

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Гавриков Андрей Вячеславович

**КОМПЛЕКСЫ РЭ С АНИОНАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ,  
СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ  
ЦИМАНТРЕНА И БЕНХРОТРЕНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность

02.00.01-Неорганическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

д.х.н. Ж.В. Доброхотова

Москва - 2016

## Содержание

	стр.
1. Введение	4
2. Обзор литературы	11
2.1. Карбоксилатные комплексы лантанидов	11
2.1.1. Методы синтеза карбоксилатов лантанидов	12
2.1.2. Структурное разнообразие карбоксилатов лантанидов	17
2.1.3. Магнитные свойства карбоксилатов лантанидов	24
2.2. Комплексы лантанидов с карбоновыми кислотами, содержащими стабильные металлоорганические производные в качестве заместителя в кислотном остатке	32
2.2.1. Ферроценкарбоксилаты лантанидов	32
2.2.2. Цимантренкарбоксилаты лантанидов	46
2.2.3. Бенхротренкарбоксилаты металлов	52
2.3. $3d-4f$ координационные соединения как прекурсоры сложных оксидов	55
2.3.1. Классические $3d-4f$ гетерометаллические карбоксилаты	55
2.3.2. Карбоксилатные комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащими стабильные металлоорганические производные	62
2.3.3. Преимущества прекурсорной методики получения $3d-4f$ сложных оксидов	65
2.4. Выводы из литературного обзора и постановка задачи	66
3. Экспериментальная часть	70
3.1. Используемые реагенты и растворители	70
3.2. Методы исследования	70
3.3. Синтез новых соединений	72
3.3.1. Синтез ацетатов-цимантренкарбоксилатов	72
3.3.2. Синтез ацетилацетонатов-цимантренкарбоксилатов	75
3.3.3. Синтез ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов	76
4. Результаты и их обсуждение	80

4.1. Синтез и структуры новых соединений	80
4.1.1. Ацетаты-цимантренкарбоксилаты: комплексы <b>1a-3a, 1b-3b, 4-7</b>	80
4.1.2. Ацетилацетонаты-цимантренкарбоксилаты: комплексы <b>8-13</b>	83
4.1.3. Ацетилацетонаты-бенхротренкарбоксилаты: комплексы <b>14, 15, 16a-18a, 16b-18b, 19-22</b>	85
4.2. Магнитные свойства новых соединений	89
4.2.1. Исследования методом статической магнитной восприимчивости	89
4.2.2. Исследования методом динамической магнитной восприимчивости	96
4.2.3. Особенности магнитного поведения новых соединений	105
4.3. Термическое поведение новых соединений	106
4.3.1. Низкотемпературное поведение (5 - 300 К)	106
4.3.2. Термолиз новых соединений. Получение сложных оксидов	108
4.3.3. Общая характеристика термического поведения новых соединений	118
4.4. Синтез и исследование сложных оксидов	120
4.4.1. Синтез и исследование $\text{LnMn}_2\text{O}_5$ ( $\text{Ln} = \text{Dy, Er}$ )	121
4.4.2. Синтез и исследование $\text{LnMnO}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Eu, Gd, Tb, Dy}$ )	125
4.4.3. Синтез и исследование $\text{LnCrO}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Er, Tm}$ )	129
4.4.4. Заключение к гл. 4.4.	132
5. Основные результаты и выводы	134
6. Список литературы	137
7. Приложение	156

## 1. Введение

**Актуальность работы.** В настоящее время карбоксилатные комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) являются одним из наиболее многочисленных, разнообразных и интенсивно исследуемых классов координационных соединений, что связано с возможностью проявления ими интересных и практически важных свойств – люминесцентных, магнитных, каталитических и т.д. – и, следовательно, принципиальной возможностью использования карбоксилатов РЗЭ в качестве основы (компонента или одного из таковых) функциональных материалов. В свою очередь, широкий спектр ценных свойств обусловлен структурным разнообразием этого класса соединений, определяющегося несколькими факторами – большими (до 12) координационными числами (КЧ) трехзарядных ионов РЗЭ, возможностью карбоксилат-анионов проявлять разнообразные структурные функции и т.д.

Интересную группу карбоксилатных комплексов РЗЭ образуют комплексы с анионами карбоновых кислот  $\text{RCOO}^-$ , содержащих в качестве заместителя R стабильные металлоорганические фрагменты. Большинство известных подобных комплексов составляют ферроцен- (ферроцен – бис-( $\eta^6$ -циклопентадиенил)железо) и циментренкарбоксилаты РЗЭ (цимантрен –  $\eta^5$ - (циклопентадиенил)трикарбонилмарганец), т.е., комплексы с анионами карбоновых кислот, содержащих в качестве заместителя стабильные  $\pi$ -комплексы переходных металлов. В этой связи перспективным представляется также начало исследований бенхротренкарбоксилатов (бенхротрен –  $\eta^6$ - бензолтрикарбонилхром) РЗЭ, сведения о которых в литературе отсутствуют. Такие соединения можно рассматривать и как "простые" карбоксилаты РЗЭ (поскольку они не содержат d-металлы в виде ионов, участвующих в формировании металлоостова), и как гетерометаллические 3d-4f соединения. Следовательно, они могут представлять интерес и как потенциальные молекулярные магнетики, SMM (в случае комплексов тяжелых РЗЭ), и как прекурсоры соответствующих сложных оксидов – манганитов, ферритов и хромитов – также проявляющих практически важные свойства (в первую очередь, магнитные). Причем в обоих случаях "программирование" желаемых

свойств/состава продуктов теоретически возможно уже на этапе синтеза конкретного карбоксилатного комплекса. Так, варьируя соотношение  $\text{Ln}^{3+}:\text{RCOO}^-$  или/и вводя в систему дополнительные некарбоксилатные лиганды, можно управлять составом (качественным и количественным) и локальной симметрией координационного окружения ионов  $\text{Ln}^{3+}$  и, таким образом, направленно конструировать молекулярные магнетики, обладающие наилучшими характеристиками. Кроме того, варьирование соотношения  $\text{Ln}^{3+}:\text{RCOO}^-$  (при оптимизации условий термолиза) позволяет задавать состав твердого продукта термолиза, что особенно актуально в том случае, когда в системе  $\text{Ln-M-O}$  возможно образование нескольких соединений (например, в системе  $\text{Ln-Mn-O}$  возможно образование двух семейств сложных оксидов –  $\text{LnMnO}_3$  и  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$ ).

Все это позволяет четко определить **цель настоящей работы**: синтез новых гетеролептических цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ и комплексное исследование полученных соединений.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих **задач**:

1. Синтез новых гетеролептических комплексов РЗЭ с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислот. Установление структуры и фазового состава (однофазности) полученных образцов комплексов для проведения последующих исследований.
2. Исследование магнитного поведения комплексов методами статической и динамической (начиная с Tb с целью обнаружения свойств SMM) магнитной восприимчивости.
3. Исследование низкотемпературного поведения полученных комплексов методом адиабатической калориметрии с целью установления наличия/отсутствия фазовых переходов; определение важнейших термодинамических характеристик комплексов:  $(C_p^0(T), S^0(T), \Phi^0(T), \Delta H^0(T))$
4. Исследование твердофазного термолиза новых цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ с целью установления принципиальной возможности получения соответствующих сложных оксидов с соотношением атомов гетерометаллов, заданным в структуре исходного комплекса.

5. Получение хорошо закристаллизованных однофазных образцов сложных оксидов в результате контролируемого термолиза соответствующих комплексов-прекурсоров. Исследование магнитного поведения полученных сложных оксидов для проверки соответствия величин важнейших магнитных характеристик ( $T_{N1}$  и др.) литературным данным.

### **Научная новизна и практическая значимость работы:**

Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 28 новых комплексных соединений, среди которых:

- Гетерокарбоксилатные комплексы РЗЭ:

1D-полимеры  $[Ln(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCСym})(\eta^2\text{-OOCСym})(\text{MeOH})]_n$  ( $Ln = \text{Nd, Gd, Dy, Er}$ ;  $\text{Сym} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ),

$[\text{Dy}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCСym})(\eta^2\text{-OOCСym})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot x n \text{THF} \cdot (1-x)n(\text{iPrOH}) \cdot (1-x)n \text{H}_2\text{O}$ ,

$[\text{Nd}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOCСym})(\text{СymCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0,5n(\text{iPrOH}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ,

$[\text{Gd}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOCСym})(\text{СymCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n \text{H}_2\text{O}$ ,

Биядерные  $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-OOCСym})_2(\eta^2\text{-OOCСym})_2(\eta^2\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ( $Ln = \text{Ho, Er, Tm}$ ).

- Гетеролептические ацетилацетонаты-карбоксилаты РЗЭ с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислот:

1D-полимеры  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-СymCOO})(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $Ln = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ ) и

$[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCВcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $Ln = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$  и  $\text{Y}$ ;  $\text{Вcr} = (\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ );

Моноядерные  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\eta^2\text{-OOCВcr})(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $Ln = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ).

Для комплексов, образующихся в системе  $\text{Ln}(\text{OAc})_3 - \text{СymCOOH} - \text{Solv}$  ( $\text{Solv}$  – органический растворитель/смесь растворителей) и гетеролептических бенхротренкарбоксилатов, образующихся в системе  $\text{Ln}(\text{acac})_3 - \text{ВcrCOOH} - \text{Solv}$ , рассмотрено влияние природы иона  $\text{Ln}^{3+}$  и состава сольвосистемы на структуру полученных комплексов.

Практически для всех новых соединений выполнено исследование магнитного поведения методом статической магнитной восприимчивости, а для комплексов тяжелых РЗЭ (начиная с Tb) – также исследование магнитного поведения в динамическом режиме. Обнаружено, что ряд комплексов тяжелых РЗЭ –



$[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCVcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (Ln = Tb, Dy, Er, Yb) – проявляют свойства, характерные для молекулярных магнетиков (SMM). Практически для всех этих комплексов определены важнейшие характеристики релаксационных процессов – величины энергетических барьеров обращения намагниченности (перемагничивания)  $\Delta E/k_B$  и времен релаксации  $\tau_0$ .

Впервые проведено исследование низкотемпературного поведения новых комплексов методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5 – 300 К. Для всех исследованных комплексов показано отсутствие низкотемпературных фазовых превращений.

Впервые выполнено подробное исследование термолиза новых соединений. Установлено, что термолиз всех комплексов носит сложный характер, а его первая стадия для гетерокарбоксилатных комплексов и гетеролептических ацетилацетонатов-цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов неодинакова и определяется строением металлоостова. Показано, что конечными продуктами термолиза всех исследованных комплексов в атмосфере искусственного воздуха в условиях ТГ-эксперимента являются соответствующие сложные оксиды, причем соотношение атомов гетерометаллов, заданное в структуре исходных комплексов, сохраняется. Таким образом, показана принципиальная возможность использования полученных комплексов в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов.

Впервые проведена оптимизация условий твердофазного термолиза полученных соединений на воздухе, что позволило получить хорошо закристиллизованные образцы соответствующих сложных оксидов –  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$ ,

$\text{LnMnO}_3$  и  $\text{LnCrO}_3$  – в структуре которых количественное соотношение атомов гетерометаллов остается неизменным (по сравнению с исходными комплексами-прекурсорами).

Выполнено исследование магнитного поведения образцов сложных оксидов. Показано хорошее согласование величин основных магнетохимических характеристик полученных образцов сложных оксидов ( $T_N$  и др.) с литературными данными для этих веществ.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Разработка методов направленного синтеза и выделения новых гетеролептических карбоксилатных комплексов РЗЭ с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислоты в виде монокристаллов хорошего качества, пригодных для проведения РСА.
- Исследование магнитного поведения полученных новых комплексов. Установление проявления свойств SMM комплексами тяжелых РЗЭ.
- Использование методов низкотемпературной адиабатической калориметрии и ДСК для установления отсутствия низкотемпературных фазовых превращений/переходов в исследуемых комплексах.
- Использование методов ТГА и ДСК для установления принципиальной возможности использования новых комплексов в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов. Оптимизация условий термолиза для получения хорошо закристаллизованных образцов сложных оксидов, пригодных для проведения РФА и магнитных исследований.
- Получение сложных оксидов в результате термолиза соответствующих новых карбоксилатных комплексов и исследование их магнитного поведения.

### **Личный вклад автора.**

Автор работы принимал непосредственное участие в постановке задач работы, осуществлял сбор и систематический анализ литературных данных; планировал и проводил эксперименты по синтезу и выделению образцов целевых комплексов в виде монокристаллов, пригодных для РСА. Проводил исследования

методами ИК, ДСК и ТГА. С участием автора проведена оптимизация условий термолиза полученных комплексов и препаративное получение хорошо закристаллизованных образцов соответствующих сложных оксидов. Автор принимал непосредственное участие в физико-химических исследованиях полученных соединений (как комплексов, так и сложных оксидов), в обсуждении полученных результатов и подготовке их к публикации, а также к представлению на российских и международных конференциях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Автор искренне благодарит своего научного руководителя Доброхотову Ж.В., а также к.х.н. П.С.Коротеева, д.х.н. А.Б. Илюхина, к.х.н. Н.Н. Ефимова, к.х.н. Тюрина А.В., к.х.н. Рюмина М.А., к.х.н. Д.И. Кирдянкина и д.х.н., зав. лаб., акад. В.М. Новоторцева, без участия которых выполнение данной работы было бы невозможным.

Высокая **степень достоверности результатов** определяется использованием широкого спектра надежных и воспроизводимых **методов синтеза и исследования** физико-химических свойств веществ:

- Стандартный растворный метод синтеза – кристаллизация из раствора на воздухе и при упаривании в вакууме;
- Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ;
- Элементный анализ;
- Спектроскопия ИК-НПВО;

- Термогравиметрический анализ (ТГА) в сочетании с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и низкотемпературная адиабатическая калориметрия;
- Методы статической и динамической магнитной восприимчивости.

### **Апробация работы.**

Результаты выполненных исследований были представлены на конференциях всероссийского и международного уровня: XXVI Международной Чугаевской Конференции по координационной химии (Казань, 2014); VI Международной научной конференция «Новые перспективные материалы и технологии их получения (НПМ-2014)» (Волгоград, 2014); V Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2015); II Байкальском Материаловедческом Форуме (Улан-Удэ, 2015); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2015» (Воронеж, 2015); XII Международной конференции «Спектроскопия Координационных Соединений» (Туапсе, 2015); VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2016); XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016) (Москва, 2016); Solid State Chemistry Conference (SSC) (Прага, 2016).

## 2. Обзор литературы

### 2.1. Карбоксилатные комплексы лантанидов

Карбоксилаты РЗЭ – это гомо- или гетеролептические комплексы, в структуре которых координационными центрами являются катионы РЗЭ, а роль остовообразующих лигандов выполняют анионы карбоновых кислот.

В настоящее время в литературе описано множество карбоксилатных производных РЗЭ. Этот класс координационных соединений характеризуется огромным структурным разнообразием, что обусловлено, прежде всего, "структурной гибкостью" карбоксилат-анионов: их различной дентатностью и, как следствие, возможностью проявления разнообразных структурных функций.

Наряду с "классическими" карбоксилатами РЗЭ – комплексами с анионами  $\text{RCOO}^-$ , содержащими алифатические, ароматические либо полифункциональные органические радикалы в качестве заместителей R – несомненный интерес представляют комплексы РЗЭ с карбоксилат-анионами  $\text{RCOO}^-$ , в которых роль R выполняет стабильный металлоорганический радикал (схема 1).

