: $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \cdot \mu^2\text{-Se}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-Se,Se}']_\infty$ // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, No. 18. P. 5558–5563.
 153. Georgopoulou A.N., Sanakis Y., Psycharis V., Raptopoulou C.P., Boudalis A.K. Mössbauer spectra of two extended series of basic iron(III) carboxylates $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{A}$ ($\text{A}^- = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$) // *Hyperfine Interact.* 2010. Vol. 198, No. 1–3. P. 229–241.
 154. Almog O., Bino A., Garfinkel-Shweky D. The structure of oxo-bridged trinuclear ruthenium and iridium hexacarboxylates // *Inorganica Chim. Acta.* 1993. Vol. 213, No. 1–2. P. 99–102.
 155. Cannon R.D., White R.P. Chemical and Physical Properties of Triangular Bridged Metal Complexes // *Progress in Inorganic Chemistry.* Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc. 1988. P. 195–298.
 156. Degang F., Guoxiong W., Wenxia T., Kaibei Y. The structure and magnetic properties of μ^3 -oxotriiron(III) complex $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OBZ})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (HOBZ = benzoic acid) // *Polyhedron.* 1993. Vol. 12, No. 20. P. 2459–2463.
 157. Dziobkowski C.T., Wroblewski J.T., Brown D.B. Magnetic and spectroscopic properties of $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3$, L = water or pyridine. Direct observation of the thermal barrier to electron transfer in a mixed-valence complex // *Inorg. Chem.* 1981. Vol. 20, No. 3. P. 679–684.
 158. Earnshaw A., Figgis B.N., Lewis J. Chemistry of polynuclear compounds. Part VI. Magnetic properties of trimeric chromium and iron carboxylates // *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* 1966. P. 1656–1663.
 159. Markov A.A., Yakushev I.A., Churakov A. V., Khrustalev V.N., Cherkashina N. V.,

- Stolarov I.P., Gekhman A.E., Vargaftik M.N. Structure and quantum chemical study of crystalline platinum(II) acetate // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29, No. 5. P. 489–491.
160. Sugiura T., Yoshikawa H., Awaga K. 1D Helical Polymeric Chain with a Pseudo-5₃ Screw Axis Formed by Cuprophilicity. Synthesis and Crystal Structure of Copper(I) Pivalate // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45, No. 19. P. 7584–7586.
 161. Cotton F.A., Dikarev E. V., Petrukhina M.A. Syntheses and Crystal Structures of “Unligated” Copper(I) and Copper(II) Trifluoroacetates // *Inorg. Chem.* 2000. Vol. 39, No. 26. P. 6072–6079.
 162. Siegrist T., Chamberland B.L., Ramirez A.P., LoBrutto R. NaH[Cu₂(O₂C₂H₃)₆]: A New Compound Containing Copper-to-Copper Bonding // *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 121, P. 61–65.
 163. Петренко П.А., Киоссе Г.А. Кристаллическая структура пропионата кальция-меди(II) // *Журнал неорганической химии.* 1999. Т. 44. С. 1647–1653.
 164. Петренко П.А., Киоссе Г.А. Кристаллическая и молекулярная структура тригидрата пропионата стронция (II) тримеди // *Координационная химия.* 2000. Т. 26. С. 132–140.
 165. Bino A., Gibson D. Tritungsten(IV) cluster compounds with hydroxo ligands. Preparation and structure of [W₃O₂(O₂CCH₃)₆(H₂O)(OH)₂]·16H₂O and [W₃O₂(O₂CCH₃)₆(H₂O)(OH)₂]·KBr·15H₂O // *Inorganica Chim. Acta.* 1985. Vol. 104, No. 3. P. 155–160.
 166. Li Xu, Jinshun Huang, Qianer Zhang. Na₂[Mo₃O(O₂CCH₃)₈(H₂O)]·2H₂O, an unusual mono-oxo-capped triangular carboxylate cluster of molybdenum // *Polyhedron.* 1997. Vol. 16, No. 8. P. 1407–1409.
 167. Bierke T. CCDC 832799: Experimental Crystal Structure Determination. 2013.
 168. Stadnicka K., Glazer A.M. The structure of and disorder in dicalcium barium propionate // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1980. Vol. 36, No. 12. P. 2977–2985.
 169. Takashige M., Hirotsu S., Sawada S., Hamano K. Piezoelectric and Elastic Properties of Ferroelectric Dicalcium Lead Propionate // *J. Phys. Soc. Japan.* 1978. Vol. 45, No. 2. P. 558–564.
 170. Fábry J., Dušek M. Low-temperature phases of dicalcium barium hexakis(propanoate) // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2021. Vol. 77, No. 11. P. 683–690.
 171. Haussühl E., Bayarjargal L., Friedrich A., Luchitskaia R., Büscher J. Large Negative Thermal Expansion, Thermodynamic Properties, And Temperature-Dependent Raman Scattering of a New Metal–Organic Perovskite Framework [C(NH₂)₃][Ca(HCOO)₃] // *J. Phys. Chem. C.* 2022. Vol. 126, No. 14. P. 6427–6435.
 172. Bette S., Eggert G., Emmerling S., Etter M., Schleid T., Dinnebier R.E. Crystal Structure, Polymorphism, and Anisotropic Thermal Expansion of α-Ca(CH₃COO)₂ // *Cryst. Growth Des.* 2020. Vol. 20, No. 8. P. 5346–5355.
 173. Nakamura N., Suga H., Chihara H., Seki S. Phase Transitions in Crystalline Divalent Metal Dicalcium Propionates. I. Calorimetric and Dielectric Investigations of Strontium- and Lead Dicalcium Propionates // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965. Vol. 38, No. 10. P. 1779–1787.
 174. Mishima N. Structural Study of the Ferroelectric Phase Transition in Ca₂Sr(C₂H₅CO₂)₆ // *J. Phys. Soc. Japan.* 1984. Vol. 53, No. 3. P. 1062–1070.
 175. Singh S. The structure, optical activity and spontaneous polarisation of the room-temperature phase of dicalcium lead propionate // *J. Phys. C Solid State Phys.* 1984. Vol. 17, No. 30. P. 5421–5435.
 176. Machida M., Yagi T. Crystal Structure of Deuterated Dicalcium Strontium Propionate, Ca₂Sr(C₂D₅CO₂)₆ in the Paraelectric and Ferroelectric Phases // *J. Phys. Soc. Japan.* 1988. Vol. 57, No. 4. P. 1291–1302.
 177. Binnemans K., Jongen L., Bromant C., Hinz D., Meyer G. Structure and Mesomorphism

- of Neodymium(III) Alkanoates // *Inorg. Chem.* 2000. Vol. 39, No. 26. P. 5938–5945.
178. Jongen L., Hinz D., Meyer G., Binnemans K. Induced Mesophases in Binary Mixtures of Lanthanide(III) Dodecanoates // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13, No. 7. P. 2243–2246.
 179. Bain G.A., Berry J.F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants // *J. Chem. Educ.* 2008. Vol. 85, No. 4. 532.
 180. Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D., Soncini A., Murray K.S. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes // *J. Comput. Chem.* 2013. Vol. 34, No. 13. P. 1164–1175.
 181. STOE WinXPOW, v1.06. Darmstadt, Germany: STOE & Cie GmbH, 1999.
 182. Tsybarenko 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.
 183. Tsybarenko D. FormagiX v.0.9.5. 2D XRD Processing Software [Electronic resource]. URL: <https://formagix.org/> (accessed: 20.10.2023).
 184. Prescher C., Prakapenka V.B. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration // *High Press. Res.* 2015. Vol. 35, No. 3. P. 223–230.
 185. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P. V., Lazarenko V.A. Belok/XSA Diffraction Beamline for Studying Crystalline Samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // *Cryst. Res. Technol.* 2020. Vol. 55, No. 5. 1900184.
 186. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Zeitschrift für Krist. – Cryst. Mater.* 2014. Vol. 229, No. 5. P. 345–352.
 187. 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 // *J. Appl. Crystallogr.* 2013. Vol. 46, No. 2. P. 560–566.
 188. 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 Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* 2015. Vol. 71, No. 6. P. 562–568.
 189. Sheldrick G.M. SHELXTL Ver. 5.10, Structure Determination Software Suite. Madison, WI, USA: Bruker AXS, 1998.
 190. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 2008. Vol. 64, No. 1. P. 112–122.
 191. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2015. Vol. 71, No. 1. P. 3–8.
 192. Sheldrick G.M. SADABS v.2.01. Madison, WI, USA: Bruker AXS, 1998.
 193. Sheldrick G.M. TWINABS 2012/1. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2012.
 194. Sheldrick G.M. XPREP. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2006.
 195. Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. The Rich Stereochemistry of Eight-Vertex Polyhedra: A Continuous Shape Measures Study // *Chem. – A Eur. J.* 2005. Vol. 11, No. 5. P. 1479–1494.
 196. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comput. Mater. Sci.* 1996. Vol. 6, No. 1. P. 15–50.
 197. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49, No. 20. P. 14251–14269.
 198. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, No. 16. P. 11169–11186.
 199. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47, No. 1. P. 558–561.

200. 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 // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132. 154104.
201. Neese F. The ORCA program system // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2012. Vol. 2, No. 1. P. 73–78.
202. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) [Electronic resource]. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp/> (Accessed 12.09.2024).
203. Grivel J.C. Thermal decomposition of $\text{RE}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (RE = Dy, Tb, Gd, Eu and Sm) // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. Vol. 115, No. 2. P. 1253–1264.
204. Pachayappan L., Nagendran S., Kamath P.V. Reappraisal of Polytypism in Layered Double Hydroxides: Consequences of Cation Ordering in the Metal Hydroxide Layer // *Cryst. Growth Des.* 2017. Vol. 17, No. 5. P. 2536–2543.
205. Trigunayat G. A survey of the phenomenon of polytypism in crystals // *Solid State Ionics.* 1991. Vol. 48, No. 1–2. P. 3–70.
206. Guinier (Chairman) A., Bokij G.B., Boll-Dornberger K., Cowley J.M., Āurovič S., Jagodzinski H., Krishna P., de Wolff P.M., Zvyagin B.B., Cox D.E., Goodman P., Hahn T., Kuchitsu K., Abrahams S.C. Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography Ad hoc Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 1984. Vol. 40, No. 4. P. 399–404.
207. Sławiński W.A., Zacharaki E., Fjellvåg H., Sjøstad A.O. Structural Arrangement in Close-Packed Cobalt Polytypes // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18, No. 4. P. 2316–2325.
208. Gil B., Desrat W., Rousseau A., Elias C., Valvin P., Moret M., Li J., Janzen E., Edgar J.H., Cassabois G. Polytypes of sp^2 -Bonded Boron Nitride // *Crystals.* 2022. Vol. 12, No. 6. 782.
209. Аксенов С.М., Чаркин Д.О., Банару А.М., Банару Д.А., Волков С.Н., Дейнеко Д.В., Кузнецов А.Н., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Шкурский Б.Б., Ямнова Н.А. Модулярность, политипия, топология и сложность кристаллических структур неорганических соединений (обзор) // *Журнал структурной химии.* 2023. Т. 64, №. 10. 117102.
210. Beckmann P.A. A review of polytypism in lead iodide // *Cryst. Res. Technol.* 2010. Vol. 45, No. 5. P. 455–460.
211. Sosa-Rivadeneira M., Zavala A., Rivas-Silva J.F., Uriza-Prias D., Bernès S. Crystallization of the Third Polymorphic Modification of L-Tryptophan: A Case of Non-order–disorder Polytypism // *Cryst. Growth Des.* 2023. Vol. 23, No. 10. P. 7031–7036.
212. Upadhyay P.P., Mishra M.K., Ramamurty U., Bond A.D. Structure–property correlations in piracetam polytypes // *CrystEngComm.* 2021. Vol. 23, No. 5. P. 1226–1233.
213. Feller R.K., Cheetham A.K. Polytypism, homochirality, interpenetration, and hydrogen-bonding in transition metal (Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) 5-hydroxyisophthalate coordination polymers containing 4,4'-bipyridyl // *Dalt. Trans.* 2008. No. 15. P. 2034–2042.
214. Mesbah A., François M. Polymorphism and polytypism in zinc aliphatic carboxylate: The complex case of $\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2)_2$ // *Mater. Lett.* 2017. Vol. 197. P. 228–232.
215. Cai W., Katrusiak A. Giant negative linear compression positively coupled to massive thermal expansion in a metal–organic framework // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. 4337.
216. Engel E.R., Smith V.J., Bezuidenhout C.X., Barbour L.J. Uniaxial negative thermal expansion facilitated by weak host–guest interactions // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50, No. 32. P. 4238–4241.
217. Zhou H.-L., Zhang Y.-B., Zhang J.-P., Chen X.-M. Supramolecular-jack-like guest in ultramicroporous crystal for exceptional thermal expansion behaviour // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. 6917.

218. Zheng X.G., Kubozono H., Yamada H., Kato K., Ishiwata Y., Xu C.N. Giant negative thermal expansion in magnetic nanocrystals // *Nat. Nanotechnol.* 2008. Vol. 3, No. 12. P. 724–726.
219. Gaur A.P.S., Sahoo S., Ahmadi M., Dash S.P., Guinel M.J.-F., Katiyar R.S. Surface Energy Engineering for Tunable Wettability through Controlled Synthesis of MoS₂ // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, No. 8. P. 4314–4321.
220. Koenig S.P., Boddeti N.G., Dunn M.L., Bunch J.S. Ultrastrong adhesion of graphene membranes // *Nat. Nanotechnol.* 2011. Vol. 6, No. 9. P. 543–546.
221. Park S.K., Diao Y. Martensitic transition in molecular crystals for dynamic functional materials // *Chem. Soc. Rev.* 2020. Vol. 49, No. 22. P. 8287–8314.
222. Bleaney B., Bowers K.D. Anomalous paramagnetism of copper acetate // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1952. Vol. 214. P. 451–465.
223. Singh G., Gamboa S., Orio M., Pantazis D.A., Roemelt M. Magnetic exchange coupling in Cu dimers studied with modern multireference methods and broken-symmetry coupled cluster theory // *Theor. Chem. Acc.* 2021. Vol. 140. 139.
224. Fronczek F.R., Marcos Y., Maverick A.W. CCDC 609461: Experimental Crystal Structure Determination. 2006.
225. Liu H., Gutmann M.J., Stokes H.T., Campbell B.J., Evans I.R., Evans J.S.O. Supercolossal Uniaxial Negative Thermal Expansion in Chloranilic Acid Pyrazine, CA-Pyz // *Chem. Mater.* 2019. Vol. 31, No. 12. P. 4514–4523.
226. Henke S., Schneemann A., Fischer R.A. Massive Anisotropic Thermal Expansion and Thermo-Responsive Breathing in Metal–Organic Frameworks Modulated by Linker Functionalization // *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23, No. 48. P. 5990–5996.
227. Hunt S.J., Cliffe M.J., Hill J.A., Cairns A.B., Funnell N.P., Goodwin A.L. Flexibility transition and guest-driven reconstruction in a ferroelastic metal–organic framework // *CrystEngComm.* 2015. Vol. 17, No. 2. P. 361–369.
228. Shmyt'ko I.M., Afonikova N.S., Torgashev V.I. Anomalous states of the structure of (NH₄)₂SO₄ crystals in the temperature range 4.2–300 K // *Phys. Solid State.* 2002. Vol. 44, No. 12. P. 2309–2317.
229. Say A., Mys O., Grabar A., Vysochanskii Y., Vlokh R. Thermal expansion of Sn₂P₂S₆ crystals // *Phase Transitions.* 2009. Vol. 82, No. 7. P. 531–540.
230. Ren Q., Hutchison W., Wang J., Studer A., Wang G., Zhou H., Ma J., Campbell S.J. Negative Thermal Expansion of Ni-Doped MnCoGe at Room-Temperature Magnetic Tuning // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. Vol. 11, No. 19. P. 17531–17538.

Приложение

Приложение П1. Пример скрипта на языке Python 3 для генерации индикатрисы тензора теплового расширения в виде массива точек на поверхности. Для простоты все расчеты выполнены в базисе главных осей тензора.

```
# -*- coding: utf-8 -*-

import matplotlib as mpl
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

SURFACE_RES = 250

fig, ax = plt.subplots(subplot_kw={'projection': '3d'})
ax.set_proj_type('ortho')
ax.set_box_aspect([1.0, 1.0, 1.0])
ax.set_axis_off()
ax.set_xlim(-1000, 1000)
ax.set_ylim(-1000, 1000)
ax.set_zlim(-1000, 1000)

ex, ey, ez = input('insert principal CTEs:').split()
ex = float(ex)
ey = float(ey)
ez = float(ez)

phi = np.linspace(0, 2*np.pi, SURFACE_RES)
theta = np.linspace(0, np.pi, SURFACE_RES)
PHI, THETA = np.meshgrid(phi, theta)

r = (np.sin(THETA)**2) * ((np.cos(PHI)**2) * ex + (np.sin(PHI)**2) * ey) + \
    (np.cos(THETA)**2)*ez

colors = np.where(r >= 0, '#ff0000', '#000080')

x = r*np.cos(PHI)*np.sin(THETA)
y = r*np.sin(PHI)*np.sin(THETA)
z = r*np.cos(THETA)
cte = ax.plot_surface(x, y, z, facecolors=colors, edgecolor='gray', linewidth=0.1)

plt.show()
```

Таблица III. Избранные примеры соединений, демонстрирующих высокоанизотропное или отрицательное тепловое расширение.

Вещество	Диапазон температур (К)	α_1 (МК ⁻¹)	α_2 (МК ⁻¹)	α_3 (МК ⁻¹)	α_v (МК ⁻¹)	Ссылка
Органические кристаллы						
CA-Pyz	250–300	-1375(30)	+196(30)	+1524(30)	+245(30)	[225]
IMD-HBC	100–360	-115	+18	+210	+110	[22]
(S,S)-окта-3,5-диин-2,7-диол	225–330 (макс. на 225 К)	+515*	-85*	-204*	+241*	[36]
n-C ₂₃ H ₄₈	312–316	≈-7700	≈+2900	≈+10000	≈+4600	[3]
Металл-органические каркасы (metal-organic frameworks, MOF)						
[Fe _{0.84} Ni _{0.16} (bpac)(Au(CN) ₂) ₂] ₂ ·2EtOH	160–215 (макс. на 215 К)	-3200	+5200	+1500	+3200	[29]
[Zn ₂ (fu-L ¹) ₂ (dabco)] _∞	303–463	-380	+1161	+14.6	+837	[226]
[Zn ₂ (fu-L ²) ₂ (dabco)] _∞	303–463	-186	+674	+17.1	+524	[226]
α-[Cu(tcm)] _∞	20–240	+591(28)	-407(28)	-13.6(11)	+170(30)	[227]
{[C(NH ₂) ₃][CaForm ₃]} _∞	100–400	-30.0(7)	=α ₁	+155(2)	+95(4)	[171]
1D-координационные полимеры						
[(Zn _x Co _{1-x})(bpdс)(bpy)·2DMF]	280–310	+152(43)	-712(11)	+1632(36)	+1070(60)	[35]
[(Zn _x Cd _{1-x})(bpdс)(bpy)·2DMF]	280–310	+81(1)	-711(14)	+1216(19)	+571(3)	[35]
[LuPiv ₃] _∞	100–300	+393	+393	-128	+658	[50]
{Cu[AuBr ₂ (CN) ₂]} _∞	100–300	+45.9(5)	-11.3(2)	+73.6(6)	+103.1(12)	[25]
Неорганические сегнетоэлектрики						
(NH ₄) ₂ SO ₄	170–223 (макс. на 223 К)	–	–	–	-150	[228]
Sn ₂ P ₂ S ₆	306–332 (макс. на 332 К)	≈-250	≈-50	≈-140	≈-400	[229]
Прочее						
{Ag ₃ [Co(CN) ₆]} _∞	20–300	+150	=α ₁	-130	+170	[24]
(Mn _{0.95} Ni _{0.05})CoGe	270–320**	-1804(105)	+1265(71)	+46(2)	-621(35)	[230]
Cd(CN) ₂	170–375	-33.5(5)	=α ₁	=α ₁	-100.5(15)	[15]
Sm _{2.75} C ₆₀	4.2–32 (макс. при 14–18 К)	≈-130	≈-130	≈-130	-400	[30]
Yb _{2.75} C ₆₀	4.2–50 (макс. при 30 К)	≈-180	≈-180	≈-180	-550	[31]
(imdH) ₂ [CuCl ₄]	273–353	-184	-38	+568	+347	[18]

* Приведенные значения соответствуют результатам линейной интерполяции в окрестности левой границы диапазона температур

** Тепловое расширение сопровождается фазовым переходом 1го рода

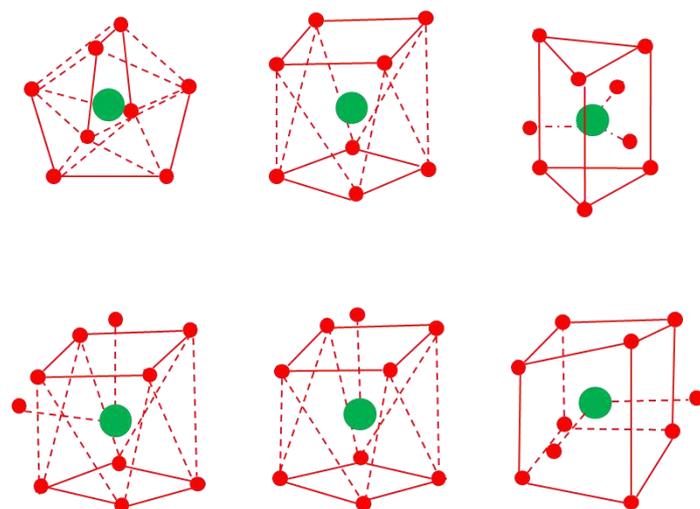


Рисунок П1. Наиболее распространенные координационные полиэдры катионов металлов, отвечающие высоким (7–10) КЧ [104].

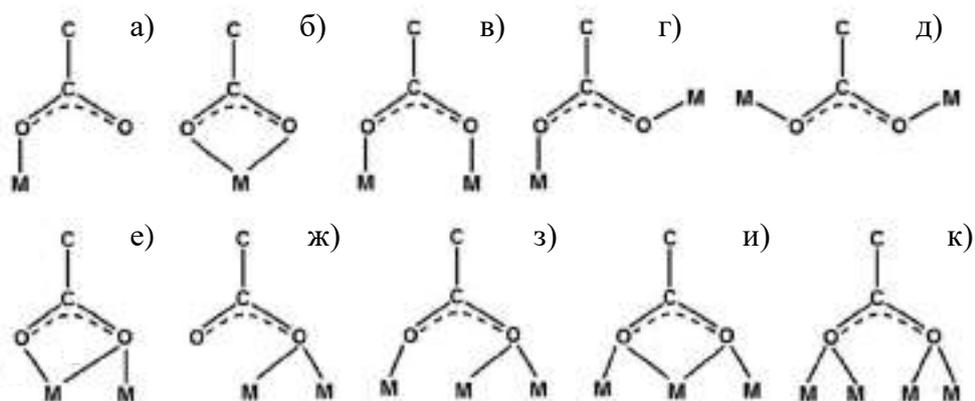


Рисунок П2. Наиболее распространенные структурные функции карбоксилат-иона: (а) κO (терминальная); (б) $\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2$ (хелатирующая); (в) $\mu\text{-}1\kappa\text{O}^1, 2\kappa\text{O}^2$ *ZZ* (*Z,Z*-мостиковая); (г) $\mu\text{-}1\kappa\text{O}^1, 2\kappa\text{O}^2$ *ZE* (*Z,E*-мостиковая); (д) $\mu\text{-}1\kappa\text{O}^1, 2\kappa\text{O}^2$ *EE* (*E,E*-мостиковая); (е) $\mu\text{-}1:2\kappa^2\text{O}^1, 1\kappa\text{O}^2$ (хелатно-мостиковая); (ж) $\mu\text{-}1:2\kappa^2\text{O}$; (з) $\mu_3\text{-}1:2\kappa^2\text{O}^1, 3\kappa\text{O}^2$ (бимостиковая); (и) $\mu_3\text{-}1:2\kappa^2\text{O}^1, 1:3\kappa^2\text{O}^2$ (хелатно-бимостиковая); (к) $\mu_4\text{-}1:2\kappa^2\text{O}^1, 3:4\kappa^2\text{O}^2$ (тримостиковая) [81].

Таблица П2. Описанные в литературе кристаллические структуры алифатических карбоксилатов s-металлов (страница 1; Be^{2+} , Mg^{2+}).

Состав	Пр. группа	a , Å	b , Å	c , Å	α , β , γ , °	Ref-код
$[\text{Be}_4\text{O}(\text{AcO})_6]$	$Fd\bar{3}$	15.74	15.74	15.74	90 90 90	BEOACT
$[\text{MgForm}_2]_\infty$	$P2_1/n$	11.341(1)	9.849(1)	14.547(1)	90 91.388(1) 90	NAXVOY03
$\{[\text{MgForm}_2]_6 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\}_\infty$	$P2_1/n$	11.315(1)	9.853(1)	14.400(1)	90 91.320 90	HIBGEF
$\{[\text{MgForm}_2]_6 \cdot \text{DEF}\}_\infty$	$Pbcn$	9.8715(9)	18.2678(15)	18.1613(16)	90 90 90	KAVRIK
$\alpha\text{-}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Form}_2]_\infty$	$Pbca$	8.710(2)	8.427(2)	7.477(2)	90 90 90	BEWFOY
$\beta\text{-}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Form}_2]_\infty$	$P2_1/c$	8.6511(3)	7.1522(3)	9.4041(4)	90 98.166(3) 90	MGFORD04
$[\text{Mg}(\text{AcO})_2]_\infty$	$P2_12_12_1$	10.921(1)	11.204(1)	14.918(1)	90 90 90	ZZZSDW03
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AcO})_2]$	$P2_1/c$	4.7716(3)	11.9247(7)	8.3462(5)	90 93.658(2) 90	FELGUY02
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{AcO})_2]$	$P2_1/c$	14.607(2)	7.609(1)	9.976(1)	90 93.607(6) 90	BELYAU
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AcOH})_2(\text{AcO})_2]$	$P2_1/c$	7.4313(4)	12.1720(6)	7.3869(4)	90 95.350(4) 90	BELYEY
$[\text{Mg}_3(\text{MeOH})_6(\text{AcO})_6]_\infty$	$Fdd2$	40.071(3)	11.6401(6)	12.630(1)	90 90 90	BELYIC
$\{[\text{Mg}(\text{AcO})_2(\text{AcOH})] \cdot 1.8(\text{AcOH})\}_\infty$	$P\bar{1}$	7.578(1)	11.354(1)	20.350(2)	80.63(1) 79.56(1) 89.09(1)	BELYUO
$[\text{Mg}(\text{H}^i\text{But})^i\text{But}_2]_6$	$R\bar{3}$	26.499(5)	26.499(5)	11.954(3)	90 90 120	NAGQUI
$[\text{Mg}(\text{HPiv})_4\text{Piv}_2]$	$P2_1/c$	17.240(7)	10.618(4)	21.067(9)	90 104.688(7) 90	VAMCUI01
$[\text{Mg}(\text{t}^i\text{BuAcOH})(\text{t}^i\text{BuAcO})_2]_6$	$R\bar{3}$	29.420(18)	29.420(18)	14.089(12)	90 90 120	NAGRET
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4\text{But}_2]_\infty$	$P2_1/c$	14.490(3)	9.900(3)	9.896(3)	90 97.06(2) 90	PIRCEY

Таблица П2. Описанные в литературе кристаллические структуры алифатических карбоксилатов s-металлов (страница 2; Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺).

Состав	Пр. группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α, β, γ , °	Ref-код
[Ca(H ₂ O)(AcO) ₂] _∞	<i>P-1</i>	6.750(5)	11.076(8)	11.782(9)	116.49(5) 92.40(9) 97.31(8)	CEJLIM
{[Ca ₂ (H ₂ O) ₂ (AcOH)(AcO) ₄ ·AcOH] _∞	<i>P-1</i>	6.858(1)	12.281(2)	12.520(3)	83.86(2) 91.62(2) 87.09(2)	СОКJUH
{[Ca ₂ (H ₂ O)(AcO) ₄]·H ₂ O} _∞	<i>P-1</i>	6.700(2)	9.801(2)	12.257(2)	78.83(2) 86.21(2) 73.63(2)	FUJSAE
[Ba(AcO) ₂] _∞	<i>I4₁/a</i>	9.901(3)	9.901(3)	27.362(8)	90 90 90	SAFBUW
[Ba ₇ (H ₂ O) ₄ (HProp) _{0.946} Prop ₁₄] _∞	<i>Pbcn</i>	15.7831(2)	14.0136(2)	30.5583 (3)	90 90 90	KUDGIC
[Ca ₂ BaProp ₆] _∞	<i>Fd-3m</i>	18.178(1)	18.178(1)	18.178(1)	90 90 90	CABAPN
[Ca ₂ SrProp ₆] _∞ (123 K)	<i>P4₁</i>	12.412(4)	12.412(4)	16.999(4)	90 90 90	CASRPP21
[Ca ₂ SrProp ₆] _∞ (423 K)	<i>P4₁2₁2</i>	12.573(4)	12.573(4)	17.422(13)	90 90 90	CASRPP07

Таблица П2. Описанные в литературе кристаллические структуры алифатических карбоксилатов s-металлов (страница 3; Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺).

Состав	Пр. группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	Ref-код
[Li(AcO)] _∞	<i>P-1</i>	23.488(5)	27.709(6)	29.963(6)	99.59(3) 91.80(3) 106.93(3)	UVEMIS
{[Li(H ₂ O)(AcO)]·H ₂ O} _∞	<i>Cmmm</i>	6.7340(13)	10.885(2)	6.5650(13)	90 90 90	LI(ACO)ET 07
[Li ₈ (H ₂ O) ₈ (AcO) ₈] _∞	<i>P2₁/c</i>	7.0870(14)	14.514(3)	15.298(3)	90 99.80(3) 90	UVELAJ
[Li ₈ (H ₂ O) ₂ (AcO) ₈] _∞	<i>P-1</i>	6.8070(14)	9.5690(19)	12.284(3)	69.77(3) 78.89(3) 72.74(3)	UVELIR01
[Li ₇ (H ₂ O) ₃ (AcO) ₇] _∞	<i>P-1</i>	7.6890(15)	11.959(2)	13.881(3)	72.28(3) 88.93(3) 89.08(3)	UVELUD
[Li ₆ (HPiv) ₆ Piv ₆]	<i>P2₁/n</i>	11.940(3)	19.067(6)	17.820(5)	90 94.69(3) 90	HIKYAB
α -[Na(AcO)] _∞	<i>Pcca</i>	17.850(15)	9.982(7)	6.068(4)	90 90 90	БОРКОГ10
β -[Na(AcO)] _∞	<i>Pcca</i>	5.951(2)	20.213(7)	5.902(3)	90 90 90	БОРКОГ11
[Na(H ₂ O) ₃ (AcO)] _∞	<i>C2/c</i>	12.278(2)	10.4737(14)	10.3637(13)	90 111.385(14) 90	NAACET06
[Na(AcOH) ₂ (AcO)] _∞	<i>P4₁</i>	8.266(1)	8.266(1)	14.794(2)	90 90 90	NADH(AC O)
[Na(H(AcO) ₂)] _∞	<i>Ia-3</i>	15.8474(7)	15.8474(7)	15.8474(7)	90 90 90	NAHACE05
[Na(HPiv) ₂ (HPiv ₂)] _∞	<i>C2/c</i>	18.778(4)	13.868(3)	9.970(2)	90 97.28(3) 90	TAKDUF
I-[K(AcO)] _∞	<i>Pmmn</i>	4.0102(13)	5.7772(18)	9.849(3)	90 90 90	HUMSAN
II-[K(AcO)] _∞	<i>P2₁/m</i>	3.9836(9)	5.8166(12)	9.360(2)	90 99.127(8) 90	HUMRIU
III-[K(AcO)] _∞	<i>Cm</i>	18.2677(16)	23.3074(18)	3.9717(3)	90 100.510(3) 90	HUMSOB
[K(AcOH)(AcO)] _∞	<i>P2₁/n</i>	4.008(2)	23.884(9)	7.194(3)	90 98.321(16) 90	KHACET02
[K(H ₂ O)Piv] _∞	<i>C2/c</i>	24.228(5)	6.189(2)	21.601(5)	90 97.52(2) 90	XEMKUX
[K(HPiv) ₄ Piv] _∞	<i>Pna2₁</i>	23.961(3)	22.522(4)	6.339(3)	90 90 90	HIKXUU
[Rb(HPiv) ₄ Piv] _∞	<i>Pna2₁</i>	24.106(3)	22.431(4)	6.416(3)	90 90 90	HIKYEF

Таблица П2. Описанные в литературе кристаллические структуры алифатических карбоксилатов s-металлов (страница 4; Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺).

Состав	Пр. группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	Ref-код
[Cs(HPiv) ₄ Piv] _∞	<i>P2₁/c</i>	6.556(5)	22.264(3)	24.292(2)	90 91.88(4) 90	HIKXOO
[LiProp] _∞	<i>P2₁/c</i>	9.6090(19)	4.9410(10)	8.6480(17)	90 94.99(3) 90	OMERUV
[NaProp] _∞	<i>P2₁/a</i>	7.1048(4)	5.3003(3)	11.9035(7)	90 111.225(5) 90	YUYBEC
[KProp] _∞	<i>P2₁/m</i>	3.9070(17)	5.7872(17)	11.317(5)	90 94.03(2) 90	KPROPA08
[RbProp] _∞	<i>P-1</i>	4.1538(13)	6.0008(16)	11.182(3)	80.038(10) 81.465(10) 88.987(10)	KRBPRB02
[CsProp] _∞	<i>P2₁2₁2₁</i>	4.42420(10)	6.2866(2)	21.4422(8)	90 90 90	YUYBUS
[Cs(H ₂ O)Prop] _∞	<i>P-42₁m</i>	17.7764(3)	17.7764(3)	4.22230(10)	90 90 90	NUTZIO

Таблица ПЗ. Известные в литературе кристаллические структуры формиатов РЗЭ.

Состав	Пр. группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	Ref-код
[CeForm ₃] _∞	<i>R3m</i>	10.706(2)	10.706(2)	4.1205(12)	90 90 120	ZZZVMQ03
[PrForm ₃] _∞	<i>R3m</i>	10.6344(2)	10.6344(2)	4.0806(1)	90 90 120	LOSLAH
[NdForm ₃] _∞	<i>R3m</i>	10.5955(10)	10.5955(10)	4.0588(8)	90 90 120	LOSKUA01
[SmForm ₃] _∞	<i>R3m</i>	10.503(3)	10.503(3)	4.006(3)	90 90 120	QEMMOL
[GdForm ₃] _∞	<i>R3m</i>	10.4583(4)	10.4583(4)	3.9869(3)	90 90 120	GAFORM11
[DyForm ₃] _∞	<i>R3m</i>	10.3840(15)	10.3840(15)	3.9520(8)	90 90 120	LOJQUY
[YForm ₃] _∞	<i>R3m</i>	10.3700(9)	10.3700(9)	3.9384(2)	90 90 120	YFORME02
[ScForm ₃] _∞	<i>P2₁/c</i>	10.340(2)	6.631(1)	9.027(2)	90 98.11(2) 90	SCFORM01
[ScForm ₃] _∞	<i>R-3c</i>	10.7252(9)	10.7252(9)	8.9854(8)	90 90 120	SCFORM11
[Y(H ₂ O) ₂ Form ₃] _∞	<i>P2₁2₁2₁</i>	8.340(3)	12.256(4)	7.483(3)	90 90 90	YFORMD02
[Ho(H ₂ O) ₂ Form ₃] _∞	<i>P2₁2₁2₁</i>	8.339(4)	12.224(5)	7.477(4)	90 90 90	HOFORD01
[Er(H ₂ O) ₂ Form ₃] _∞	<i>P2₁2₁2₁</i>	8.329(4)	12.232(6)	7.476(4)	90 90 90	ERFORD01
[Yb(H ₂ O) ₂ Form ₃] _∞	<i>P-1</i>	6.656(2)	9.568(7)	6.470(3)	86.47(5) 82.86(3) 71.29(5)	BUCGEL

Таблица П4. Известные в литературе кристаллические структуры безводных ацетатов РЗЭ $[\text{Ln}(\text{AcO})_3]_\infty$.

Состав	Пр. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	Ref-код
$[\text{La}(\text{AcO})_3]_\infty$	$R\bar{3}m$	22.030(5)	22.030(5)	9.871(3)	90 90 120	PEWJUW
$[\text{Pr}(\text{AcO})_3]_\infty$	$P\bar{4}2_1c$	21.065(3)	21.065(3)	13.236(1)	90 90 90	PIPFUP
$[\text{Nd}(\text{AcO})_3]_\infty$	$P2_1/a$	22.017(2)	18.4999(15)	24.190(3)	90 96.127(8) 90	JIPPII
$[\text{Eu}(\text{AcO})_3]_\infty$	$C2/c$	11.260(3)	29.005(6)	7.991(2)	90 132.03(2) 90	YEQWEX
$[\text{Ho}(\text{AcO})_3]_\infty$	$C2/c$	11.091(3)	29.163(10)	7.868(2)	90 131.90(1) 90	PEWKEH
$[\text{Tm}(\text{AcO})_3]_\infty$	$Ccm2_1$	8.2810(11)	13.9774(18)	8.3153(9)	90 90 90	JIPMEB
$[\text{Yb}(\text{AcO})_3]_\infty$	$Cmc2_1$	13.878(2)	8.293(2)	8.2240(9)	90 90 90	JIPLEA
$[\text{Lu}(\text{AcO})_3]_\infty$	$Ccm2_1$	8.2585(8)	13.981(2)	8.239(1)	90 90 90	PEWKAD
$[\text{Sc}(\text{AcO})_3]_\infty$	$P6_3/mcm$	7.911(3)	7.911(3)	8.866(7)	90 90 120	CUTYIZ

Таблица П5. Известные в литературе кристаллические структуры сольватов пропионатов РЗЭ $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$.

Состав	Пр. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	Ref-код
$\{[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	$P2_1/c$	10.3431(9)	15.2548(12)	20.369(2)	90 102.321(2) 90	TACSAT01
$\{[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	$P2_1/c$	10.404(5)	15.347(7)	20.967(9)	90 103.163(7) 90	KUGBIB
$\{[\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	$P2_1/c$	10.342(2)	15.212(3)	20.863(7)	90 102.87(2) 90	ZOKMER
$\{[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	$P2_1/c$	10.2631(5)	15.0716(7)	20.5876(9)	90 102.736(3) 90	JUKKAD
$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$	$P-1$	9.620(7)	11.594(8)	11.898(9)	97.052(14) 92.512(14) 102.805(13)	KUGBUN
$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6]$	$P2_1/c$	12.498(5)	14.228(6)	8.966(4)	90 97.378(7) 90	KUGBOH
$[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0.5\text{HProp}$	$P2_1/c$	8.8173(4)	14.1359(6)	23.9018(10)	90 97.781(2) 90	LOJREJ
$[\text{Y}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6]$	$P2_1/c$	12.231(3)	14.087(3)	8.8837(18)	90 97.319(4) 90	KUGCEY
$[\text{Y}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$	$P-1$	9.619(3)	12.116(4)	13.181(5)	66.201(6) 68.823(6) 89.882(6)	JOMZUI
$[\text{Yb}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$	$P2_1/c$	11.894(2)	12.1946(12)	9.5214(14)	90 104.25(2) 90	UDUMAJ
$[\text{Lu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$	$P2_1/c$	11.905(2)	12.1613(13)	9.4814(14)	90 104.307(19) 90	UDUMEN
$[\text{Nd}_2(\text{HProp})_2\text{Prop}_6]_\infty$	$P-1$	11.9397(16)	12.2827(18)	13.4629(18)	105.552(11) 96.453(11) 113.790(11)	JIPMUR
$[\text{Sm}_2(\text{HProp})_2\text{Prop}_6]_\infty$	$P-1$	11.9098(17)	13.301(2)	13.5672(15)	105.202(16) 97.136(15) 113.546(17)	UDUGUX
$[\text{Gd}_4(\text{HProp})_2\text{Prop}_{12}]_\infty$	$P-1$	12.794(8)	13.055(9)	20.780(13)	75.855(12) 75.172(14) 69.192(10)	KUGBEX
$[\text{Tb}_4(\text{HProp})_2\text{Prop}_{12}]_\infty$	$P-1$	12.730(3)	13.032(2)	20.711(4)	75.680(14) 74.842(14) 68.987(14)	UDUMOX
$[\text{Dy}_4(\text{HProp})_2\text{Prop}_{12}]_\infty$	$P-1$	12.751(2)	13.0367(17)	20.712(3)	75.661(10) 75.157(11) 69.067(11)	UDUNEO
$[\text{Ho}_4(\text{HProp})_2\text{Prop}_{12}]_\infty$	$P-1$	12.771(2)	12.833(2)	20.623(3)	76.161(17) 76.775(18) 69.430(17)	UDUMUD
$[\text{Er}_4(\text{HProp})_2\text{Prop}_{12}]_\infty$	$P-1$	12.730(15)	12.89(3)	20.63(4)	75.8(2) 76.5(2) 69.6(2)	UDUNAK

Таблица П6. Известные в литературе кристаллические структуры сольватов бутиратов РЗЭ: серия гидратов $\text{LnBut}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и смешанный сольват $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2\text{But}_6]$.

Состав	Пр. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	Ref-код
$[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{But}_6]_\infty$	$P-1$	9.940(2)	12.182(2)	14.652(4)	85.98(3) 75.62(3) 78.17(2)	XORMEW
$[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{But}_6]_\infty$	$P-1$	9.8242(16)	11.9736(19)	14.633(2)	86.206(19) 75.954(19) 77.966(19)	WOTBIQ
$[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{But}_6]_\infty$	$P-1$	9.391(1)	12.461(1)	14.957(2)	78.540(2) 71.871(2) 87.867(2)	CEMXIE
$[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{But}_6]$	$P2_1/c$	14.148(3)	14.069(3)	8.9670(18)	90 100.55(3) 90	LOJRIN
$[\text{Lu}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{But}_6]$	$P2_1/c$	14.853(2)	13.734(2)	8.8581(11)	90 96.943(3) 90	FEGCIG
$[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2\text{But}_6]$	$P2_1/c$	14.710(6)	13.941(6)	8.914(4)	90 98.046(8) 90	NEGVOM

Таблица П7. Известные в литературе кристаллические структуры сольватов валератов и изовалератов РЗЭ.

Состав	Пр. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	Ref-код
$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Val}_6]$	$P2_1/a$	8.9894(7)	14.1340(6)	17.5045(19)	90 100.164(8) 90	TUZKEF
$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4^i\text{Val}_6]$	$P2_1/c$	15.863(4)	14.298(4)	8.975(2)	90 105.737(5) 90	ROJXAS
$[\text{Ce}_2(\text{EtOH})_4^i\text{Val}_6]_\infty$	$P-1$	9.3022(7)	11.2733(8)	23.9813(17)	100.730(1) 93.913(1) 91.412(1)	DAXPUP

Таблица П8. Известные в литературе кристаллические структуры пивалатов РЗЭ и их сольватов (страница 1).

Состав	Пр. группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	Ref-код
[LaPiv ₃] _∞	<i>P2₁/c</i>	12.0360(7)	21.0735(12)	7.9245(5)	90 107.0820(10) 90	YENKOU
[HoPiv ₃] _∞	<i>P6₃/m</i>	11.5243(2)	11.5243(2)	9.3698(3)	90 90 120	YENLAH
[TmPiv ₃] _∞	<i>P6₃/m</i>	10.7469(3)	10.7469(3)	9.5447(7)	90 90 120	ODAJUA01
[YbPiv ₃] _∞	<i>P6₃/m</i>	10.7179(19)	10.7179(19)	9.5131(17)	90 90 120	YENKUA
[LuPiv ₃] _∞	<i>P6₃/m</i>	10.707(3)	10.707(3)	9.467(2)	90 90 120	YENKIO
[YPiv ₃] _∞	<i>P6₃/m</i>	11.5115(2)	11.5115(2)	9.3896(3)	90 90 120	YENLEL
[Ce ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]	<i>P2₁/n</i>	16.586(8)	12.313(5)	20.765(10)	90 109.27(2) 90	TUPWUW01
[Nd ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]	<i>P2₁/n</i>	16.514(5)	12.634(6)	20.656(5)	90 109.25(4) 90	JOGKUL01
[Eu ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]	<i>Pn</i>	16.320(2)	11.9826(16)	20.521(3)	90 108.928(2) 90	MIDFOX
[Gd ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]	<i>Pn</i>	16.2823(9)	11.9900(6)	20.4892(9)	90 108.8760(10) 90	NAJKAM01
[Y ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]	<i>P2₁/n</i>	16.394(2)	11.948(4)	20.352(3)	90 108.73(2) 90	QELNIF
[Gd ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]	<i>P2₁/c</i>	21.7263(14)	37.112(2)	30.2309(19)	90 104.029(2) 90	NAJKAM02
[Dy ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]	<i>P2₁/c</i>	21.4818(11)	36.2651(18)	29.7404(15)	90 104.262(1) 90	ENUZET
[Ho ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]	<i>P2₁/c</i>	21.498(2)	36.406(3)	29.764(3)	90 104.351(1) 90	OCEMUH
[Er ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]	<i>P2₁/c</i>	21.4887(15)	36.374(3)	29.739(2)	90 104.303(1) 90	OCEMOB
[Y ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]	<i>P2₁/c</i>	21.617(4)	36.559(4)	29.930(4)	90 104.40(2) 90	QELNIF 01
[La ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]· HPiv	<i>C2/c</i>	32.091(10)	12.232(4)	44.017(13)	90 105.102(6) 90	FEFCOJ

Таблица П8. Известные в литературе кристаллические структуры пивалатов РЗЭ и их сольватов (продолжение, страница 2).

Состав	Пр. группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	Ref-код
[Sm ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]·HPiv	<i>C2/c</i>	32.077(8)	12.236(4)	44.005(9)	90 105.86(2) 90	FEFCUP
[Eu ₂ (HPiv) ₆ Piv ₆]·HPiv	<i>C2/c</i>	32.069(9)	12.230(5)	43.098(9)	90 105.70(5) 90	FEFDAW
[Ce(MeOH) ₂ Piv ₃] _∞	<i>C2/c</i>	13.757(3)	17.728(4)	9.775(2)	90 108.908(2) 90	TAML0L
[Sm ₂ (ⁱ PrOH) ₂ (HPiv) ₂ Piv ₆]·2HPiv	<i>P-1</i>	11.2247(5)	11.8942(5)	15.5193(7)	75.6370(10) 70.0880(10) 74.1110(10)	OCOYUD
[Dy(H ₂ O) ₃ Piv ₃]·2HPiv	<i>P2₁/n</i>	21.675(3)	10.917(2)	15.385(2)	90 105.987(9) 90	WEYREX
[Nd ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂ Piv ₁₀] _∞	<i>P2₁/n</i>	11.4180(14)	22.0805(18)	14.0180(19)	90 106.014(14) 90	ATIJOF
[Nd ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂ Piv ₁₀] _∞	<i>P-1</i>	11.4251(7)	12.4866(9)	13.9799(9)	115.100(7) 105.524(5) 94.469(5)	ATIJOF01
[Ce ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂ Piv ₁₀] _∞	<i>P-1</i>	11.4960(16)	12.3186(18)	13.9342(14)	114.902(12) 105.330(11) 93.888(12)	ATIKAS
[La ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂ Piv ₁₀] _∞	<i>P-1</i>	11.6470(9)	12.2717(14)	13.9407(13)	115.034(10) 105.726(8) 91.447(8)	ATIKIA
[Pr ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂ Piv ₁₀] _∞	<i>P-1</i>	11.4377(12)	12.4158(13)	13.9735(12)	114.958(10) 105.276(9) 94.718(9)	ATIKOG

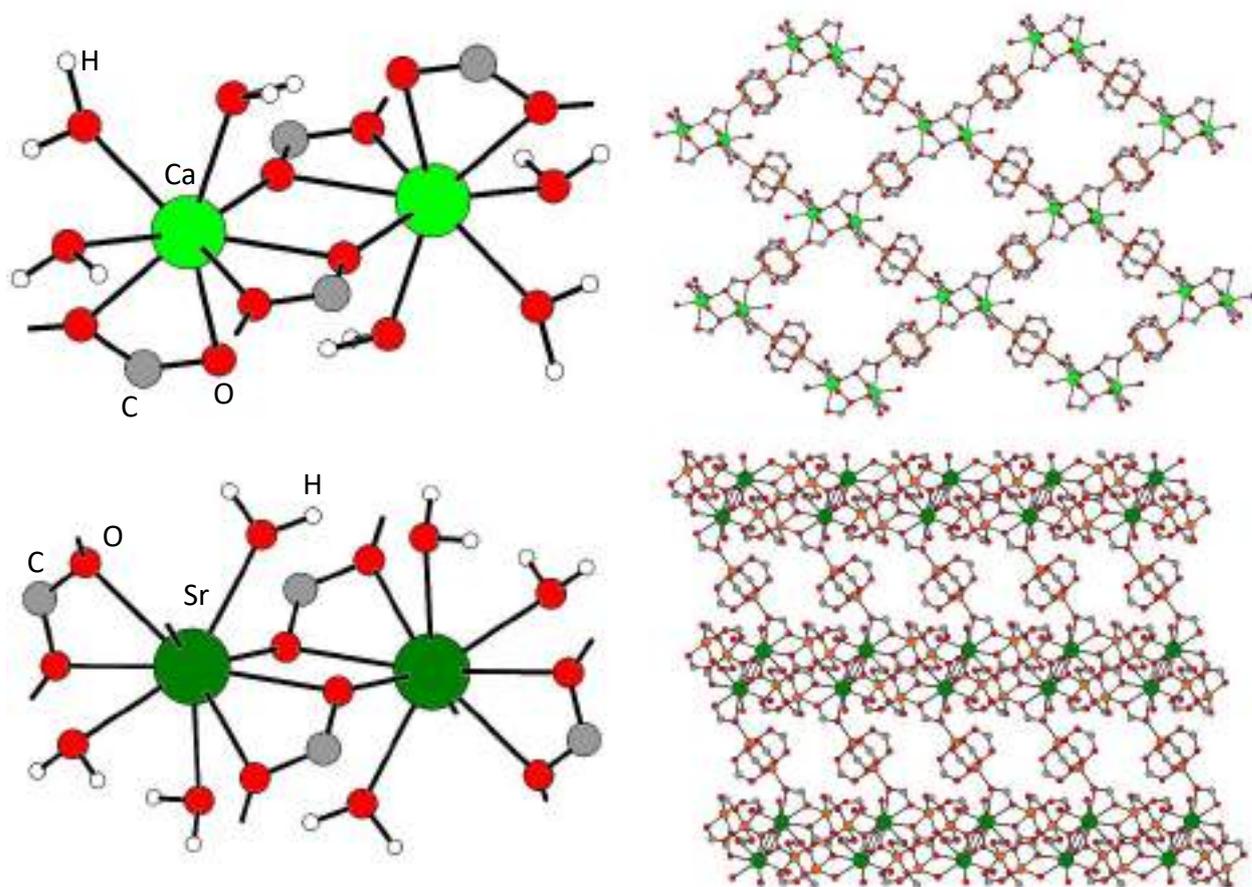


Рисунок ПЗ. Строение димеров $[M_2(H_2O)_6Prop_4]$ ($M = Ca, Sr$) и проекция полимерного слоя/каркаса в кристаллических структурах $\{[CaCu_2(H_2O)_3Prop_6] \cdot H_2O\}_\infty$ (сверху; ref-код LITLUV) и $[SrCu_3(H_2O)_3Prop_8]_\infty$ (снизу; ref-код WITQUL). Алифатические группы анионных лигандов скрыты для наглядности.

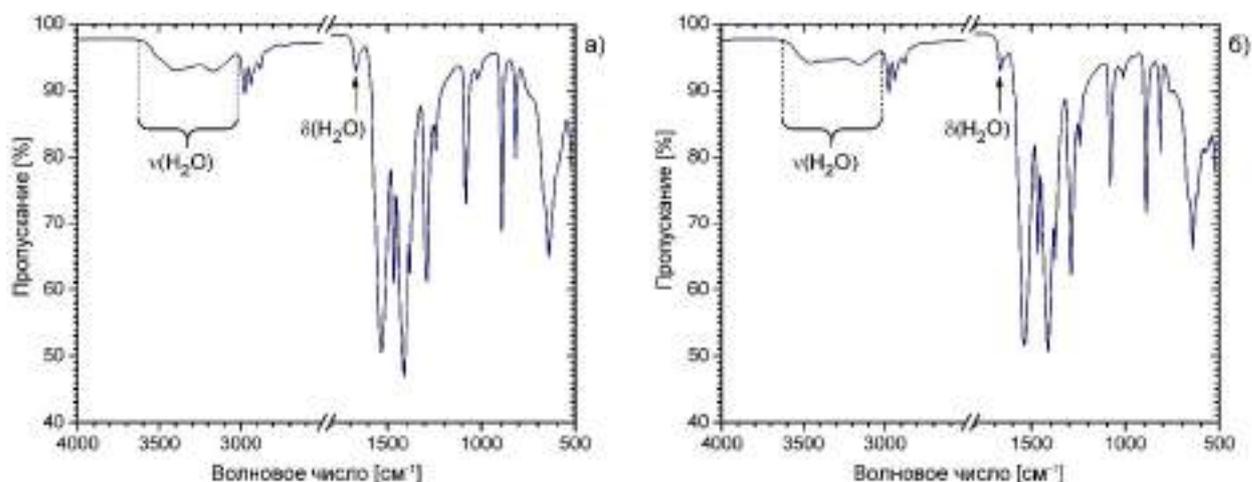


Рисунок П4. ИК-спектры, записанные для образцов **Ia-Ce** (а) и **Ib-Ce** (б). Полосы, демонстрирующие наибольшие различия, помечены для наглядности.

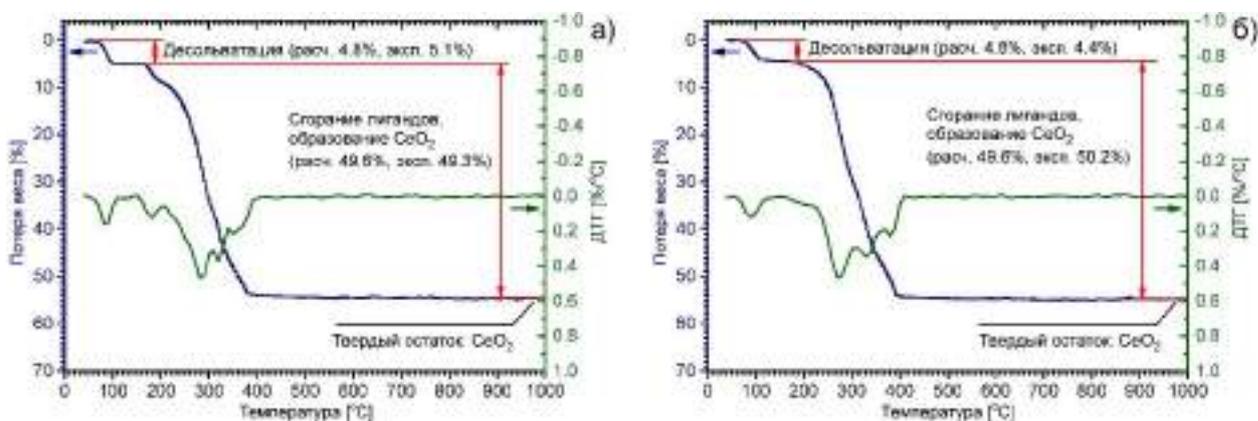


Рисунок П5. Данные ТГА, записанные в воздушной атмосфере для образцов **Ia-Ce** (а) и **Ib-Ce** (б). В целом, температурный ход ТГ-кривых для обоих политипов похож, однако для образца **Ia-Ce** наблюдается более выраженная стадия предварительного термоокисления при $\sim 190^\circ\text{C}$. Тем не менее, по имеющимся данным нельзя однозначно говорить о взаимосвязи термического разложения и кристаллической структуры; вполне возможно, что наблюдаемые отличия связаны в большей степени с дисперсностью того или иного образца.

Данные элементного анализа для **I-Ln**:

Ia-La. Рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{La}_2\text{O}_{14}$ (%): La, 36.93; C, 28.74; H, 4.56.
Найдено (%): La, 37.2; C, 28.7; H, 4.4.

Ia-Ce. Рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Ce}_2\text{O}_{14}$ (%): Ce, 37.13; C, 28.65; H, 4.54.
Найдено (%): Ce, 37.1; C, 28.7; H, 4.6.

Ib-Ce. Рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Ce}_2\text{O}_{14}$ (%): Ce, 37.13; C, 28.65; H, 4.54.
Найдено (%): Ce, 37.0; C, 28.7; H, 4.7.

Ia-Pr. Рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Pr}_2\text{O}_{14}$ (%): Pr, 37.26; C, 28.59; H, 4.53.
Найдено (%): Pr, 37.4; C, 28.6; H, 4.6.

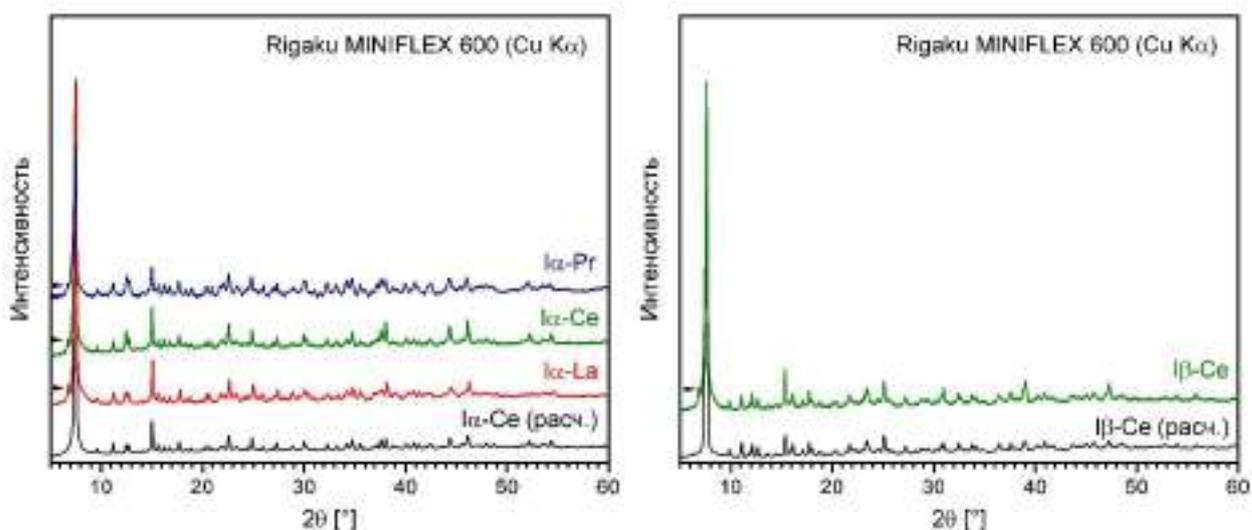


Рисунок Пб. Данные РФА образцов **Iα-Ln** (слева) и **Iβ-Ln** (справа) в сопоставлении с теоретическими рентгенограммами, рассчитанными по моделям соответствующих кристаллических структур. При генерации теоретической рентгенограммы учтены поправка на (001)-текстурирование и равномерное шкалирование тепловых параметров. Для наглядности рентгенограммы приведены в масштабе 2θ – квадратный корень интенсивности. Помеченные пики соответствуют отражениям остаточного Cu Kβ-излучения от плоскостей (001) и (002) для фаз **Iα-Ln** и **Iβ-Ln**, соответственно.

Таблица П9. Кристаллографические данные и данные уточнения кристаллических структур $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**I-Ln**, часть 1).

Соединение	α - $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (Iα-La)	α - $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (Iα-Ce)		β - $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (Iβ-Ce)	
Брутто-формула	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{La}_2\text{O}_{14}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Ce}_2\text{O}_{14}$		$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Ce}_2\text{O}_{14}$	
Мол. масса (г/моль)	752.27	754.69		754.69	
Дифрактометр	Bruker SMART Apex II	Bruker D8 QUEST		Bruker D8 QUEST	
Метод сканирования	ω -сканирование				
Сингония	Триклинная	Триклинная		Моноклинная	
Пр. группа	$P-1$	$P-1$	$P-1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Температура (К)	120(2)	100(2)	300(2)	110(2)	300(2)
a, b, c (Å)	9.5195(7) 12.2493(9) 11.7158(9)	9.418(3) 12.202(4) 11.702(4)	9.4345(11) 12.2630(14) 12.4937(14)	12.2650(19) 9.3632(15) 22.389(4)	12.356(4) 9.405(3) 23.141(17)
α, β, γ (°)	98.2714(12) 106.2163(13) 91.2558(12)	98.018(9) 106.154(8) 91.146(7)	97.959(4) 107.166(4) 92.372(4)	90 95.638(3) 90	90 96.95(4) 90
V (Å ³)	1295.37(17)	1276.7(8)	1362.6(3)	2558.7(7)	2669(2)
Z	2	2	2	4	4
Цвет, габитус	Бесцветная пластина		Бесцветная пластина		Бесцветная пластина
Размеры (мм)	0.38 × 0.15 × 0.05		0.26 × 0.12 × 0.08		0.26 × 0.18 × 0.07
$\rho_{\text{расч}}$ (г/см ³)	1.929		1.963	1.839	1.959
μ (мм ⁻¹)	3.317		3.585	3.359	3.577
Уникальных отражений (R_{int})	7449 (0.0209)		5459 (0.0506)	5891 (0.0473)	5572 (0.0545)
Отражений ($I > 2\sigma_I$)	6449		3981	4245	4798
Параметров, мягких ограничений	334, 1		345, 72	394, 54	333, 32
$R_1 [I > 2\sigma(I)], \omega R_2$	0.0220, 0.0489		0.0479, 0.1149	0.0422, 0.0970	0.0412, 0.0946
Goof (F^2)	1.027		0.973	1.007	1.086
Корр. поглощения	SADABS		SADABS	SADABS	SADABS
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.3807, 0.9484		0.5668, 0.7465	0.5108, 0.7473	0.6037, 0.9026
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ (eÅ ⁻³)	-0.731, 1.234		-1.955, 2.309	-1.106, 0.943	-1.122, 2.629

Таблица П9. Кристаллографические данные и данные уточнения кристаллических структур $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**I-Ln**, часть 2).

Соединение	α - $[\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (Iα-Pr)				
Брутто-формула	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_{14}\text{Pr}_2$				
Мол. масса (г/моль)	756.27				
Дифрактометр	Bruker D8 QUEST				
Метод сканирования	ω -сканирование				
Сингония	Триклинная				
Пр. группа	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
Температура (К)	100(2)	170(2)	200(2)	230(2)	300(2)
<i>a, b, c</i> (Å)	9.3604(16) 12.146(2) 11.729(2)	9.328(3) 12.143(4) 11.962(4)	9.329(4) 12.151(5) 12.185(5)	9.338(4) 12.134(6) 12.283(6)	9.361(3) 12.187(3) 12.471(3)
α, β, γ (°)	97.974(4) 106.025(4) 91.161(4)	98.276(6) 106.736(5) 91.416(5)	98.693(6) 107.482(6) 91.654(5)	98.644(11) 107.792(9) 91.875(10)	97.919(6) 107.148(6) 92.343(5)
<i>V</i> (Å ³)	1266.9(4)	1280.9(7)	1298.3(8)	1305.7(11)	1341.5(6)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2
Цвет, габитус	Зеленая пластина				
Размеры (мм)	0.195 × 0.084 × 0.006	0.334 × 0.099 × 0.020			0.246 × 0.108 × 0.018
$\rho_{\text{расч}}$ (г/см ³)	1.983	1.961	1.935	1.924	1.872
μ (мм ⁻¹)	3.865	3.823	3.772	3.750	3.650
Уникальных отражений (R_{int})	5502 (0.0320)	10824	5648	5636	5739
Отражений ($I > 2\sigma_I$)	4581	7774	4081	3825	4059
Параметров, мягких ограничений	345, 58	373, 61	372, 85	373, 57	372, 85
$R_1 [I > 2\sigma(I)], \omega R_2$	0.0341, 0.0802	0.0607, 0.1717	0.0486, 0.1325	0.0655, 0.2100	0.0648, 0.1913
Goof (F^2)	1.086	1.082	0.985	1.064	1.064
Корр. поглощения	SADABS	TWINABS	TWINABS	TWINABS	TWINABS
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.4697, 0.9783	0.4811, 0.7455	0.4811, 0.7455	0.4811, 0.7455	0.4750, 0.7455
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ (eÅ ⁻³)	-1.556, 2.167	-1.556, 1.641	-1.076, 1.334	-2.458, 1.719	-1.661, 1.534

Таблица П9. Кристаллографические данные и данные уточнения кристаллических структур $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**II-Ln, III-Ln**).

Соединение	$[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (II-Nd)	α - $[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (IIα-Ho)	α - $[\text{Tm}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (IIα-Tm)		β - $[\text{Tm}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (IIβ-Tm)
Брутто-формула	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Nd}_2\text{O}_{14}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Ho}_2\text{O}_{14}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Tm}_2\text{O}_{14}$		$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Tm}_2\text{O}_{14}$
Мол. масса (г/моль)	762.93	804.31	812.31		812.31
Дифрактометр	Bruker D8 QUEST	Bruker APEX II Duo	Bruker SMART APEX II		Bruker SMART APEX II
Метод сканирования	ω -сканирование				
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	
Температура (К)	100(2)	120(2)	120(2)	290(2)	290(2)
<i>a, b, c</i> (Å)	9.865(6)	9.6211(12)	9.602(2)	9.573(4)	11.911(4)
	11.738(7)	12.1080(15)	12.059(3)	12.194(5)	12.192(4)
	11.936(7)	13.1894(16)	13.195(3)	13.527(6)	9.555(3)
α, β, γ (°)	97.324(8)	66.171(2)	66.205(4)	65.41(2)	90
	91.192(8)	68.723(2)	68.747(4)	69.06(2)	104.384(19)
	102.670(7)	89.865(2)	89.874(4)	89.89(2)	90
<i>V</i> (Å ³)	1335.8(13)	1290.8(3)	1284.1(5)	1320.9(9)	1344.0(7)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2
Цвет, габитус	Розовая пластина	Бесцветная пластина	Бесцветная пластина		Бесцветная пластина
Размеры (мм)	0.25 × 0.20 × 0.03	0.52 × 0.12 × 0.07	0.65 × 0.28 × 0.05	0.67 × 0.20 × 0.02	0.67 × 0.20 × 0.02
$\rho_{\text{расч}}$ (г/см ³)	1.897	2.069	2.101	2.042	2.007
μ (мм ⁻¹)	3.905	6.149	6.928	6.735	6.619
Уникальных отражений (R_{int})	5815 (0.0713)	9761 (0.0605)	9716 (0.0404)	5330 (0.1070)	2901 (0.1103)
Отражений ($I > 2\sigma_I$)	4392	7340	8647	3367	2879
Параметров, мягких ограничений	307, 12	316, 24	316, 6	320, 93	160, 28
$R_1 [I > 2\sigma(I)], \omega R_2$	0.0623, 0.1782	0.0430, 0.1116	0.0328, 0.0953	0.0894, 0.2570	0.0890, 0.2518
Goof (F^2)	1.105	1.013	1.046	1.005	1.024
Корр. поглощения	SADABS	TWINABS	TWINABS	Gaussian	TWINABS
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.5853, 0.7455	0.3358, 0.4995	0.2245, 0.3708	0.2160, 0.7672	0.2160, 0.7672
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ (eÅ ⁻³)	-2.957, 7.373	-1.765, 3.351	-1.468, 2.932	-3.767, 6.267	-3.865, 8.985

Таблица П10. Результаты анализа геометрии координационных полиэдров атомов РЗЭ в кристаллических структурах **I-Ln** – **V-Ln** в рамках подхода Continuous Shape Measures (CShM).