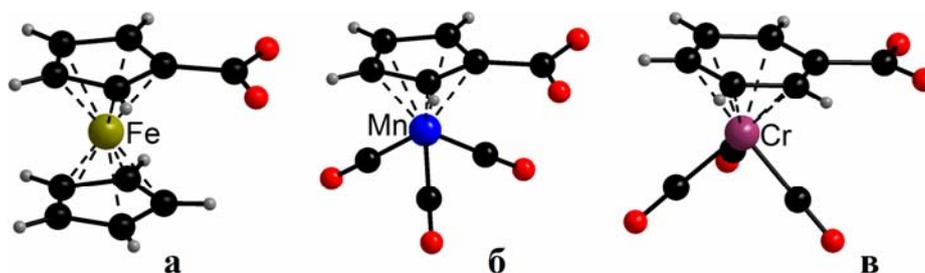


Схема 1. Ферроцен- (а), цимантрен- (б) и бенхротренкарбоновая (в) кислоты.

Большинство подобных известных комплексов составляют производные ферроцена (*бис*-( $\eta^6$ -циклопентадиенил)железа, Fc) [1]. После появления работы [2] начались исследования цимантренкарбоксилатных комплексов РЗЭ (цимантрен –  $\eta^5$ -(циклопентадиенил)трикарбонилмарганец, Cym). Наконец, немногочисленные примеры карбоксилатов *s*- и *d*-металлов, содержащих в качестве заместителя остаток бенхротрена ( $\eta^6$ -бензолтрикарбонилхрома, Bcr) [3], позволяют говорить о возможности синтеза бенхротренкарбоксилатов РЗЭ.

Известно, что Fc, Cym, и Bcr проявляют склонность к реакциям электрофильного замещения, что делает возможной направленную модификацию

этих соединений и, следовательно, получение различных комплексов металлов (в том числе, карбоксилатных), содержащих радикалы ферроцена, цимантрена и бенхротрена в качестве составной части молекул/ионов лигандов [4 – 6]. Вместе с тем, Fc, Cym и Vcg являются химически и термически довольно устойчивыми. Это позволяет использовать для синтеза координационных соединений, содержащих такие фрагменты, практически те же методы, что применяются для синтеза комплексов металлов с "обычными" лигандами. Подобное утверждение применимо и к карбоксилатным производным Fc, Cym и Vcg, что делает целесообразным проведение общего обзора синтетических методик, применяемых для получения карбоксилатов РЗЭ, их структурных особенностей и некоторых физико-химических свойств.

### **2.1.1. Методы синтеза карбоксилатов лантанидов**

**Методы синтеза** карбоксилатов иттрия и лантанидов можно разделить на две большие группы.

**Первая группа** – традиционные **растворные методы "мягкой химии"**, которые предполагают проведение реакций растворного синтеза целевых продуктов в условиях, близких к стандартным, т.е., при атмосферном давлении и относительно невысоких (до 100°C) температурах. Подобные методики не требуют использования сложного оборудования, и на протяжении всего синтетического процесса сохраняется возможность контроля его важнейших характеристик (рН, концентраций реагентов, температуры и т.д.). Преимуществами таких методов являются высокая воспроизводимость и достаточно высокие выходы целевых продуктов. Однако использование данных методик требует тщательного подбора качественного и количественного состава сольвосистемы, учета возможности протекания побочных реакций, снижающих выход целевого продукта. К ограничениям также следует отнести и возрастающее время синтеза при использовании высококипящих растворителей.

**Вторая группа** методов – **сольвотермальные** [7]. Эти методы основаны на повышении растворимости большинства веществ при существенном увеличении давления и температуры, т.е. **проведении реакций синтеза в условиях, далеких**

**от стандартных**, (при температурах  $>100^{\circ}\text{C}$  и давлении порядка нескольких атм). Проведение сольвотермального синтеза требует привлечения специального оборудования, а длительность процессов относительно велика. Кроме того, для обеспечения удовлетворительной воспроизводимости необходимо тщательное соблюдение условий синтеза ( $T$ ,  $t$ ,  $P$ ). Однако использование таких методик позволяет проводить реакции, зачастую неосуществимые методами "мягкой химии": когда исходные вещества/предполагаемые продукты реакции при "комнатных" условиях не обладают удовлетворительной растворимостью ни в одном доступном растворителе, что делает невозможным проведение реакции/выделение хорошо закристаллизованного продукта в условиях методик "мягкой химии".

### **Использование методов "мягкой химии" для синтеза карбоксилатных комплексов РЗЭ**

Одним из наиболее удобных принципов классификации растворных методов синтеза карбоксилатов РЗЭ может быть природа целевой реакции: методики, основанные на реакциях нейтрализации, обмена или замещения.

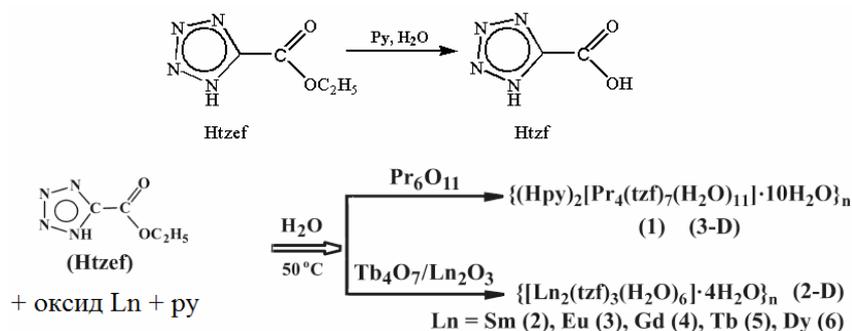
- **Методики, основанные на реакциях нейтрализации**

Практически во всех работах, в которых для синтеза карбоксилатов Ln – используются классические реакции нейтрализации, в качестве лантанидсодержащих реагентов используются оксиды РЗЭ [8-15]. Невозможность использования в качестве реагентов гидроксидов РЗЭ обусловлена трудностью их получения, склонностью к дегидратации и переходу в малореакционноспособные оксоформы и т.д. [16].

Реакции нейрализации чаще всего проводят с использованием водных растворов карбоновых кислот. Эти методики пригодны для получения комплексов лантанидов с анионами хорошо растворимых в воде сильных кислот и хорошей растворимостью целевого продукта в присутствии избытка воды. Так, большинство известных работ такие методики, используются для получения галогенацетатов Ln [8-12, 17]. В редких случаях указанные ограничения удается обойти, так в [13, 14] сообщается о синтезе ацетатов Ln в результате растворения

соответствующих оксидов в избытке ледяной уксусной кислоты ( $K_a \approx 1,2 \cdot 10^{-5}$  [18]). Проведение синтеза в избытке воды (являющейся так же, как правило, одним из гетеролигандов) в сочетании с большой длительностью синтеза позволило получить целевые комплексы –  $[Ln_2(OAc)_6(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ .

Авторы работы [15] использовали принципиально иной подход. Источник карбоксилатных лигандов – 1H-тетразол-5-муравьиная кислота – генерируется *in situ* в результате мягкого гидролиза соответствующего сложного эфира (схема 2). Поскольку гидролитические процессы протекают (без температурного или иного "ускорения") не одновременно, авторам удалось получить 2D- и 3D-полимерные карбоксилаты Ln в виде кристаллов за счет растянутой во времени генерации карбоксилат-анионов и, соответственно, постепенного роста кристаллов.



**Схема 2.** Синтетическая методология, использованная в работе [15] (с изменениями).

- **Методики, основанные на реакциях обмена**

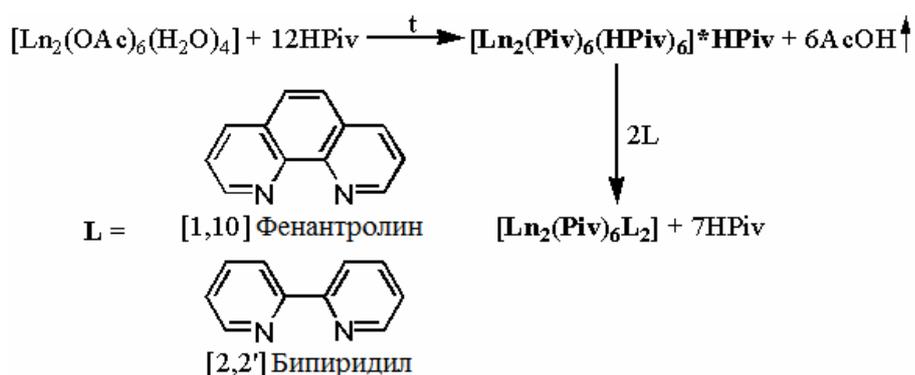
Обменные методики синтеза карбоксилатов лантанидов основываются на реакциях между хлоридами [19] или нитратами [20-22] лантанидов и карбоксилатами ЩЭ [21, 22] или органических оснований [19, 20], проводимые, как правило, в водно-органических сольвосистемах, при этом необходимо учитывать возможность разделение целевого и побочного продуктов – карбоксилатного комплекса и хлорида/нитрата ЩЭ/органического основания, что основано на различной их растворимости.

Очевидно, что в случае реализации такой методики выход целевого продукта должен быть не слишком велик и ограничиваться количеством комплекса, первоначально выпавшего в осадок. Оставшееся же в растворе вместе с побочным продуктом количество карбоксилатного комплекса "теряется". Действительно, в

подавляющем большинстве "обменных" работ выходы целевых продуктов не превышают 40 – 50% [19-20, 22]; несколько больше (60-70%) они в тех случаях, когда нет необходимости в синтезе кристаллического продукта [21].

• **Методики, основанные на реакциях замещения**

В этих методик лежит реакция взаимодействия соли лантанида с кислотой, проявляющей более сильные кислотные свойства, нежели кислота, образующая исходную соль, или же с большим избытком более слабой кислоты. Классификацию подобных методик можно проводить на основании природы аниона в лантанидсодержащем реагенте. В качестве исходных реагентов чаще всего используются ацетаты  $\text{Ln}(\text{OAc})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [14, 17, 23-28], реже – гидратированные нитраты  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [29, 30]. Так синтетическая методология работ [14, 23-28] (Схема 3), посвященных синтезу и исследованию пивалатных (триметилацетатных) комплексов лантанидов, предполагает получение последних в результате реакции гидратированных ацетатов с избытком пивалево́й кислоты. Введение в систему большого избытка кислоты необходимо, во-первых, для смещения равновесия реакции в сторону продукта, во-вторых, потому, что пивалево́я кислота в данном случае служит растворителем, а в случае [23, 24, 26-28] – также источником дополнительных лигандов для комплексов  $[\text{Ln}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6] \cdot \text{HPiv}$ .



**Схема 3.** Синтетическая методология, использованная в работах [14, 23-28].

В работе [17] было синтезировано и структурно охарактеризовано семейство трифторацетатных комплексов туллия(III). Как и в случае пивалатных комплексов, авторами использовался избыток соответствующей кислоты, однако превышение стехиометрического количества (на 20%) было не настолько велико, что связано с

тем, что трифторуксусная кислота относится к числу гораздо более сильных кислот, нежели уксусная.

В работах [29, 30] в качестве лантанидсодержащих реагентов были использованы гидратированные нитраты  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . В работе [30] использовался избыток трифторуксусной кислоты. Авторы работы [29] сообщают о синтезе комплексов состава  $\text{Ln}_2(\text{mnp})_6(\text{phen})_2$  в результате реакции  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  с 6-метоксинафтилпропионовой кислотой и 1,10-фенантролином. Хотя авторы не уточняют детали синтеза, представляется очевидным, что синтез проводился либо в достаточно разбавленных растворах – дабы обеспечить достаточное количество карбоксилат-анионов, образующихся в результате диссоциации относительно слабой 6-метоксинафтилпропионовой кислоты – либо с добавлением депротонирующего агента – основания.

### **Сольвотермальные методы синтеза карбоксилатов РЗЭ**

Эта группа методов в настоящее время широко применяется для синтеза координационных соединений, в том числе, карбоксилатных комплексов лантанидов. Большинство работ, посвященных сольвотермальному синтезу карбоксилатов Ln, относятся к китайским научным школам [31-38]. Известны также работы научных школ из других стран [39, 40].

С использованием сольвотермальных методик возможно получать карбоксилаты лантанидов разнообразной структуры. Так, варьируя продолжительность синтеза, природу лантанидсодержащего реагента, карбоновой кислоты и добавочных лигандов, а также качественный и количественный состав сольвосистемы, можно получать как олигоядерные [33, 36], так и полмерные комплексы различной размерности – 1D- [34, 35, 40], 2D- [35, 37, 38] и 3D- [31, 32, 39]. Особого внимания заслуживают работы [31,32,35]. В первых двух для получения целевых продуктов используется реакция образования соответствующей кислоты – бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты – *in situ* из ее полного ангидрида. Авторы работы [35] показали влияние темплатирующего агента – пивалата натрия  $(\text{CH}_3)_3\text{COONa}$  – на структуру комплексов, образующихся в системе  $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_2\text{nica} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{nica}$  – 2-гидроксиникотиновая кислота). Так,

в отсутствие  $(\text{CH}_3)_3\text{COONa}$  при прочих одинаковых условиях были получены 1D-цепные полимеры  $[\text{Ln}(\text{Hnica})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4]_n$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ), в то время как введение темплатирующего агента привело к образованию слоистых 2D-полимеров  $\{[\text{Ln}_3(\text{Hnica})_6(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{NO}_3\}_n$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$ ) и  $\{[\text{Gd}(\text{Hnica})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  с различной структурой слоев.

Особенно полезны гидротермальные методы для синтеза полимерных карбоксилатов РЗЭ, так как подавляющее большинство этих соединений обладает чрезвычайно малой растворимостью в воде и большинстве обычных органических растворителей, что делает невозможным получение хорошо закристаллизованных образцов этих комплексов с применением традиционных "растворных" методик. Использование же сольвотермальных методов позволяет получать полимерные комплексы в кристаллическом виде, причем в первую очередь комплексы лантанидов с анионами ди- и поликарбоновых кислот. Это справедливо и для карбоксилатных комплексов с карбоновыми кислотами ароматического ряда или же иными карбоновыми кислотами, соединения с анионами которых также обладают плохой растворимостью в большинстве растворителей.

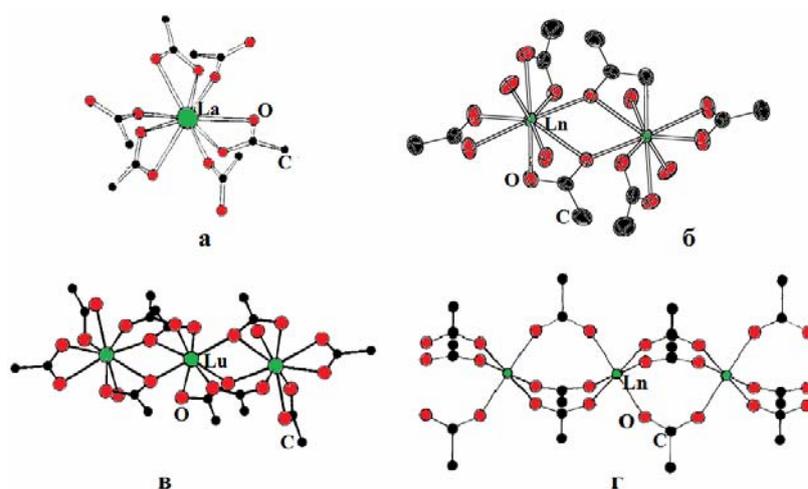
Таким образом, анализ методик сольвотермального синтеза позволил заключить, что основная его особенность – "многофакторность", т.е., возможность варьирования практически каждого синтетического аспекта (вплоть до введения в систему посторонних агентов, не принимающих участия в реакции как таковой, но оказывающих влияние на структуру получаемых комплексов) реакции. Ввиду этого представляется целесообразным не проводить четкую классификацию гидротермальных методик, а провести их сравнение по наиболее важным параметрам. Результаты сравнения представлены в табл. П2.