Структура	T (K)	Атом	КЧ	Наилучший эталонный полиэдр	Фактор невязки CShM
Iα-La	120	La1	9	MFF-9*	1.938
		La2	9	CSAPR-9	2.360
Iα-Ce	100	Ce1	9	MFF-9	1.934
		Ce2	9	CSAPR-9	2.244
	300	Ce1	9	MFF-9	2.039
		Ce2	9	CSAPR-9	2.533
Iβ-Ce	110	Ce1	9	MFF-9	1.843
		Ce2	9	CSAPR-9	2.239
	300	Ce1	9	MFF-9	1.967
		Ce2	9	CSAPR-9	2.422
Iα-Pr	100	Pr1	9	MFF-9	1.903
		Pr2	9	CSAPR-9	2.199
	300	Pr1	9	MFF-9	2.057
		Pr2	9	CSAPR-9	2.484
II-Nd	100	Nd1	9	CSAPR-9	3.227
		Nd2	9	MFF-9	2.909
IIIα-Ho	120	Ho1	8	TDD-8	2.140
		Ho2	8	TDD-8	2.221
IIIα-Tm	120	Tm1	8	TDD-8	2.136
		Tm2	8	TDD-8	2.160
	290	Tm1	8	TDD-8	2.312
		Tm2	8	TDD-8	2.462
IIIβ-Tm	290	Tm1	8	TDD-8	2.441
IIIβ-Yb [127]**	293	Yb1	8	TDD-8	2.308
IIIβ-Lu [128]**	293	Lu1	8	TDD-8	2.191
IIIα-Y [45] **	100	Y1	8	TDD-8	2.199
		Y2	8	TDD-8	2.144
IV-Pr	120	Pr1	10	JSPC-10	3.708
		Pr2	9	MFF-9	2.348
IV-Nd [41]**	150	Nd1	10	JSPC-10	3.475
		Nd2	9	MFF-9	2.304
V-Sm	120	Sm1	9	CSAPR-9	2.174
		Sm2	9	CSAPR-9	2.152
V-Dy [42]**	150	Dy1	9	CSAPR-9	2.023
		Dy2	9	CSAPR-9	1.959

* Условные обозначения эталонных полиэдров: **JSPC-10** – клинокорона; **MFF-9** – маффин 1:5:3; **CSAPR-9** – одношапочная тетрагональная антипризма; **TCTPR-9** – трехшапочная тригональная призма; **TDD-8** – тригондодекаэдр.

** При составлении таблицы использованы данные по описанным в литературе структурам сольватов пропионатов РЗЭ.

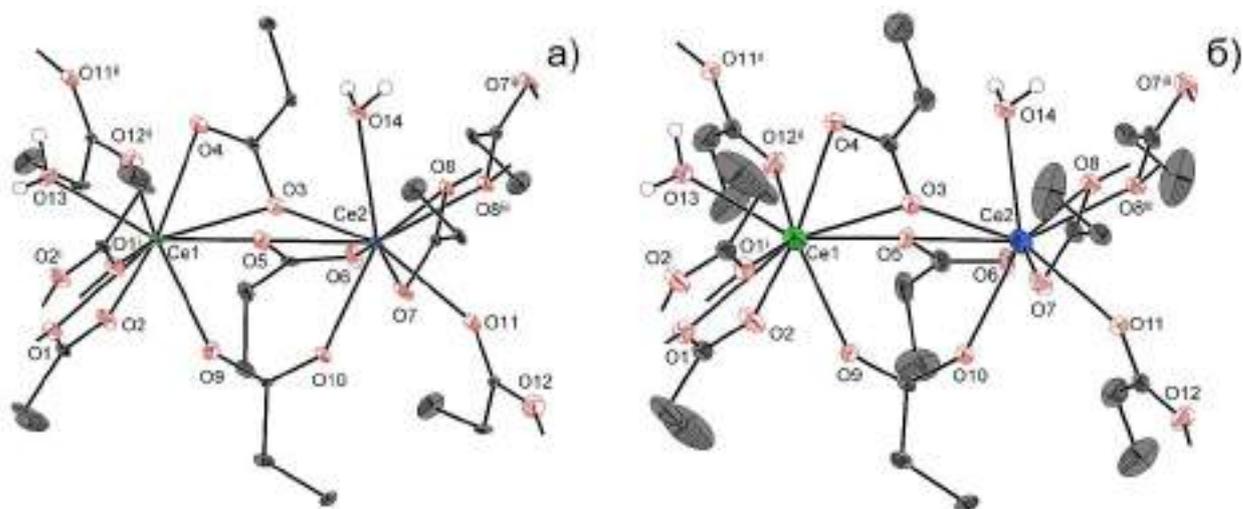


Рисунок П7. Выделенный фрагмент кристаллической структуры **Ia-Ce** при 100 К (а) и при 300 К (б). Тепловые эллипсоиды соответствуют 50% вероятности нахождения атома для атомов церия; для атомов углерода и кислорода эллипсоиды отображены для 30% и 20% вероятности при 100 и 300 К, соответственно. Для разупорядоченных этильных групп отображены позиции с наибольшей заселенностью. Атомы водорода этильных групп скрыты для наглядности. Коды симметрии: (i) $1-x, -y, -z$; (ii) $1+x, y, z$; (iii) $-x, 1-y, -z$.

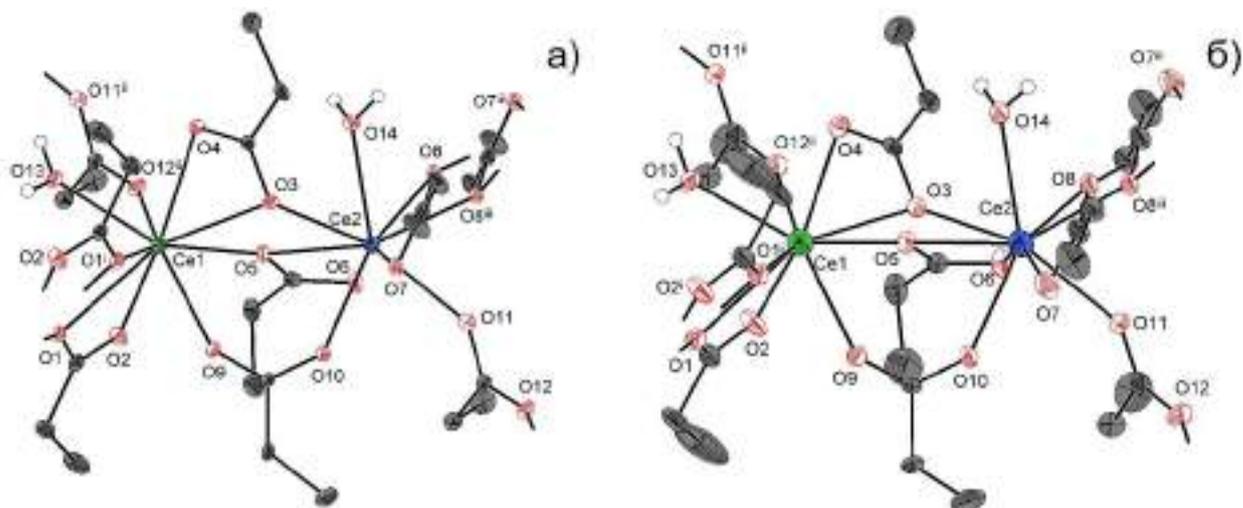


Рисунок П8. Выделенный фрагмент кристаллической структуры **Ib-Ce** при 110 К (а) и 300 К (б). Тепловые эллипсоиды соответствуют 50% вероятности нахождения атома для атомов церия; для атомов углерода и кислорода эллипсоиды отображены для 30% и 20% вероятности при 110 и 300 К, соответственно. Для разупорядоченных этильных групп отображены позиции с наибольшей заселенностью. Атомы водорода этильных групп скрыты для наглядности. Коды симметрии: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $x, -1+y, z$; (iii) $1-x, 1-y, -z$.

Таблица П11. Избранные межатомные и межплоскостные расстояния в кристаллических структурах **I α -Ce** и **I β -Ce**.

α -[Ce ₂ (H ₂ O) ₂ Prop ₆] _∞ (Iα-Ce)			β -[Ce ₂ (H ₂ O) ₂ Prop ₆] _∞ (Iβ-Ce)		
Связь	d (Å)		Связь	d (Å)	
	100 К	300 К		110 К	300К
Длины координационных связей					
Ce1–O1	2.710(5)	2.761(4)	Ce1–O1	2.691(4)	2.752(7)
Ce1–O2	2.534(6)	2.521(5)	Ce1–O2	2.538(5)	2.520(8)
Ce1–O1 ⁱ	2.514(5)	2.485(5)	Ce1–O1 ⁱ	2.510(4)	2.502(7)
Ce1–O3	2.712(5)	2.710(4)	Ce1–O3	2.687(4)	2.692(6)
Ce1–O4	2.541(5)	2.561(4)	Ce1–O4	2.562(4)	2.558(7)
Ce1–O5	2.496(5)	2.483(4)	Ce1–O5	2.477(4)	2.478(7)
Ce1–O9	2.487(5)	2.478(4)	Ce1–O9	2.494(4)	2.501(6)
Ce1–O12 ⁱⁱ	2.429(5)	2.431(5)	Ce1–O12 ⁱⁱ	2.410(4)	2.421(7)
Ce1–O13	2.474(5)	2.490(4)	Ce1–O13	2.480(4)	2.482(6)
Ce2–O3	2.541(5)	2.525(4)	Ce2–O3	2.517(4)	2.515(6)
Ce2–O5	2.570(5)	2.622(4)	Ce2–O5	2.563(4)	2.606(6)
Ce2–O6	2.551(6)	2.504(5)	Ce2–O6	2.537(5)	2.525(8)
Ce2–O7	2.561(5)	2.566(5)	Ce2–O7	2.625(4)	2.603(8)
Ce2–O8	2.610(5)	2.595(4)	Ce2–O8	2.554(4)	2.564(7)
Ce2–O8 ⁱⁱⁱ	2.547(5)	2.557(4)	Ce2–O8 ⁱⁱⁱ	2.527(4)	2.544(6)
Ce2–O10	2.429(5)	2.409(4)	Ce2–O10	2.423(4)	2.414(6)
Ce2–O11	2.437(5)	2.452(4)	Ce2–O11	2.441(5)	2.445(7)
Ce2–O14	2.593(5)	2.568(4)	Ce2–O14	2.599(4)	2.602(6)
Межслоевое расстояние					
d ₀₀₁	11.112(4)	11.788(14)	d ₀₀₂	11.140(2)	11.485(9)
Коды симметрии					
(i) 1–x, –y, –z; (ii) 1+x, y, z; (iii) –x, 1–y, –z			(i) –x, –y, –z; (ii) x, –1+y, z; (iii) 1–x, 1–y, –z		

Таблица П12. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения **Ia-Ce**, определенные из полнопрофильного уточнения данных политермической порошковой рентгеновской дифракции.

T (K)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	<i>V</i> (Å ³)
100	9.4371(19)	12.190(3)	11.689(5)	98.16(3)	106.10(3)	91.326(16)	1276.1(5)
110	9.438(2)	12.192(3)	11.703(5)	98.10(3)	106.12(3)	91.321(17)	1278.1(5)
120	9.439(2)	12.193(3)	11.722(5)	98.08(3)	106.12(3)	91.343(17)	1280.3(5)
130	9.4402(19)	12.194(3)	11.742(5)	98.01(3)	106.14(3)	91.337(17)	1283.0(5)
140	9.439(2)	12.198(3)	11.763(5)	97.99(3)	106.14(3)	91.351(17)	1285.6(5)
150	9.439(2)	12.202(3)	11.785(5)	97.96(3)	106.17(3)	91.367(17)	1288.4(5)
160	9.438(2)	12.205(3)	11.813(6)	97.95(3)	106.19(3)	91.379(17)	1291.3(5)
170	9.438(2)	12.210(3)	11.842(6)	97.94(3)	106.20(3)	91.410(17)	1294.9(5)
180	9.433(3)	12.216(3)	11.883(6)	97.94(3)	106.29(3)	91.451(18)	1298.8(6)
190	9.427(3)	12.225(3)	11.937(6)	98.06(3)	106.47(3)	91.510(17)	1303.0(6)
200	9.419(3)	12.230(3)	12.039(6)	98.26(3)	106.84(3)	91.614(18)	1310.1(6)
210	9.416(3)	12.230(3)	12.140(7)	98.45(3)	107.22(3)	91.712(18)	1316.9(6)
220	9.418(3)	12.232(3)	12.210(6)	98.55(3)	107.45(3)	91.800(18)	1322.7(6)
230	9.420(3)	12.234(4)	12.272(7)	98.62(3)	107.57(4)	91.874(19)	1328.5(7)
240	9.423(3)	12.235(4)	12.320(7)	98.61(3)	107.64(4)	91.940(19)	1333.7(7)
250	9.426(3)	12.238(4)	12.362(7)	98.53(3)	107.62(4)	92.01(2)	1339.3(7)
260	9.429(3)	12.242(4)	12.403(7)	98.48(3)	107.60(4)	92.09(2)	1344.8(7)
270	9.432(3)	12.251(4)	12.428(8)	98.37(3)	107.51(4)	92.16(2)	1349.9(8)
280	9.437(3)	12.254(4)	12.461(8)	98.26(4)	107.43(4)	92.22(3)	1355.4(8)
290	9.441(3)	12.259(4)	12.479(8)	98.12(4)	107.36(4)	92.29(3)	1359.6(8)
300	9.445(3)	12.269(4)	12.494(8)	98.02(4)	107.23(4)	92.35(3)	1364.3(8)

Таблица П13. Направления главных осей тензора теплового расширения (X_1, X_2, X_3) и соответствующие линейные КТР ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) для соединения **Ia-Ce**, определенные из температурных зависимостей параметров элементарной ячейки для трех диапазонов с практически линейным термомеханическим откликом. Анализ тензора теплового расширения выполнен с использованием веб-приложения PASCAL [10].

100–140 К				
Главная ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		a	b	c
X_1	+0.9(16)	0.9274	0.3644	0.0845
X_2	+10.1(17)	0.5713	-0.7803	0.2545
X_3	+177(5)	0.1045	0.2947	0.9499
α_V	+188(5)	–	–	–
α_{int}	+167(5)	–	–	–
190–210 К				
Главная ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		a	b	c
X_1	-427(3)	0.8555	0.3631	0.3691
X_2	+74(3)	0.5744	-0.8185	-0.0096
X_3	+899.4(5)*	-0.1990	-0.1096	0.9738
α_V	+530.2(15)	–	–	–
α_{int}	+578.3(4)*	–	–	–
270–300 К				
Главная ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		a	b	c
X_1	-41.1(13)	0.6541	0.7087	-0.2644
X_2	+99(4)	0.8866	-0.4525	0.0959
X_3	+291(11)	0.4152	0.3627	0.8343
α_V	+348(8)	–	–	–
α_{int}	+260(6)	–	–	–

* Аномально низкие значения стандартных отклонений для линейных КТР α_3 и α_{int} являются артефактом МНК-анализа и связаны с малым размером выборки точек – иными словами, экспериментальные точки «слишком» хорошо ложатся на линейный тренд, приводя к ненормально низким стандартным отклонениям параметров модели. Более точное определение стандартных отклонений линейных КТР методом Монте-Карло дает следующие оценки на их значения: $\alpha_1 = -427(23)$ МК⁻¹, $\alpha_2 = +74(15)$ МК⁻¹, $\alpha_3 = +899(31)$ МК⁻¹. В любом случае, погрешности параметров модели многократно ниже их абсолютных значений, и, таким образом, колоссальное отрицательное и положительное тепловое расширение оказывается статистически значимым.

Таблица П14. Формулы векторной алгебры, использованные для расчета ряда структурных параметров на основании метрики элементарной ячейки.

	Ia-Ce	Iβ-Ce
Межслоевое расстояние (d)	$\mathbf{d} = d_{001} = \frac{\sqrt{\det(\text{Gram}(\bar{a}, b, \bar{c}))}}{ \bar{a} \times \bar{b} } = \frac{V}{ab \cdot \sin(\gamma)}$	$\mathbf{d} = d_{002} = \frac{\sqrt{\det(\text{Gram}(\bar{a}, b, \bar{c}))}}{2 \bar{a} \times \bar{b} } = \frac{V}{2ab}$
Расстояние между цепями (d)	$\mathbf{d} = \frac{ \bar{a} \times \bar{b} }{diag} = \frac{ab \cdot \sin(\gamma)}{diag}$ $diag = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cdot \cos(\gamma)}$	$\mathbf{d} = \frac{ \bar{a} \times \bar{b} }{diag} = \frac{ab}{diag}$ $diag = \sqrt{a^2 + b^2}$
Трансверсальный сдвиг слоев (t)	$t = \frac{(0 \ 0 \ 1)\text{Gram}(\bar{a}, b, \bar{c})\bar{n}}{\sqrt{\bar{n}^T \text{Gram}(\bar{a}, b, \bar{c})\bar{n}}}$ $\bar{n} = \begin{pmatrix} g_{22} - g_{12} \\ g_{11} - g_{12} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	—

V – объем элементарной ячейки

$\det(A)$ – определитель матрицы A

$|\bar{x}|$ – модуль вектора \bar{x}

$(\bar{x} \cdot \bar{y})$ – скалярное произведение векторов \bar{x} и \bar{y}

$[\bar{x} \times \bar{y}]$ – векторное произведение векторов \bar{x} и \bar{y}

$$\text{Gram}(\bar{a}, b, \bar{c}) = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\bar{a} \cdot \bar{a}) & (\bar{a} \cdot \bar{b}) & (\bar{a} \cdot \bar{c}) \\ (\bar{b} \cdot \bar{a}) & (\bar{b} \cdot \bar{b}) & (\bar{b} \cdot \bar{c}) \\ (\bar{c} \cdot \bar{a}) & (\bar{c} \cdot \bar{b}) & (\bar{c} \cdot \bar{c}) \end{pmatrix} \text{ – матрица Грама}$$

$$\bar{x}^T \text{Gram}(\bar{a}, b, \bar{c})\bar{y} = (x_1 \ x_2 \ x_3) \begin{pmatrix} (\bar{a} \cdot \bar{a}) & (\bar{a} \cdot \bar{b}) & (\bar{a} \cdot \bar{c}) \\ (\bar{b} \cdot \bar{a}) & (\bar{b} \cdot \bar{b}) & (\bar{b} \cdot \bar{c}) \\ (\bar{c} \cdot \bar{a}) & (\bar{c} \cdot \bar{b}) & (\bar{c} \cdot \bar{c}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix}$$

Таблица П15. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения **Iβ-Ce**, определенные из полнопрофильного уточнения данных политермической порошковой рентгеновской дифракции.

T (K)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
100	12.266(4)	9.372(3)	22.398(14)	90	95.67(4)	90	2562.2(19)
110	12.270(4)	9.372(3)	22.422(14)	90	95.69(4)	90	2565.6(19)
120	12.274(4)	9.374(3)	22.435(14)	90	95.72(4)	90	2568.5(19)
130	12.278(4)	9.374(3)	22.463(14)	90	95.77(4)	90	2572.4(18)
140	12.279(4)	9.376(3)	22.491(14)	90	95.83(4)	90	2575.9(19)
150	12.285(4)	9.377(3)	22.510(14)	90	95.88(4)	90	2579.4(18)
160	12.287(4)	9.377(3)	22.547(14)	90	95.97(4)	90	2583.8(19)
170	12.291(4)	9.380(3)	22.587(14)	90	96.06(4)	90	2589.4(19)
180	12.292(4)	9.381(3)	22.625(15)	90	96.15(4)	90	2594(2)
190	12.295(4)	9.382(3)	22.668(15)	90	96.28(4)	90	2599.2(19)
200	12.301(4)	9.383(3)	22.707(15)	90	96.37(4)	90	2605(2)
210	12.305(4)	9.386(3)	22.749(16)	90	96.44(4)	90	2611(2)
220	12.311(4)	9.386(3)	22.789(16)	90	96.53(4)	90	2616(2)
230	12.316(4)	9.388(3)	22.832(16)	90	96.61(4)	90	2622(2)
240	12.322(4)	9.389(3)	22.864(17)	90	96.69(4)	90	2627(2)
250	12.329(4)	9.392(3)	22.895(17)	90	96.75(4)	90	2633(2)
260	12.334(4)	9.394(3)	22.955(17)	90	96.80(4)	90	2641(2)
270	12.340(4)	9.398(3)	22.998(17)	90	96.86(4)	90	2648(2)
280	12.343(4)	9.399(3)	23.051(17)	90	96.89(4)	90	2655(2)
290	12.352(4)	9.402(3)	23.100(18)	90	96.93(4)	90	2663(2)
300	12.356(4)	9.404(3)	23.145(17)	90	96.95(4)	90	2670(2)

Таблица П16. Направления главных осей тензора теплового расширения (X_1, X_2, X_3) и соответствующие линейные КТР ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) для соединения **Иβ-Ce**, определенные из температурных зависимостей параметров элементарной ячейки для трех диапазонов с практически линейным термомеханическим откликом. Анализ тензора теплового расширения выполнен с использованием веб-приложения PASCAL [10].

100–130 К				
Главная ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		a	b	c
X_1	+19.1(18)	0.9749	0.0000	0.2227
X_2	+10.9(17)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+101(5)	-0.5184	0.0000	0.8551
α_V	+131(3)	–	–	–
α_{int}	+88(4)	–	–	–
150–190 К				
Главная ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		a	b	c
X_1	-27(3)	0.9691	0.0000	0.2466
X_2	+16.0(9)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+206(5)	-0.5734	0.0000	0.8193
α_V	+194(3)	–	–	–
α_{int}	+158(4)	–	–	–
270–300 К				
Главная ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		a	b	c
X_1	+39(3)	0.9935	0.0000	0.1137
X_2	+23.2(15)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+215(4)	-0.1764	0.0000	0.9843
α_V	+277(6)	–	–	–
α_{int}	+209(4)	–	–	–

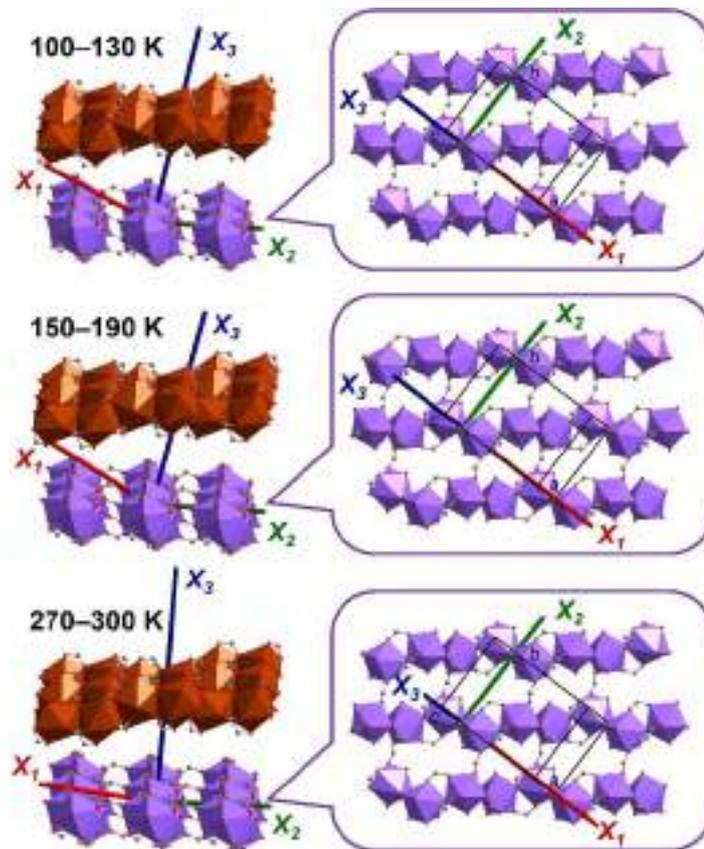


Рисунок П9. Направления главных осей тензора теплового расширения, определенные из температурных зависимостей параметров элементарной ячейки для диапазонов 100–130 К, 150–190 К и 270–300 К. Коэффициенты численного разложения главных осей по базису векторов элементарной ячейки приведены в таблице П16.

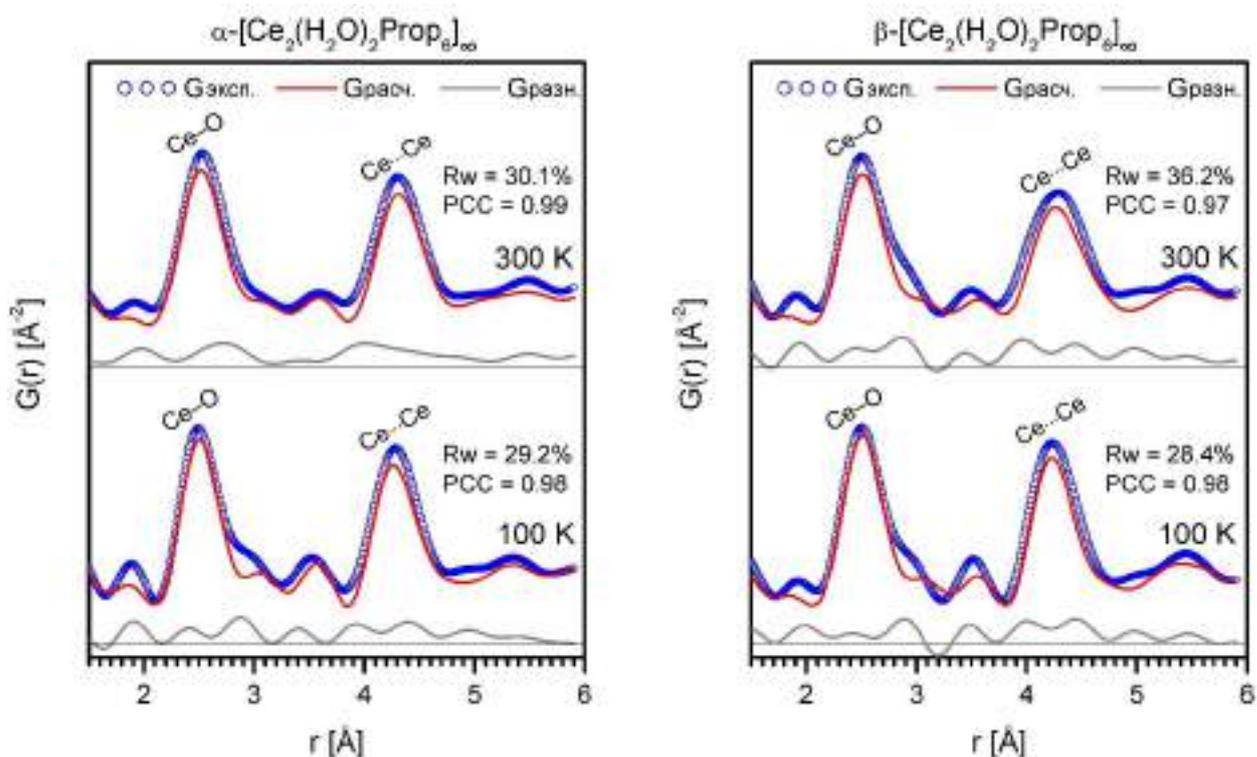


Рисунок П10. Экспериментальные PDF образцов **I α -Ce** (слева) и **I β -Ce** (справа) при 100 и 300 К в соответствии с теоретическим описанием моделью изолированного слоя. Помеченные пики соответствуют длинам связей Ce–O и кратчайшим расстояниям Ce...Ce. PCC – коэффициент корреляции Пирсона между экспериментальной и теоретической кривыми.

Таблица П17. Попарные коэффициенты корреляции Пирсона для четырех экспериментальных PDF (образцы **I α -Ce** и **I β -Ce** при 100 и 300 К) в ближнем (1–5.9 Å) и промежуточном (5.9–30 Å) диапазонах.

PDF в ближнем диапазоне				
	α (100 К)	α (300 К)	β (100 К)	β (300 К)
α (100 К)	1	0.974	0.977	0.974
α (300 К)	0.974	1	0.965	0.978
β (100 К)	0.977	0.965	1	0.981
β (300 К)	0.974	0.978	0.981	1

PDF в промежуточном диапазоне				
	α (100 К)	α (300 К)	β (100 К)	β (300 К)
α (100 К)	1	0.331	0.306	0.254
α (300 К)	0.331	1	0.458	0.605
β (100 К)	0.306	0.458	1	0.589
β (300 К)	0.254	0.605	0.589	1

Таблица П18. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения **Ia-La**, определенные из полнопрофильного уточнения данных политермической порошковой рентгеновской дифракции.

T (K)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
100	9.505(2)	12.249(3)	11.734(4)	98.19(2)	106.28(2)	91.401(18)	1295.1(4)
110	9.507(2)	12.249(3)	11.747(4)	98.16(2)	106.28(2)	91.411(18)	1296.9(4)
120	9.509(2)	12.251(3)	11.768(4)	98.15(2)	106.29(2)	91.433(18)	1299.6(4)
130	9.507(2)	12.256(3)	11.789(4)	98.11(2)	106.30(2)	91.446(17)	1302.2(4)
140	9.508(2)	12.259(3)	11.809(4)	98.11(2)	106.30(2)	91.477(18)	1304.8(4)
150	9.507(2)	12.264(3)	11.830(4)	98.07(2)	106.36(2)	91.511(18)	1307.3(4)
160	9.508(2)	12.266(3)	11.846(5)	98.09(2)	106.38(3)	91.514(19)	1309.1(5)
170	9.505(2)	12.270(3)	11.863(4)	98.07(2)	106.42(2)	91.536(18)	1310.8(4)
180	9.502(2)	12.273(3)	11.885(4)	98.09(2)	106.45(2)	91.570(17)	1312.7(4)
185	9.500(2)	12.276(3)	11.906(5)	98.11(2)	106.50(2)	91.604(18)	1314.6(5)
190	9.500(2)	12.281(3)	11.934(5)	98.19(3)	106.58(2)	91.632(18)	1317.3(5)
195	9.495(2)	12.284(3)	11.973(5)	98.25(3)	106.68(2)	91.662(19)	1320.3(5)
200	9.487(2)	12.289(3)	12.024(5)	98.33(3)	106.85(2)	91.732(19)	1323.6(5)
205	9.487(2)	12.292(3)	12.067(5)	98.41(2)	107.02(3)	91.775(19)	1327.1(5)
210	9.484(2)	12.288(3)	12.126(6)	98.51(3)	107.19(3)	91.841(19)	1330.9(5)
215	9.484(2)	12.288(3)	12.174(6)	98.61(3)	107.30(3)	91.893(19)	1334.7(6)
220	9.484(2)	12.294(3)	12.208(6)	98.68(3)	107.42(3)	91.92(2)	1337.8(6)
230	9.487(2)	12.293(3)	12.242(6)	98.72(3)	107.50(3)	91.97(2)	1341.0(6)
240	9.492(3)	12.295(4)	12.296(6)	98.76(3)	107.60(3)	92.05(2)	1346.7(6)
250	9.490(2)	12.299(4)	12.340(6)	98.75(3)	107.61(3)	92.11(2)	1351.5(6)
260	9.494(2)	12.305(4)	12.375(6)	98.71(3)	107.60(3)	92.19(2)	1356.7(6)
270	9.500(3)	12.305(4)	12.412(6)	98.62(3)	107.55(3)	92.25(2)	1362.2(7)
280	9.501(3)	12.310(4)	12.442(6)	98.53(3)	107.46(3)	92.30(2)	1367.3(7)
290	9.507(3)	12.315(4)	12.471(6)	98.42(3)	107.39(3)	92.35(2)	1372.8(7)
300	9.507(3)	12.322(4)	12.494(6)	98.30(3)	107.29(3)	92.40(2)	1377.2(7)

Таблица П19. Направления главных осей тензора теплового расширения (X_1 , X_2 , X_3) и соответствующие линейные КТР (α_1 , α_2 , α_3) для соединения **Ia-La**, определенные из температурных зависимостей параметров элементарной ячейки для трех диапазонов с практически линейным термомеханическим откликом. Анализ тензора теплового расширения выполнен с использованием веб-приложения PASCAL [10].

100–140 К				
Главная ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции*		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	0(10)	-0.7489	-0.6576	-0.0823
X_2	+20(12)	0.8407	-0.5173	0.1600
X_3	+177(5)	0.1227	0.181	0.9758
α_V	+191(7)	–	–	–
α_{int}	+164(5)	–	–	–
195–215 К				
Главная ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	-390(14)	0.8589	0.3558	0.3683
X_2	+80(7)	0.5579	-0.8299	-0.0071
X_3	+876(6)	-0.1978	-0.0963	0.9755
α_V	+550(8)	–	–	–
α_{int}	+594(4)	–	–	–
270–300 К				
Главная ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	-29(2)	0.8142	0.5548	-0.1713
X_2	+78(2)	0.7621	-0.644	0.0659
X_3	+322(2)	0.4435	0.2819	0.8508
α_V	+370(6)	–	–	–
α_{int}	+300(2)	–	–	–

* Ориентации главных осей X_1 и X_2 для структуры **Ia-La** при температурах 100–140 К отличаются от таковых для **Ia-Ce** (табл. П13). Данный эффект является артефактом статистической обработки данных для **Ia-La** и связан с тем, что линейные КТР вдоль осей X_1 и X_2 совпадают в пределах погрешностей, а, следовательно, выбор направлений главных осей становится неоднозначным. Напротив, значения α_3 , α_V и α_{int} достаточно близки к таковым для изоморфного соединения **Ia-Ce**.

Таблица П20. Избранные межатомные и межплоскостные расстояния в структуре **Ia-La**.

α -[La ₂ (H ₂ O) ₂ Prop ₆] _∞ (Ia-La)	
Связь	d (Å)
	120 К
Длины координационных связей	
La1–O1	2.7163(15)
La1–O2	2.5625(17)
La1–O1 ⁱ	2.5334(16)
La1–O3	2.7389(16)
La1–O4	2.5794(15)
La1–O5	2.5165(15)
La1–O9	2.5075(15)
La1–O12 ⁱⁱ	2.4451(17)
La1–O13	2.5031(17)
La2–O3	2.5663(15)
La2–O5	2.6118(16)
La2–O6	2.5803(18)
La2–O7	2.5870(17)
La2–O8	2.6318(16)
La2–O8 ⁱⁱⁱ	2.5718(14)
La2–O10	2.4554(14)
La2–O11	2.4625(15)
La2–O14	2.6153(14)
Межслоевое расстояние	
d ₀₀₁	11.1115(9)
Коды симметрии	
(i) 1–x, –y, –z; (ii) 1+x, y, z; (iii) –x, 1–y, –z	

Таблица П21. Избранные межатомные и межплоскостные расстояния в кристаллической структуре **Ia-Pr** при разных температурах.

α -[Pr ₂ (H ₂ O) ₂ Prop ₆] _∞ (Ia-Pr)					
Связь	d (Å)				
	100 К	170 К	200 К	230 К	300 К
Длины координационных связей					
Pr1–O1	2.703(3)	2.702(6)	2.708(5)	2.704(8)	2.768(8)
Pr1–O2	2.514(4)	2.495(8)	2.510(6)	2.489(9)	2.499(9)
Pr1–O1 ⁱ	2.487(4)	2.490(8)	2.487(6)	2.482(9)	2.474(9)
Pr1–O3	2.690(3)	2.687(7)	2.680(5)	2.687(8)	2.690(8)
Pr1–O4	2.533(4)	2.544(7)	2.538(5)	2.543(8)	2.536(8)
Pr1–O5	2.472(4)	2.475(7)	2.467(6)	2.466(9)	2.465(8)
Pr1–O9	2.460(3)	2.456(6)	2.459(5)	2.449(8)	2.457(7)
Pr1–O12 ⁱⁱ	2.399(4)	2.401(7)	2.408(6)	2.416(8)	2.411(8)
Pr1–O13	2.447(4)	2.445(6)	2.457(6)	2.456(8)	2.457(8)
Pr2–O3	2.519(3)	2.509(7)	2.496(6)	2.495(9)	2.499(8)
Pr2–O5	2.561(3)	2.571(6)	2.576(5)	2.590(7)	2.598(7)
Pr2–O6	2.512(4)	2.513(9)	2.503(6)	2.484(10)	2.492(9)
Pr2–O7	2.537(4)	2.535(8)	2.535(6)	2.529(9)	2.552(9)
Pr2–O8	2.575(4)	2.558(7)	2.565(5)	2.558(8)	2.562(7)
Pr2–O8 ⁱⁱⁱ	2.530(3)	2.525(6)	2.530(5)	2.527(8)	2.545(7)
Pr2–O10	2.411(4)	2.404(7)	2.403(5)	2.386(8)	2.403(7)
Pr2–O11	2.422(4)	2.427(7)	2.435(6)	2.448(8)	2.431(8)
Pr2–O14	2.571(3)	2.550(7)	2.533(5)	2.525(8)	2.554(7)
Межслоевое расстояние					
d ₀₀₁	11.146(2)	11.312(4)	11.458(4)	11.530(6)	11.769(3)
Коды симметрии					
(i) 1–x, –y, –z; (ii) 1+x, y, z; (iii) –x, 1–y, –z					

Таблица П22. Результаты математической аппроксимации данных по тепловому расширению соединения **Ia-Pr** в диапазоне 152–176 К с использованием уравнения (4.2).

Результаты линейной интерполяции (направления главных осей и средние КТР)							
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции*					
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
X_1	-507(20)	0.8373	0.3813	0.3917			
X_2	+88(3)	0.6264	-0.7749	-0.0841			
X_3	+900(30)	-0.1714	-0.2217	0.9599			
α_V	+460(11)	–	–	–			
α_{int}	+478(12)	–	–	–			
Результаты нелинейной интерполяции с использованием уравнения (4.2)							
	A (%)	B (К)	C (К)	D (%)	E (%·К ⁻¹)	F (%·К ⁻²)	G (%·К ⁻³)
Деформации вдоль главных осей тензора теплового расширения							
ϵ_1	-0.46(7)	165.34(17)	2.1(3)	4.0(5)	-0.0265(3)	0*	0*
ϵ_2	0.050(14)	165.30*	2.5*	-0.96(12)	0.0062(8)	0*	0*
ϵ_3	0.84(9)	165.33(9)	2.5(2)	-7.2(6)	0.0047(4)	0*	0*
Объемные деформации							
ϵ_V	0.40(12)	165.4(2)	3.2(7)	-4.1 (7)	0.027(5)	0*	0*
Деформации вдоль нормали к слою							
ϵ_{int}	0.38(12)	164.9(2)	3.0(7)	-4.5(7)	0.029(5)	0*	0*
Пиковые значения КТР (МК ⁻¹)							
α_1	-837(32)						
α_2	+112(13)						
α_3	+1295(22)						
α_V	+580(25)						
α_{int}	+609(24)						

* Данные параметры были зафиксированы при МНК-уточнении, чтобы не допустить перепараметризации модели

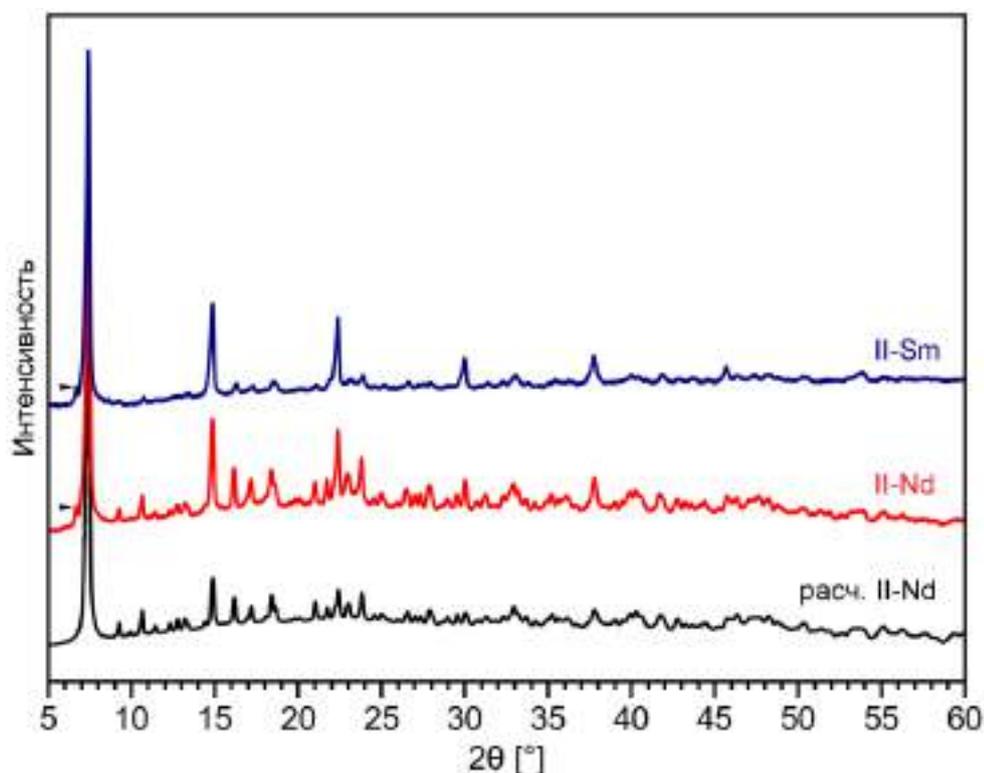


Рисунок П11. Данные РФА образцов **II-Ln** ($Ln = Nd, Sm$) в сопоставлении с теоретической рентгенограммой, полученной из полнопрофильного уточнения рентгенограммы **II-Nd** с опорой на модель соответствующей кристаллической структуры, определенной из данных РСА. При генерации теоретической рентгенограммы учтены поправки на (001)-текстурирование и равномерное шкалирование тепловых параметров, а также введено в учет описание фона полиномами Лежандра. Для наглядности рентгенограммы приведены в масштабе $2\theta - \sqrt{\text{Интенсивность}}$. Помеченные пики соответствуют отражениям остаточного $Cu\ K\beta$ -излучения от плоскости (001). Диффузный фон соответствует рассеянию от крахмала, который добавляли в образцы для уменьшения эффектов текстурирования.

Таблица П23. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения **II-Nd**, определенные из полнопрофильного уточнения данных политермической порошковой рентгеновской дифракции.

T (K)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
100	9.790(4)	11.670(5)	11.888(6)	97.49(4)	91.28(4)	102.64(3)	1312.1(7)
110	9.790(4)	11.672(4)	11.895(6)	97.51(4)	91.34(4)	102.66(3)	1312.9(7)
120	9.788(4)	11.676(5)	11.901(6)	97.47(4)	91.42(4)	102.65(3)	1313.9(7)
130	9.789(4)	11.684(5)	11.913(6)	97.50(4)	91.48(4)	102.66(3)	1316.0(7)
140	9.784(4)	11.694(4)	11.917(6)	97.51(4)	91.60(4)	102.63(3)	1316.8(7)
150	9.788(4)	11.698(5)	11.919(6)	97.52(4)	91.60(4)	102.66(3)	1317.7(7)
160	9.783(4)	11.704(5)	11.937(6)	97.49(4)	91.67(4)	102.64(3)	1320.0(7)
170	9.783(4)	11.713(5)	11.942(7)	97.53(4)	91.75(4)	102.63(4)	1321.4(7)
180	9.781(4)	11.717(4)	11.949(6)	97.48(4)	91.83(4)	102.64(3)	1322.2(7)
190	9.783(4)	11.726(5)	11.958(6)	97.46(4)	91.89(4)	102.65(4)	1324.4(7)
200	9.782(4)	11.733(4)	11.968(6)	97.47(4)	91.96(4)	102.63(3)	1326.2(7)
210	9.780(4)	11.743(4)	11.973(6)	97.45(4)	92.00(4)	102.62(3)	1327.7(7)
220	9.777(4)	11.751(4)	11.985(6)	97.45(4)	92.08(4)	102.61(3)	1329.5(7)
230	9.778(4)	11.758(4)	11.990(6)	97.41(4)	92.15(4)	102.61(3)	1330.9(7)
240	9.775(4)	11.769(4)	11.995(6)	97.46(4)	92.19(4)	102.60(3)	1332.2(7)
250	9.776(4)	11.775(4)	12.005(7)	97.42(4)	92.20(4)	102.63(3)	1334.0(7)
260	9.773(4)	11.786(4)	12.016(6)	97.41(4)	92.29(4)	102.56(3)	1336.4(7)
270	9.771(4)	11.795(4)	12.025(6)	97.39(4)	92.31(4)	102.58(3)	1338.0(7)
280	9.772(4)	11.802(4)	12.030(7)	97.39(4)	92.34(4)	102.58(3)	1339.5(8)
290	9.771(4)	11.811(4)	12.039(6)	97.38(4)	92.42(4)	102.53(3)	1341.6(7)
300	9.777(4)	11.822(4)	12.044(6)	97.31(4)	92.46(4)	102.55(3)	1344.3(8)

Таблица П24. Направления главных осей тензора теплового расширения (X_1 , X_2 , X_3) и соответствующие линейные КТР (α_1 , α_2 , α_3) для соединения **II-Nd**, определенные из температурных зависимостей параметров элементарной ячейки для диапазона 100–300 К.

100–300 К				
Главная ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		a	b	c
X_1	-38.4(17)	0.8943	0.1590	0.4183
X_2	+68.8(17)	0.0408	0.9950	0.0915
X_3	+92.9(9)	-0.5589	-0.0571	0.8272
α_V	+122(3)	–	–	–
α_{int}	+62.5(6)	–	–	–

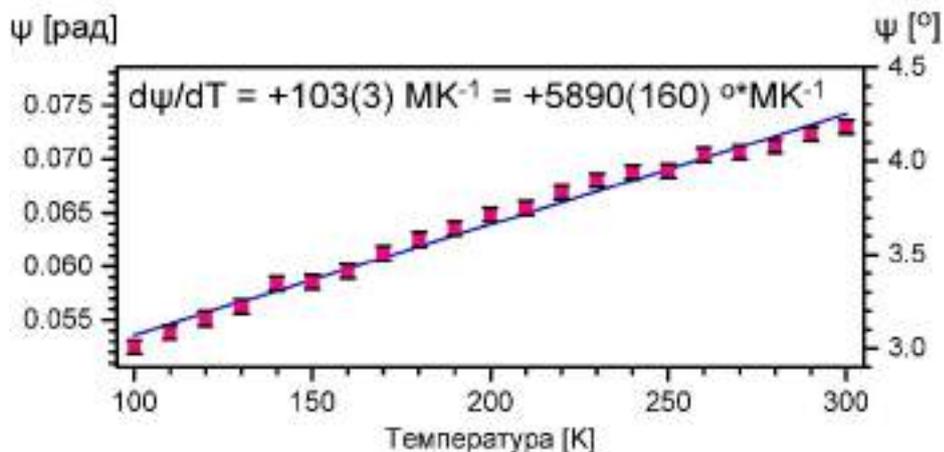
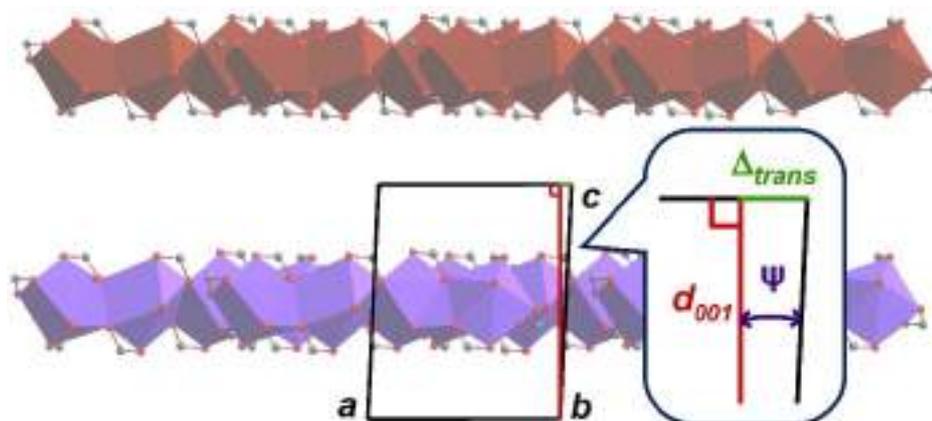


Рисунок П12. Сдвиговые деформации в кристаллической структуре **II-Nd**: обозначения плоскопараллельного сдвига перпендикулярно оси b (Δ_{trans}) и соответствующий угол ψ (слева); температурная зависимость угла ψ с соответствующей линейной интерполяцией.

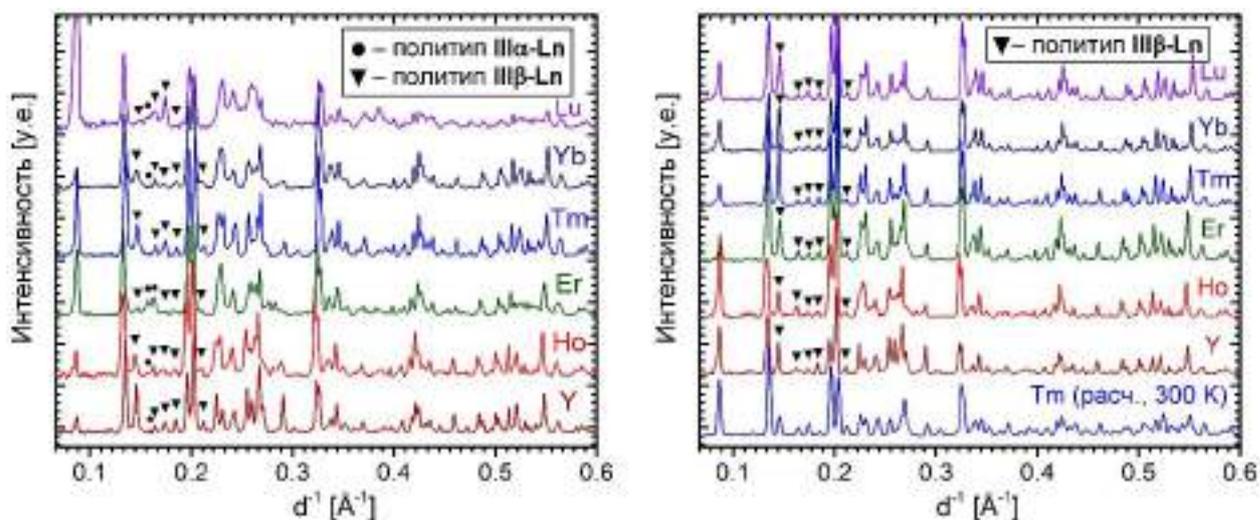


Рисунок П13. Данные РФА синтезированных образцов **III-Ln**, записанные в геометрии на пропускание: исходные продукты, полученные быстрой кристаллизацией при упаривании раствора в течение ~30 минут (слева) и продукты, полученные медленной кристаллизацией в течение нескольких суток (справа). Для наглядности на графиках отмечены «характеристические» рефлексы обоих политипов, позволяющие идентифицировать последние в смеси. Поскольку для образцов **III-Ln** при исследовании фазовых переходов были записаны рентгенограммы при разных длинах волны (Cu $K\alpha_1$ на лабораторном приборе и 0.70000 Å на синхротронном источнике излучения), для однородности данных все рентгенограммы соединений **III-Ln** в Приложении представлены в координатах d^{-1} ($d^{-1} = 2\sin(\theta)/\lambda$).

Данные элементного анализа для **III-Ln**:

III-Y. Рассчитано для $Y_2C_{18}O_{14}H_{34}$ (%): Y, 27.26; C, 33.15; H, 5.25.
Найдено (%): Y, 27.5; C, 33.3; H, 5.1.

III-Ho. Рассчитано для $Ho_2C_{18}O_{14}H_{34}$ (%): Ho, 41.01; C, 26.88; H, 4.26.
Найдено (%): Ho, 41.9; C, 26.6; H, 4.3.

III-Er. Рассчитано для $Er_2C_{18}O_{14}H_{34}$ (%): Er, 41.35; C, 26.73; H, 4.24.
Найдено (%): Er, 41.7; C, 27.0; H, 4.2.

III-Tm. Рассчитано для $Tm_2C_{18}O_{14}H_{34}$ (%): Tm, 41.59; C, 26.62; H, 4.22.
Найдено (%): Tm, 42.3; C, 26.6; H, 4.1.

III-Yb. Рассчитано для $Yb_2C_{18}O_{14}H_{34}$ (%): Yb, 42.18; C, 26.35; H, 4.18.
Найдено (%): Yb, 42.7; C, 26.4; H, 4.1.

III-Lu. Рассчитано для $Lu_2C_{18}O_{14}H_{34}$ (%): Lu, 42.45; C, 26.23; H, 4.16.
Найдено (%): Lu, 42.6; C, 26.0; H, 4.3.

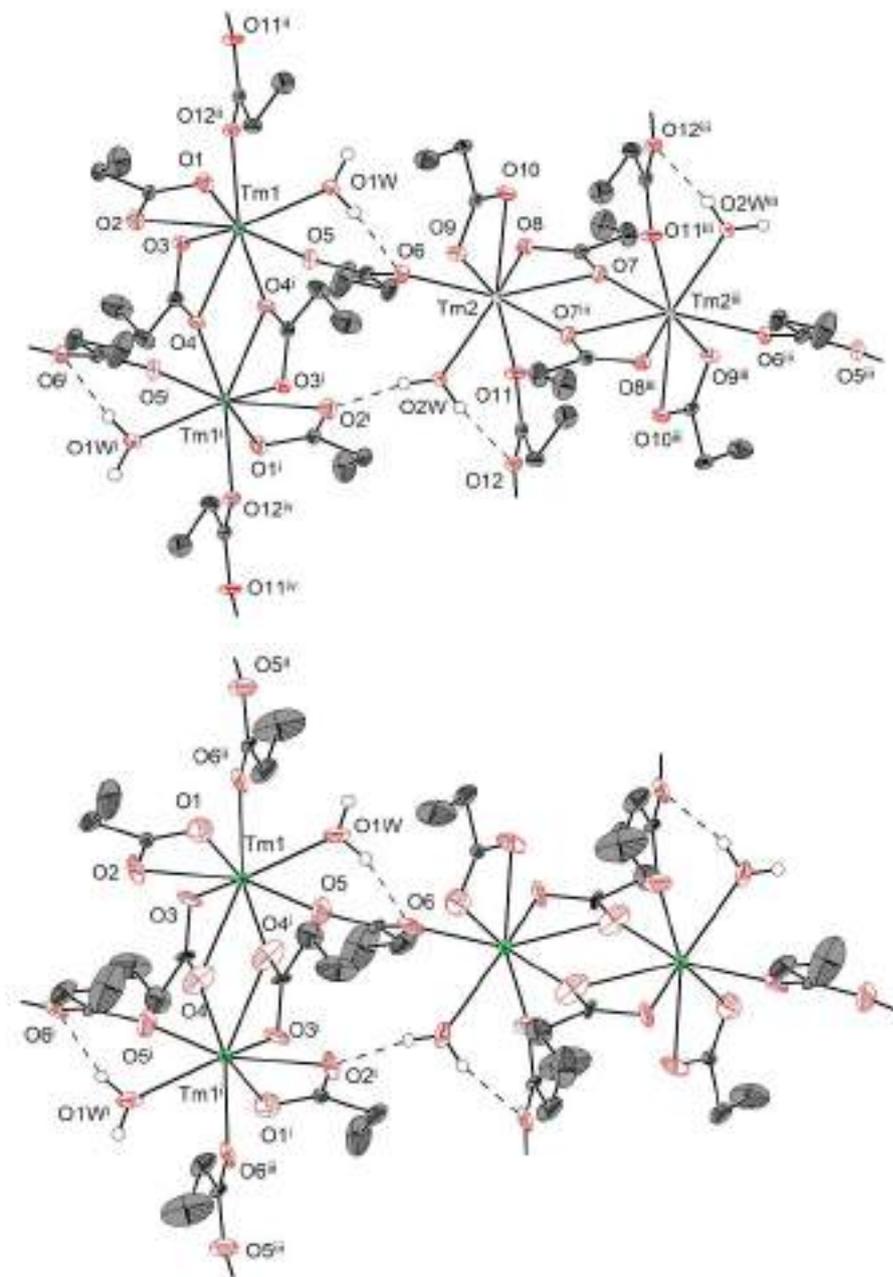


Рисунок П14. Выделенные фрагменты кристаллических структур **III α -Tm** (сверху) и **III β -Tm** (снизу). Тепловые эллипсоиды соответствуют 50% вероятности нахождения атома за исключением атомов углерода для кристаллической структуры **III β -Tm** (30% вероятности). Коды симметрии для обеих структур приведены в Таблице П25.

Таблица П25. Избранные межатомные расстояния в кристаллических структурах **III(α,β)-Ln** в сопоставлении с изоструктурными соединениями, описанными в литературе. Атомы кислорода в структурах **IIIβ-Ln** перенумерованы таким образом, чтобы соответствовать аналогичным атомам в структурах **IIIα-Ln**.

	IIIα-Но		IIIα-Tm			IIIβ-Tm	IIIβ-Yb*	IIIβ-Lu**
Т (К)	120		120	290	Т (К)	290	293	293
Связь	d (Å)				Связь	d (Å)		
Ln1-O1	2.392(5)	2.366(3)	2.40(2)		Ln1-O1	2.391(9)	2.363(6)	2.350(6)
Ln1-O2	2.370(6)	2.353(4)	2.346(18)					
Ln2-O9	2.401(5)	2.381(3)	2.38(2)		Ln1-O2	2.351(8)	2.367(6)	2.354(6)
Ln2-O10	2.387(6)	2.359(3)	2.380(18)					
Ln1-O3	2.422(5)	2.400(4)	2.43(2)		Ln1-O3	2.401(9)	2.401(7)	2.390(5)
Ln1-O4	2.430(5)	2.408(3)	2.400(16)					
Ln1-O4 ⁱ	2.281(5)	2.270(3)	2.291(18)		Ln1-O4	2.477(11)	2.418(6)	2.412(6)
Ln2-O7	2.422(5)	2.411(3)	2.403(18)					
Ln2-O8	2.436(5)	2.414(4)	2.40(2)		Ln1-O4 ⁱ	2.253(9)	2.263(6)	2.256(5)
Ln2-O7 ⁱⁱⁱ	2.286(5)	2.263(3)	2.30(2)					
Ln1-O5	2.317(5)	2.290(4)	2.33(2)		Ln1-O5	2.283(8)	2.293(7)	2.252(6)
Ln1-O12 ⁱⁱ	2.278(8)	2.262(3)	2.266(18)					
Ln2-O6	2.261(6)	2.248(3)	2.256(18)		Ln1-O6 ⁱⁱ	2.271(9)	2.235(6)	2.214(5)
Ln2-O11	2.305(5)	2.282(4)	2.313(18)					
Ln1-O1W	2.375(6)	2.346(4)	2.346(18)		Ln1-O1W	2.453(7)	2.358(6)	2.352(6)
Ln2-O2W	2.373(8)	2.365(4)	2.40(2)					
Коды симметрии								
ⁱ 1 - x, -y, 1 - z; ⁱⁱ 1 + x, y, z; ⁱⁱⁱ -x, 1 - y, 1 - z; ^{iv} -x, -y, 1 - z; ^v x, -1 + y, 1 + z					ⁱ 1 - x, -y, 1 - z; ⁱⁱ x, 0.5 - y, 0.5 + z; ⁱⁱⁱ 1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z			

* Литературные данные: CCDC 832100 Private Communication, ref-код UDUMAJ.

** Литературные данные: CCDC 832099 Private Communication, ref-код UDUMEN.

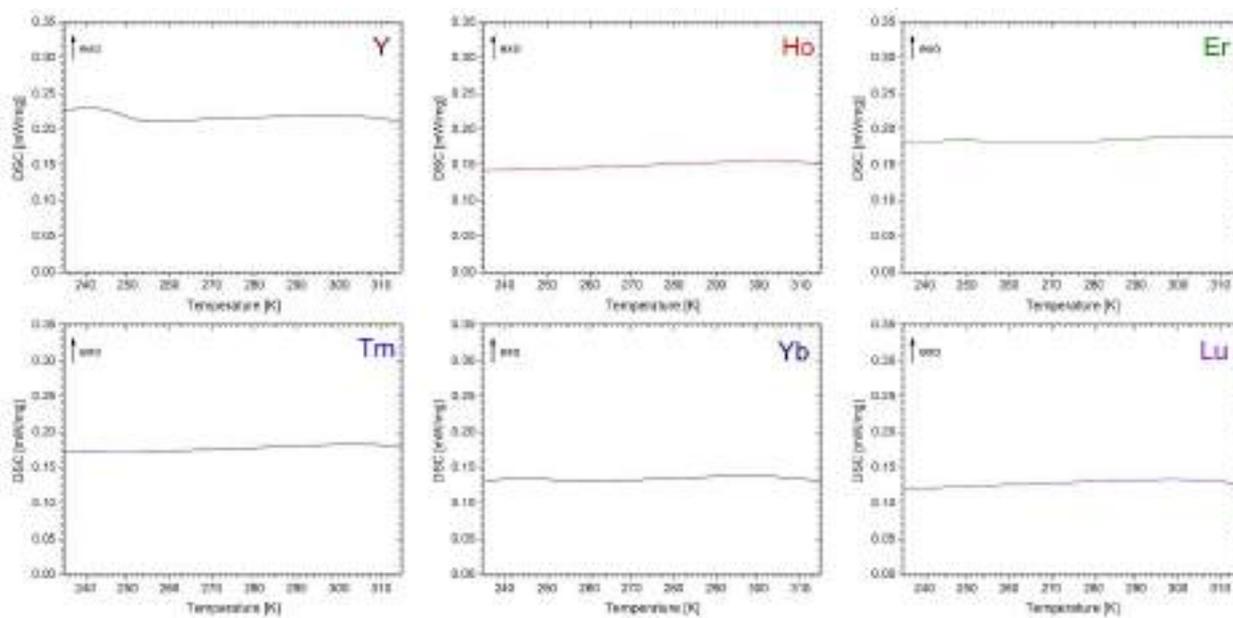


Рисунок П15. Кривые ДСК, записанные для образцов $\text{III}\beta\text{-Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Ho-Lu}$) в режиме охлаждения (скорость охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Таблица П26. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для поликристаллического образца **Ша-Но**, определенные из полнопрофильного уточнения данных политермического дифракционного эксперимента.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
100	9.607(2)	12.128(2)	13.253(5)	65.861(18)	68.74(4)	89.79(4)	1294.2(4)
110	9.608(2)	12.130(2)	13.256(5)	65.853(19)	68.75(4)	89.80(4)	1294.8(4)
120*	9.609(2)	12.134(2)	13.266(5)	65.864(19)	68.75(4)	89.83(4)	1296.3(4)
130	9.610(2)	12.136(2)	13.274(5)	65.862(19)	68.75(4)	89.83(4)	1297.5(4)
140	9.611(2)	12.139(2)	13.281(5)	65.847(19)	68.76(4)	89.82(4)	1298.5(4)
150	9.613(2)	12.143(2)	13.292(5)	65.848(19)	68.77(4)	89.84(4)	1300.2(4)
160	9.614(2)	12.146(2)	13.302(6)	65.833(19)	68.78(4)	89.86(4)	1301.6(4)
170	9.615(2)	12.151(2)	13.313(6)	65.82(2)	68.77(4)	89.86(4)	1303.0(5)
180	9.618(2)	12.153(2)	13.324(6)	65.83(2)	68.77(4)	89.87(4)	1304.8(5)
190	9.619(2)	12.159(2)	13.337(6)	65.82(2)	68.79(4)	89.89(5)	1306.5(5)
200	9.620(2)	12.163(2)	13.348(6)	65.80(2)	68.79(4)	89.91(5)	1308.2(5)
210	9.622(2)	12.166(3)	13.360(6)	65.79(2)	68.79(4)	89.92(5)	1309.9(5)
220	9.622(2)	12.172(2)	13.373(6)	65.79(2)	68.79(4)	89.93(5)	1311.8(5)
230	9.623(2)	12.179(2)	13.386(6)	65.76(2)	68.80(4)	89.93(5)	1313.6(5)
240	9.624(2)	12.184(2)	13.399(6)	65.76(2)	68.81(4)	89.94(5)	1315.5(5)
250	9.624(2)	12.192(2)	13.410(6)	65.76(2)	68.82(4)	89.97(5)	1317.6(5)
260	9.623(2)	12.199(2)	13.428(6)	65.76(2)	68.80(4)	89.97(4)	1319.8(5)
270	9.623(2)	12.207(2)	13.440(6)	65.77(2)	68.81(4)	89.96(4)	1322.0(5)
280	9.624(2)	12.212(2)	13.447(6)	65.77(2)	68.83(4)	89.96(5)	1323.6(5)
290	9.625(2)	12.219(2)	13.459(6)	65.80(2)	68.84(4)	89.97(5)	1326.0(5)
300	9.626(2)	12.219(2)	13.459(6)	65.82(2)	68.84(4)	89.94(4)	1326.6(5)

* Следует отметить, что параметры элементарной ячейки при 120 К, определенные из данных порошковой дифракции, обнаруживают отклонения от таковых, определенных для монокристалла **Ша-Но** при той же температуре. Предположительно, наблюдаемые расхождения связаны с низкой степенью кристаллического совершенства образца **Ша-Но** – в частности, с наличием дефектов упаковки, которые и приводят, в частности, к изменению среднего межслоевого расстояния. Тем не менее, представленные в таблице параметры решетки пригодны для определения соответствующих температурных трендов и построения тензора теплового расширения. Действительно, дополнительная серия дифракционных экспериментов, проведенных на образцах, полученных при разных условиях охлаждения и демонстрирующих разную степень кристалличности (оценено по визуальной полуширине рефлексов), показывают воспроизводимость коэффициентов теплового расширения безотносительно метода получения конкретного образца.

Таблица П27. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для поликристаллического образца **Шβ-Но**, определенные из полнопрофильного уточнения данных политермического дифракционного эксперимента.

T (K)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
200	11.883(5)	12.187(5)	9.586(4)	90	104.41(3)	90	1344.6(6)
210	11.887(5)	12.195(5)	9.585(4)	90	104.40(3)	90	1345.8(6)
220	11.892(5)	12.200(5)	9.585(4)	90	104.39(3)	90	1347.0(6)
230	11.896(5)	12.205(5)	9.585(4)	90	104.39(3)	90	1348.1(6)
240	11.899(5)	12.213(5)	9.585(4)	90	104.37(3)	90	1349.3(6)
250	11.904(5)	12.219(5)	9.586(4)	90	104.36(3)	90	1350.7(6)
260	11.910(5)	12.225(5)	9.586(4)	90	104.34(3)	90	1352.3(6)
270	11.914(5)	12.231(5)	9.586(4)	90	104.33(3)	90	1353.5(6)
280	11.918(5)	12.238(5)	9.587(4)	90	104.32(3)	90	1354.9(6)
290	11.922(5)	12.244(5)	9.588(4)	90	104.30(3)	90	1356.3(6)
300	11.927(5)	12.251(5)	9.588(4)	90	104.28(3)	90	1357.7(6)

Таблица П28. Направления главных осей тензора теплового расширения (X_1 , X_2 , X_3) и соответствующие линейные КТР (α_1 , α_2 , α_3) для соединений **Ш(α,β)-Но**, определенные из температурных зависимостей параметров элементарной ячейки.

Шα-Но, 100–300 К				
Главная ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	+2.6(8)	0.8323	0.4942	-0.2510
X_2	+38.1(12)	-0.5879	0.7808	-0.2117
X_3	+91.4(19)	-0.3185	-0.0795	0.9446
α_V	+132(3)	–	–	–
α_{int}	+81.2(17)	–	–	–
Шβ-Но, 200–300 К				
Главная ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	+2.0(7)	-0.0858	0.0000	0.9963
X_2	+51.9(5)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+44.0(6)	0.9189	0.0000	0.3946
α_V	+98.0(14)	–	–	–
α_{int}	+42.8(6)	–	–	–

Таблица П29. Результаты квантовохимических расчетов энергии для моделей структур **I(α,β)-Ce**.