### 2.1.2. Структурное разнообразие карбоксилатов лантанидов

Структурное разнообразие представителей этого класса обусловлено несколькими факторами.

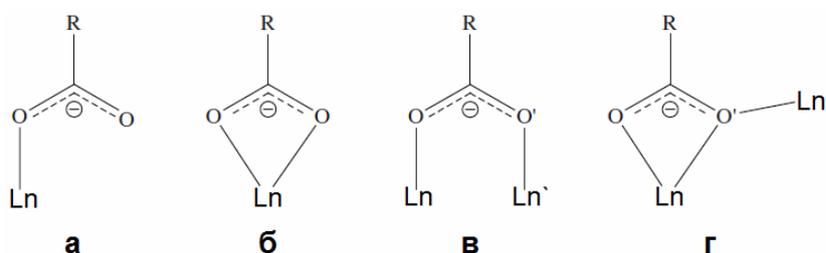
1. Реализация для атомов Ln больших (в среднем от 6 до 12) КЧ в сочетании с их "координационной гибкостью", то есть возможностью атомов Ln одной природы реализовывать различные КЧ даже в структуре одного соединения, что

обуславливает значительное структурное разнообразие комплексов Ln с карбоксилатными лигандами одной природы, в частности, ацетатных комплексов (рис. 1).



**Рисунок 1.** Структурное разнообразие ацетатных комплексов лантанидов: (а) моноядерный анион  $[\text{La}(\text{OAc})_6]^{3-}$  [41]; (б) биядерные молекулы  $[\text{Ln}_2(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$  [13]; (в) трехъядерный анион  $[\text{Lu}_3(\text{OAc})_{10}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  [42]; (г) полимерные молекулы  $[\text{Ln}(\text{OAc})_3]_n$  [43]. Рисунки приведены с изменениями.

## 2. Возможность карбоксильной группы проявлять самые разнообразные структурные функции (способы координации) (рис. 2).

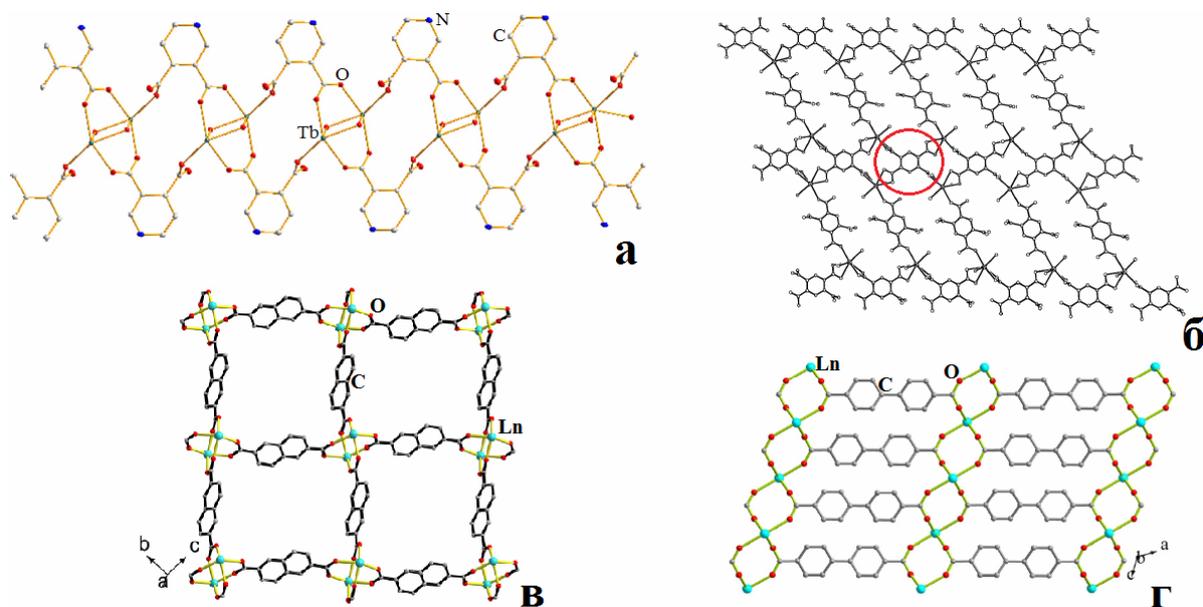


**Рисунок 2.** Некоторые наиболее распространенные способы координации карбоксилат-аниона в комплексах с ионами лантанидов:  $\eta^1$  – монодентатный концевой (терминальный) (а);  $\eta^2$  – бидентатный хелатный (б);  $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^2$  – бидентатный мостиковый (в);  $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$  – тридентатный хелатно-мостиковый (г) [44]. Приведено с изменениями.

Разнообразие способов координации карбоксилат-анионов делает возможным существование отличающихся по строению комплексов с одними и теми же карбоксилатными лигандами, например, ацетат-анионами (рис. 1).

## 3. Основность карбоновой кислоты, то есть число карбоксильных групп в ее молекулах. Практически все известные поликарбоксилаты РЗЭ относятся к

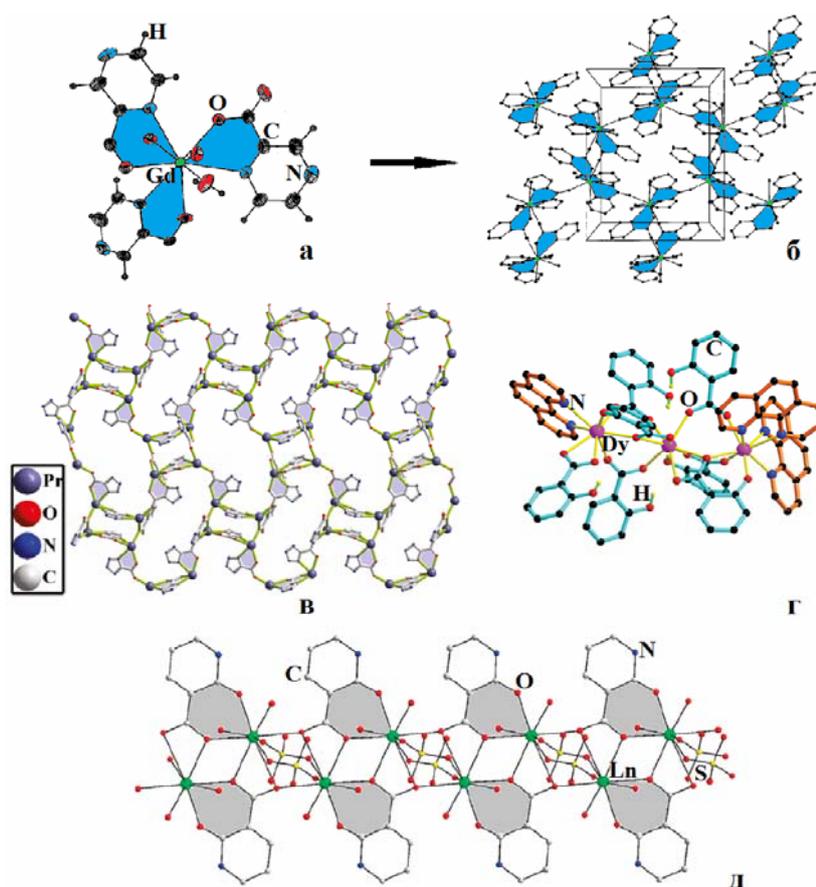
полиядерным соединениям различной размерности – 1D-, 2D- или 3D-полимерам (рис. 3).



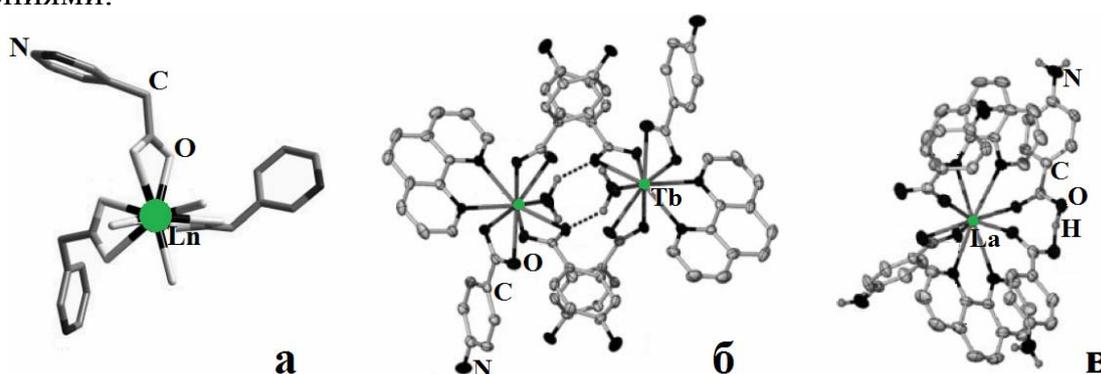
**Рисунок 3.** Структурное разнообразие поликарбоксилатных комплексов лантанидов: **(а)** 1D-полимер  $[\text{Tb}_2(\text{Dinic})_2(\text{phen})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$  [45]; **(б)** 3D-полимер  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{bttec})_{0,5}(\text{bttec})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$  (в проекции на плоскость) [31]; **(в)** 2D-полимеры  $[\text{Ln}(\text{NDC})(\text{NO}_3)(\text{DMA})_2]_n$  [37]; **(г)** 2D-полимеры  $[\text{Ln}(\text{bpdc})(\text{NO}_3)(\text{DMA})_2]_n$  [38]. Рисунки приведены с изменениями.

Таким образом, можно заключить, что комплексы РЗЭ с анионами многословных карбоновых кислот с большой долей вероятности будут иметь полимерную структуру.

4. **Природа заместителя R в карбоксилат-анионе.** Так, в состав его могут входить одна или несколько некарбоксильных функциональных групп (донорных центров), также координирующихся катионами Ln. Причем решающее значение имеет не только природа, но и позиция/положение некарбоксильного донорного центра. В большинстве случаев координации функциональной группы, входящей в состав заместителя в карбоксилат-анионе, речь идет о "совместной" координации этой группы и одного из атомов кислорода карбоксильной группы одним и тем же атомом металла (рис. 4) с образованием энергетически выгодных структурных фрагментов – как правило, плоских пяти- [15, 46] и шестичленных [35, 36] циклов (рис. 5).



**Рисунок 4.** Влияние координации некарбоксилатных донорных центров в составе монокарбоксилат-анионов на структуру комплексов лантанидов: (а, б) 2D-полимерный  $\{[La(Pyridine)_3(H_2O)] \cdot 2,5H_2O\}_n$  [46]; (в) 3D-полимерный  $\{(Hpy)_2[Pr_4(tzf)_7(H_2O)_{11}]_3 \cdot 10H_2O\}_n$  [15]; (г) трехъядерный  $[Dy_3(HSA)_5(SA)_2(phen)_3]$  [36]; (д) 1D-полимерный  $[Gd(Hnica)(H_2O)_2SO_4]_n$  [35]. Рисунки приведены с изменениями.

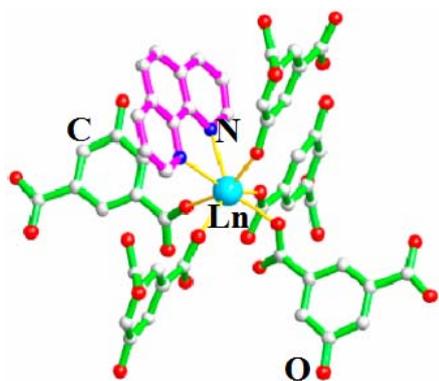


**Рисунок 5.** Молекулярная структура  $[Ln(3-pyridyl)_3(H_2O)_3]$  (а) [47];  $[Tb(paba)_3(phen)(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O$  (б) и  $[La(paba)_3(pabaH)(phen)_2]_2$  (в) [49]. Рисунки приведены с изменениями.

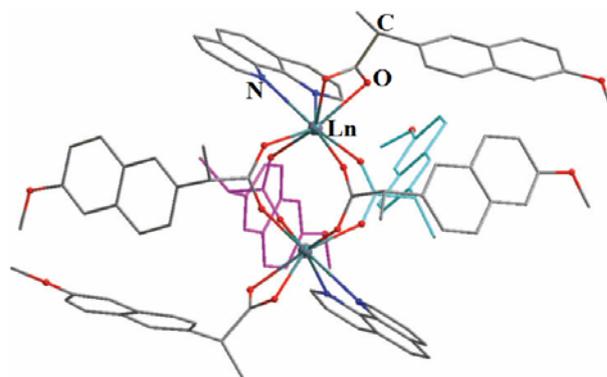
При этом второй атом кислорода карбоксильной группы, не вовлеченный в образование устойчивого циклического фрагмента, как правило, координируется другим атомом Ln. Таким образом, становится возможным (и реализуется) образование олиго- (рис. 4г) [36] или полиядерных (рис. 4а-в) [15, 46] структур.

Однако, как было сказано выше, чрезвычайно важным является также позиция некарбоксильного донорного центра. Анализ литературы позволяет заключить, что образование энергетически выгодных плоских пяти- или шестичленных циклических структурных фрагментов в большинстве случаев является практически необходимым условием координации конкретного донорного центра. Так, в структурах пиридил-2-ацетатов лантанидов [47], атомы Ln координируют лишь атомы кислорода карбоксилат-анионов; при этом не координируется ни один из атомов азота пиридиновых остатков (рис. 5а) ввиду невозможности образования энергетически выгодных плоских циклических фрагментов – несмотря на то, что пиридин и его производные являются "хорошими" лигандами для комплексов РЗЭ [27, 30, 48]. По этой же причине не координируются атомы азота, входящие в состав 2-гидроксиникотинат-анионов [35] (рис. 4д), а также атомы азота аминогрупп, входящих в состав *n*-аминобензоат-анионов [49] (рис. 5 б, в).

В некоторых случаях возможны исключения из этого правила – когда некарбоксильный донорный центр занимает невыгодное положение в структурно жестком заместителе и образование энергетически выгодных циклических фрагментов невозможно, но выгодна "отдельная" координация этого центра. Так, в [39] описаны комплексы лантанидов с анионами 5-гидроксоизофталевой кислоты. Каждый атом Ln в структуре этих комплексов координирует, помимо четырех атомов кислорода четырех монодентатных карбоксильных групп и двух атомов азота молекулы хелатирующего добавочного лиганда (1,10-фенантролина), также атом кислорода 5-оксоизофталат-аниона, образовавшегося при полном депротонировании кислоты (рис. 6). Очевидно, подобная "отдельная" координация стала возможна, так как при депротонировании гидроксильной группы существенно возрастает ее донорная способность – за счет появления свободного электрона, более не вовлеченного в образование связи О–Н. Однако примеры подобной "самостоятельной" координации некарбоксильных донорных групп немногочисленны.



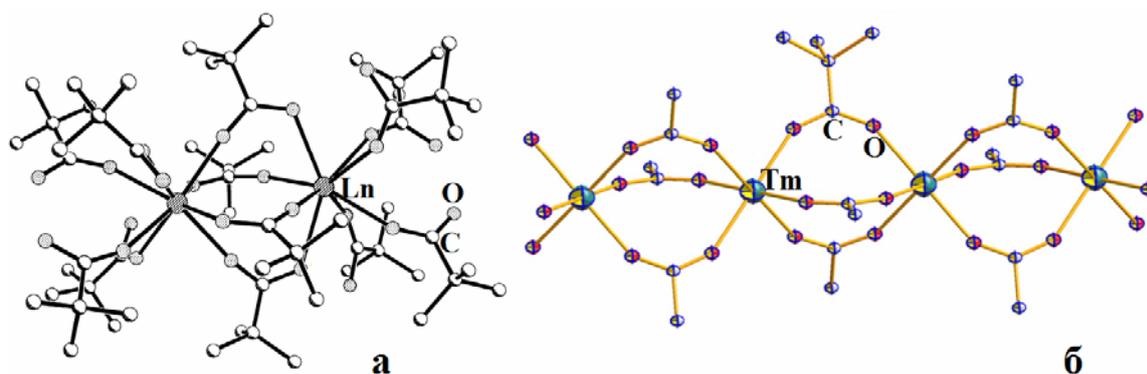
**Рисунок 6.** Координационное окружение атома Ln в структурах  $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-mnp})_4(\text{mnp})_2(\text{phen})_2]$  [29]. Приведено с изменениями.