Параметр		α -[Ce ₂ (H ₂ O) ₂ Prop ₆] _∞ (Iα-Ce)		Параметр		β -[Ce ₂ (H ₂ O) ₂ Prop ₆] _∞ (Iβ-Ce)	
		100K	300K			100K	300K
Расчеты в исходной элементарной ячейке				Расчеты в исходной элементарной ячейке			
Электронная энергия (E _{PBE}), кДж/моль*		-79172.8	-79209.1	Электронная энергия (E _{PBE}), кДж/моль		-158363.2	-158418.7
Поправка Гримме D3 (E _{disp}), кДж/моль		-898.4	-847.0	Поправка Гримме D3 (E _{disp}), кДж/моль		-1786.7	-1715.9
Полная энергия (E _{total}), кДж/моль		-80071.2	-80056.1	Полная энергия (E _{total}), кДж/моль		-160150.0	-160134.6
Расчеты в многослойной сверхъядейке				Расчеты в многослойной сверхъядейке			
Один слой	E ₁ ^{PBE} , кДж/моль	-79187.9	-79214.0	Один слой	E ₁ ^{PBE} , кДж/моль	-79195.5	-79213.6
	E ₁ ^{disp} , кДж/моль	-780.5	-764.5		E ₁ ^{disp} , кДж/моль	-780.2	-764.7
	E ₁ ^{total} , кДж/моль	-79968.4	-79978.5		E ₁ ^{total} , кДж/моль	-79975.8	-79978.2
	E₁^{total} (равн. объем), кДж/моль**	-79969.1	-79978.5		E₁^{total} (равн. объем), кДж/моль**	-79975.5	-79978.2
Два слоя	E ₂ ^{PBE} , кДж/моль	-158360.9	-158422.8	Три слоя	E ₃ ^{PBE} , кДж/моль	-237558.8	-237633.5
	E ₂ ^{disp} , кДж/моль	-1678.9	-1611.5		E ₃ ^{disp} , кДж/моль	-2567.0	-2480.6
	E ₂ ^{total} , кДж/моль	-160039.8	-160034.4		E ₃ ^{total} , кДж/моль	-240125.7	-240114.1
Три слоя	E ₃ ^{PBE} , кДж/моль	-237519.2	-237626.6	Четыре слоя	E ₄ ^{PBE} , кДж/моль	-316726.8	-316840.6
	E ₃ ^{disp} , кДж/моль	-2695.1	-2541.0		E ₄ ^{disp} , кДж/моль	-3573.5	-3431.9
	E ₃ ^{total} , кДж/моль	-240214.4	-240167.6		E ₄ ^{total} , кДж/моль	-320300.3	-320272.5
Расчеты энергии интерфейса и работы когезии				Расчеты энергии интерфейса и работы когезии			
Энергия интерфейса	Вклад электронной энергии (E _{int} ^{PBE}), кДж/моль	14.8	5.1	Энергия интерфейса	Вклад электронной энергии (E _{int} ^{PBE}), кДж/моль	13.7	3.3
	Вклад дисперсионной поправки (E _{int} ^{disp}), кДж/моль	-117.9	-82.5		Вклад дисперсионной поправки (E _{int} ^{disp}), кДж/моль	-113.1	-93.3
	Полная энергия интерфейса (E_{int}), кДж/моль	-103.1	-77.4		Полная энергия интерфейса (E_{int}), кДж/моль	-99.4	-90.1
	Полная энергия интерфейса (E_{int} равн. объем), кДж/моль	-102.8	-77.4		Полная энергия интерфейса (E_{int} равн. объем), кДж/моль	-99.5	-90.1
Площадь грани (001) элементарной ячейки (S _{lp})***, Å ²		114.90	115.60	Площадь грани (001) элементарной ячейки (S _{lp})***, Å ²		114.96	116.21
Работа когезии (W_{coh}), мДж/м²		149.0	111.2	Работа когезии (W_{coh}), мДж/м²		143.6	128.7

Таблица П29. Значения энергии для моделей структур **I(α,β)-Ce**, рассчитанные в рамках подхода DFT-D (сноски к таблице).

* Все значения энергии, приведенные в кДж/моль, соответствуют энергии на 1 моль элементарных ячеек

** Поскольку пары моделей **Iα-Ce^{100K} – Iα-Ce^{300K}** и **Iβ-Ce^{100K} – Iβ-Ce^{300K}** обладают различными параметрами элементарной ячейки, Пулаево напряжение формально дает некоторый вклад в соответствующие энергетические различия. Чтобы оценить вклад Пулаева напряжения и убедиться, что он значительно меньше, чем истинная разница в энергиях, связанная со структурной перестройкой, мы провели дополнительные расчеты для квазиизолированных слоев, извлеченных из моделей **Iα-Ce^{100K}** и **Iβ-Ce^{100K}**. Так, были выполнены расчеты полной энергии слоев в низкотемпературных элементарных ячейках, вытянутых вдоль оси *c* таким образом, чтобы объем соответствовал объему ячейки при комнатной температуре; при этом конфигурация изолированных слоев была такой же, как и в исходных оптимизированных моделях **Iα-Ce^{100K}** и **Iβ-Ce^{100K}**. Согласно результатам расчетов, вклад Пулаева напряжения в энергетические различия низко- и высокотемпературных моделей действительно незначителен (~0.7 и 0.3 кДж/моль для **Iα-Ce** и **Iβ-Ce**, соответственно).

*** Грань элементарной ячейки, параллельная плоскости слоя, соответствует грани (001) для обоих политипов. Ее площадь (S_{lp}) рассчитывается как $S_{lp} = a \cdot b \cdot \sin \gamma$ and $S_{lp} = a \cdot b$ ($\gamma = 90^\circ$) для структур **Iα-Ce** and **Iβ-Ce**, соответственно.

Таблица П30. Результаты квантовохимических расчетов энергии для моделей структур $\text{III}(\alpha, \beta)\text{-Tm}$.

Параметр		$\text{III}\alpha\text{-Tm}$	$\text{III}\beta\text{-Tm}$
Расчеты в исходной элементарной ячейке			
Электронная энергия (E_{PBE}), кДж/моль*		-79331.7	-79328.0
Дисперсионная поправка Гримме D3 (E_{disp}), кДж/моль		-815.3	-806.3
Полная энергия (E_{total}), кДж/моль		-80147.0	-80134.3
Расчеты в многослойной сверхъячейке			
Один слой	E_1^{PBE} , кДж/моль	-79336.0	-79333.3
	E_1^{disp} , кДж/моль	-730.6	-732.9
	E_1^{total} , кДж/моль	-80066.6	-80066.2
Два слоя	E_2^{PBE} , кДж/моль	-158667.3	-158660.6
	E_2^{disp} , кДж/моль	-1545.8	-1539.1
	E_2^{total} , кДж/моль	-160213.1	-160199.8
Три слоя	E_3^{PBE} , кДж/моль	-237993.8	-237981.3
	E_3^{disp} , кДж/моль	-2445.8	-2418.8
	E_3^{total} , кДж/моль	-240439.6	-240400.1
Расчеты энергии интерфейса и работы когезии			
Энергия интерфейса	Вклад электронной энергии ($E_{\text{int}}^{\text{PBE}}$), кДж/моль	4.8	6.3
	Вклад дисперсионной поправки ($E_{\text{int}}^{\text{disp}}$), кДж/моль	-84.7	-73.4
	Полная энергия интерфейса (E_{int}), кДж/моль	-79.9	-67.1
Площадь грани, параллельной слою** (S_{lp}), \AA^2		116.73	116.49
Работа когезии (W_{coh}), мДж/м ²		113.7	95.6

* Все значения энергии, приведенные в кДж/моль, соответствуют энергии на 1 моль элементарных ячеек

** Грань элементарной ячейки, параллельная плоскости слоя, соответствует граням (001) и (100) для политипов $\text{III}\alpha\text{-Tm}$ и $\text{III}\beta\text{-Tm}$, соответственно.

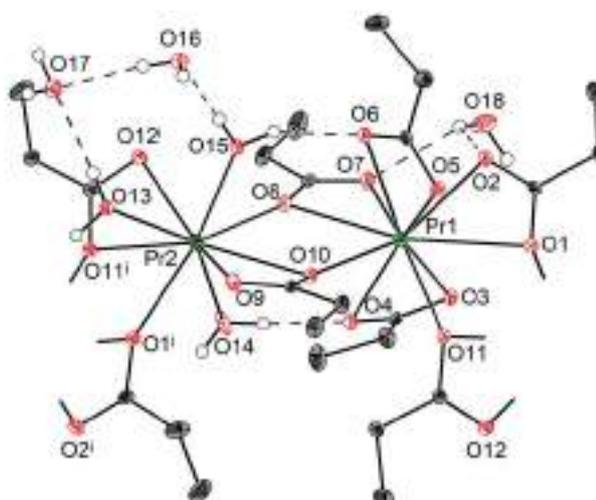


Рисунок П16. Выделенный фрагмент кристаллической структуры **IV-Pr**. Тепловые эллипсоиды атомов Pr показаны для 50% вероятности нахождения атома, а тепловые эллипсоиды атомов C и O – для 30% вероятности. Симметрически неэквивалентные атомы Pr1 и Pr2 показаны светло- и темно-зеленым цветами, соответственно. Код симметрии: (i) $1-x, -0.5+y, 0.5-z$.

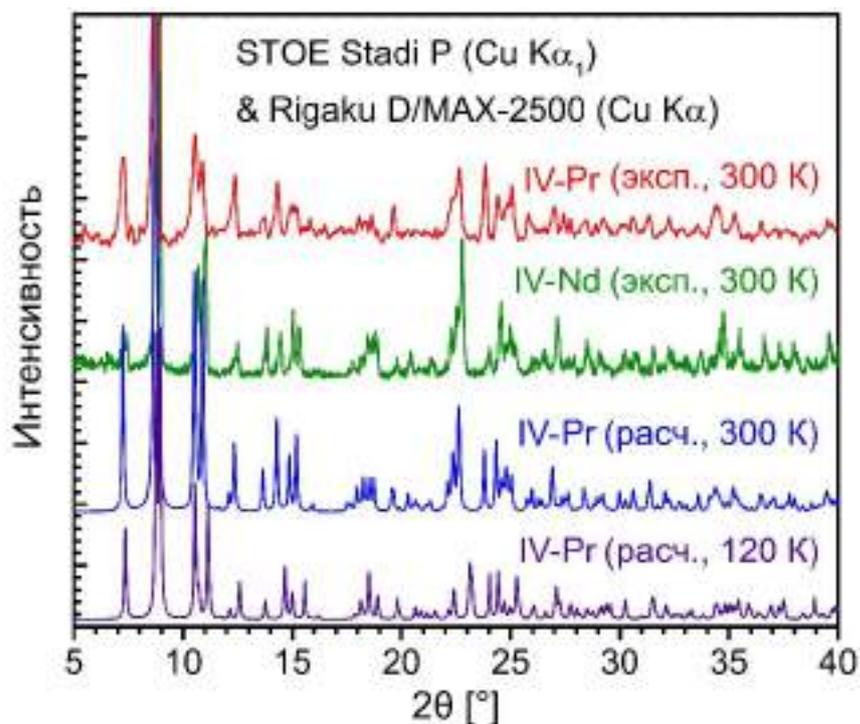


Рисунок П17. Данные РФА соединений **IV-Ln** ($Ln = Pr, Nd$), записанные при 300 К, в сопоставлении с теоретическими профилями, рассчитанными по моделям кристаллической структуры **IV-Pr** при 120 К (по результатам настоящей работы) и 300 К (из опубликованных ранее данных PCA [126]).

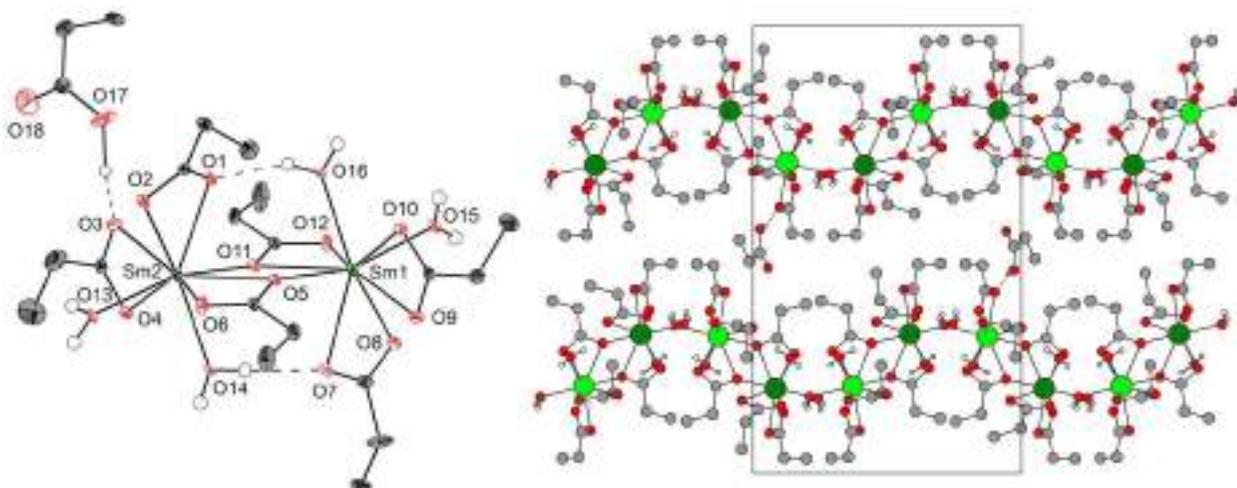


Рисунок П18. Кристаллическая структура **V-Sm**: (а) симметрически независимая часть; (б) проекция двух соседних слоев (вид вдоль направления $[100]$). Тепловые эллипсоиды атомов Sm показаны для 50% вероятности нахождения атома, а тепловые эллипсоиды атомов С и О – для 30% вероятности. Для разупорядоченных структурных фрагментов показана позиция с наибольшей заселенностью. Симметрически неэквивалентные атомы Sm1 и Sm2 показаны светло- и темно-зеленым цветом, соответственно.

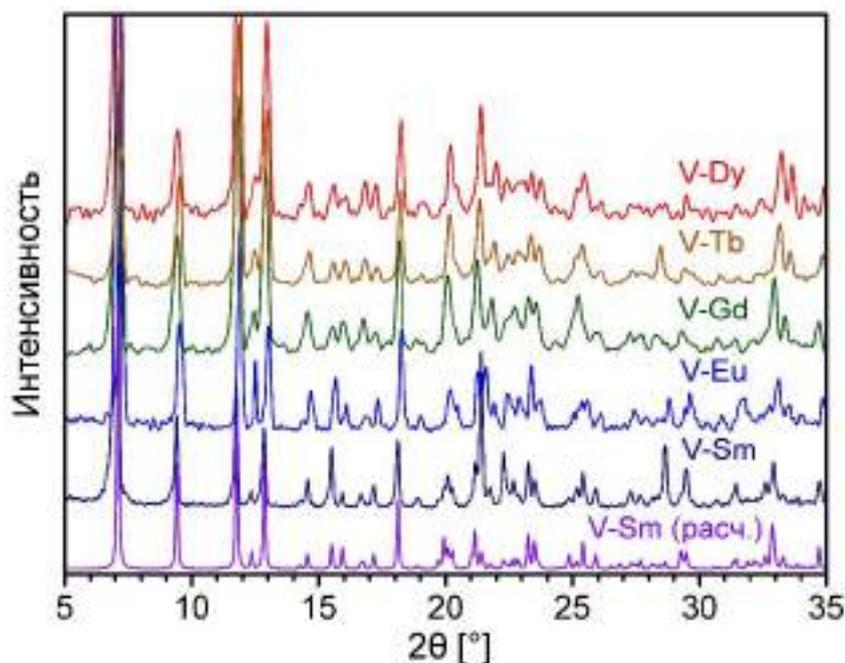


Рисунок П19. Данные РФА образцов **V-Ln** ($Ln = Sm-Dy$), записанные при 300 К (STOE Stadi P Cu $K\alpha_1$ и Rigaku D/MAX-2500 Cu $K\alpha$). Теоретический профиль построен по модели структуры **V-Sm** с параметрами решетки, полученными из полнопрофильного уточнения рентгенограммы образца **V-Sm**, записанной при 300 К.

Таблица ПЗ1. Избранные межатомные расстояния в структурах **IV-Pr** и **V-Sm**.

$\{[\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (IV-Pr)		$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6]\cdot 0.5\text{HProp}$ (V-Sm)	
Связь	d (Å)	Связь	d (Å)
Pr1–O1	2.6995(19)	Sm1–O5	2.406(2)
Pr1–O2	2.494(2)	Sm1–O7	2.496(2)
Pr1–O3	2.6121(18)	Sm1–O8	2.489(2)
Pr1–O4	2.5825(19)	Sm1–O9	2.440(2)
Pr1–O5	2.5633(19)	Sm1–O10	2.518(2)
Pr1–O6	2.5548(18)	Sm1–O11	2.598(2)
Pr1–O7	2.5081(19)	Sm1–O12	2.557(2)
Pr1–O8	2.6634(19)	Sm1–O15	2.376(2)
Pr1–O10	2.4967(18)	Sm1–O16	2.416(2)
Pr1–O11	2.4563(18)	Sm2–O1	2.450(2)
Pr2–O1 ⁱ	2.4408(19)	Sm2–O2	2.512(2)
Pr2–O8	2.4483(19)	Sm2–O3	2.431(2)
Pr2–O9	2.593(2)	Sm2–O4	2.509(2)
Pr2–O10	2.6070(19)	Sm2–O5	2.592(2)
Pr2–O11 ⁱ	2.6061(18)	Sm2–O6	2.539(2)
Pr2–O12 ⁱ	2.520(2)	Sm2–O11	2.405(2)
Pr2–O13	2.4962(18)	Sm2–O13	2.392(2)
Pr2–O14	2.471(2)	Sm2–O14	2.408(2)
Pr2–O15	2.4527(19)		
Коды симметрии			
ⁱ 1–x, –0.5+y, 0.5–z			

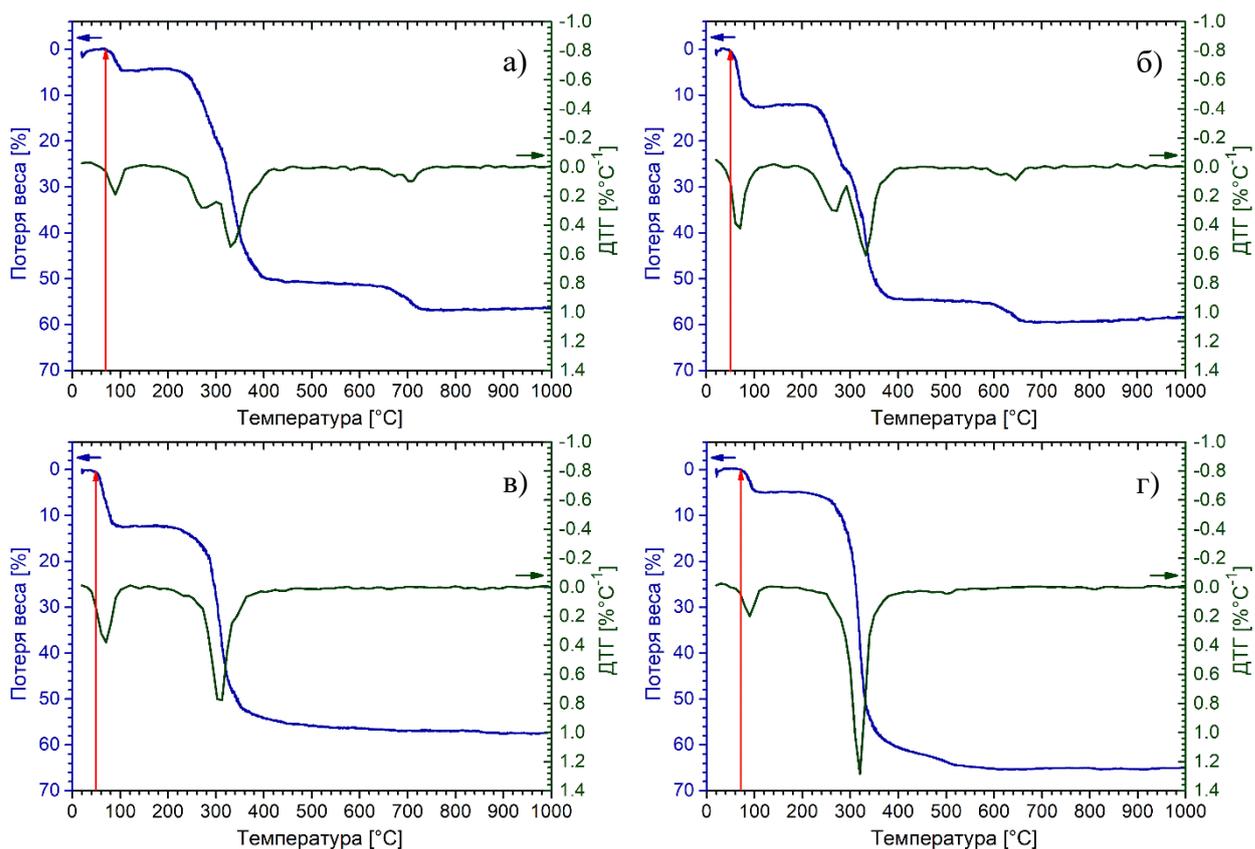


Рисунок П20. Данные ТГА пропионатов РЗЭ: (а) $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**Ia-La**); (б) $\{[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (**IV-Nd**); (в) $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0,5\text{HProp}$ (**V-Tb**); (г) $[\text{Y}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**IIIб-Y**). Красные стрелки отмечают точки начала десольватации.

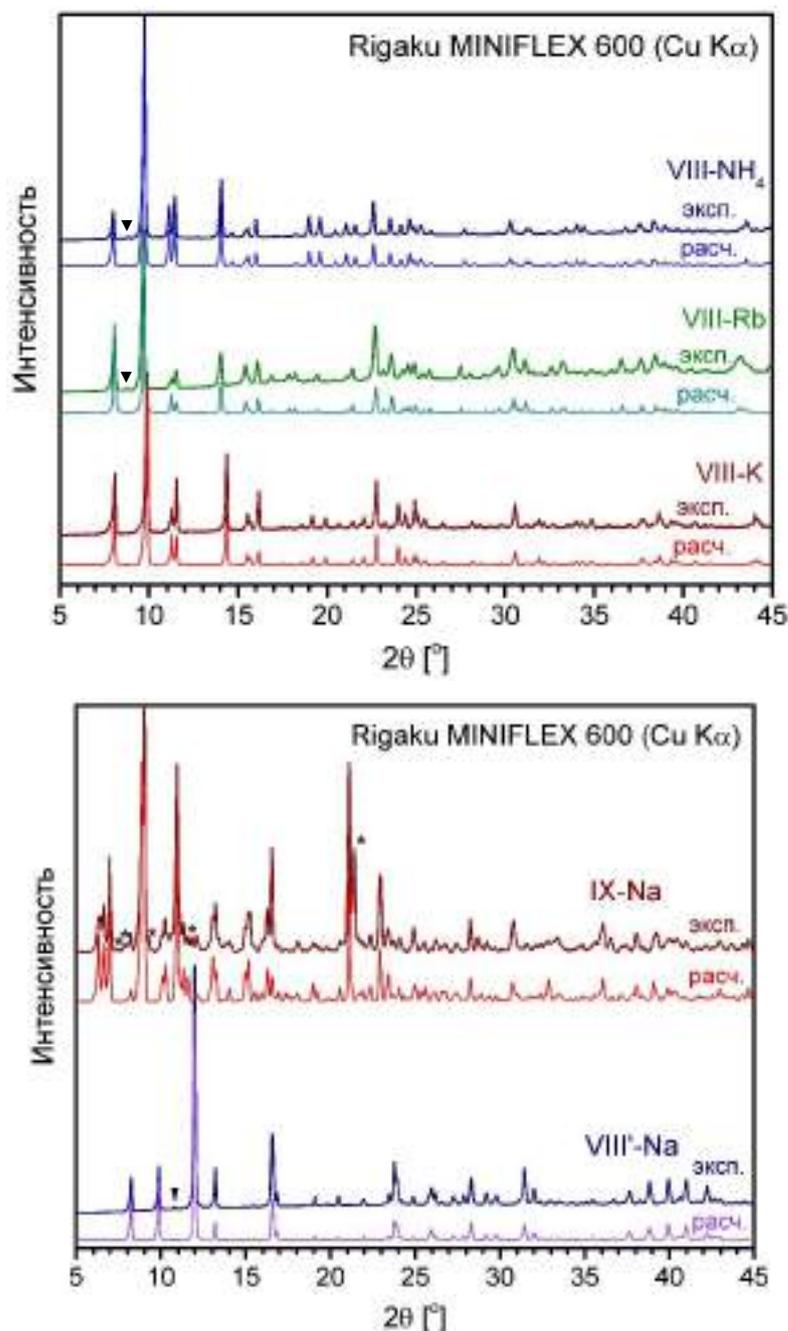


Рисунок П21. Данные РФА для соединений **VIII-M** (сверху) и **VIII'-Na**, **IX-Na** (снизу) в сопоставлении с теоретическими профилями, рассчитанными по моделям соответствующих структур (координаты атомов и тепловые параметры взяты непосредственно из данных РСА; параметры решетки и параметры профиля определены из полнопрофильного уточнения). Соединение **IX-Na** не удалось получить в виде фазово-чистого поликристаллического образца (сигналы от примесей отмечены звездочками), поэтому его тепловое расширение исследовали только по данным для монокристалла. Рефлексы, помеченные символом ▼, соответствуют сигналам от остаточного $\text{Cu K}\beta$ -излучения.

Таблица П32. Кристаллографические данные и данные уточнения кристаллических структур моно- и биметаллических карбоксилатов, содержащих димерные блоки типа «китайский фонарик» (часть 1).

Соединение	$[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (VIII-NH ₄)	$[\text{HKCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (VIII-K)					$[\text{HRbCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (VIII-Rb)
Брутто-формула	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{Cu}_2\text{NO}_{12}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{Cu}_2\text{KO}_{12}$					$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{Cu}_2\text{RbO}_{12}$
Мол. масса (г/моль)	584.55	605.61					
Дифрактометр	Bruker D8 QUEST	Bruker D8 QUEST	Bruker Smart APEX II	Bruker D8 QUEST			Bruker D8 QUEST
Метод сканирования	ω-сканирование						
Сингония	Триклинная	Моноклинная					Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Температура (К)	298(2)	100(2)	120(2)	150(2)	180(2)	220(2)	180(2)
<i>a, b, c</i> (Å)	18.2253(3) 15.3334(3) 11.0039(2)	10.7432(3) 14.9436(4) 31.0270(8)	10.746(5) 14.928(6) 31.069(14)	10.7836(3) 14.9929(4) 31.1145(8)	10.8093(4) 15.0320(5) 31.1668(11)	18.2651(5) 15.0998(5) 10.9176(3)	18.3708(7) 15.0753(6) 11.3477(5)
<i>α, β, γ</i> (°)	90 119.8825(5) 90	90 94.4410(8) 90	90 94.459(12) 90	90 94.6297(11) 90	90 94.7457(15) 90	90 121.5018(7) 90	90 121.5260(10) 90
<i>V</i> (Å ³)	2666.26(8)	4966.2(2)	4969(4)	5014.1(2)	5046.8(3)	2567.31(13)	2678.84(19)
<i>Z</i>	4	8	8	8	8	4	4
Цвет, габитус	Зеленый блок	Зеленая призма					Зеленый блок
Размеры (мм)	0.507×0.256×0.184	0.255 × 0.100 × 0.092					0.16 × 0.13 × 0.12
$\rho_{\text{расч}}$ (г/см ³)	1.456	1.620	1.619	1.604	1.594	1.567	1.617
μ (мм ⁻¹)	1.650	1.937	1.936	1.919	1.906	1.874	3.446
Уникальных отражений (<i>R</i> _{int})	3886 (0.0254)	14435 (0.0535)	13398 (0.0730)	14562 (0.0491)	14689 (0.0668)	3579 (0.0308)	3748 (0.0415)
Отражений (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>})	3149	11904	8273	10361	9841	3305	2968
Параметров, мягких ограничений	208, 73	629, 12	629, 12	629, 12	750, 80	234, 93	207, 69
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)], ω <i>R</i> ₂	0.0385, 0.1143	0.0444, 0.0988	0.0541, 0.1264	0.0410, 0.1022	0.0522, 0.1348	0.0361, 0.0889	0.0361, 0.0958
Goof (F ²)	1.032	1.086	0.967	1.042	1.002	1.169	1.022
Корр. поглощения	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.6062, 0.7466	0.7693, 0.8322	0.6754, 0.7869	0.7485, 0.8289	0.6546, 0.8317	0.7675, 0.8316	0.4888, 0.7459
ρ_{min} , ρ_{max} (eÅ ⁻³)	-0.400, 0.424	-0.655, 1.019	-0.844, 0.695	-0.516, 1.349	-0.552, 1.113	-0.415, 0.861	-0.538, 0.696

Таблица П32. Кристаллографические данные и данные уточнения кристаллических структур моно- и биметаллических карбоксилатов, содержащих димерные блоки типа «китайский фонарик» (часть 2).

Соединение	[H ₆ Na ₄ Cu ₆ Prop ₂₂] _∞ (IX-Na)	[HNaCu ₂ (AcO) ₆] (VIII'-Na)				{[Ce ₂ Cu(H ₂ O) ₂ Prop ₈] H ₂ O} _∞ (XVII-Ce)	{[Nd ₂ Cu(H ₂ O) ₄ Prop ₈] H ₂ O} _∞ (XVIII-Nd)
Брутто-формула	C ₆₆ H ₁₁₆ Cu ₆ Na ₄ O ₄₄	C ₁₂ H ₁₉ Cu ₂ NaO ₁₂				C ₂₄ H ₄₆ Ce ₂ CuO ₁₉	C ₂₄ H ₅₀ CuNd ₂ O ₂₁
Мол. масса (г/моль)	2086.78	505.34				982.39	1026.67
Дифрактометр	Bruker D8 QUEST						
Метод сканирования	ω-сканирование						
Сингония	Триклинная	Моноклинная				Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P-1</i>	<i>C2/c</i>				<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
Температура (К)	100(2)	100(2)	180(2)	250(2)	300(2)	100(2)	100(2)
<i>a, b, c</i> (Å)	16.385(3)	14.6032(4)	14.642(4)	14.6683(13)	14.710(2)	8.5724(14)	16.932(3)
	17.128(3)	17.8008(5)	17.847(4)	17.8536(16)	17.842(3)	12.391(3)	16.735(4)
	18.059(4)	8.0977(2)	8.1282(18)	8.1532(7)	8.1741(9)	16.903(3)	14.199(3)
<i>α, β, γ</i> (°)	106.06(3)	90	90	90	90	80.229(9)	90
	94.81(3)	114.5406(10)	114.530(7)	114.538(3)	114.580(5)	84.224(8)	105.430(9)
	105.52(3)	90	90	90	90	79.781(8)	90
<i>V</i> (Å ³)	4624.0(19)	1914.84(9)	1932.3(8)	1942.3(3)	1950.9(4)	1736.7(6)	3878.2(13)
<i>Z</i>	2	4	4	4	4	2	4
Цвет, габитус	Сине-зеленый блок	Сине-зеленый блок				Голубая пластина	Зеленый блок
Размеры (мм)	0.15 × 0.14 × 0.09	0.166 × 0.104 × 0.051				0.313 × 0.180 × 0.026	0.307 × 0.245 × 0.101
ρ _{расч} (г/см ³)	1.499	1.753	1.737	1.728	1.720	1.879	1.758
μ (мм ⁻¹)	1.462	2.301	2.280	2.269	2.259	3.259	3.255
Уникальных отражений (<i>R</i> _{int})	26962 (0.0374)	2092 (0.0379)	1811 (0.1033)	1833 (0.0967)	2133 (0.0254)	7494 (0.0285)	8457 (0.0308)
Отражений (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>})	21561	1923	1123	1109	1856	6512	6917
Параметров, мягких ограничений	1106, 24	126, 0	126, 0	126, 0	126, 0	415, 0	433, 0
<i>R</i> _{<i>I</i>} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)], ω <i>R</i> ₂	0.0363, 0.0964	0.0289, 0.0759	0.0513, 0.1202	0.0527, 0.1139	0.0310, 0.0872	0.0497, 0.1357	0.0364, 0.1256
Goof (F ²)	0.981	1.070	0.961	1.017	1.089	1.017	0.946
Корр. поглощения	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.6606, 0.7465	0.7412, 0.8437	0.7128, 0.8433	0.7111, 0.8433	0.7446, 0.8435	0.6045, 0.7463	0.6399, 0.7461
ρ _{min} , ρ _{max} (eÅ ⁻³)	-0.726, 1.158	-0.396, 0.611	-0.547, 0.577	-0.523, 0.509	-0.277, 0.425	-1.754, 6.872	-1.867, 2.219

Таблица ПЗ2. Кристаллографические данные и данные уточнения кристаллических структур моно- и биметаллических карбоксилатов, содержащих димерные блоки типа «китайский фонарик» (часть 3).

Соединение	[Cu ₂ (H ₂ O) ₂ Prop ₄] (VII-Cu)							
Брутто-формула	C ₁₂ H ₂₄ Cu ₂ O ₁₀							
Мол. масса (г/моль)	455.39							
Дифрактометр	Bruker D8 QUEST							
Метод сканирования	ω-сканирование							
Сингония	Моноклинная			Моноклинная				
Пр. группа	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ / <i>a</i>	<i>P</i> ₂ / <i>a</i>			
Температура (К)	100(2)	130(2)	150(2)	180(2)	210(2)	240(2)	270(2)	298(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14.9483(4) 16.6774(4) 30.2952(8)	14.9623(4) 16.7616(4) 30.3659(8)	14.9786(3) 16.8232(4) 30.4106(8)	15.0094(4) 16.9269(5) 15.2351(5)	15.0299(3) 17.0484(4) 15.2571(3)	15.0567(3) 17.1501(4) 15.2809(3)	15.0899(13) 17.2365(15) 15.3125(13)	15.1232(15) 17.2974(15) 15.3628(16)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90 94.6000(10) 90	90 94.6461(9) 90	90 94.6381(9) 90	90 94.5630(10) 90	90 94.5581(7) 90	90 94.5554(8) 90	90 94.522(3) 90	90 94.451(3) 90
<i>V</i> (Å ³)	7528.2(3)	7590.5(3)	7638.0(3)	3858.4(2)	3897.05(14)	3933.43(14)	3970.3(6)	4006.7(7)
<i>Z</i>	16	16	16	8	8	8	8	8
Цвет, габитус	Зеленый блок							
Размеры (мм)	0.29 × 0.28 × 0.22							
ρ _{расч} (г/см ³)	1.607	1.594	1.584	1.568	1.552	1.538	1.524	1.510
μ (мм ⁻¹)	2.303	2.285	2.270	2.247	2.225	2.204	2.184	2.164
Уникальных отражений (<i>R</i> _{int})	21943 (0.0335)	22116 (0.0348)	22246 (0.0420)	11248 (0.0291)	11358 (0.0304)	11465 (0.0318)	11578 (0.0313)	11553 (0.0346)
Отражений (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>})	19647	18623	17983	9832	9689	9507	9417	7222
Параметров, мягких ограничений	968, 30	968, 37	1052, 110	502, 46	522, 56	522, 56	522, 56	531, 78
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)], ω <i>R</i> ₂	0.0289, 0.0689	0.0341, 0.0819	0.0341, 0.0892	0.0248, 0.0693	0.0261, 0.0739	0.0284, 0.0808	0.0292, 0.0857	0.0442, 0.1333
Goof (F ²)	1.093	1.055	1.026	1.020	1.021	1.030	1.048	1.009
Корр. поглощения	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.5040, 0.6097	0.5082, 0.6097	0.5125, 0.6097	0.5061, 0.6097	0.5051, 0.6097	0.5056, 0.6097	0.5051, 0.6097	0.5536, 0.7465
ρ _{min} , ρ _{max} (eÅ ⁻³)	-0.848, 1.174	-0.730, 1.076	-0.765, 0.764	-0.526, 0.512	-0.530, 0.568	-0.579, 0.638	-0.610, 0.643	-0.622, 0.628

Таблица ПЗ3. Избранные межатомные расстояния в кристаллической структуре $[\text{HKCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**VIII-K**) при различных температурах (страница 1).

Низкотемпературная модификация					Высокотемпературная модификация	
Связь	d (Å)				Связь	d (Å)
	100 К	120 К	150 К	180 К*		220 К
Длины координационных связей						
Cu1–O1	1.9767(17)	1.978(3)	1.9746(16)	1.974(6)	Cu1–O1**	1.924(12)
Cu1–O3	1.9536(17)	1.949(3)	1.9538(17)	1.954(3)		
Cu1–O5	1.9839(17)	1.988(3)	1.9795(16)	1.986(4)	Cu1–O1A**	2.003(12)
Cu1–O7	1.9568(17)	1.945(3)	1.9459(17)	1.944(3)		
Cu1–O17	2.1810(16)	2.182(2)	2.1851(14)	2.192(2)	Cu1–O3	1.9543(16)
Cu2–O2	1.9689(17)	1.967(3)	1.9702(16)	1.970(8)		
Cu2–O4	1.9584(18)	1.954(3)	1.9591(16)	1.960(3)		
Cu2–O6	1.9561(17)	1.950(3)	1.9523(16)	1.955(4)		
Cu2–O8	1.9551(17)	1.954(3)	1.9502(16)	1.963(3)	Cu1–O2i**	1.967(10)
Cu2–O19	2.1761(16)	2.174(2)	2.1782(14)	2.188(2)		
Cu3–O9	1.9704(17)	1.972(3)	1.9715(16)	1.970(2)	Cu1–O2Ai**	1.996(10)
Cu3–O11	1.9682(18)	1.963(3)	1.9636(17)	1.955(2)		
Cu3–O10 ⁱ	1.9574(17)	1.959(3)	1.9542(16)	1.951(2)	Cu1–O4 ⁱ	1.9520(18)
Cu3–O12 ⁱ	1.9585(18)	1.949(3)	1.9540(17)	1.960(2)		
Cu3–O22 ⁱⁱⁱ	2.1731(16)	2.171(2)	2.1748(15)	2.182(2)		
Cu4–O13	1.9725(16)	1.974(3)	1.9754(15)	1.971(2)		
Cu4–O15	1.9536(17)	1.956(3)	1.9526(16)	1.952(2)	Cu1–O5	2.1887(10)
Cu4–O14 ⁱⁱ	1.9644(16)	1.967(3)	1.9684(15)	1.962(2)		
Cu4–O16 ⁱⁱ	1.9602(17)	1.956(3)	1.9626(16)	1.961(2)		
Cu4–O24 ^{iv}	2.1743(16)	2.176(2)	2.1801(14)	2.185(2)		
K1–O2	2.7468(17)	2.748(3)	2.7564(16)	2.746(8)	K1–O2**	2.872(9)
K1–O9	2.7567(18)	2.751(3)	2.7598(17)	2.764(2)	K1–O2A**	2.674(8)
K1–O19	2.6703(17)	2.669(3)	2.6766(16)	2.682(2)	K1–O2 ⁱⁱⁱ **	2.872(9)
K1–O23	2.7088(17)	2.706(3)	2.7097(16)	2.711(2)	K1–O2A ⁱⁱⁱ **	2.674(8)
K1–O18 ⁱⁱⁱ	2.6756(17)	2.676(3)	2.6808(16)	2.689(2)	K1–O5 ⁱ	2.6971(12)
K1–O22 ⁱⁱⁱ	2.6573(17)	2.660(3)	2.6621(16)	2.667(2)		
K2–O5	2.7672(18)	2.764(3)	2.7752(17)	2.808(18)	K1–O6 ⁱⁱ	2.7181(11)
K2–O13	2.7634(17)	2.761(3)	2.7672(16)	2.772(2)		
K2–O17	2.7080(17)	2.704(3)	2.7194(16)	2.723(2)	K1–O6 ^{iv}	2.7181(11)
K2–O21	2.6999(17)	2.699(3)	2.7074(16)	2.713(2)		
K2–O20 ^{iv}	2.7235(17)	2.725(3)	2.7316(16)	2.736(2)	K1–O5 ^v	2.6971(12)
K2–O24 ^{iv}	2.7184(17)	2.719(3)	2.7219(16)	2.722(2)		
Коды симметрии						
ⁱ –x, 2–y, 1–z; ⁱⁱ –x, 2–y, –z; ⁱⁱⁱ –0.5–x, 0.5+y, 0.5–z; ^{iv} 0.5–x, –0.5+y, 0.5–z					ⁱ 0.5–x, 1.5–y, 1–z; ⁱⁱ –0.5+x, 0.5+y, z; ⁱⁱⁱ –x, y, 0.5–z; ^{iv} 0.5–x, 0.5+y, 0.5–z ^v –0.5+x, 1.5–y, –0.5+z ^{vi} 1–x, 1–y, 1–z	

Таблица ПЗЗ. Избранные межатомные расстояния в кристаллической структуре $[\text{HKCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**VIII-K**) при различных температурах (продолжение, страница 2).

Низкотемпературная модификация					Высокотемпературная модификация	
Связь	d (Å)				Связь	d (Å)
	100 К	120 К	150 К	180 К*		220 К
Расстояния Cu–Cu в димерах $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$						
Cu1–Cu2	2.6076(4)	2.6056(9)	2.6077(4)	2.6078(19)	Cu1–Cu1 ⁱ	2.6082(3)
Cu3–Cu3 ⁱ	2.6038(5)	2.6037(11)	2.6067(5)	2.6093(7)		
Cu4–Cu4 ⁱⁱ	2.6045(5)	2.6039(11)	2.6066(5)	2.6066(7)		
Расстояния донор-акцептор в водородосвязанных синтонах $[\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop}]^-$						
O18 \cdots O21	2.457(3)	2.462(4)	2.458(2)	2.460(3)	O6 \cdots O6 ^{vi}	2.4622(17)
O20 \cdots O23	2.459(3)	2.461(4)	2.459(2)	2.467(3)		
Коды симметрии						
ⁱ –x, 2–y, 1–z; ⁱⁱ –x, 2–y, –z; ⁱⁱⁱ –0.5–x, 0.5+y, 0.5–z; ^{iv} 0.5–x, –0.5+y, 0.5–z					ⁱ 0.5–x, 1.5–y, 1–z; ⁱⁱ –0.5+x, 0.5+y, z; ⁱⁱⁱ –x, y, 0.5–z; ^{iv} 0.5–x, 0.5+y, 0.5–z ^v –0.5+x, 1.5–y, –0.5+z ^{vi} 1–x, 1–y, 1–z	

* Для модели структуры $[\text{HKCu}_2\text{Prop}_6]$ при 180 К, которая демонстрирует разупорядочение не только этильных групп, но даже целых димеров $[(\text{Cu1}–\text{Cu2})\text{Prop}_4]$, расстояния Cu–O, K–O и Cu–Cu приведены только для позиции «китайского фонарика» $[(\text{Cu1}–\text{Cu2})\text{Prop}_4]$ с большей заселенностью (~80%) как более достоверные значения по сравнению с таковыми для позиции с меньшей заселенностью.

** Выделенные пары связей Cu–O и K–O соответствуют длинам связей, определенным для разных позиций разупорядоченных пропионат-анионов (O1–O2/O1A–O2A) внутри «китайского фонарика» $[(\text{Cu1}–\text{Cu1}^i)\text{Prop}_4]$.

Таблица П34. Избранные межатомные расстояния в кристаллических структурах $[\text{HRbCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**VIII-Rb**) и $[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (**VIII-NH₄**).

$[\text{HRbCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (VIII-Rb)		$[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ (VIII-NH₄)		
Конфигурация димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$				
Связь	d (Å)	Связь	d (Å)	
Cu1–O1	1.952(3)	Cu1–O1	1.9518(18)	
Cu1–O3	1.949(3)	Cu1–O3	1.945(2)	
Cu1–O2 ⁱ	1.967(3)	Cu1–O2 ⁱ	1.9755(17)	
Cu1–O4 ⁱ	1.944(3)	Cu1–O4 ⁱ	1.944(2)	
Cu1–O5	2.1712(16)	Cu1–O5	2.1848(13)	
Cu1…Cu1 ⁱ	2.6044(5)	Cu1…Cu1 ⁱ	2.6026(4)	
Параметры ионных и водородных связей				
Связи Rb–O		Связи N–H…O		
Связь	d (Å)	Связь	d(D…A) (Å)	∠(D–H…A) (°)
Rb1–O2	2.896(3)	N1–H1N…O5 ^{vi}	2.8185(16)	148.2(14)
Rb1–O2 ⁱⁱⁱ	2.896(3)	N1–H2N…O6 ^{vii}	2.807(4)	143.1(2)
Rb1–O5 ⁱ	2.790(2)	N1–H3N…O2	2.893(3)	160.0(9)
Rb1–O6 ⁱⁱ	2.824(2)	N1–H4N…O5 ⁱ	2.8185(16)	114.2(12)
Rb1–O6 ^{iv}	2.824(2)	N1–H4N…O6 ⁱⁱⁱ	2.807(4)	133.3(6)
Rb1–O5 ^v	2.790(2)			
Связи O…H…O		Связи O…H…O		
O6…H1…O6 ^{vi}	2.472(4)	O6…H1…O6 ^{iv}	2.473(4)	180

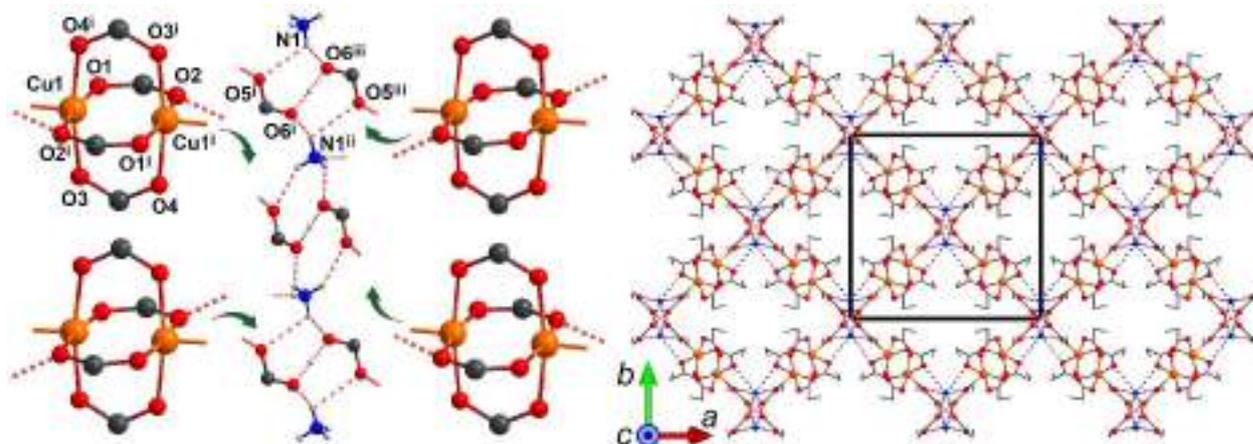


Рисунок П22. Кристаллическая структура **VIII-NH₄**: выделенные структурные единицы (слева) и фрагмент водородосвязанного каркаса (справа).

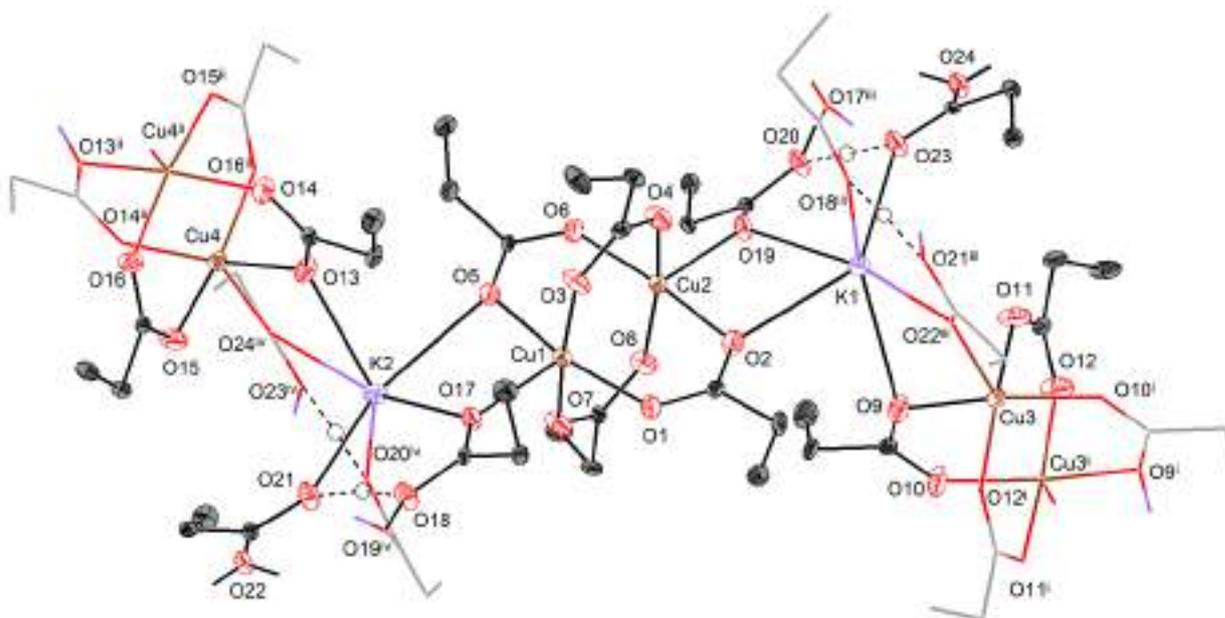


Рисунок П23. Выделенный фрагмент кристаллической структуры **VIII-K** при 120 К (низкотемпературная фаза). Эллипсоиды тепловых колебаний соответствуют 30% вероятности для атомов углерода и 50% для прочих неводородных атомов. Для разупорядоченных этильных групп изображена одна из двух локализованных позиций; атомы водорода алифатических групп скрыты для наглядности. Коды симметрии: (i) $-x, 2 - y, 1 - z$; (ii) $-x, 2 - y, -z$; (iii) $-0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; (iv) $0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$.

Таблица П35. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для монокристалла **VIII-K**, определенные из данных политермической рентгеновской дифракции.

Низкотемпературная фаза									
Температура (К)	100(2)*	120(2)*	140(2)	150(2)*	160(2)	180(2)*	185(2)	190(2)	195(2)
Сингония	моноклинная								
Пр. группа	$P2_1/n$								
a (Å)	10.7432(3)	10.746(5)	10.7646(13)	10.7836(3)	10.7865(10)	10.8093(4)	10.8066(13)	10.8065(13)	10.8122(16)
b (Å)	14.9436(4)	14.928(6)	14.9686(15)	14.9929(4)	15.0037(13)	15.0320(5)	15.0314(16)	15.0325(16)	15.038(2)
c (Å)	31.0270(8)	31.069(14)	31.051(4)	31.1145(8)	31.131(3)	31.1668(11)	31.165(3)	31.163(3)	31.163(4)
α (°)	90	90	90	90	90	90	90	90	90
β (°)	94.4410(8)	94.459(12)	94.606(4)	94.6297(11)	94.676(3)	94.7457(15)	94.805(3)	94.805(4)	94.830(5)
γ (°)	90	90	90	90	90	90	90	90	90
V (Å ³)	4966.2(2)	4969(4)	4987.1(15)	5014.1(2)	5021.4(12)	5046.8(3)	5044.6(15)	5044.7(15)	5049.1(19)
Объем субъчейки (Å ³)**	2483.10(10)	2485(2)	2493.6(8)	2507.05(10)	2510.7(6)	2523.4(2)	2522.3(8)	2522.3(8)	2524.5(9)
Высокотемпературная фаза									
Температура (К)	200(2)	205(2)	210(2)	215(2)	220(2)*	240(2)	260(2)	280(2)	298(2)
Сингония	моноклинная								
Пр. группа	$C2/c$								
a (Å)	18.232(3)	18.244(2)	18.241(2)	18.249(2)	18.2651(5)	18.238(3)	18.239(2)	18.225(2)	18.218(2)
b (Å)	15.066(2)	15.0710(19)	15.073(2)	15.0879(17)	15.0998(5)	15.123(2)	15.1681(19)	15.2107(19)	15.2586(18)
c (Å)	10.8520(19)	10.8664(17)	10.8747(17)	10.8913(15)	10.9176(3)	10.924(2)	10.9532(15)	10.9745(16)	10.9959(16)
α (°)	90	90	90	90	90	90	90	90	90
β (°)	121.488(5)	121.489(5)	121.483(4)	121.466(4)	121.5018(7)	121.317(6)	121.160(5)	120.999(5)	120.843(5)
γ (°)	90	90	90	90	90	90	90	90	90
V (Å ³)	2542.0(10)	2547.8(9)	2549.8(10)	2557.8(8)	2567.31(13)	2573.9(11)	2593.0(9)	2607.8(9)	2624.4(9)
Объем субъчейки (Å ³)**	2542.0(10)	2547.8(9)	2549.8(10)	2557.8(8)	2567.31(13)	2573.9(11)	2593.0(9)	2607.8(9)	2624.4(9)

* Столбцы, помеченные астерисками, соответствуют температурным точкам, для которых были выполнены «полные» дифракционные эксперименты и уточнена кристаллическая структура

** Субъчейка соответствует субъчейке (a , b , $0.5c$), не учитывающей сверхструктурное упорядочение.

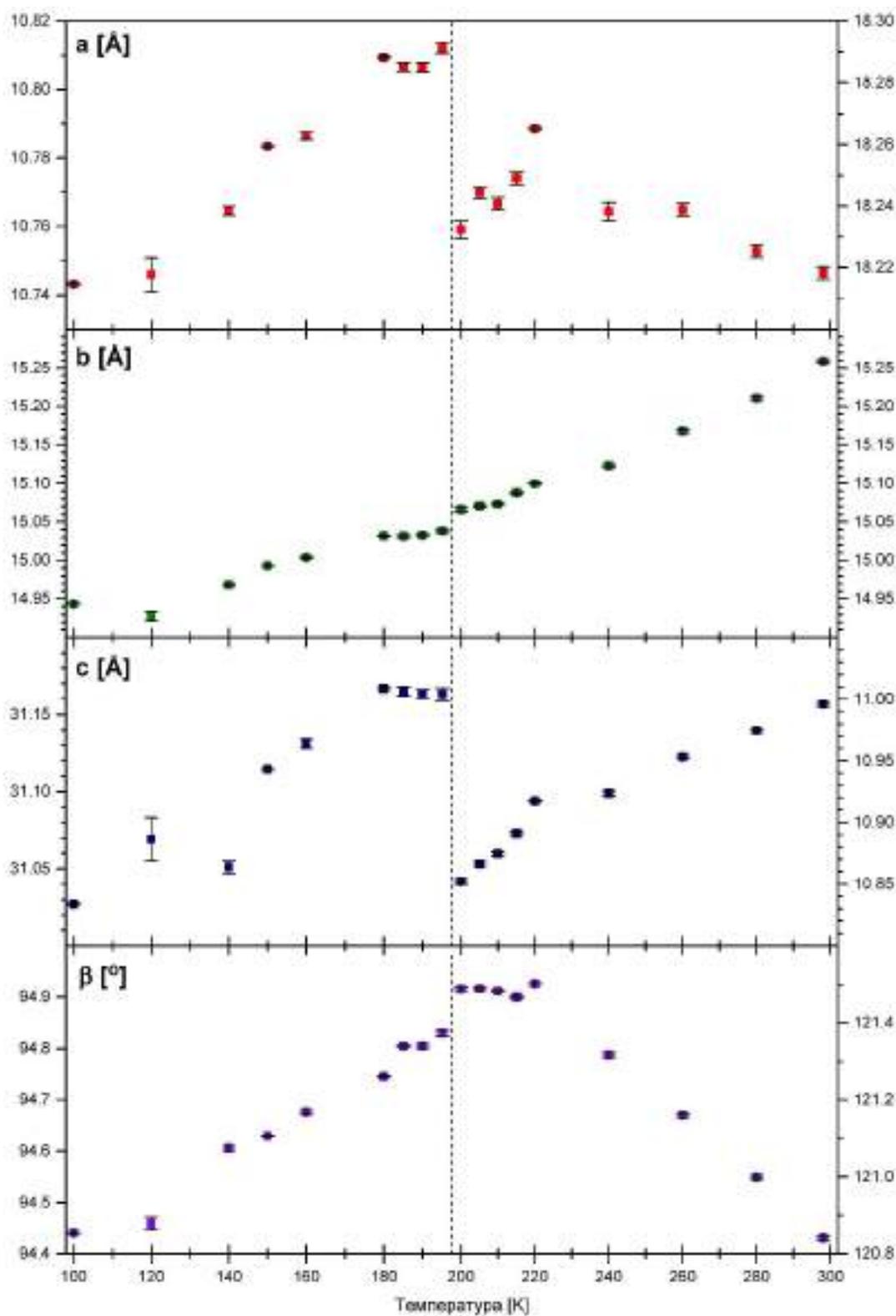


Рисунок П24. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки, определенные для монокристалла VIII-K из данных политермического эксперимента. Несовпадение численных значений параметров ниже и выше точки перехода обусловлены изменением установки осей в соответствии с правилами выбора элементарной ячейки.

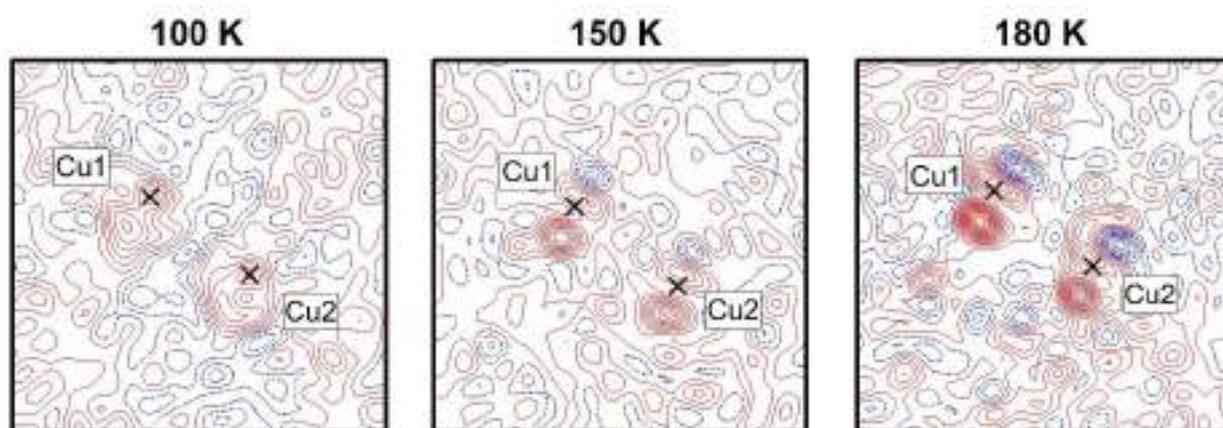


Рисунок П25. Разностные Фурье-карты электронной плотности для кристаллической структуры VIII-K в окрестности атомов Cu1 и Cu2 для трех температурных точек. В качестве теоретической модели для построения разностной плотности использованы неупорядоченные димеры [(Cu1Cu2)Prop₄] с гармоническими тепловыми параметрами.

Таблица П36. Результаты анализа тензора теплового расширения для монокристалла VIII-K ниже и выше точки перехода.

180–195 К (низкотемпературная фаза)				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	-46(17)	-0.9559	0.0000	-0.2937
X_2	+25(9)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+46(6)	0.9284	0.0000	-0.3715
α_V	+160(140)	–	–	–
200–220 К (высокотемпературная фаза)				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	+64(7)	-0.9186	0.0000	-0.3952
X_2	+107(11)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+310(20)	0.1799	0.0000	0.9837
α_V	+500(40)	–	–	–
240–298 К (высокотемпературная фаза)				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	-25(3)	0.9656	0.0000	-0.2602
X_2	+154(3)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+205(2)	0.3523	0.0000	0.9359
α_V	+333(5)	–	–	–

Таблица П37. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения **VIII-Rb**, определенные из полнопрофильного уточнения данных порошкового эксперимента на синхротронном источнике излучения.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
152	18.3270(13)	15.0700(12)	11.3430(8)	90	121.500(4)	90	2671.1(3)
156	18.3280(13)	15.0720(12)	11.3460(7)	90	121.480(4)	90	2672.8(3)
160	18.3290(12)	15.0770(11)	11.3490(7)	90	121.470(4)	90	2675.0(3)
164	18.3280(12)	15.0830(11)	11.3530(7)	90	121.450(4)	90	2677.2(3)
168	18.3300(12)	15.0870(11)	11.3570(7)	90	121.440(3)	90	2679.6(3)
172	18.3310(11)	15.0910(10)	11.3610(6)	90	121.430(3)	90	2681.8(3)
176	18.3320(11)	15.0970(10)	11.3640(6)	90	121.410(3)	90	2684.2(3)
180	18.3340(11)	15.1010(10)	11.3680(6)	90	121.400(3)	90	2686.7(3)
184	18.3350(11)	15.1060(10)	11.3710(6)	90	121.380(3)	90	2688.6(3)
188	18.3350(11)	15.1120(10)	11.3730(6)	90	121.360(3)	90	2691.0(3)
192	18.3350(11)	15.1180(10)	11.3760(6)	90	121.340(3)	90	2693.2(3)
196	18.3350(10)	15.1240(10)	11.3790(6)	90	121.320(3)	90	2695.7(2)
200	18.3350(10)	15.1300(9)	11.3830(6)	90	121.300(3)	90	2698.0(2)
204	18.3340(10)	15.1360(9)	11.3850(6)	90	121.270(3)	90	2700.3(2)
208	18.3330(10)	15.1420(9)	11.3890(6)	90	121.250(3)	90	2702.8(2)
212	18.3310(9)	15.1480(9)	11.3920(5)	90	121.230(3)	90	2705.2(2)
216	18.3300(9)	15.1550(9)	11.3970(5)	90	121.200(3)	90	2707.9(2)
220	18.3280(9)	15.1620(9)	11.3990(5)	90	121.180(3)	90	2710.1(2)
224	18.3260(9)	15.1690(9)	11.4030(6)	90	121.160(3)	90	2712.6(2)
228	18.3270(9)	15.1740(9)	11.4050(5)	90	121.130(3)	90	2714.8(2)
232	18.3250(9)	15.1820(9)	11.4080(5)	90	121.110(3)	90	2717.3(2)
236	18.3230(9)	15.1890(9)	11.4090(5)	90	121.080(3)	90	2719.4(2)
240	18.3220(9)	15.1950(9)	11.4100(5)	90	121.060(3)	90	2721.4(2)
244	18.3210(9)	15.2030(9)	11.4120(5)	90	121.030(3)	90	2723.7(2)
248	18.3190(9)	15.2100(9)	11.4130(5)	90	121.000(3)	90	2725.8(2)
252	18.3170(9)	15.2180(8)	11.4150(5)	90	120.980(3)	90	2728.2(2)
256	18.3160(9)	15.2250(9)	11.4160(5)	90	120.950(3)	90	2730.1(2)
260	18.3140(9)	15.2340(9)	11.4180(5)	90	120.930(3)	90	2732.5(2)
264	18.3120(9)	15.2410(9)	11.4190(5)	90	120.900(3)	90	2734.6(2)
268	18.3100(9)	15.2490(9)	11.4210(5)	90	120.880(3)	90	2737.1(2)
272	18.3080(9)	15.2560(9)	11.4220(5)	90	120.860(3)	90	2738.9(2)
276	18.3050(9)	15.2660(9)	11.4240(5)	90	120.830(3)	90	2741.3(2)
280	18.3040(9)	15.2730(9)	11.4260(5)	90	120.800(3)	90	2743.5(2)
284	18.3010(9)	15.2820(9)	11.4270(5)	90	120.780(3)	90	2745.9(2)
288	18.2990(9)	15.2900(9)	11.4280(5)	90	120.750(3)	90	2747.8(2)
292	18.2980(9)	15.2990(9)	11.4290(5)	90	120.730(3)	90	2750.4(2)
296	18.2950(9)	15.3080(9)	11.4300(5)	90	120.700(3)	90	2752.5(2)
300	18.2943(9)	15.3179(9)	11.4321(5)	90	120.678(3)	90	2755.3(2)

Таблица П38. Результаты анализа тензора теплового расширения для **VIII-Rb**.

152–188 К				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	+11.6(9)	0.9745	0.0000	-0.2244
X_2	+79(2)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+118.4(8)	0.3577	0.0000	0.9338
α_V	+209(2)	–	–	–
232–300 К				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	-36.3(4)	0.8140	0.0000	-0.5809
X_2	+131.7(17)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+109.0(6)	0.4375	0.0000	0.8992
α_V	+203.8(12)	–	–	–

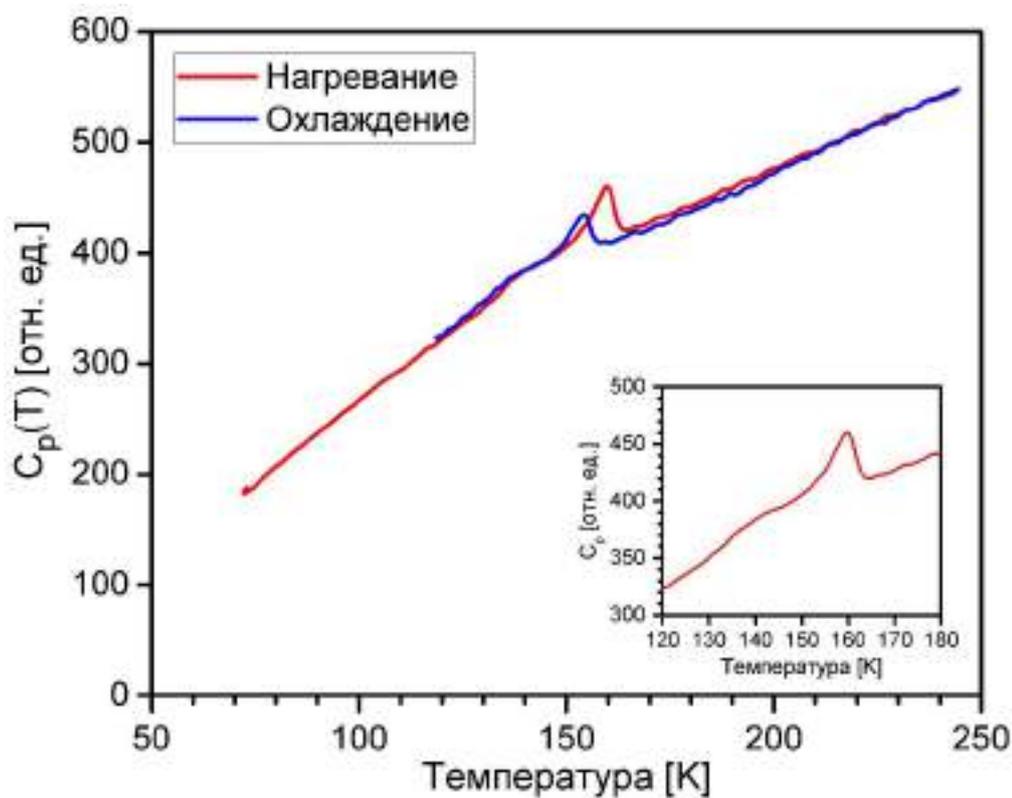


Рисунок П26. Данные АС-калориметрии для образца **VIII-Rb**, записанные в режиме нагревания и охлаждения.

Таблица ПЗ9. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки, определенные из полнопрофильного уточнения для образца VIII-NH₄ (страница 1).