**Рисунок 7.** Молекулярная структура  $[\text{Ln}(\text{phen})(\text{hipa})]_n$  [39]. Приведено с изменениями.

Однако в случае заместителей, в составе которых нет функциональных групп, способных к координации, существенно влияние стерического фактора: структурное разнообразие комплексов с анионами карбоновых кислот, содержащих объемные и/или жесткие/негибкие заместители (например, радикалы полиароматических углеводородов [29] (рис. 7)), как правило, значительно меньше, чем комплексов с карбоксилат-анионами, в состав которых входят небольшие, компактные заместители [13, 41-43] (рис. 2).

5. **Природа иона лантанида** также оказывает существенное влияние на структуру карбоксилатных комплексов. Например, известно, что кристаллическая структура большинства пивалатных (триметилацетатных) комплексов РЗЭ, полученных в результате кристаллизации из растворов, содержащих большой избыток пивалево́й кислоты, построена из биядерных молекулярных фрагментов состава  $[\text{Ln}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6]$  ( $\text{Ln}=\text{Ce-Er}$ ) (рис. 8а) [14]. Видно, что каждый атом лантанида координирует атомы кислорода, принадлежащие не только пивалат-анионам, но и молекулам самой кислоты, при этом КЧ=8, характерное для атомов Ln. Однако в [25] показано, что полученный при соблюдении аналогичных условий синтеза пивалат туллия  $[\text{Tm}(\text{Piv})_3]_n$  имеет уже 1D-полимерную структуру с КЧ=6, и построенную с участием только пивалат-анионов (рис. 8б).



**Рисунок 8.** Молекулярная структура  $[Ln_2(Piv)_6(HPiv)_6]$  ( $Ln=Ce-Er$ ) (а) [14]; молекулярная структура  $[Tm(Piv)_3]_n$  (б) [25]. Рисунки приведены с изменениями.

Подобная закономерность обусловлена уменьшением ионного радиуса  $Ln^{3+}$  с ростом атомного номера и, следовательно, возникновением стерических затруднений, делающих невозможным образование пивалатных комплексов с большими КЧ центральных атомов в случае пивалата Tm и, вероятно, более тяжелых Ln (Yb и Lu, а также Y).

6. **Присутствие в синтетической системе добавочных некарбоксилатных лигандов и их природа** (дентатность, природа донорных центров, стерические особенности). Этот фактор способен влиять на структуру карбоксилатных комплексов лантанидов, однако не является определяющим. Так, анализ литературы показал, что даже в случае комплексов лантанидов с монокарбоксилат-анионами, не содержащими никаких донорных групп (кроме карбоксильной), введение в систему небольших монодентатных лигандов может привести к образованию как биядерных [2, 13, 48, 50], так и полимерных комплексов различной размерности [15, 31, 51]. То есть, роль таких лигандов сводится лишь к завершению координационной сферы атомов Ln. При рассмотрении карбоксилатных комплексов с би- и полидентатными добавочными лигандами влияние природы последних можно определить четче. В случае комплексов лантанидов с анионами монокарбоновых кислот введение добавочных би- и полидентатных лигандов в большинстве случаев приводит к образованию би- или олигодерных структур (рис. 4г; 5б, в; 7), то есть добавочные лиганды блокируют образование 1D-полимерных структур. В случае комплексов с

анионами ди- и поликарбоновых кислот, роль полидентатных лигандов сводится к завершению координационного окружения атомов Ln.

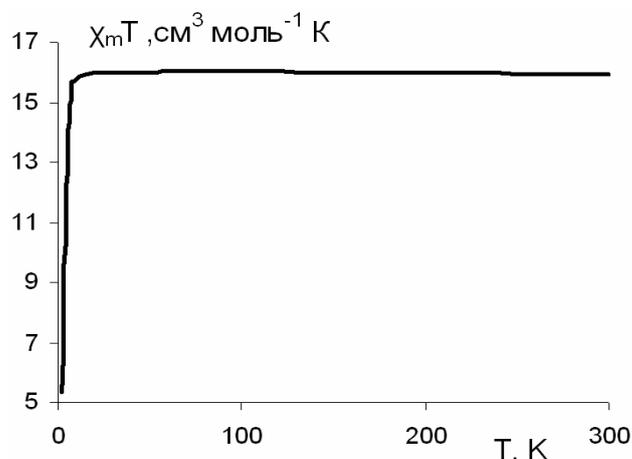
### 2.1.3. Магнитные свойства карбоксилатов лантанидов

Лантаниды – это 15 элементов, у которых начинает заполняться  $f$ -орбиталь, РЗЭ – это те же лантаниды + сам лантан + иттрий. В ряду лантанидов при возрастании порядкового номера от 58 до 71 число  $4f$ -электронов монотонно возрастает от  $n=1$  (Ce) до  $n=14$  (Lu). Электронная конфигурация внешнего уровня:  $6s^2 5d^1 4f^0$  (La)  $\rightarrow$   $6s^2 5d^1 4f^{14}$  (Lu). Незаполненность  $4f$ -электронной орбитали (за исключением Lu с  $n=14$ ) приводит к появлению нескомпенсированного спинового (**S**) и орбитального (**L**) магнитных моментов. В атомах или ионах лантанидов  $4f$ -орбиталь расположена глубоко и значительно экранирована от действия кристаллического поля электронными орбиталями  $5s^2$  и  $5p^6$ . Полный магнитный момент атомов Ln (**J**), является суммой спинового (**S**) и орбитального (**L**) моментов. В основном состоянии для лантанидов от Gd до Yb  $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ , а от Ce до Eu  $\mathbf{J}=\mathbf{L}-\mathbf{S}$ . Для атомов/ионов лантанидов существует вероятность перехода в одно из возбужденных электронных состояний, для этого достаточно переместить один (или больше) из  $f$ -электронов, не нарушая принцип Паули. Каждый уровень под действием кристаллического поля (лигандов) расщепляется на  $m_J$  подуровней с минимальной энергетической разницей порядка  $100\text{-}200\text{ см}^{-1}$ . Но не все эти уровни всегда можно наблюдать: в зависимости от симметрии ближайшего окружения может быть реализовано разное количество  $m_J$  подуровней. Поэтому магнитное поведение координационных соединений лантанидов достаточно специфично и, в основном, определяется структурой магнитных уровней этих металлов. Так как энергетические уровни Ln представляют собой мультиплеты, слабо расщепленные кристаллическим полем, а константы спин-орбитального взаимодействия для лантанидов составляют тысячи обратных сантиметров, при обычной температуре расщепление между мультиплетами весьма велико по сравнению с  $kT$ . Согласно [52], соотношение  $\mu = g [J(J+1)]^{1/2}$ , где  $J$  – квантовое число, связанное с полным моментом основного

состояния,  $g = g(J)$  - g-фактор этого состояния, должно выполняться для свободных ионов и даже некоторых соединений РЗЭ, а температурная зависимость эффективного магнитного момента практически отсутствует вплоть до гелиевых температур.

Поведение ионов лантанидов в молекулярных соединениях возможно рассматривать в простейшем случае в приближении свободного иона [52].

Действительно, для некоторых элементов магнитные моменты можно предсказать с достаточно хорошим приближением из чисто спиновых значений, но лишь в случае  $f^0$ -,  $f^7$ - и  $f^{14}$ - конфигураций, не имеющих углового орбитального момента ( $\mathbf{J} = \mathbf{S}$ ). Поэтому среди комплексов, содержащих ионы 4f-элементов, выделяются соединения, содержащие ион  $Gd^{3+}$ . Во-первых, ион  $Gd^{3+}$  имеет максимально возможное число неспаренных электронов ( $S = 7/2$ ) в ряду 4f-элементов. Во-вторых, это изотропный ион, для которого вклад спин-орбитального взаимодействия отсутствует ( $\mathbf{J} = \mathbf{S}$ ), что упрощает математическое описание магнитных свойств комплексов на его основе. Магнитное поведение биядерных карбоксилатов гадолиния обсуждается достаточно интенсивно [9, 19, 53-56]. Методом статической магнитной восприимчивости показано, что для большинства биядерных комплексов гадолиния значение  $\chi_m T(300 \text{ K})$  близко к теоретическому значению ( $15,76 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$  [57]), при понижении температуры в широком температурном интервале наблюдается практическое постоянство  $\chi_m T$  (300-25 K), затем отмечается более-менее быстрое уменьшение  $\chi_m T$  (рис. 9).



**Рисунок 9.** Общий вид зависимости  $\chi_m T(T)$  для биядерных карбоксилатов Gd.

Обменное взаимодействие между двумя парамагнитными центрами может быть описано с помощью Гейзенберговской модели со спиновым Гамильтонианом:  $\mathbf{H} = - J_{\text{Gd-Gd}} \mathbf{S}_{\text{Gd}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Gd}'}$ , где  $J_{\text{Gd-Gd}}$  - параметр обменного взаимодействия между различными спиновыми центрами.

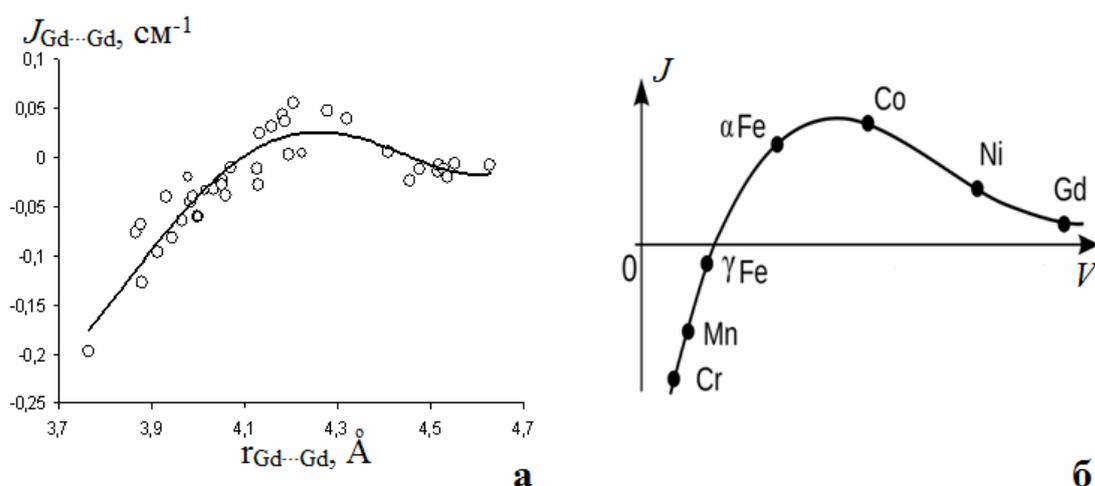
В работе [53] предложено проведение количественного анализа экспериментальных данных  $\chi_M(T)$  на основании данной модели:

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} * \frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x} + 55e^{15x} + 91e^{21x} + 140e^{28x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x} + 11e^{15x} + 13e^{21x} + 15e^{28x}} \quad (x = J_{\text{Gd-Gd}}/kT), \quad (1)$$

где  $N$  – число Авогадро,  $\beta$  – магнетон Бора,  $g$  –  $g$ -фактор,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Описание экспериментальной зависимости  $\chi_M(T)$  с помощью уравнения 1 позволяет определить параметры  $g$  и  $J_{\text{Gd-Gd}}$ . Положительное значение параметра  $J_{\text{Gd-Gd}}$  указывает на ферромагнитное взаимодействие, тогда как отрицательное – на антиферромагнитное.

В работе [58] на основании экспериментальных данных для 34х комплексов гадолиния с остовом  $[\text{Gd}_2\text{O}_2]$  построена зависимость между величиной  $J_{\text{Gd-Gd}}$  и расстоянием  $\text{Gd} \cdots \text{Gd}$  (рис. 10а). Оказалось, что для рассматриваемых комплексов наблюдается отчетливая зависимость величины и знака  $J_{\text{Gd-Gd}}$  от расстояния  $\text{Gd} \cdots \text{Gd}$ , ход которой подобен кривой Бете-Слейтера (рис. 10б).



**Рисунок 10.** Аппроксимация зависимости  $J_{\text{Gd-Gd}}$  от расстояния  $\text{Gd} \cdots \text{Gd}$  для 34 биядерных комплексов  $[\text{Gd}_2\text{O}_2]$  [58] (а) и кривая Бете-Слейтера [59] (б).

Зависимость имеет однозначный физический смысл, а установленная корреляция позволяет предсказывать характер взаимодействия в комплексах Gd с остовом  $[Gd_2O_2]$  в зависимости от единственного параметра, расстояния  $D_{Gd...Gd}$ .

Для большинства трехвалентных ионов лантанидов основное состояние иона достаточно отделено по энергии от первого возбужденного состояния, поэтому при комнатной и более низких температурах заселено только основное состояние. В таком случае молярная магнитная восприимчивость в приближении свободного иона выражается формулой [52]:

$$\chi(J) = \frac{N_A g_J^2 \beta^2 J(J+1)}{3kT} + \frac{2N\beta^2 (g_J - 1)(g_J - 2)}{3\lambda}, \quad (2)$$

где  $N_A$  – число Авагадро,  $J$  – квантовое число полного момента,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\beta$  – магнетон Бора,  $\lambda$  – параметр спин-орбитального взаимодействия,  $g_J$  - фактор

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (3)$$

где  $S$  – спиновое квантовое число,  $L$  – орбитальное квантовое число. Второе слагаемое в правой части выражения **2** соответствует температурно-независимому вкладу в магнитную восприимчивость, возникающему вследствие связи между основным и возбужденными состояниями из-за Зеемановского взаимодействия.

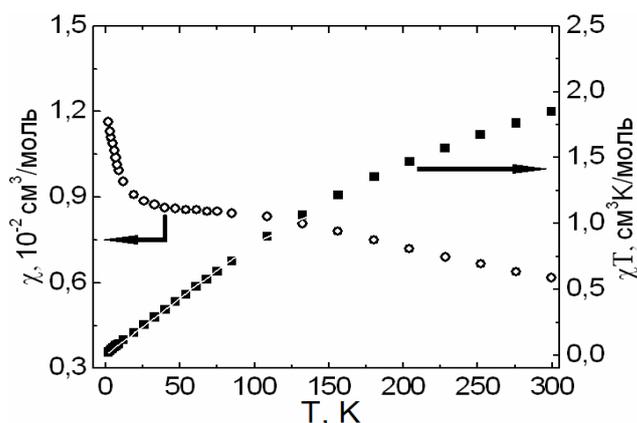
Для моноядерных комплексов редкоземельных элементов зависимость  $\chi_m T(T)$  в большинстве случаев отклоняется от поведения, предсказываемого выражением **2**. Это отклонение может быть связано с двумя эффектами: влиянием кристаллического поля (которое частично снимает  $2J+1$  вырождение основного состояния в нулевом поле), а также термическим заселением возбужденных состояний свободного иона, что и происходит в случае соединений  $Eu^{3+}$  и  $Sm^{3+}$ .