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
Низкотемпературный эксперимент							
100	18.214(2)	15.196(2)	10.718(2)	90	121.23(1)	90	2536.7(3)
105	18.220(2)	15.201(2)	10.724(2)	90	121.23(1)	90	2539.7(3)
110	18.217(2)	15.202(2)	10.724(2)	90	121.23(1)	90	2539.5(3)
115	18.207(2)	15.202(2)	10.719(2)	90	121.21(1)	90	2537.5(3)
120	18.215(2)	15.197(2)	10.728(2)	90	121.23(1)	90	2539.3(3)
125	18.221(2)	15.202(2)	10.736(2)	90	121.23(1)	90	2542.9(3)
130	18.218(2)	15.204(2)	10.736(2)	90	121.22(1)	90	2543.1(3)
141	18.209(2)	15.204(2)	10.733(2)	90	121.21(1)	90	2541.4(3)
146	18.217(2)	15.199(2)	10.744(2)	90	121.22(1)	90	2544.0(3)
151	18.223(2)	15.204(2)	10.753(2)	90	121.22(1)	90	2547.8(3)
156	18.220(2)	15.206(2)	10.755(2)	90	121.21(1)	90	2548.5(3)
161	18.212(2)	15.207(2)	10.754(2)	90	121.19(1)	90	2547.8(3)
166	18.220(2)	15.202(2)	10.767(2)	90	121.21(1)	90	2550.6(3)
171	18.226(2)	15.207(2)	10.777(2)	90	121.20(1)	90	2555.0(3)
176	18.225(2)	15.209(2)	10.784(2)	90	121.19(1)	90	2557.1(3)
182	18.218(2)	15.210(2)	10.785(2)	90	121.17(1)	90	2557.0(3)
187	18.226(2)	15.206(2)	10.802(2)	90	121.17(1)	90	2561.5(3)
192	18.233(2)	15.210(2)	10.815(2)	90	121.16(1)	90	2566.5(3)
197	18.233(2)	15.212(2)	10.825(2)	90	121.14(1)	90	2569.8(3)
202	18.228(2)	15.214(2)	10.831(2)	90	121.11(1)	90	2571.7(3)
207	18.238(2)	15.210(2)	10.849(2)	90	121.11(1)	90	2576.7(3)
212	18.247(2)	15.216(2)	10.866(2)	90	121.08(1)	90	2583.8(3)
217	18.250(2)	15.218(2)	10.879(2)	90	121.05(1)	90	2588.5(3)
223	18.247(2)	15.221(2)	10.888(2)	90	121.00(1)	90	2592.1(3)
228	18.259(2)	15.221(2)	10.908(2)	90	120.98(1)	90	2599.1(3)
233	18.270(2)	15.226(2)	10.925(2)	90	120.92(1)	90	2607.2(3)
238	18.275(2)	15.231(2)	10.939(2)	90	120.87(1)	90	2613.5(3)
243	18.275(2)	15.236(2)	10.948(2)	90	120.80(1)	90	2618.4(3)
248	18.285(2)	15.239(2)	10.965(2)	90	120.75(1)	90	2625.8(3)
253	18.296(2)	15.246(2)	10.98(2)	90	120.68(1)	90	2634.1(3)
258	18.298(2)	15.255(2)	10.991(2)	90	120.61(1)	90	2640.5(3)
264	18.295(2)	15.265(2)	10.998(2)	90	120.54(1)	90	2645.4(3)
269	18.302(2)	15.272(2)	11.012(2)	90	120.48(1)	90	2652.6(3)
274	18.309(2)	15.282(2)	11.026(2)	90	120.41(1)	90	2660.6(3)
279	18.308(2)	15.296(2)	11.035(2)	90	120.34(1)	90	2667.0(3)
284	18.305(2)	15.309(2)	11.044(2)	90	120.28(1)	90	2672.6(3)
289	18.308(2)	15.319(2)	11.056(2)	90	120.22(1)	90	2679.4(3)
294	18.311(2)	15.329(2)	11.070(2)	90	120.16(1)	90	2686.6(3)
297	18.307(2)	15.349(2)	11.077(2)	90	120.08(1)	90	2693.4(3)
300	18.304(2)	15.364(2)	11.085(2)	90	120.02(1)	90	2699.2(3)

Таблица П39. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки, определенные из полнопрофильного уточнения для образца **VIII-NH₄** (страница 2).

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
Высокотемпературный эксперимент							
315	18.295(2)	15.396(2)	11.103(2)	90	119.89(1)	90	2711.4(3)
316	18.294(2)	15.398(2)	11.104(2)	90	119.88(1)	90	2712.1(3)
317	18.293(2)	15.401(2)	11.106(2)	90	119.87(1)	90	2713.2(3)
318	18.292(2)	15.403(2)	11.106(2)	90	119.86(1)	90	2713.7(3)
319	18.291(2)	15.406(2)	11.108(2)	90	119.85(1)	90	2714.9(3)
320	18.291(2)	15.408(2)	11.108(2)	90	119.84(1)	90	2715.5(3)
321	18.289(2)	15.411(2)	11.110(2)	90	119.83(1)	90	2716.5(3)
322	18.289(2)	15.414(2)	11.111(2)	90	119.82(1)	90	2717.5(3)
323	18.289(2)	15.416(2)	11.113(2)	90	119.81(1)	90	2718.6(3)
324	18.288(2)	15.419(2)	11.115(2)	90	119.80(1)	90	2719.8(3)
325	18.288(2)	15.421(2)	11.115(2)	90	119.80(1)	90	2720.1(3)
326	18.287(2)	15.423(2)	11.117(2)	90	119.79(1)	90	2721.1(3)
327	18.286(2)	15.426(2)	11.118(2)	90	119.78(1)	90	2722.0(3)
328	18.285(2)	15.429(2)	11.120(2)	90	119.77(1)	90	2723.1(3)
329	18.284(2)	15.431(2)	11.122(2)	90	119.76(1)	90	2724.1(3)
330	18.285(2)	15.433(2)	11.124(2)	90	119.75(1)	90	2725.4(3)
331	18.283(2)	15.437(2)	11.125(2)	90	119.74(1)	90	2726.3(3)
332	18.281(2)	15.440(2)	11.128(2)	90	119.73(1)	90	2727.5(3)
333	18.283(2)	15.443(2)	11.132(2)	90	119.73(1)	90	2729.3(3)
334	18.280(2)	15.445(2)	11.133(2)	90	119.72(1)	90	2729.8(3)
335	18.282(2)	15.447(2)	11.136(2)	90	119.72(1)	90	2731.2(3)

Таблица П40. Результаты анализа тензора теплового расширения для VIII-NH₄.

100–176 К				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	+2(2)	0.9557	0.0000	0.2944
X_2	+8.6(15)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+95(6)	0.2139	0.0000	0.9768
α_V	+105(8)	–	–	–
274–300 К				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	–13(5)	0.9512	0.0000	–0.3085
X_2	+171(5)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+321(10)	0.3588	0.0000	0.9334
α_V	+479(12)	–	–	–
315–335 К				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	–40(2)	0.9540	0.0000	–0.2998
X_2	+168.0(12)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+234(4)	0.3567	0.0000	0.9342
α_V	+362(6)	–	–	–

Таблица П41. Результаты анализа тензора теплового расширения для соединений IX-Na и VIII-Na'.

IX-Na, 100–250 К				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	+32(3)*	0.5795	0.7162	0.3889
X_2	+59(4)*	–0.0886	–0.2975	0.9506
X_3	+141(10)*	0.8414	–0.5087	–0.1824
α_V	+232(12)*	–	–	–
VIII-Na', 100–300 К				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	+34(2)	0.9709	0.0000	0.2395
X_2	+12(5)	0.0000	–1.0000	0.0000
X_3	+47.1(3)	0.1616	0.0000	0.9869
α_V	+93(3)	–	–	–

* Оценка погрешностей выполнена методом Монте-Карло

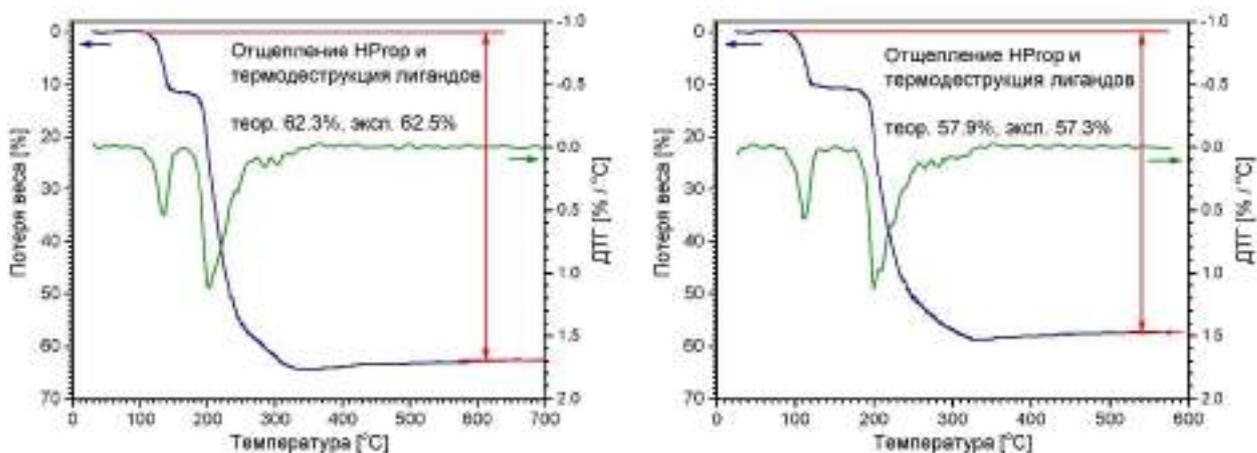


Рисунок П27. Данные ТГА, записанные в воздушной атмосфере для образцов **VIII-K** (слева) и **VIII-Rb** (справа). Данные ТГА для соединения **VIII-NH₄** представлены в тексте работы в разд. 4.3.2.

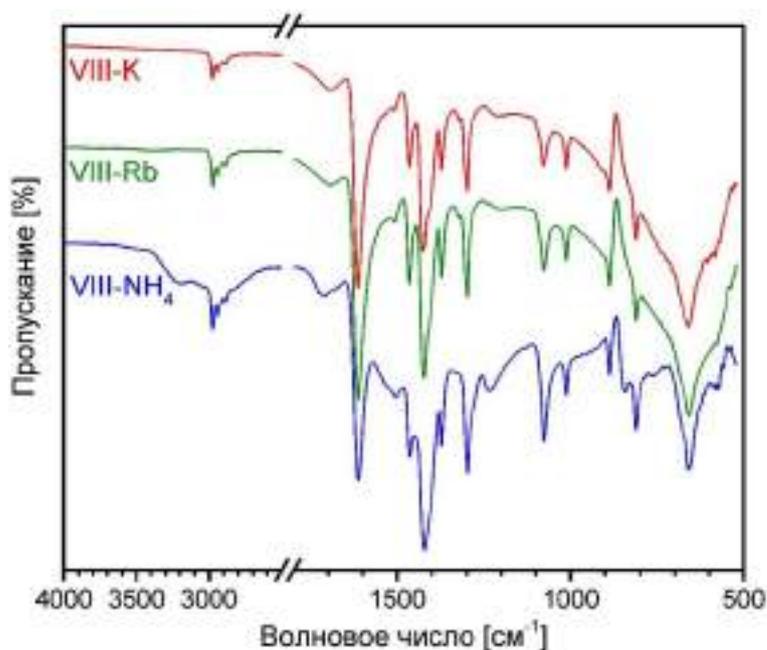


Рисунок П28. ИК-спектры, записанные для образцов **VIII-M** ($M = K^+, Rb^+, NH_4^+$). Выраженное фоновое поглощение в области малых ($<1500 \text{ см}^{-1}$) волновых чисел является общим свойством соединений данного класса и не связано с особенностями базовой линии прибора и/или присутствием примесей. Химическая и фазовая чистота образцов подтверждена независимыми методами, и присутствие несвязанной NRgor, которая могла бы дать уширенные сигналы в ИК-спектрах, исключено.

Данные элементного анализа для **VIII-M**:

VIII-K. Рассчитано для $C_{18}H_{31}Cu_2KO_{12}$ (%): Cu, 20.99; C, 35.70; H, 5.16.

Найдено (%): Cu, 20.9; C, 35.4; H, 5.3.

VIII-Rb. Рассчитано для $C_{18}H_{31}Cu_2RbO_{12}$ (%): Cu, 19.49; C, 33.16; H, 4.79.

Найдено (%): Cu, 19.8; C, 33.3; H, 4.9.

VIII-NH₄. Рассчитано для $C_{18}H_{35}Cu_2NO_{12}$ (%): Cu, 21.74; C, 36.98; N, 2.40; H, 6.03.

Найдено (%): Cu, 21.8 ; C, 36.8 ; N, 2.6; H, 6.1.

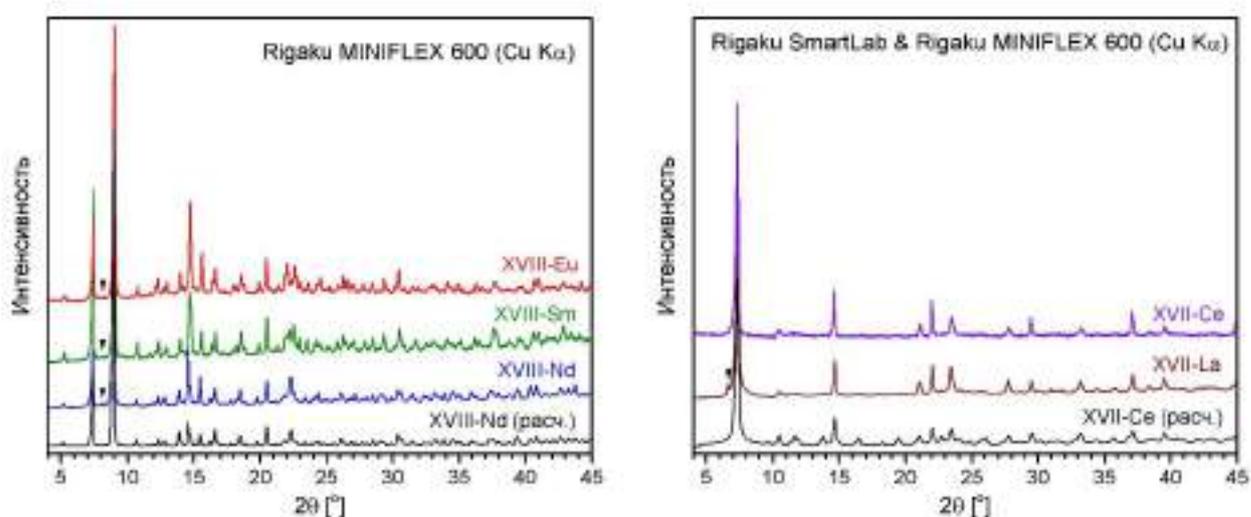


Рисунок П29. Порошковые рентгенограммы для поликристаллических образцов **XVII-Ln** (Ln = La, Ce) и **XVIII-Ln** (Ln = Nd, Sm, Eu) в сопоставлении с теоретическими рентгенограммами, рассчитанными по моделям соответствующих кристаллических структур (параметры элементарной ячейки при комнатной температуре и параметры профиля определены из полнопрофильного уточнения). Пики, отмеченные маркерами, соответствуют отражением остаточного Cu K β -излучения.

Таблица П42. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения **XVIII-Nd**, определенные из данных политермического дифракционного эксперимента на монокристалле.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
100	13.812(6)	16.235(6)	17.628(8)	90	104.073(9)	90	3834(4)
110	13.814(6)	16.246(6)	17.629(7)	90	104.055(8)	90	3838(4)
120	13.828(6)	16.270(6)	17.648(7)	90	104.066(8)	90	3851(4)
130	13.824(6)	16.282(6)	17.646(8)	90	104.046(8)	90	3853(4)
140	13.829(6)	16.296(6)	17.653(8)	90	104.057(8)	90	3859(4)
150	13.821(6)	16.307(6)	17.647(7)	90	104.019(8)	90	3859(4)
160	13.827(5)	16.330(6)	17.660(7)	90	104.001(8)	90	3869(4)
170	13.834(5)	16.353(6)	17.674(7)	90	103.996(8)	90	3880(4)
180	13.839(5)	16.374(5)	17.681(7)	90	103.968(7)	90	3888(4)
190	13.826(5)	16.379(5)	17.672(6)	90	103.946(7)	90	3884(4)
200	13.836(5)	16.414(5)	17.695(6)	90	103.960(7)	90	3900(4)
210	13.848(5)	16.441(5)	17.710(6)	90	103.969(7)	90	3913(4)
220	13.849(5)	16.455(5)	17.712(6)	90	103.966(7)	90	3917(4)
230	13.856(5)	16.474(5)	17.724(6)	90	103.979(7)	90	3926(4)
240	13.870(5)	16.503(5)	17.744(6)	90	103.981(7)	90	3941(4)
250	13.875(5)	16.524(5)	17.756(6)	90	103.999(7)	90	3950(4)
260	13.887(7)	16.530(7)	17.793(8)	90	103.986(9)	90	3963(5)
270	13.884(6)	16.539(6)	17.795(8)	90	103.981(9)	90	3965(5)
280	13.898(6)	16.546(6)	17.807(7)	90	103.960(8)	90	3974(4)
290	13.914(4)	16.5346(4)	17.803(5)	90	103.788(6)	90	3978(3)
300	13.947(4)	16.5258(3)	17.791(4)	90	103.613(6)	90	3985(3)

Таблица П43. Результаты анализа тензора теплового расширения для **XVIII-Nd**.

100–250 K				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X ₁	+26(3)	0.9531	0.0000	-0.3027
X ₂	+50(2)	0.6018	0.0000	0.7987
X ₃	+120(3)	0.0000	1.0000	0.0000
α_V	+196(8)	–	–	–
280–300 K				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X ₁	-89.5(7)	-0.5795	0.0000	0.8150
X ₂	-61(2)	0.0000	1.0000	0.0000
X ₃	+298(10)	0.8770	0.0000	0.4806
α_V	+146(11)	–	–	–

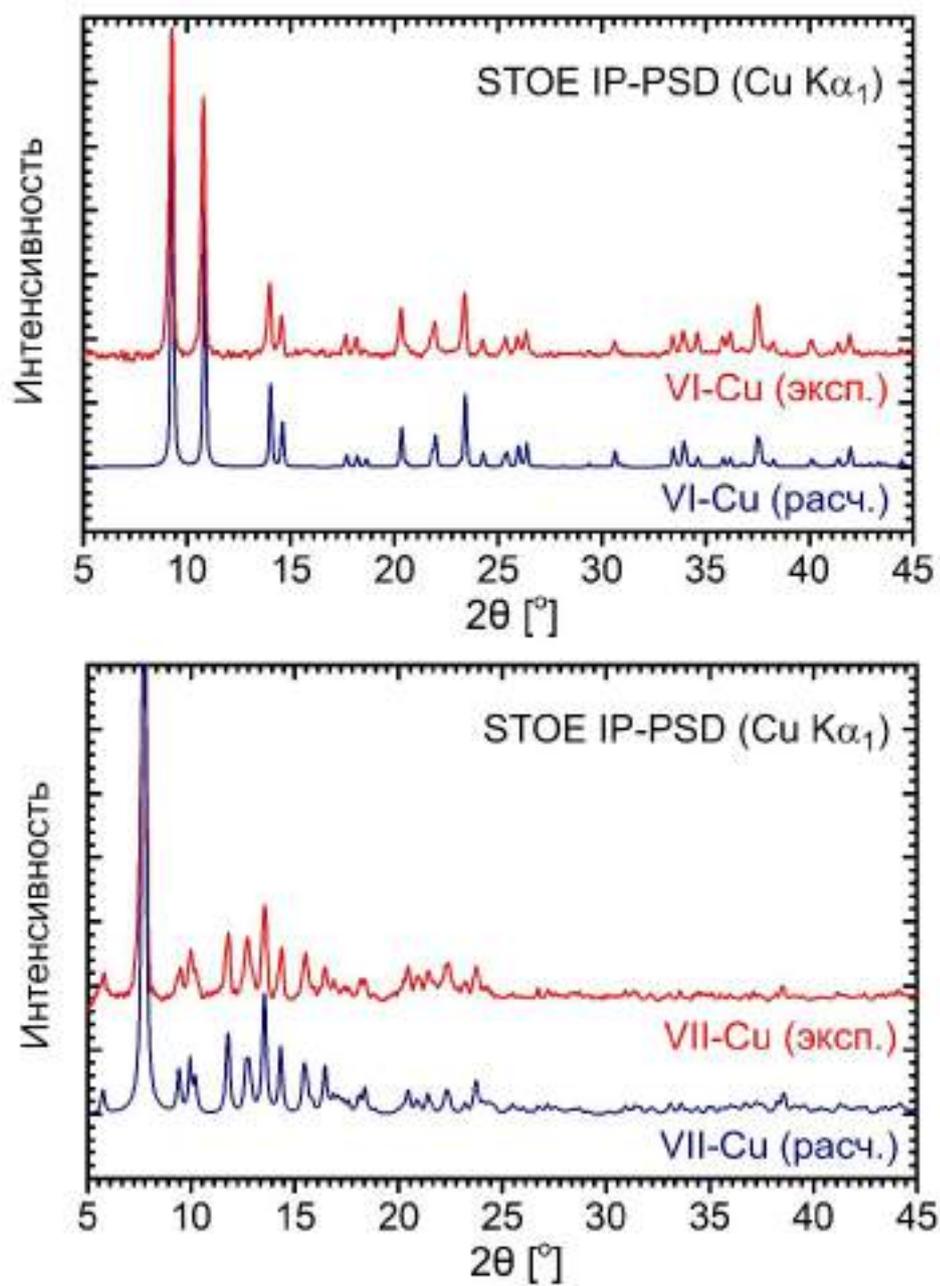


Рисунок П30. Порошковые рентгенограммы для поликристаллических образцов **VI-Cu** и **VII-Cu** в сопоставлении с теоретическими профилями, рассчитанными по моделям соответствующих кристаллических структур.

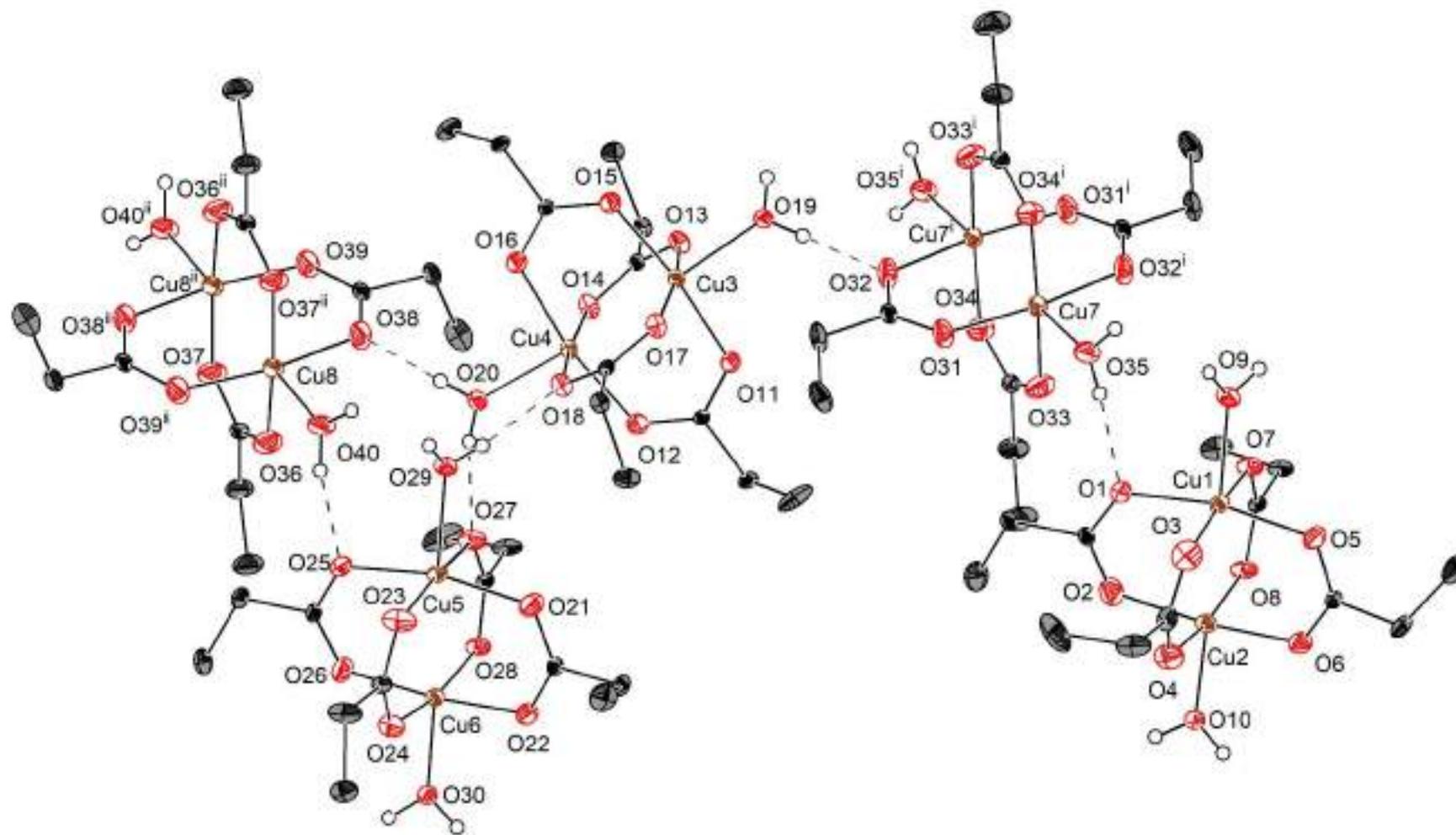


Рисунок П31. Выделенный фрагмент кристаллической структуры $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ (VII-Cu) при 100 К. Тепловые эллипсоиды соответствуют 30% вероятности нахождения атома для атомов углерода и 50% вероятности для прочих неводородных атомов. Для разупорядоченных этильных групп анионных лигандов с атомами кислорода O3–O4 указана только одна из локализованных позиций. Коды симметрии: (i) 1–x, 1–y, 1–z; (ii) 1–x, 1–y, 2–z.

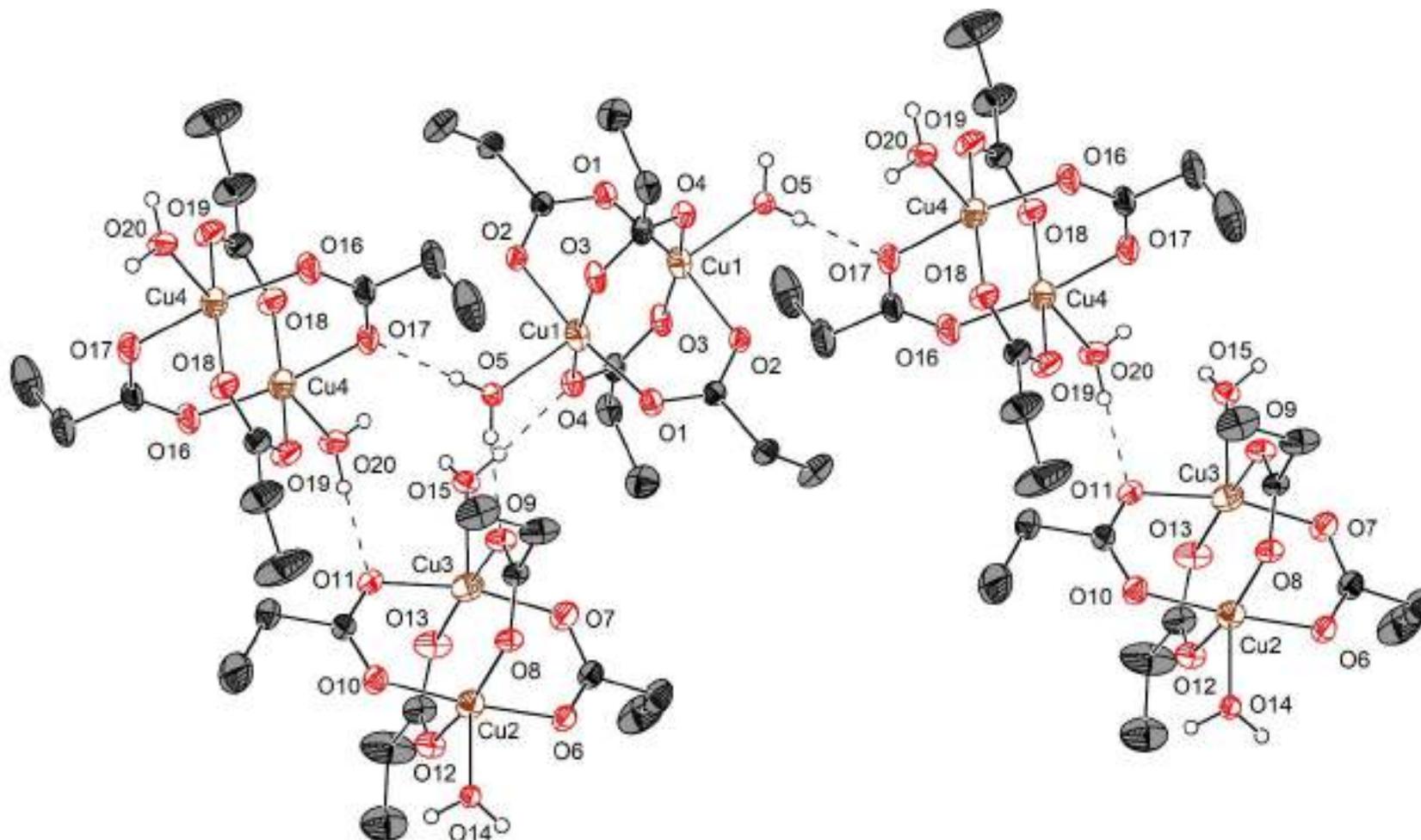


Рисунок П32. Выделенный фрагмент кристаллической структуры $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_4]$ (**VII-Cu**) при 180 К. Выделенный фрагмент выбран таким образом, чтобы соответствовать таковому для низкотемпературной модели (100 К, рис. П31); коды симметрии скрыты для наглядности. Тепловые эллипсоиды соответствуют 30% вероятности нахождения атома для атомов углерода и кислорода и 50% для атомов меди. Для разупорядоченных этильных групп анионных лигандов (в частности, O12–O13–C16–C17–C18) показана одна из локализованных позиций.

Таблица П44. Результаты анализа тензора теплового расширения для соединения VII-Cu в низко- и высокотемпературной фазе.