Для большинства соединений лантанидов величина  $\chi_m T$  при комнатной температуре близка к значению, которое дает приближение свободного иона, а зависимость  $\chi_m T(T)$  подчиняется закону Кюри-Вейса. В отличие от других ионов  $Ln^{3+}$  для соединений  $Eu^{3+}$  ( $4f^6$ ) и  $Sm^{3+}$  ( $4f^5$ ) характерна малая величина расщепления между нижним и первым возбужденным мультиплетом,  $300 \text{ см}^{-1}$  для  $Eu^{3+}$  и  $1000 \text{ см}^{-1}$  для  $Sm^{3+}$  [60].

Основной терм  ${}^7F$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ,  $S=3$ ,  $L=3$ ) расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на семь энергетических уровней  ${}^7F_J$  ( $J = 0-6$ ). Основное состояние  ${}^7F_0$  ( $J=0$ ) иона  $\text{Eu}^{3+}$  является немагнитным. Энергетический спектр иона  $\text{Eu}^{3+}$  характеризуется малым расщеплением между немагнитным основным состоянием  ${}^7F_0$  и первым возбужденным мультиплетом  ${}^7F_1$ . Это приводит к термической заселенности возбужденного уровня уже при комнатной температуре. Из спин-орбитального Гамильтониана,  $\mathbf{H}_{\text{SO}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ , следует, что первое возбужденное состояние  ${}^7F_1$  по энергии только на  $\lambda \text{ см}^{-1}$  выше уровня  ${}^7F_0$  ( $\lambda$  – параметр спин-орбитального взаимодействия). При температурах до 300 К энергии тепловых флуктуаций достаточно для заселенности только трех первых энергетических уровней при 0,  $\lambda$  и  $3\lambda$  (причем вероятность заселенности уровня с  $3\lambda$  очень мала), что сопровождается появлением значительного магнитного момента при комнатной температуре. Показано [52], что при 300 К для соединения европия теоретический высокотемпературный предел в предположении, что восприимчивость терма  ${}^7F$  является суммой орбитального и спиновых вкладов, равен

$$(\chi_m T)_{\text{HT}} = 12N\beta^2/k = 4.5 \text{ см}^3\text{К/моль}, \quad (4)$$

однако это значение никогда не достигается. Заселенность состояния  ${}^7F_1$  меняется с температурой, вследствие чего температурные зависимости  $\chi_m T$  для соединений  $\text{Eu}^{3+}$  не подчиняются закону Кюри-Вейсса.



**Рисунок 11.** Общий вид зависимостей  $\chi_m T(T)$  и  $\chi_m(T)$  для карбоксилатов европия.

Для соединений  $\text{Eu}^{3+}$  низкотемпературный предел  $(\chi_m T)_{\text{LT}}$  должен быть равен нулю, так как состояние  ${}^7F_0$  является немагнитным, однако  $(\chi_m T)_{\text{LT}}$  не является

нулевым и определяется Зеемановским взаимодействием между  ${}^7F_0$  и  ${}^7F_1$  уровнями. Исследование магнитного поведения карбоксилатных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  показывает, что их поведение соответствует данным представлениям (рис. 11) [32-34, 61, 63]. Основываясь на энергетическом спектре, получаемом из спин-орбитального Гамильтониана,  $\mathbf{H}_{SO}$ , теоретическая температурная зависимость магнитной восприимчивости может быть рассчитана в приближении слабого магнитного поля с использованием уравнения Ван-Флека [52]:

$$\chi_m = (N\beta^2/3kTx)[24 + (27x/2 - 3/2)e^{-x} + (135x/2 - 5/2)e^{-3x} + (189x - 7/2)e^{-6x} + (405x - 9/2)e^{-10x} + (1485x/2 - 11/2)e^{-15x} + (2457x/2 - 13/2)e^{-21x}] / [1 + 3e^{-x} + 5e^{-3x} + 7e^{-6x} + 9e^{-10x} + 11e^{-15x} + 13e^{-21x}] \quad (x = \lambda/kT) \quad (5).$$

Таким образом, для описания экспериментальных данных по модели (5) достаточно всего одного параметра спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$ .

Практически все известные мооядерные, олигоядерные или полимерные системы ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 11) демонстрирует типичное магнитное поведение. Молярная магнитная восприимчивость  $\chi_m$  возрастает с понижением температуры, а в достаточно широком интервале температур порядка 25 – 100 К выходит на плато и сохраняет постоянное значение. Авторами работы [64] установлена связь между низкотемпературным пределом значения  $(\chi_m)_{LT}$  и значением энергетического расстояния между уровнем  ${}^7F_0$  и центром тяжести  ${}^7F_1$

$$(\chi_m)_{LT} = 8N\beta^2/\lambda. \quad (6)$$

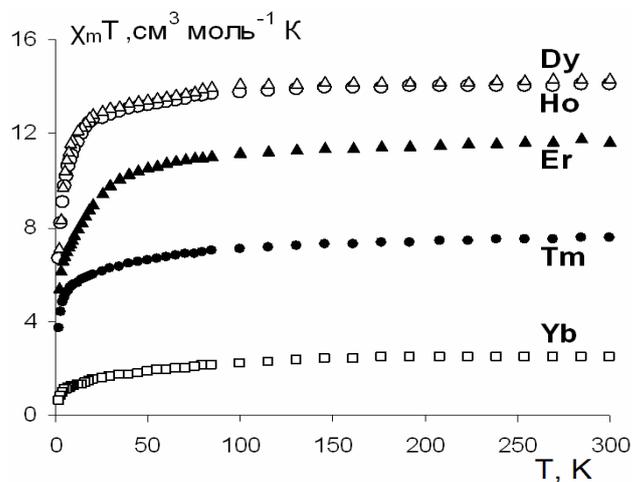
Полученные таким образом значения параметра  $\lambda$  позволяют судить о гибридизации возбужденного и основного немагнитного состояний иона  $\text{Eu}^{3+}$ , и, следовательно, о влиянии кристаллического поля лигандов. Предложенный подход в объяснении магнитных свойств ионов  $\text{Eu}^{3+}$  имел большое значение для теории магнетизма, так как продемонстрировал эффективность использования спектроскопических данных для интерпретации и понимания парамагнетизма редкоземельных ионов.

Следует отметить, что приближение свободного иона не позволяет интерпретировать все детали магнитного поведения. В большинстве случаев ситуация является более сложной, что связано с влиянием поля лигандов. По мере

понижения температуры, заселенность уровней с наиболее высокой энергией уменьшается, что может приводить, во-первых, к неподчинению магнитной восприимчивости закону Кюри, и, во-вторых, росту анизотропии системы. Кристаллическое окружение играет важную роль в формировании свойств парамагнитного иона в кристалле, которые могут очень сильно отличаться от свойств свободного иона.

Для соединений остальных Ln достаточно сложно классифицировать экспериментальные данные по различным ионам, так как расщепление уровней иона кристаллическим полем хотя и мало, но сильно меняется от соединения к соединению. Следует отметить, что спин-орбитальное взаимодействие возрастает с ростом атомного номера, а уменьшение ионного радиуса с ростом атомного номера даже для изоструктурных соединений приводит к возрастанию отталкивания лиганд-лиганд, что также отражается на магнитном поведении. Большинство низколежащих уровней перемешано как спин-орбитальным взаимодействием, так и влиянием кристаллического поля, это приводит к тому, что основное состояние не может быть охарактеризовано определенным числом  $J$ .

В целом ряде случаев для соединений тяжелых лантанидов (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) характер магнитного поведения в статическом режиме достаточно близок [19, 65-67]. Значения  $\chi_m T$  для комплексов Tb, Dy, Er, Tm, Yb заметно не изменяются до 100 К. При дальнейшем понижении температуры значения  $\chi_m T$  плавно уменьшаются и достигают минимальных при  $T = 2$  К (рис. 12).



**Рисунок 12.** Общий вид зависимостей  $\chi_m T(T)$  для карбоксилатов тяжелых РЗЭ.

Относительно недавнее открытие [68, 69] молекулярных магнитов (SMM), которыми являлись молекулы некоторых координационных соединений, содержащие несколько ионов 3*d*-металлов с достаточно большим числом неспаренных электронов, послужило мощным толчком развития этого направления. Для SMM классическое явление сохранения остаточной намагниченности возникает на основе магнитной анизотропии на молекулярном и атомном уровнях. Первоначально исследования были сосредоточены на координационных соединениях 3*d*-металлов. Однако способность координационных соединений лантанидов, которые даже в виде моноядерных комплексов могут проявлять свойства SMM, в начале XXI века стимулировала вторую волну исследований в этом направлении. Независимо от типа металла, есть два необходимых условия проявления тем или иным соединением свойств молекулярного магнита [70]: бистабильность основного электронного состояния и наличие магнитной анизотропии. Для направленного дизайна SMM целесообразно использование ионов тяжелых лантанидов: Tb<sup>3+</sup> (*f*<sup>8</sup>, основное состояние <sup>7</sup>F<sub>6</sub>), Dy<sup>3+</sup> (*f*<sup>9</sup>, основное состояние <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>), Ho<sup>3+</sup> (*f*<sup>10</sup>, основное состояние <sup>5</sup>I<sub>8</sub>) и Er (*f*<sup>11</sup>, основное состояние <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) из-за их одноосной анизотропии и высокого спина основного состояния. Немногим более, чем за десятилетие было описано огромное количество молекулярных магнитов на основе лантанидов, однако исследования карбоксилатных SMM крайне малочисленны (табл. 1).

**Таблица 1.** Карбоксилатные комплексы Dy, проявляющие свойства SMM.

Комплекс	$\Delta E/k_b$ , К	$\tau_0$ , с <sup>-1</sup>	Лит.
[Dy <sub>3</sub> (HSA) <sub>5</sub> (SA) <sub>2</sub> (phen) <sub>3</sub> ]	65	$1,5 \cdot 10^{-5}$	[36]
Dy <sub>2</sub> (3-Htzba) <sub>2</sub> (3-tzba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> · 4H <sub>2</sub> O 3-H <sub>2</sub> tzba = 3-(1H-тетразол-5-ил)бензойная кислота	53,7	$1 \cdot 10^{-2}$	[71]
[Dy <sub>2</sub> L <sub>6</sub> (MeOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] LH = <i>n</i> -бутановая (масляная) кислота	-*	-*	[20]

\* – На частотных зависимостях  $\chi''$  фиксируется рост (признак SMM), но отсутствуют четкие максимумы (невозможно оценить количественные характеристики релаксационного процесса).

## 2.2. Комплексы лантанидов с карбоновыми кислотами, содержащими стабильные металлоорганические производные в качестве заместителя в кислотном остатке

### 2.2.1. Ферроценкарбоксилаты лантанидов

#### Методы синтеза ферроценкарбоксилатов лантанидов

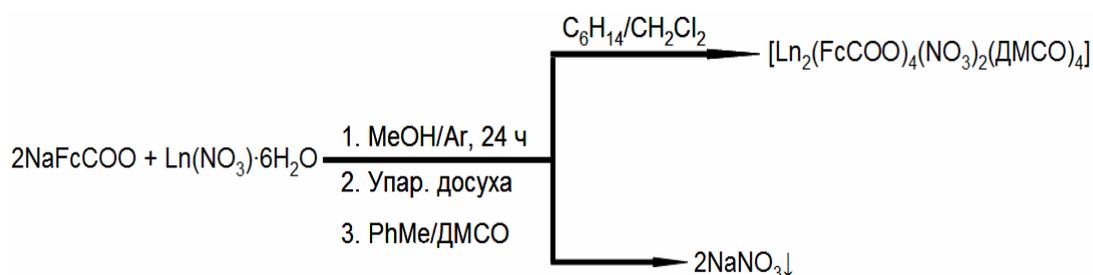
Как отмечалось выше, для синтеза ферроценсодержащих соединений – в том числе, ферроценкарбоксилатных комплексов – возможно использование тех же методов, которые используются для синтеза "обычных" карбоксилатов РЗЭ. Вместе с тем, хорошо известно, что ферроцен склонен к реакциям фотоокисления с образованием ионов железа(II) [72-74]. Поэтому работы по синтезу всех ферроценсодержащих соединений проводят при максимально возможном ограничении доступа света. Практически во всех работах для синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов РЗЭ используются обменные растворные методики, которые предполагают проведение реакции между предварительно приготовленным ферроценкарбоксилатом Na (синтезируется, как правило, *in situ*) и солью Ln<sup>3+</sup> в полярной органической/водно-органической среде (чаще всего в метаноле и/или его смесях с водой) с последующим медленным (порядка нескольких дней) испарением раствора на воздухе.

Подобные методы используются для синтеза не только собственно ферроценкарбоксилатов лантанидов, но и комплексов с анионами других ферроценсодержащих карбоновых кислот, например, ферроценбензоатов [75], β-ферроценоилпропионатов [76] и др.

В качестве солей лантанидов, растворимых в водно-органических средах, чаще всего используются гидратированные хлориды [1, 77] или нитраты [75, 76, 78, 79]. В качестве добавочных лигандов L, как правило, выступают молекулы растворителей, но в некоторых случаях для направленного синтеза комплексов определенного строения в систему вводятся и другие лиганды. Так, хорошо известно, что ДМСО (диметилсульфоксид) является удобным "концевым" лигандом, терминирующим образование полимерных структур на основе карбоксилатных комплексов, авторы [79] использовали именно этот лиганд для получения биядерных ферроценкарбоксилатов РЗЭ.

Одним из главных недостатков большинства "обменных" методик, затрудняющих количественное выделение целевого продукта, является образование трудноудалимого побочного продукта –  $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$ . В большинстве работ не предпринимается никаких мер для его отделения, что снижает выход реакции (выходы не превышают 50-60%). Для преодоления этой проблемы разработаны и используются два основных подхода.

Первый, используемый авторами [79], заключается в упаривании досуха маточного раствора с последующей экстракцией целевого продукта смесью малополярного органического растворителя (толуола и ДМСО). При этом достигается практически полное отделение побочного продукта – нитрата/хлорида натрия – а также на этой стадии в систему вводится добавочный лиганд ДМСО. Упаривая полученный "вторичный" маточный раствор, исследователи добились существенного – до 75% – увеличения выхода продукта. Графическое отражение синтетической методологии, использованной в работе [79], приведено на схеме 4. Второй подход основывается на постепенном протекании обменной реакции на границе раздела фаз [1, 75].



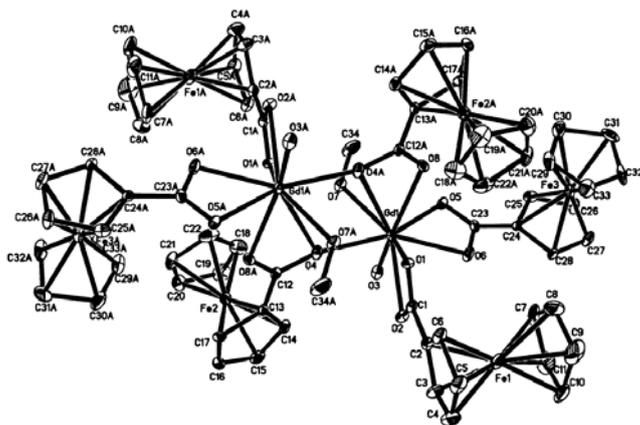
**Схема 4.** Синтетическая методология, использованная авторами [79].

Свежеприготовленный раствор ферроценкарбоксилата натрия в метаноле осторожно, избегая смешения, приливают к водному раствору соли Ln. Поскольку смешение растворов не происходит, реакция протекает лишь на границе раздела фаз. Кроме того, слабая растворимость ферроценкарбоксилатного комплекса в растворах, содержащих избыток воды, приводит к постепенному росту кристаллов целевого продукта. Величины практических выходов в таких работах обычно заметно превышают среднестатистическую для обменных методик величину, и составляют порядка 70%. Подобный подход применим и используется для синтеза разнообразных ферроценсодержащих карбоксилатных комплексов лантанидов,

например, ферроценкарбоксилатов [1], ферроценилбензоатов [75] и т.д. Единственным значительным недостатком такого метода является большая (порядка нескольких недель) продолжительность синтеза, необходимая для максимально полного протекания обменной реакции.

### Структурное разнообразие ферроценкарбоксилатов лантанидов

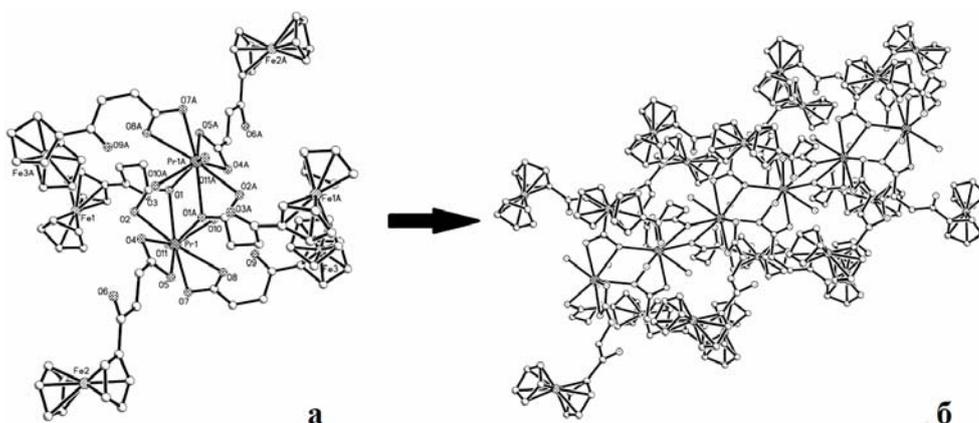
Ферроценкарбоксилаты РЗЭ до сих пор остаются весьма неполно и фрагментарно исследованной группой карбоксилатных комплексов РЗЭ. Известны как биядерные [1, 78, 79], так и полимерные ферроценкарбоксилаты РЗЭ различной размерности (в основном, 1D- [75, 76] и 2D-полимеры [1, 77]). Сравнительный анализ структурной функции ферроценкарбоксилат-анионов в различных комплексах показал, что характер координации этих анионов в подавляющем большинстве случаев подобен координации анионов "обычных" карбоновых кислот: в структуре практически каждого комплекса реализуется различная координация ферроценкарбоксилат-анионов. Так, в структуре биядерных комплексов  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCFc})_2(\eta^2\text{-OOCFc})_4(\text{Solv})_{4-x}(\text{Solv}')_x] \cdot y(\text{Solv}, \text{Solv}')$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$ ;  $\text{Solv} = \text{MeOH}$ ,  $\text{Solv}' = \text{H}_2\text{O}$ ) присутствуют два хелатно-мостиковых и четыре хелатных  $\text{FcCOO}^-$  (рис. 13) [78]. КЧ Ln равно 9. В работе [79] описан аналогичный комплекс Gd, а в работе [1] – La и Eu.



**Рисунок 13.** Молекулярная структура  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCFc})_2(\eta^2\text{-OOCFc})_4(\text{Solv})_{4-x}(\text{Solv}')_x] \cdot y(\text{Solv}, \text{Solv}')$  [78].

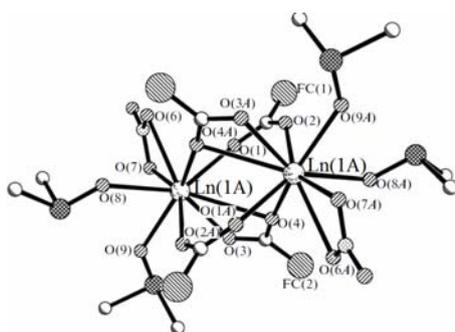
Подобная смешанная хелатно-хелатно-мостиковая координация карбоксильных групп характерна не только для биядерных, но и для полимерных ферроценкарбоксилатов Ln. Так, в [76] описаны 1D-полимерные  $\beta$ -ферроценоилпропионаты  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-FcCOC}_2\text{H}_4\text{COO})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-FcCOC}_2\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

(Ln = Pr, Ce, La). В структурах этих соединений также присутствуют хелатные ( $\eta^2$ -OOCFc) и хелатно-мостиковые ( $\mu$ -O, $\eta^2$ -OOCFc)  $\beta$ -ферроценоилпропионат-анионы (рис. 14). Причем, в отличие от вышеописанных биядерных ферроценкарбоксилатов Ln, в которых соотношение Ln:( $\mu$ -O, $\eta^2$ -OOCFc) составляет 1:1, в структуре  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-OOC}\text{C}_2\text{H}_4\text{COFc})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC}\text{C}_2\text{H}_4\text{COFc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  на каждый атом Ln приходится два хелатно-мостиковых ферроценоилпропионат-анионов. Поэтому можно предположить, что увеличение соотношения Ln:( $\mu$ -O, $\eta^2$ -OOCR) (при прочих равных условиях) приводит к образованию полимерных ферроценкарбоксилатов Ln.



**Рисунок 14.** Координационное окружение атомов Ln (**а**) и молекулярная (**б**) структура  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-FcCOC}_2\text{H}_4\text{COO})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-FcCOC}_2\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (Ln = Pr, Ce, La) [76]. Рисунки приведены с изменениями.

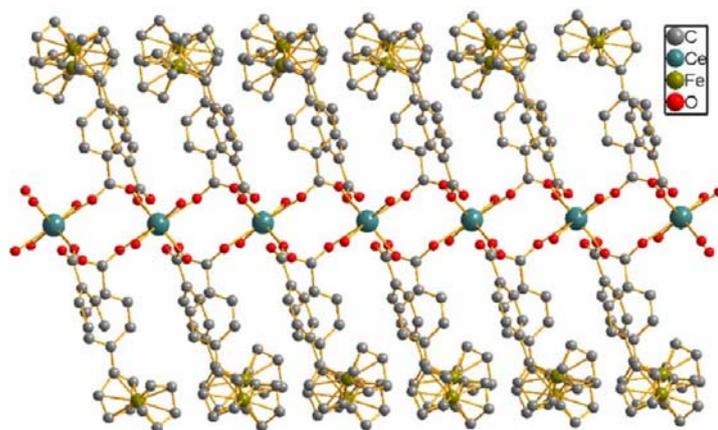
Также описаны соединения в структурах которых сосуществуют хелатно-мостиковые и мостиковые [79], а также монодентатные и мостиковые [75] ферроценкарбоксилат-анионы. В работе [79] описаны биядерные гетеролептические нитрат-ферроценкарбоксилаты Ln,  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-O},\eta^2\text{-OOCFc})_2(\mu_2\text{-OO`-OOCFc})_2(\eta^2\text{-NO}_3)_2(\text{DMCO})_4]$  (Ln = Gd, Tb, Y). Структура этих соединений образована центросимметричными димерами (рис. 15), два атома Ln связаны двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми анионами  $\text{FcCOO}^-$ .



**Рисунок 15.** Молекулярная структура  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCFc})_2(\mu_2\text{-OO}^-\text{-OOCFc})_2(\eta^2\text{-NO}_3)_2(\text{DMCO})_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$ ); ферроценильные фрагменты показаны большими штрихованными шарами [79]. Приведено с изменениями.

Наличие в структуре соединений мостиковых ферроценкарбоксилат-анионов является прямым следствием введения в реакцию смесь нитрат-анионов, хелатная координация которых компенсировала “координационную ненасыщенность” атомов РЗЭ.

Авторы [75] синтезировали и исследовали 1D-полимерные *n*-ферроценилбензоаты  $\{[\text{Ln}(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{Fc})_2(\mu_2\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{Fc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- (\text{H}_3\text{O}^+)\}_n$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ). В структуре этих соединений каждый атом Ln координирует два атома O двух монодентатно координированных ферроценилбензоат-анионов, а также два атома O молекул воды с образованием фрагментов  $\{\text{LnLn}(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{Fc})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$ . Соседние фрагменты связываются в бесконечные цепи двумя мотиковыми  $\mu_2\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{Fc}$  анионами.



**Рисунок 16.** Молекулярная структура  $\{[\text{Ce}(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{Fc})_2(\mu_2\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{Fc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- (\text{H}_3\text{O}^+)\}_n$  [75]. Приведено с изменениями.

На рис. 16 представлена молекулярная структура цериевого производного. Интересно, что в этих структурах Ln-содержащие 1D-полимерные цепи являются анионными; роль противоионов играют ионы гидроксония  $H_3O^+$ , а кристаллическая структура, возможно, дополнительно стабилизируется водородными связями (что в самой работе не обсуждается).

**Таблица 2.** Величины расстояния между соседними металлоцентрами,  $d_{Ln-Ln}$ , в структурах известных монокарбоксилатных комплексов Ln, содержащих фрагмент ферроцена.

Ln	Комплекс	$d_{Ln-Ln}$ , Å	Лит.
La	$[La(\eta^2-OOCC_2H_4COFc)(\mu-O, \eta^2-OOCC_2H_4COFc)_2(H_2O)_2]_n$	4,443	[76]
Ce	$[Ce(\eta^2-OOCC_2H_4COFc)(\mu-O, \eta^2-OOCC_2H_4COFc)_2(H_2O)_2]_n$	4,420	
	$\{[Ce(OOCC_6H_4Fc)_2(\mu_2-OOCC_6H_4Fc)_2(H_2O)_2]^- (H_3O^+)\}_n$	5,538	[75]
Pr	$[Pr(\eta^2-OOCC_2H_4COFc)(\mu-O, \eta^2-OOCC_2H_4COFc)_2(H_2O)_2]_n$	4,404	[76]
	$\{[Pr(OOCC_6H_4Fc)_2(\mu_2-OOCC_6H_4Fc)_2(H_2O)_2]^- (H_3O^+)\}_n$	5,341	[75]
Nd	$[Nd_2(\mu-O, \eta^2-OOCFc)_2(\eta^2-OOCFc)_4(H_2O)_4] \cdot 2MeOH \cdot H_2O$	4,210	[78]
	$[Gd_2(\mu-O, \eta^2-OOCFc)_2(\eta^2-OOCFc)_4(MeOH)_2(H_2O)_2] \cdot 2MeOH \cdot 2H_2O$	4,409	
Gd	$[Gd_2(\mu-O, \eta^2-OOCFc)_2(\eta^2-OOCFc)_4(DMCO)_2(H_2O)_2] \cdot 2DMCO \cdot 2CH_2Cl_2$	4,3482(7)	[79]
	$[Gd_2(\mu-O, \eta^2-OOCFc)_2(\mu_2-OO'-OOCFc)_2(\eta^2-NO_3)_2(DMCO)_4]$	4,0669(2)	
Tb	$[Tb_2(\mu-O, \eta^2-OOCFc)_2(\mu_2-OO'-OOCFc)_2(\eta^2-NO_3)_2(DMCO)_4]$	4,0671(3)	
Y	$[Y_2(\mu-O, \eta^2-OOCFc)_2(\mu_2-OO'-OOCFc)_2(\eta^2-NO_3)_2(DMCO)_4]$	4,0881(8)	
Y	$[Y_2(\mu-O, \eta^2-OOCFc)_2(\eta^2-OOCFc)_4(H_2O)_4] \cdot 2MeOH$	4,205	[78]

Такой характер координации ферроценбензоат-анионов авторы объясняют их стерическими особенностями. Кроме того, геометрическая жесткость делает практически невозможной их хелатно-мостиковую координацию, поскольку при этом расстояние между соседними металлоцентрами было бы значительно меньше, а стерическое напряжение между карбоксилатными лигандами значительно возросло, тогда как монодентатная координация ферроценсодержащих карбоксилат-анионов, вероятно, реализуемая в первую

очередь в случае карбоксилат-анионов с объемными, геометрически жесткими заместителями, способствует снижению локальных стерических затруднений за счет увеличения длины связи  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{конц. RCOO}}$  по сравнению с  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{мост. RCOO}}$ . Действительно, в структуре  $\{[\text{Ce}(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{Fc})_2(\mu_2\text{-OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{Fc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}(\text{H}_3\text{O}^+)\}_n$ , длина связи  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{конц. RCOO}}$  составляет 2,491(7) Å, что значительно больше длины любой из связей  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{мост. RCOO}}$  (2,416(6) и 2,407(6) Å).

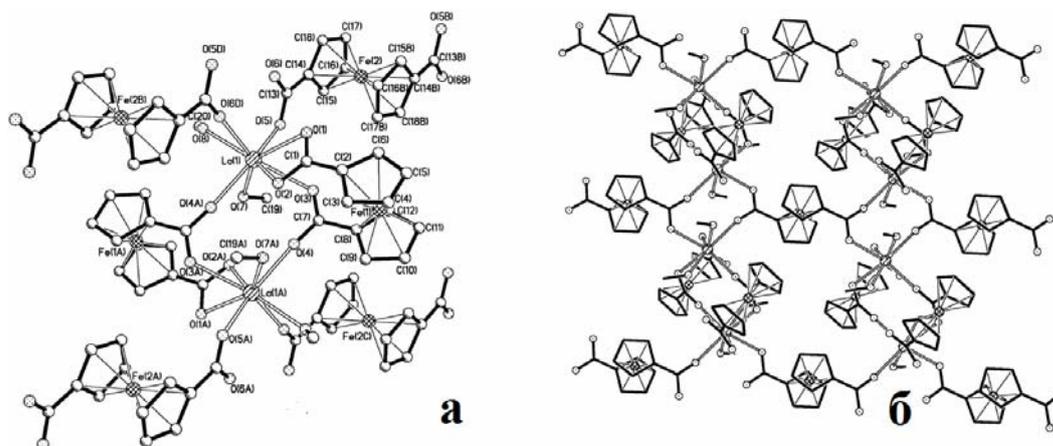
В таблице 2 представлены величины расстояния между соседними атомами Ln,  $d_{\text{Ln-Ln}}$ , в структурах известных монокарбоксилатных комплексов РЗЭ, содержащих фрагмент ферроцена.

Анализ представленных данных позволяет выявить следующие основные закономерности:

1. Предпочтительной координацией ферроценосодержащих монокарбоксилат-анионов с относительно небольшими, геометрически нежесткими заместителями является смешанная хелатно-хелатно-мостиковая координация; в случае карбоксилат-анионов с объемными, геометрически жесткими заместителями – смешанная монодентатная-мостиковая координация.
2. В структурах биядерных или полимерных карбоксилатных комплексов Ln, расстояние между соседними металлоцентрами, соединенными хелатно-мостиковыми карбоксилат-анионами (в среднем, 4,2-4,5 Å), значительно меньше, чем в случае соединения через мостиковые карбоксилат-анионы (5,3-5,6 Å).
3. В случае соединения соседних металлоцентров одновременно хелатно-мостиковыми и мостиковыми карбоксилат-анионами, именно наличие хелатно-мостиковых карбоксилат-анионов определяет величину расстояния  $d_{\text{Ln-Ln}}$ , а именно, приводит к заметному уменьшению (на  $\approx 0,3-0,4$  Å) по сравнению с соединением только через хелатно-мостиковые карбоксилат-анионы.

Имеются немногочисленные сведения [1, 77] о структуре комплексов РЗЭ с анионами 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты, причем во всех случаях речь идет о комплексах с полностью депротонированными карбоксилат-анионами (что объясняется выбором методики синтеза).