100–150 К				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции*		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	+38(3)	0.9577	0.0000	0.2879
X_2	+77.2(10)	-0.2270	0.0000	0.9739
X_3	+174.3(18)	0.0000	1.0000	0.0000
α_V	+291(4)	–	–	–
180–298 К				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	+76(7)	0.9233	0.0000	0.3841
X_2	+59(3)	-0.3387	0.0000	0.9409
X_3	+186(10)	0.0000	1.0000	0.0000
α_V	+323.8(15)	–	–	–

* Для однообразия представления данных направления главных осей тензора теплового расширения в низкотемпературной фазе даны в базисе «высокотемпературной» субъчейки (*a*, *b*, 0.5*c*), не учитывающей сверхструктурного упорядочения

Таблица П45. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для поликристаллического образца **VI-Cu**, определенные из полнопрофильного уточнения данных высокотемпературного синхротронного эксперимента.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
400	5.1797(3)	8.7299(4)	9.6071(2)	92.378(3)	91.452(6)	106.250(9)	416.4(1)
401	5.1796(3)	8.7350(4)	9.6093(2)	92.389(3)	91.449(6)	106.270(9)	416.7(1)
402	5.1797(3)	8.7399(4)	9.6120(2)	92.399(3)	91.445(6)	106.280(9)	417.0(1)
403	5.1798(3)	8.7448(4)	9.6139(2)	92.413(3)	91.443(6)	106.300(9)	417.3(1)
404	5.1797(3)	8.7497(4)	9.6165(2)	92.428(3)	91.441(6)	106.320(9)	417.6(1)
405	5.1797(3)	8.7554(4)	9.6192(2)	92.436(3)	91.433(6)	106.350(9)	417.9(1)
406	5.1797(3)	8.7611(4)	9.6211(2)	92.454(3)	91.426(6)	106.370(9)	418.2(1)
407	5.1798(3)	8.7667(4)	9.6233(2)	92.465(3)	91.422(6)	106.400(9)	418.5(1)
408	5.1800(3)	8.7725(4)	9.6266(2)	92.480(3)	91.415(6)	106.420(9)	418.9(1)
409	5.1798(3)	8.7788(4)	9.6287(2)	92.490(3)	91.412(6)	106.450(9)	419.2(1)
410	5.1798(3)	8.7852(4)	9.6312(2)	92.503(3)	91.407(6)	106.480(9)	419.6(1)
411	5.1794(3)	8.7915(4)	9.6335(2)	92.516(3)	91.395(6)	106.520(9)	419.8(1)
412	5.1793(4)	8.7991(4)	9.6371(2)	92.524(3)	91.388(6)	106.550(9)	420.3(1)
413	5.1790(4)	8.8060(5)	9.6395(2)	92.537(3)	91.382(6)	106.590(9)	420.6(1)
414	5.1789(4)	8.8142(5)	9.6418(2)	92.544(4)	91.372(7)	106.630(9)	421.0(1)
415	5.1789(4)	8.8205(5)	9.6442(2)	92.560(4)	91.372(7)	106.660(10)	421.3(1)
416	5.1786(4)	8.8294(5)	9.6479(2)	92.566(4)	91.359(7)	106.700(10)	421.8(1)
417	5.1786(4)	8.8382(5)	9.6503(2)	92.578(4)	91.358(7)	106.750(11)	422.2(1)
418	5.1783(4)	8.8477(6)	9.6538(2)	92.586(4)	91.342(8)	106.810(12)	422.7(2)
419	5.1781(5)	8.8570(6)	9.6569(2)	92.598(4)	91.335(8)	106.850(12)	423.1(2)
420	5.1782(5)	8.8680(7)	9.6602(2)	92.603(4)	91.320(9)	106.930(13)	423.6(2)
421	5.1780(5)	8.8801(7)	9.6636(2)	92.619(5)	91.300(9)	107.010(14)	424.2(2)
422	5.1776(6)	8.8906(7)	9.6670(2)	92.624(5)	91.298(10)	107.050(15)	424.7(2)
423	5.1773(6)	8.9037(8)	9.6703(2)	92.627(5)	91.285(10)	107.130(16)	425.2(2)
424	5.1772(7)	8.9168(8)	9.6733(3)	92.632(6)	91.273(11)	107.200(16)	425.8(2)
425	5.1766(7)	8.9314(9)	9.6772(3)	92.627(6)	91.261(12)	107.270(17)	426.5(2)
426	5.1764(8)	8.9465(9)	9.6807(3)	92.623(6)	91.248(13)	107.360(19)	427.1(3)
427	5.1759(8)	8.9626(10)	9.6846(3)	92.614(7)	91.233(14)	107.44(2)	427.9(3)
428	5.1755(9)	8.9803(11)	9.6883(3)	92.599(7)	91.225(15)	107.54(2)	428.6(3)
429	5.1749(9)	8.9976(12)	9.6911(3)	92.583(8)	91.208(16)	107.63(2)	429.3(3)
430	5.1751(10)	9.0159(13)	9.6947(3)	92.556(8)	91.207(17)	107.71(2)	430.2(3)
431	5.1743(10)	9.0343(14)	9.6976(4)	92.530(8)	91.188(18)	107.80(3)	430.9(4)
432	5.1733(11)	9.0554(15)	9.7001(4)	92.513(9)	91.161(18)	107.94(3)	431.6(4)
433	5.1721(11)	9.0752(16)	9.7038(4)	92.474(9)	91.145(19)	108.05(3)	432.4(4)
434	5.1713(11)	9.0983(17)	9.7065(4)	92.445(9)	91.11(2)	108.18(3)	433.2(4)
435	5.1708(11)	9.1200(17)	9.7088(4)	92.402(9)	91.11(2)	108.29(3)	434.1(4)
436	5.1703(11)	9.1458(16)	9.7118(4)	92.359(9)	91.071(19)	108.47(3)	434.9(4)
437	5.1701(11)	9.1667(16)	9.7134(3)	92.310(9)	91.064(18)	108.57(3)	435.8(4)
438	5.1700(10)	9.1894(15)	9.7164(3)	92.269(8)	91.040(16)	108.69(3)	436.7(4)
439	5.1695(10)	9.2111(13)	9.7177(3)	92.236(8)	91.012(15)	108.80(2)	437.5(4)
440	5.1689(9)	9.2319(13)	9.7201(3)	92.188(7)	90.998(14)	108.89(2)	438.3(3)
441	5.1684(9)	9.2510(12)	9.7218(3)	92.149(7)	90.978(14)	108.97(2)	439.1(3)
442	5.1677(9)	9.2741(12)	9.7236(3)	92.104(7)	90.934(14)	109.09(2)	439.9(3)
443	5.1674(9)	9.2953(12)	9.7256(3)	92.055(7)	90.926(14)	109.20(2)	440.7(3)
444	5.1676(9)	9.3160(12)	9.7277(3)	92.010(7)	90.888(15)	109.30(2)	441.5(3)
445	5.1675(9)	9.3342(13)	9.7288(3)	91.976(7)	90.865(16)	109.37(2)	442.3(3)
446	5.1670(9)	9.3549(14)	9.7302(3)	91.933(8)	90.807(17)	109.48(2)	443.0(4)
447	5.1664(9)	9.3701(14)	9.7308(3)	91.896(7)	90.799(17)	109.54(2)	443.6(4)
448	5.1664(9)	9.3873(13)	9.7314(3)	91.859(7)	90.770(16)	109.60(2)	444.2(4)
449	5.1656(9)	9.4040(13)	9.7315(3)	91.830(8)	90.733(16)	109.68(2)	444.8(4)
450	5.1654(10)	9.4209(13)	9.7327(3)	91.796(8)	90.704(16)	109.75(2)	445.4(4)

Таблица П46. Результаты математической аппроксимации данных по тепловому расширению соединения **VI-Cu** в диапазоне 420–450 К с использованием уравнения (4.2).

Результаты линейной интерполяции (направления главных осей и средние КТР)							
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции*					
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
X_1	-809(13)	0.9618	0.2668	-0.0621			
X_2	+330(5)	0.3171	0.0533	0.9469			
X_3	+2406(40)	-0.3299	0.9418	0.0652			
α_V	+1803(17)	–	–	–			
Результаты нелинейной интерполяции с использованием уравнения (4.2)							
	A (%)	B (К)	C (К)	D (%)	E (%·К ⁻¹)	F (%·К ⁻²)	G (%·К ⁻³)
Деформации вдоль главных осей тензора теплового расширения							
ε_1	-0.52(10)	434.5(4)	2.9(5)	-63(15)	0.35(7)	-0.00047(8)	–*
ε_2	–*	–*	–*	573(160)	-4.1(11)	0.010(2)	$-7.8(19) \cdot 10^{-6}$
ε_3	3.3(9)	436.1(4)	5.6(7)	136(40)	-0.75(18)	0.0010(2)	–*
Объемные деформации							
ε_V	36.2(6)	436.32(11)	10.7(2)	417.1(3)	–*	–*	–*
Пиковые значения КТР (МК ⁻¹)							
α_1	-1034(17)						
α_2	+335(9)						
α_3	+2811(30)						
α_V	+1988(20)						

* Данные параметры не были использованы в МНК-уточнении, чтобы не допустить перепараметризации модели. В случае относительных деформаций вдоль главной оси X_2 (ε_2) была использована полиномиальная модель без сигмоидной функции.

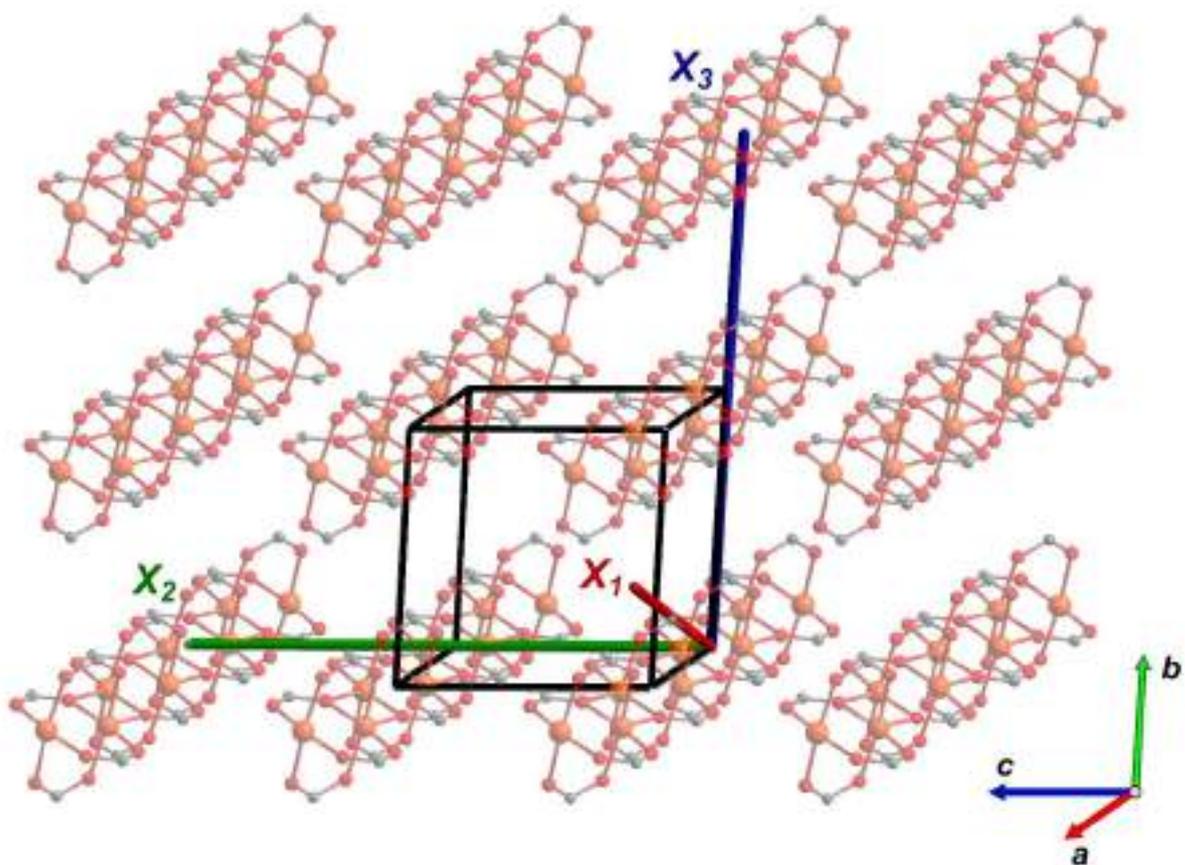


Рисунок П33. Ориентация главных осей тензора теплового расширения структуры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]_\infty$ (**VI-Cu**) в диапазоне температур 420–450 К. Алифатические группы анионных лигандов скрыты для наглядности.

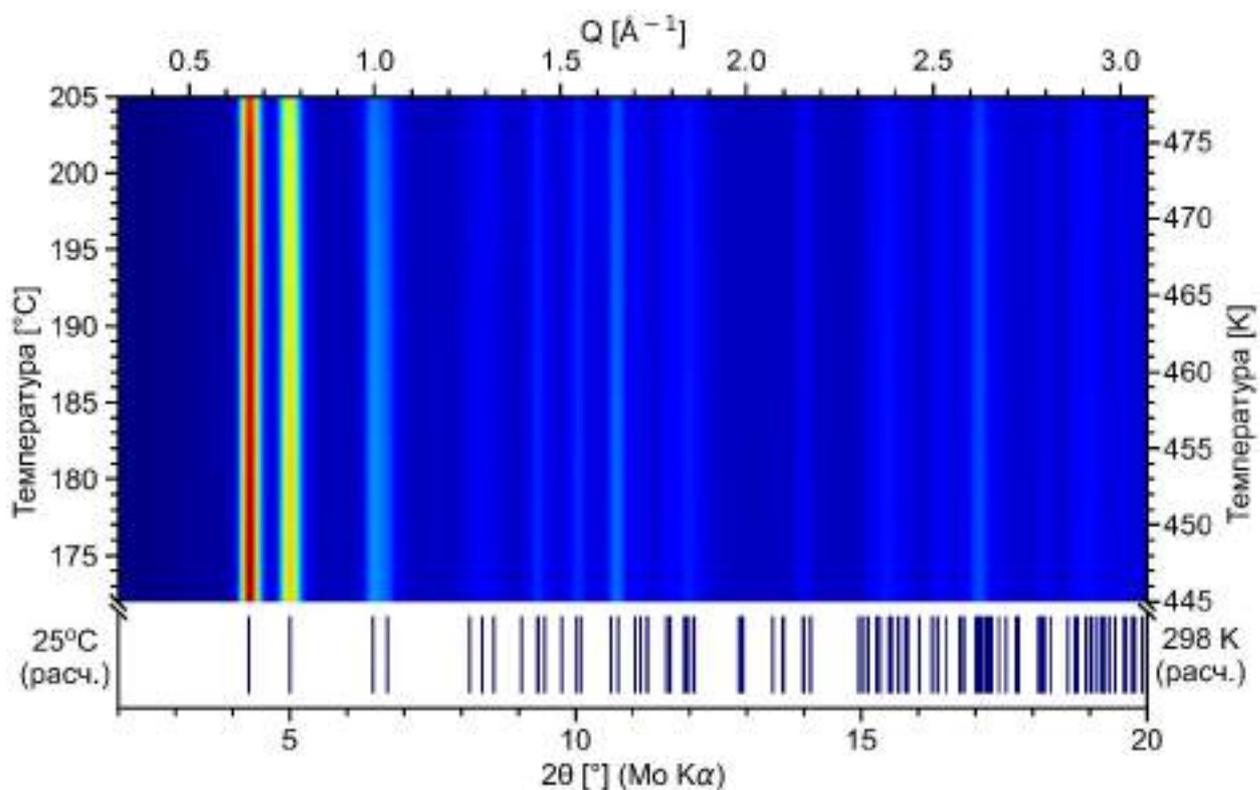


Рисунок П34. Данные порошковой рентгеновской дифракции, записанные для поликристаллического образца $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]_\infty$ (VI-Cu) при комнатной температуре после предварительного нагрева до заданной температуры (отмечена на шкале ординат); шаг по температуре 10°C . Штрих-рентгенограмма соответствует теоретическим положениям пиков, рассчитанных из модели структуры $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]_\infty$ при комнатной температуре (ref-код в CCDC: CUPRIP01).

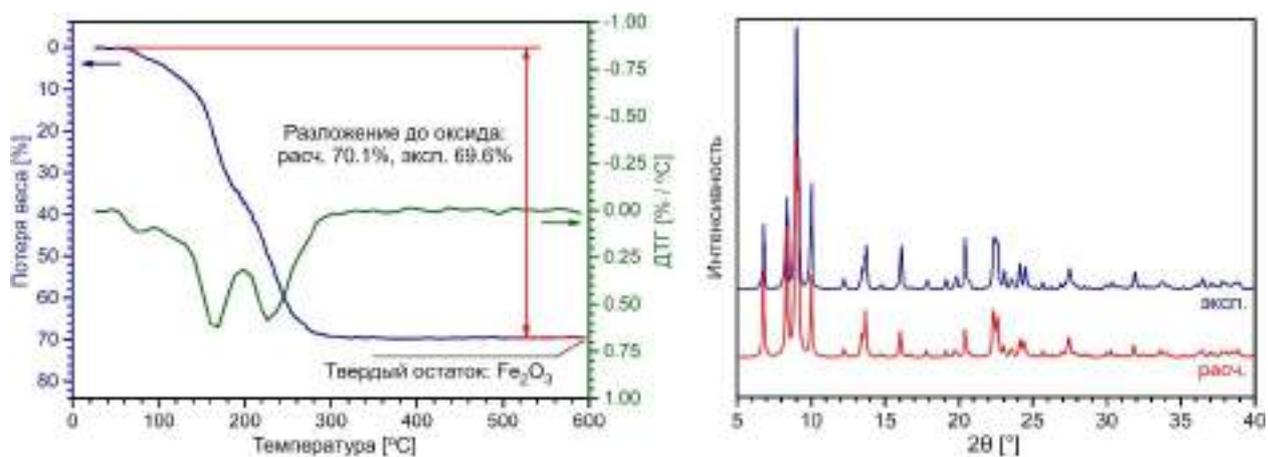


Рисунок П35. Данные ТГА (слева) и порошковая рентгенограмма в сопоставлении с рассчитанной рентгенограммой (справа) для поликристаллического образца XIX-Fe.

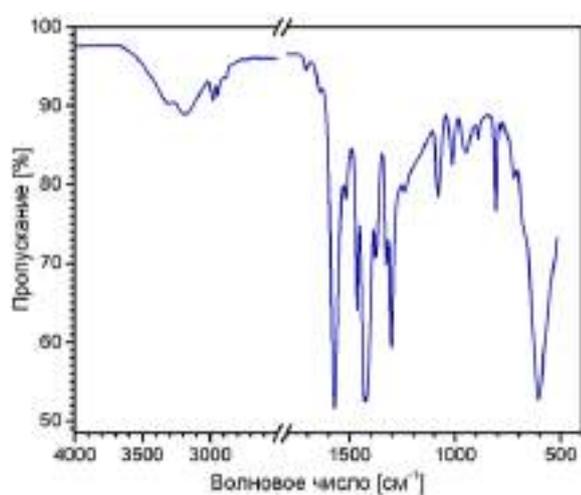


Рисунок П36. ИК-спектр, записанный для образца XIX-Fe.

Данные элементного анализа для XIX-Fe:

XIX-Fe. Рассчитано для C₁₈H₃₇Fe₃N₂O₂₂ (%): Fe, 20.92; C, 26.99; N, 3.5; H 4.66.
Найдено (%): Fe, 21.3; C, 26.6; N, 3.3; H, 4.7.

Таблица П47. Кристаллографические данные и данные уточнения кристаллических структур прочих соединений, полученных в работе.

Соединение	[Fe ₃ O(H ₂ O) ₃ Prop ₆](NO ₃)·HNO ₃ (XIX-Fe)			NH ₄ [HProp ₂] (XX-NH ₄)	NH ₄ Prop (XXI-NH ₄)	[Cu ₂ (NH ₃)Prop ₄] _∞ (XXII-Cu)
Брутто-формула	C ₁₈ H ₃₇ Fe ₃ N ₂ O ₂₂			C ₆ H ₁₅ NO ₄	C ₃ H ₉ NO ₂	C ₁₂ H ₂₃ Cu ₂ NO ₈
Мол. масса (г/моль)	801.05			165.19	91.11	436.40
Дифрактометр	Bruker D8 QUEST					
Метод сканирования	ω-сканирование					
Сингония	Моноклинная			Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>I</i> 2/ <i>m</i>	<i>I</i> 2/ <i>m</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Температура (К)	100(2)	200(2)	300(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14.6442(6) 13.1920(6) 18.1655(8)	14.7773(6) 13.2423(6) 18.2555(7)	14.955(2) 13.232(2) 18.427(3)	11.8795(6) 9.5620(5) 8.5380(4)	8.9436(4) 10.2555(5) 11.7807(6)	10.7072(11) 21.477(2) 16.0725(17)
α, β, γ (°)	90 107.197(2) 90	90 106.7994(16) 90	90 106.073(5) 90	90 110.488(2) 90	90 106.6477(18) 90	90 108.6165(17) 90
<i>V</i> (Å ³)	3352.4(3)	3419.9(2)	3503.8(9)	908.50(8)	1035.25(9)	3502.7(6)
<i>Z</i>	4	4	4	4	8	8
Цвет, габитус	Темно-оранжевый блок			Бесцветный блок	Бесцветный блок	Синяя пластина
Размеры (мм)	0.272 × 0.252 × 0.252			0.241 × 0.192 × 0.134	0.120 × 0.070 × 0.050	0.122 × 0.117 × 0.085
ρ _{расч} (г/см ³)	1.587	1.556	1.519	1.208	1.169	1.655
μ (мм ⁻¹)	1.367	1.340	1.308	0.100	0.096	2.465
Уникальных отражений (<i>R</i> _{int})	7313 (0.0621)	3891 (0.0540)	3987 (0.0414)	1575 (0.0360)	3600 (0.0675)	7561 (0.1192)
Отражений (<i>I</i> > 2σ _{<i>i</i>})	5681	3294	3349	1333	2701	5034
Параметров, мягких ограничений	487, 100	296, 123	266, 90	71, 4	135, 8	431, 14
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)], ω <i>R</i> ₂	0.0813, 0.1910	0.0825, 0.1835	0.0783, 0.2114	0.0418, 0.1262	0.0425, 0.1296	0.0824, 0.2328
Goof (F ²)	1.098	1.217	1.127	1.040	1.046	1.063
Корр. поглощения	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	TWINABS
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.5802, 0.7462	0.6291, 0.7462	0.6614, 0.7462	0.9027, 0.9705	0.7074, 0.9282	0.533614, 0.825038
ρ _{min} , ρ _{max} (eÅ ⁻³)	-1.029, 1.509	-1.186, 0.885	-0.796, 0.867	-0.171, 0.410	-0.187, 0.421	-0.872, 1.639

Таблица П48. Избранные межатомные расстояния (Å) и углы (°) в кристаллической структуре **XIX-Fe** при различных температурах.

Низкотемпературная фаза			Высокотемпературная фаза				
100 К			200 К			300 К	
Координационные связи Fe–O							
Fe–O	d		Fe–O	d			
Fe1–O1	2.030(4)		Fe1–O1	2.006(4)		2.008(4)	
Fe1–O9	2.007(4)		Fe1–O1 ⁱ				
Fe1–O3	2.000(4)		Fe1–O3	1.990(4)		1.987(4)	
Fe1–O11	1.998(4)		Fe1–O3 ⁱ				
Fe1–O1W	2.047(4)		Fe1–O1W	2.049(5)		2.061(5)	
Fe1–O1O	1.902(3)		Fe1–O1O	1.877(4)		1.875(4)	
Fe2–O2	2.018(4)		Fe2–O2	2.005(4)		2.005(4)	
Fe3–O10	1.993(4)		Fe2 ⁱ –O2 ⁱ				
Fe2–O4	2.041(4)		Fe2–O4	2.046(4)		2.048(4)	
Fe3–O12	2.044(4)		Fe2 ⁱ –O4 ⁱ				
Fe2–O5	2.002(4)		Fe2–O5	2.002(4)		1.997(4)	
Fe3–O6	2.001(4)		Fe2 ⁱ –O5 ⁱ				
Fe2–O7	1.992(4)		Fe2–O7	2.000(4)		1.999(4)	
Fe3–O8	2.015(4)		Fe2 ⁱ –O7 ⁱ				
Fe2–O2W	2.022(4)		Fe2–O2W	2.033(4)		2.039(4)	
Fe3–O3W	2.040(4)		Fe2 ⁱ –O2W ⁱ				
Fe2–O1O	1.902(3)		Fe2–O1O	1.900(2)		1.901(2)	
Fe3–O1O	1.899(3)		Fe2 ⁱ –O1O				
Параметры водородных связей NO ₂ –OH…O–NO ₂							
D–H…A	d(D…A)	∠(D–H…A)	D–H…A	d(D…A)	∠(D–H…A)	d(D…A)	∠(D–H…A)
O5N–H1…O1N	2.581(9)	175.9(5)	O5N–H1…O1N	2.795(15)	146.35(17)	2.846(19)	146.68(18)

Коды симметрии: (i) x, 1–y, z

Таблица П49. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения **XIX-Fe**, определенные из данных политермического эксперимента на монокристалле.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
100	14.654(2)	13.1963(15)	18.172(2)	90	107.178(3)	90	3357.4(12)
110	14.6676(16)	13.2087(12)	18.1851(19)	90	107.141(3)	90	3366.7(10)
120	14.6812(18)	13.2217(13)	18.194(2)	90	107.104(3)	90	3375.4(11)
130	14.6895(17)	13.2324(13)	18.193(2)	90	107.048(3)	90	3380.9(10)
140	14.7087(17)	13.2433(13)	18.210(2)	90	107.022(3)	90	3391.8(10)
150	14.703(3)	13.2372(19)	18.202(3)	90	106.973(4)	90	3388.2(16)
160	14.7276(17)	13.2485(13)	18.224(2)	90	106.949(3)	90	3401.4(11)
170	14.7436(17)	13.2505(13)	18.236(2)	90	106.914(3)	90	3408.5(11)
180	14.7622(17)	13.2549(13)	18.254(2)	90	106.871(3)	90	3418.0(10)
190	14.7707(18)	13.2497(13)	18.260(2)	90	106.819(3)	90	3420.8(11)
200	14.790(2)	13.2495(18)	18.270(3)	90	106.770(4)	90	3428.0(15)
210	14.812(3)	13.252(2)	18.299(3)	90	106.733(4)	90	3439.8(16)
220	14.8280(19)	13.2475(14)	18.304(2)	90	106.646(3)	90	3444.8(11)
230	14.8442(17)	13.2449(13)	18.315(2)	90	106.579(3)	90	3451.2(11)
240	14.8567(18)	13.2402(13)	18.326(2)	90	106.508(3)	90	3456.3(11)
250	14.8716(19)	13.2359(14)	18.340(2)	90	106.430(3)	90	3462.6(12)
260	14.8872(18)	13.2326(13)	18.354(2)	90	106.357(3)	90	3469.4(11)
270	14.9066(19)	13.2310(14)	18.372(2)	90	106.272(3)	90	3478.3(11)
280	14.9193(18)	13.2274(13)	18.388(2)	90	106.197(3)	90	3484.8(11)
290	14.9348(18)	13.2229(13)	18.406(2)	90	106.107(3)	90	3492.2(11)
300	14.942(2)	13.2234(19)	18.434(3)	90	105.999(3)	90	3501.1(16)

* В таблицу включены лишь результаты съемки в режиме fast-scan («полные» дифракционные эксперименты при 100, 200 и 300 К исключены).

Таблица П50. Результаты анализа тензора теплового расширения для XIX-Fe.

100–140 К				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	+35(5)	-0.5201	0.0000	0.8541
X_2	+89.4(14)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+123(3)	0.8748	0.0000	0.4845
α_V	+247(8)	–	–	–
160–200 К				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	+49(3)	-0.5179	0.0000	0.8554
X_2	+1(4)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+142(2)	0.8754	0.0000	0.4834
α_V	+192(6)	–	–	–
210–300 К				
Гл. ось	α (МК ⁻¹)	Направления главных осей в базисе векторов трансляции		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
X_1	+38(2)	-0.6189	0.0000	0.7855
X_2	-25.0(13)	0.0000	1.0000	0.0000
X_3	+186(3)	0.8449	0.0000	0.5349
α_V	+198(6)	–	–	–

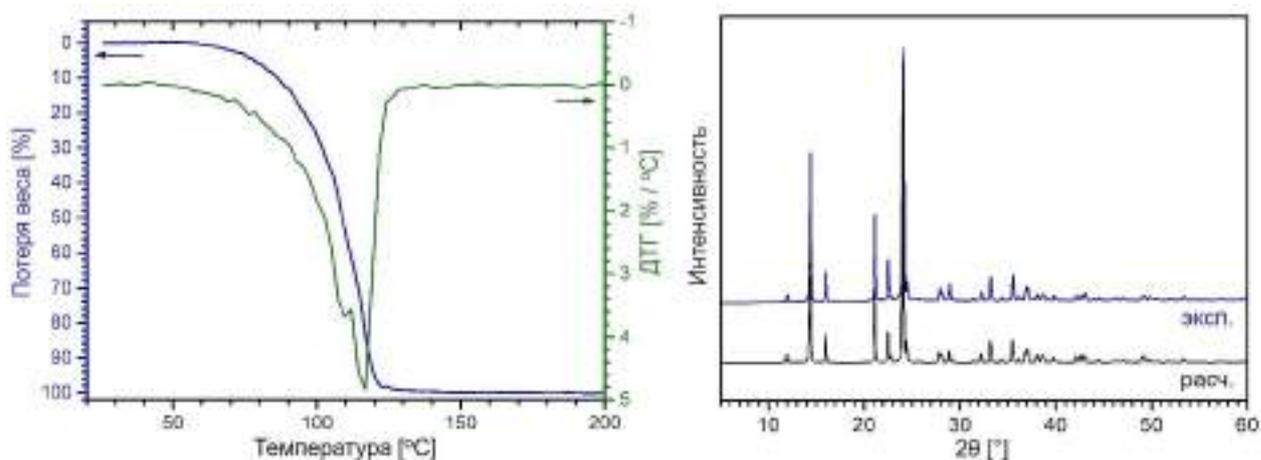


Рисунок П37. Данные ТГА (слева) и порошковая рентгенограмма в сопоставлении с рассчитанной рентгенограммой (справа) для поликристаллического образца **XX-NH₄**.

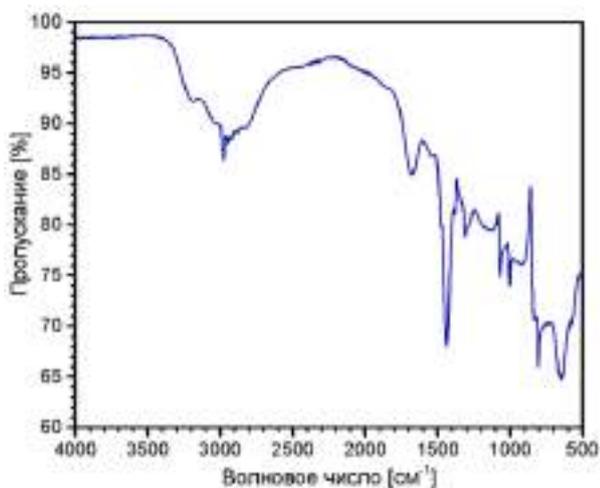


Рисунок П38. ИК-спектр, записанный для образца **XX-NH₄**.

Данные элементного анализа для XX-NH₄:

XX-NH₄. Рассчитано для C₆H₁₅NO₄ (%): C, 43.63; N, 8.48; H, 9.15.

Найдено (%): C, 43.8; N, 8.4; H, 9.1.

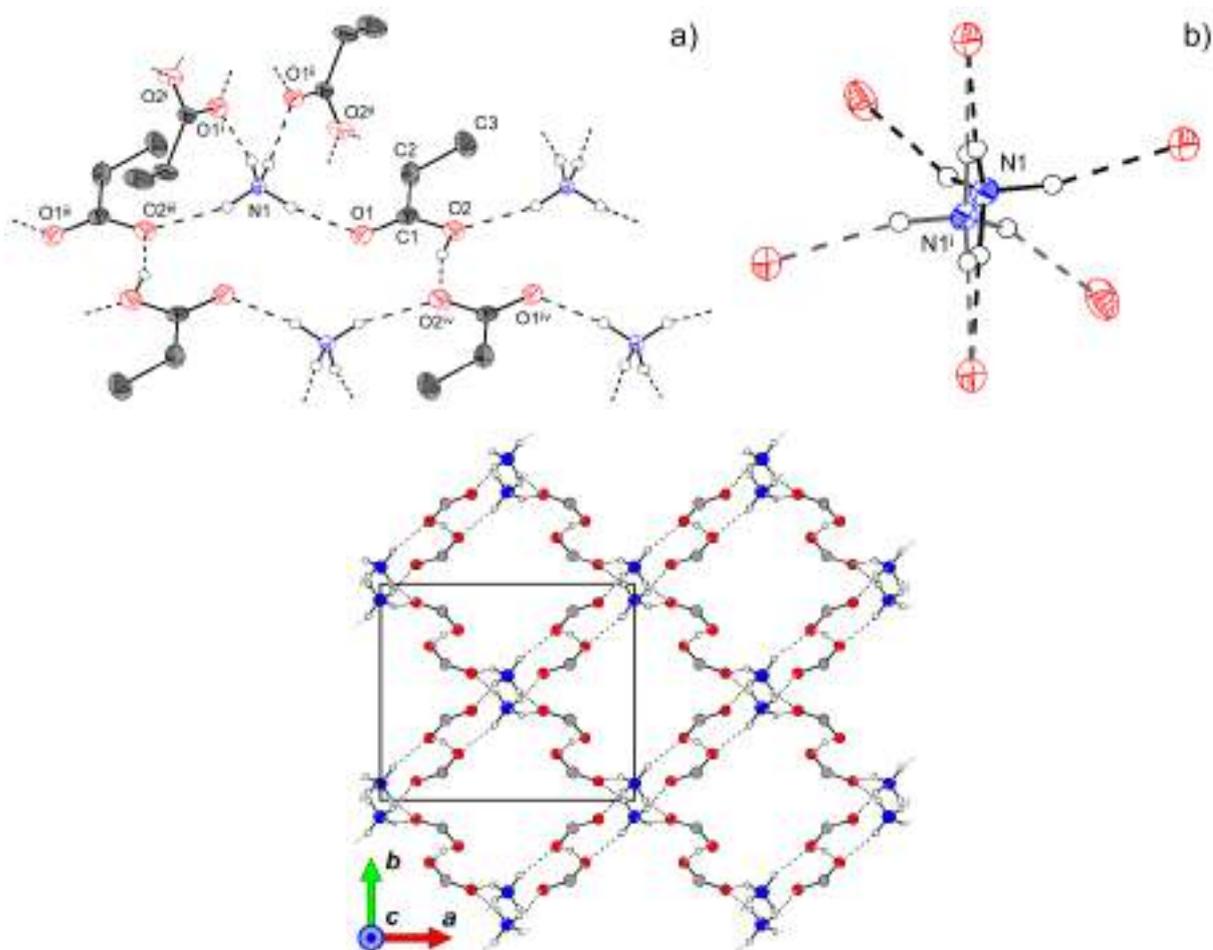


Рисунок П39. Кристаллическая структура $\text{NH}_4[\text{HProp}_2]$ (**XX-NH₄**): выделенный фрагмент структуры; разупорядоченный катион аммония и его ближайшее окружение; проекция водородсвязанного каркаса. Атомы водорода алифатических групп скрыты для наглядности. Коды симметрии: (i) $1-x, y, 1.5-z$; (ii) $x, 1-y, -0.5+z$; (iii) $0.5+x, 0.5+y, z$; (iv) $0.5-x, 0.5-y, 2-z$.

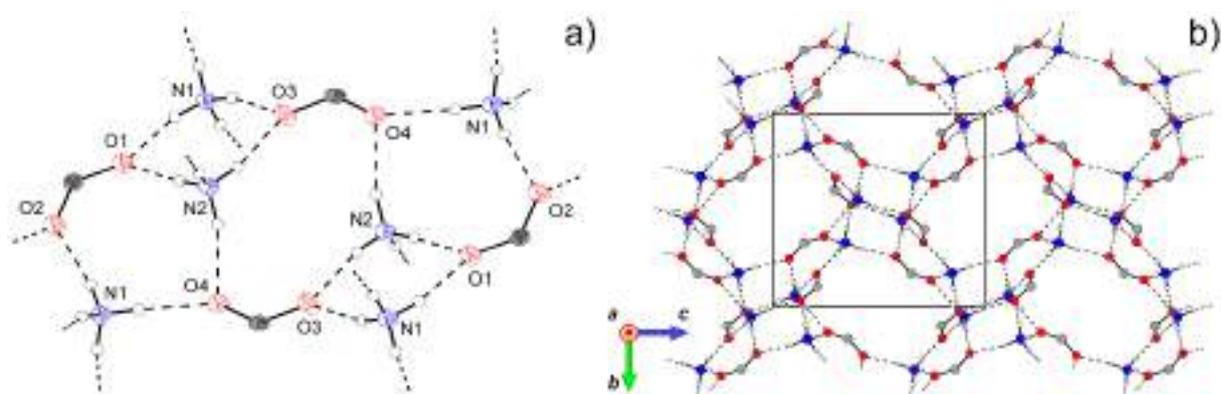


Рисунок П40. Кристаллическая структура NH_4HProp (**XXI-NH₄**): выделенный фрагмент структуры (слева); проекция водородсвязанного каркаса (справа). Алифатические группы пропионат-анионов и коды симметрии скрыты для наглядности.