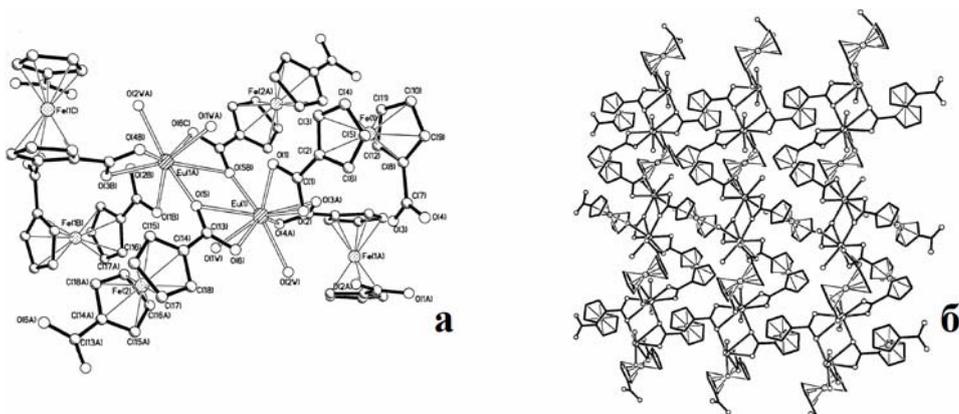
Если структурное разнообразие монокарбоксилатных производных ферроцена определяется разнообразием структурных функций, проявляемых карбоксилат-анионами, то в случае ферроцен-1,1'-дикарбоксилатов – количеством карбоксильных групп. Действительно, как обсуждалось ранее (п. 2.1.2.), известные ферроцен-1,1'-дикарбоксилаты лантанидов имеют исключительно полимерную структуру, причем структурная функция карбоксильных групп (в пределах одного карбоксилат-аниона) ясно разграничивается. Так, в [1] описаны три 2D-полимерных ферроцен-1,1'-дикарбоксилата –  $[\text{La}_2(\text{Fc}dc)_3(\text{MeOH})_4]_\infty$ ,  $[\text{Eu}_2(\text{Fc}dc)_3(\text{H}_2\text{O})_5]_\infty$  и  $[\text{Gd}_2(\text{Fc}dc)_3(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$  (Fcdc – дианион ферроцен-1,1'-дикарбоновой кислоты). Несмотря на то, что формально комплексы различаются лишь качественным и количественным составом нейтральных монодентатных лигандов, отличия имеются также в строении карбоксилатного металлоостова  $\{\text{Ln}_2(\text{Fc}dc)_3\}$ . В структуре La-содержащего комплекса одна из карбоксильных групп каждого Fcdc-аниона является мостиковой, а другая – хелатной (рис. 17).



**Рисунок 17.** Квазибъядерные фрагменты (а) и фрагмент слоя (б) в структуре  $[\text{La}_2(\text{Fc}dc)_3(\text{MeOH})_4]_\infty$  [1].

Как видно из рис. 17, каждый атом La координирует 8 атомов O: два от двух молекул метанола, два атома O хелатной карбоксильной группы одного Fcdc-аниона, один атом O мостиковой карбоксильной группы того же аниона и три атома O трех мостиковых карбоксильных групп (принадлежащих трем разным Fcdc-анионам). Таким образом, исключительно в образовании квазибъядерного фрагмента (рис. 17а) задействованы два Fcdc-аниона, четыре карбоксильные группы четырех Fcdc-анионов являются мостиковыми, обеспечивая связь

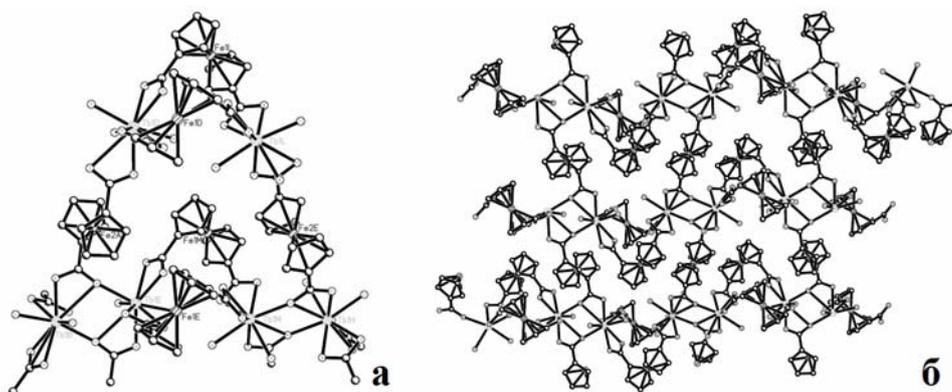
квазибядерных фрагментов в бесконечные цепи, а образование 2D-полимерной структуры обеспечивают оставшиеся четыре карбоксильные группы. В структурах Eu- и Gd-содержащих комплексов, невозможно выделить квазибядерные фрагменты, т.е., фрагменты с Fcdc-анионами, полностью “замкнутыми” на их образование. В структуре Eu-содержащего комплекса присутствуют ферроценкарбоксилат-анионы с хелатной и хелатно-мостиковой координацией карбоксильных групп, причем, в отличие от La-содержащего комплекса, координация обеих групп в составе конкретного иона совпадает (рис. 18).



**Рисунок 18.** Координационное окружение атомов La (а) и фрагмент полимерного слоя (б) в структуре  $[\text{Eu}_2(\text{Fcdc})_3(\text{H}_2\text{O})_5]_\infty$  [1].

Стоит отметить, что подобное разграничение способа координации карбоксильных групп, по-видимому, характерно для ферроцен-1,1'-дикарбоксилатных комплексов как легких, так и тяжелых РЗЭ. Так, в [77] описаны комплексы  $\{[\text{M}(\eta^2\text{-O}_2\text{CFcCO}_2\text{-}\eta^2)(\mu_2, \eta^2\text{-O}_2\text{CFcCO}_2\text{-}\eta^2, \mu_2)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{M} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Y}$ ), также имеющие 2D-полимерную структуру (рис. 19). В структуре этих соединений присутствуют Fcdc-анионы с обеими хелатными и обеими хелатно-мостиковыми карбоксильными группами.

Таким образом, анализ данных по структурам ферроцендикарбоксилатных комплексов РЗЭ подтвердил сделанные ранее (см. п. 2.1.2.) выводы. Причем число карбоксильных групп и возможность каждой из них проявлять различные структурные функции в данном случае, по-видимому, является фактором, не только определяющим 2D-полимерное строение ферроцендикарбоксилатных комплексов, но и значительно ограничивающим их структурное разнообразие.

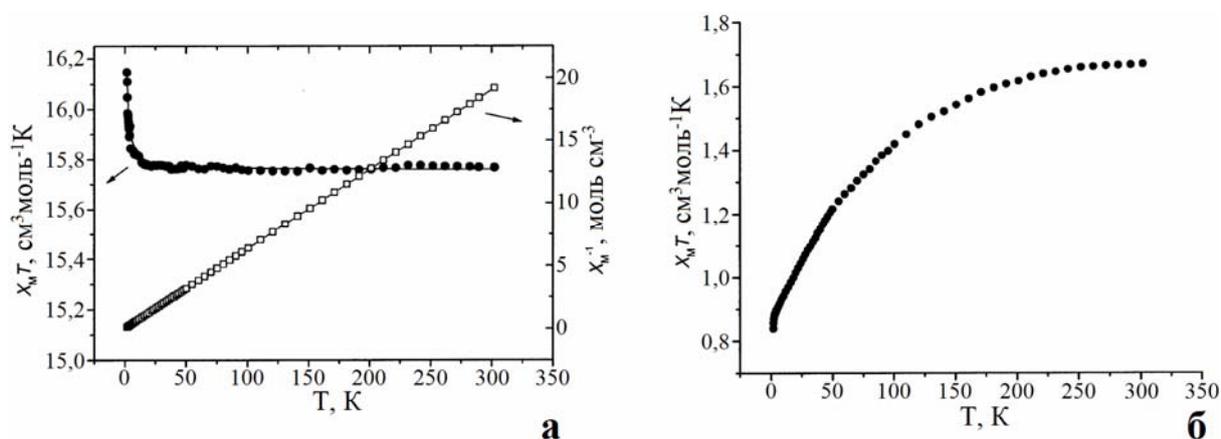


**Рисунок 19.** Трапециевидные структурные фрагменты (а) и фрагмент слоя (б) в структурах  $\{[M(\eta^2\text{-O}_2\text{CfCfCO}_2\text{-}\eta^2)(\mu_2, \eta^2\text{-O}_2\text{CfCfCO}_2\text{-}\eta^2, \mu_2)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $M = \text{Eu, Tb, Y}$ ) [77].

Так, крайне маловероятным, например, представляется образование моно-, би- или олигоядерных ферроцендикарбоксилатов лантанидов (по крайней мере, содержащих полностью депротонированные анионы ферроцендикарбоновой кислоты).

### Магнитные свойства ферроценкарбоксилатов лантанидов

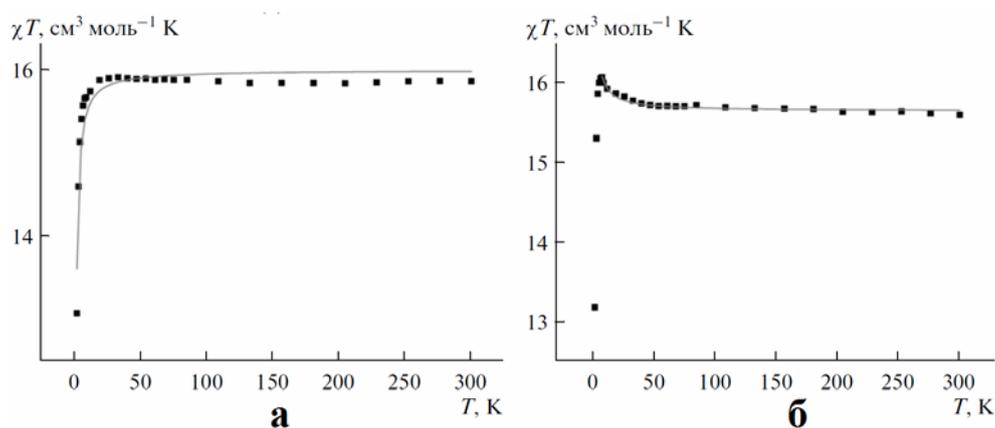
Как отмечалось выше (см. п. 2.1.3.) магнитные свойства ферроценкарбоксилатных комплексов лантанидов определяются исключительно природой ионов  $\text{Ln}^{3+}$  (в силу диамагнетизма ферроценового фрагмента). В работе [78] исследуются магнитные свойства биядерных комплексов  $[\text{Gd}_2(\mu_2\text{-OOCfCf})_2(\text{OOCfCf})_4(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Nd}_2(\mu_2\text{-OOCfCf})_2(\text{OOCfCf})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 13) в интервале (1,8 – 300К).



**Рисунок 20.** Температурные зависимости  $\chi_m T$  и  $1/\chi_m$  для комплекса  $[\text{Gd}_2(\mu_2\text{-OOCfCf})_2(\text{OOCfCf})_4(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а),  $\chi_m T$  для комплекса  $[\text{Nd}_2(\mu_2\text{-OOCfCf})_2(\text{OOCfCf})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б) [78].

Для Gd-содержащего комплекса показано, что зависимость  $1/\chi_m(T)$  подчиняется закону Кюри-Вейса,  $C/(T - \Theta)$ , во всем температурном интервале (рис. 20а). Показано, что имеет место слабые ферромагнитные взаимодействия Gd - Gd. Магнитное поведение  $[\text{Nd}_2(\mu_2\text{-OOCFc})_2(\text{OOCFc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (рис. 20б) определяется, в основном, заселенностью штарковских уровней, а также возможным наличием между двумя ионами  $\text{Nd}^{3+}$  слабых антиферромагнитных взаимодействий. Поскольку электронная структура ионов  $\text{Ln}^{3+}$  первоначально расщепляется на  $^{2S+1}L_J$  подуровней (под действием спин-орбитального взаимодействия), в дальнейшем может дополнительно расщепляться благодаря эффекту кристаллического поля лигандов, а при понижении температуры имеет место прогрессирующее падение заселенности штарковских подуровней, авторы делают вывод о невозможности корректного описания обменных взаимодействий между двумя неизотропными ионами  $\text{Ln}^{3+}$  (в т.ч., между ионами  $\text{Nd}^{3+}$ ) с использованием только зависимости  $\chi_m T(T)$ .

Авторами [79] исследовано магнитное поведение (2 – 300 К) биядерных ферроценкарбоксилатов гадолиния –  
 $[\text{Gd}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCFc})_2(\mu_2\text{-OO`-OOCFc})_2(\eta^2\text{-NO}_3)_2(\text{DMCO})_4]$  и  
 $[\text{Gd}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCFc})_2(\eta^2\text{-OOCFc})_4(\text{DMCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (рис. 15). На рис. 21 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости.

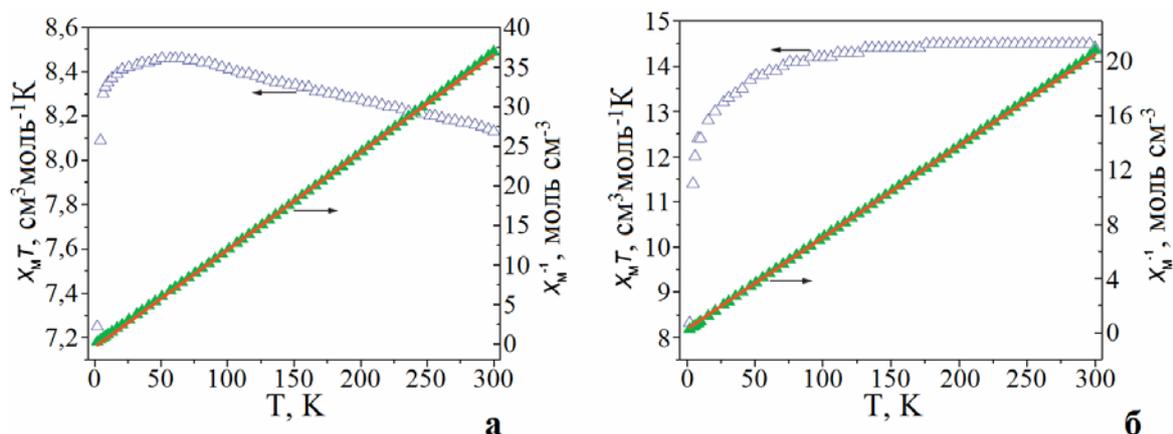


**Рисунок 21.** Температурные зависимости  $\chi_m T$  для комплексов  $[\text{Gd}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCFc})_2(\mu_2\text{-OO`-OOCFc})_2(\eta^2\text{-NO}_3)_2(\text{DMCO})_4]$  (а) и  $[\text{Gd}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCFc})_2(\eta^2\text{-OOCFc})_4(\text{DMCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (б) [79].

Анализ экспериментальных данных для  $[\text{Gd}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCFc})_2(\mu_2\text{-OO`-OOCFc})_2(\eta^2\text{-NO}_3)_2(\text{DMCO})_4]$  с помощью уравнений, выведенных из изотропного

спинового гамильтониана (квантовые числа ионов Gd  $S_{Gd} = S_{Gd'} = 7/2$ ) [53], показал преобладание в исследуемом комплексе антиферромагнитных взаимодействий (величина обменного интеграла  $J = -0,0398 \text{ см}^{-1}$ , g-фактор  $g = 2,016$ ). Поведение  $[Gd_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCFc})_2(\eta^2\text{-OOCFc})_4(\text{DMCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  несколько иное. Практически во всем исследованном интервале (300–7,83 К) при понижении температуры происходит выраженный рост  $\chi_m T$ , затем происходит резкое уменьшение. Рост  $\chi_m T$  свидетельствует о преобладании ферромагнитного обмена (параметр  $J = 0,0293 \text{ см}^{-1}$  при  $g = 1,99$ ). Для двух исследованных Gd-содержащих ферроценкарбоксилатных комплексов показано ослабевание антиферромагнитного взаимодействия между ионами  $Gd^{3+}$  при увеличении расстояния  $D_{Gd \cdots Gd'}$ , и смена природы взаимодействия на ферромагнитное при величине  $D_{Gd \cdots Gd'}$ , превышающей  $\sim 4,10 \text{ \AA}$ . Следовательно, результаты, полученные авторами, подтверждают магнитно-структурную корреляцию, предложенную в [58].

В работе [75] исследуется магнитное поведение (рис. 22) 1D-полимерных ферроценилбензоатов  $\{[Ln(\text{OOCCH}_4\text{C}_6\text{Fc})_2(\mu_2\text{-OOCCH}_4\text{C}_6\text{Fc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{H}_3\text{O})\}_n$  ( $Ln = \text{Gd}, \text{Dy}$ ) (рис. 16).

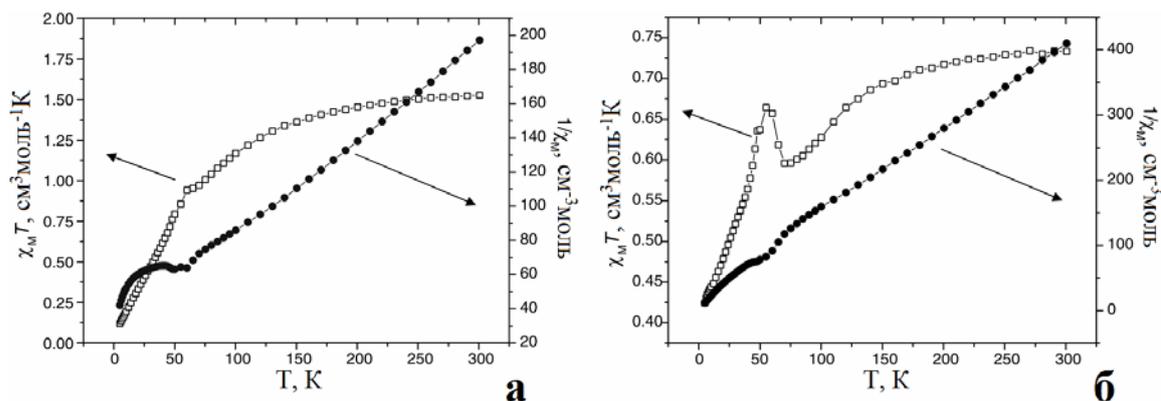


**Рисунок 22.** Температурные зависимости  $\chi_m T$  и  $1/\chi_m$  для комплексов  $\{[Ln(\text{OOCCH}_4\text{C}_6\text{Fc})_2(\mu_2\text{-OOCCH}_4\text{C}_6\text{Fc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{H}_3\text{O})\}_n$  в постоянном поле  $H=5 \text{ кЭ}$ ;  $Ln = \text{Gd}$  (а),  $\text{Dy}$  (б) [75].

Полученные данные позволило предположить наличие в полимерных цепях Gd-содержащего комплекса (рис. 16) слабых ферромагнитных взаимодействий, реализующихся через мостиковые карбоксильные группы ферроценилбензоат-анионов. Для Dy-содержащего комплекса ход зависимости  $\chi_m T(T)$  свидетельствует

о падении заселенности штарковских подуровней ионов  $Dy^{3+}$  и/или об антиферромагнитном взаимодействии соседних ионов  $Dy^{3+}$  (через мостиковые карбоксильные группы), проявляющимся с понижением температуры.

Авторы [76] исследовали магнитное поведение 1D-полимерных  $\beta$ -ферроценоилпропионатов  $[Ln(\eta^2\text{-OOC}_2\text{H}_4\text{COFc})(\mu_2, \eta^2\text{-OOC}_2\text{H}_4\text{COFc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}$ ) (рис. 14). Температурные зависимости  $\chi_m T$  и  $1/\chi$  для обоих комплексов представлены на рис. 23.

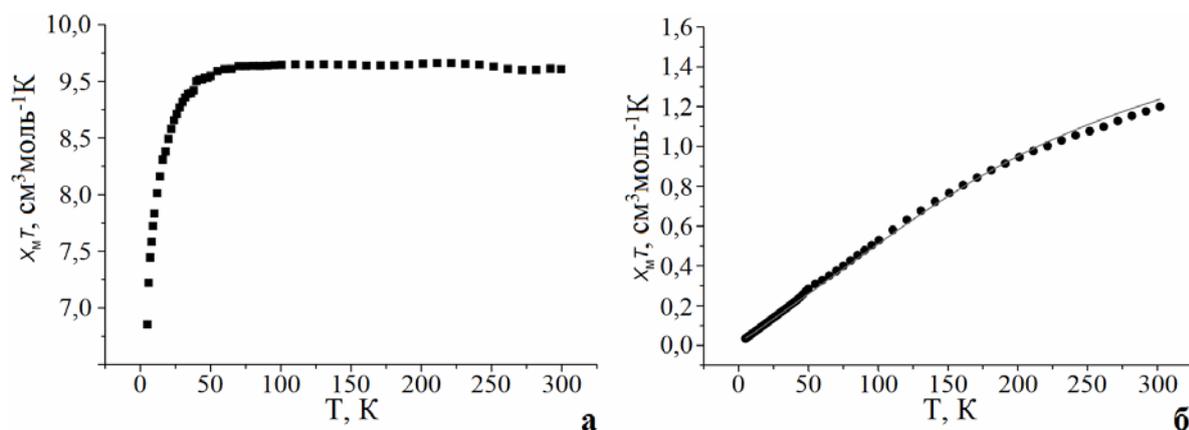


**Рисунок 23.** Температурные зависимости  $\chi_m T$  и  $1/\chi_m$  для комплексов  $[Ln(\eta^2\text{-OOC}_2\text{H}_4\text{COFc})(\mu_2, \eta^2\text{-OOC}_2\text{H}_4\text{COFc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  в постоянном поле  $H=5$  кЭ;  $Ln = \text{Pr}$  (а),  $\text{Ce}$  (б) [76].

Постепенное уменьшение величин  $\chi_m T$  при понижении температуры, по мнению авторов, свидетельствует о присутствии антиферромагнитных взаимодействий между ионами  $Ln^{3+}$ . Низкотемпературное поведение  $\chi_m T$  обусловлено падением заселенности возбужденных штарковских подуровней (основное состояние  $\text{Pr}^{3+}$  – синглет,  $\text{Ce}^{3+}$  – дублет). На температурных зависимостях  $1/\chi_m$  в области 55 К присутствует заметный излом. Подобное поведение авторы связывают с расщеплением подуровней под действием кристаллического поля и/или с наличием между соседними ионами  $Ln^{3+}$  слабых антиферромагнитных взаимодействий. Следует отметить, что отклонение от монотонного хода кривых при 55 К отмечается для обоих комплексов, что, вероятно, может быть связано с наличием парамагнитной примеси.

Наконец, в [77] проведено единственное исследование магнитного поведения 2D-полимерных ферроцендикарбоксилатов

$\{[\text{Ln}(\eta^2\text{-O}_2\text{CFcCO}_2\text{-}\eta^2)(\mu_2, \eta^2\text{-O}_2\text{CFcCO}_2\text{-}\eta^2, \mu_2)0.5(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Eu}$ ) (рис. 18, 19). На рис. 24 представлены температурные зависимости  $\chi_m T$  (5–300 К) в постоянном поле напряженностью 500 Э.



**Рисунок 24.** Температурные зависимости  $\chi_m T$  для комплексов  $\{[\text{Ln}(\eta^2\text{-O}_2\text{CFcCO}_2\text{-}\eta^2)(\mu_2, \eta^2\text{-O}_2\text{CFcCO}_2\text{-}\eta^2, \mu_2)0.5(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$ ;  $\text{Ln}=\text{Tb}$  (а),  $\text{Eu}$  (б).

Ход зависимости  $\chi_m T(T)$  для Tb-содержащего комплекса авторы объясняют в первую очередь расщеплением подуровней  $\text{Tb}^{3+}$  под действием поля лигандов, а также возможным вкладом антиферромагнитных взаимодействий между ионами  $\text{Tb}^{3+}$ . Для Eu-содержащего комплекса (рис. 24б) проведен количественный анализ данных по магнитной восприимчивости в соответствии с уравнением, полученным в приближении свободных ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

Таким образом, несмотря на то, что в настоящее время исследования магнитного поведения ферроценкарбоксилатных комплексов РЗЭ носят фрагментарный характер, уже сейчас можно с уверенностью сказать, что с магнетохимической точки зрения ферроценсодержащие заместители не отличаются от "обычных" углеродных или полифункциональных заместителей. Диамагнетизм молекулярного ферроцена и ферроценильного радикала позволяет утверждать, что магнитное поведение ферроценкарбоксилатных комплексов РЗЭ определяется исключительно природой ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . Это определяет одно из важнейших направлений дальнейшего развития магнетохимии карбоксилатных комплексов РЗЭ – необходимость разработки математического аппарата для описания магнитных свойств индивидуальных ионов РЗЭ.

## 2.2.2. Цимантренкарбоксилаты лантанидов

### Методы синтеза цимантренкарбоксилатов лантанидов

Поскольку цимантрен является электронным аналогом ферроцена, можно ожидать, что свойства цимантренсодержащих соединений (в том числе, карбоксилатных комплексов, содержащих цимантренильные фрагменты) также будут близки к свойствам аналогичных соединений ферроцена. Действительно, будучи химически и термически высоко устойчивым соединением, цимантрен, подобно ферроцену, склонен к реакциям фотоокисления (с образованием солей  $Mn^{2+}$  [80]). Поэтому все синтетические работы с цимантренсодержащими соединениями проводят, максимально ограничивая доступ света.

Исследования в области химии соединений цимантрена начались позднее, методы синтеза большинства цимантренсодержащих соединений практически аналогичны таковым для соединений, содержащих фрагмент ферроцена. Не являются исключением и карбоксилатные комплексы, в том числе, цимантренкарбоксилаты лантанидов. Действительно, практически во всех известных работах, посвященных цимантренкарбоксилатным комплексам лантанидов, для синтеза последних используются традиционные обменные методики; в качестве реагентов используются цимантренкарбоксилаты ЩЭ (натрия или калия), как и в случае ферроценкарбоксилатов, получаемые *in situ*, и растворимые в водно-органических смесях соли лантанидов – хлориды или нитраты [2, 50, 80-82].

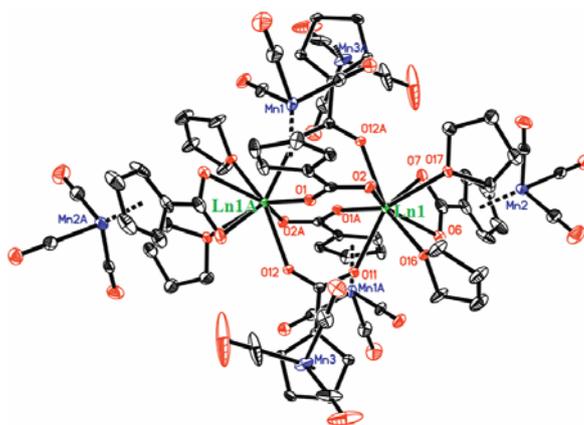
Поскольку практически все известные работы, посвященные цимантренкарбоксилатным комплексам лантанидов, созданы одной научной группой (ИОНХ РАН, лаборатория магнитных материалов), во всех этих работах используется аналогичная методика синтеза – модифицированная обменная, подобная описанной в [79]. Сущность этой методики состоит в проведении реакции обмена между нитратом/хлоридом РЗЭ и цимантренкарбоксилатом натрия/калия в среде метанола с последующем упариванием досуха и экстракцией целевого продукта смесью высококипящего органического растворителя (как правило, толуола) и добавочного лиганда. При охлаждении "экстракта" до

комнатной температуры (или ниже) образуются кристаллы целевого цимантренкарбоксилатного комплекса Ln. Фактически, синтетическая методология работ [2, 50, 80-82] абсолютно подобна, различия заключаются лишь в природе добавочных лигандов, которые вводят на стадии рекстракции целевого карбоксилатного комплекса. Так, в [2] эти лиганды – молекулы THF, в [50] – ДМСО, в [81] – молекулы пиридина и т.д.

Как было показано ранее, использование рекстракции целевого продукта – полезный синтетический прием, способствующий получению чистого целевого продукта, а также существенно увеличивающий выход обменной реакции. Действительно, величины практического выхода в вышеуказанных работах составляют порядка 70–75%, а в некоторых случаях [2] доходят и до 80–85%.

### Структурное разнообразие цимантренкарбоксилатов лантанидов

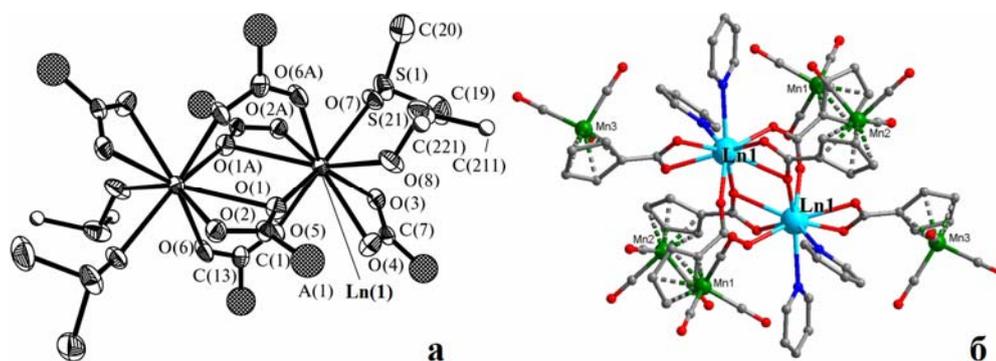
Подавляющее большинство известных в настоящее время цимантренкарбоксилатных комплексов лантанидов – это биядерные комплексы [2, 50, 80, 81]. Обобщенную формулу этих соединений можно представить в виде  $[Ln_2(CymCOO)_x A_{6-x} L_y] \cdot zSolv$  (A – анионные лиганды, L – нейтральные N-/O-донорные лиганды, Solv – молекулы растворителя). Однако такая формула не отражает реального разнообразия структурных особенностей этих соединений, например, структурной функции карбоксильных групп, реализующихся в случае конкретного соединения.



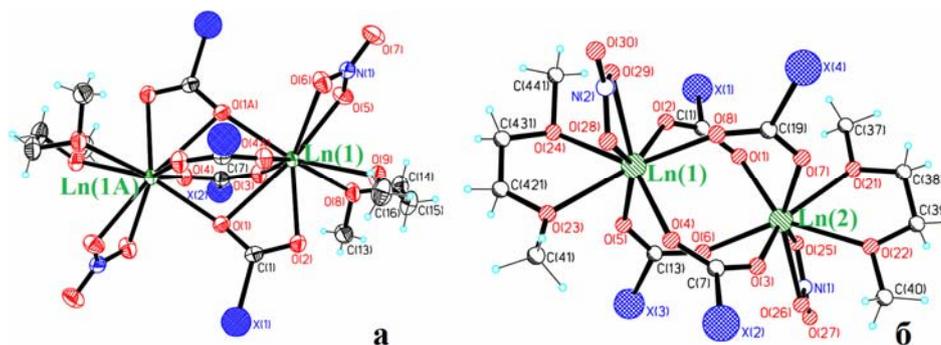
**Рисунок 25.** Молекулярная структура  $[Ln_2(\mu_2-O_2CCym)_4(O_2CCym)_2(THF)_4]$  (Ln=Nd, Gd, Eu) [2]. Приведено с изменениями.

Так, в [2] синтезированы и исследованы биядерные комплексы с металлоостовом  $[\text{Nd}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_4(\text{O}_2\text{CCym})_2(\text{THF})_4]$  и  $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_4(\text{O}_2\text{CCym})_2(\text{THF})_4]\cdot\text{THF}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}$ ). В структуре комплексов присутствуют четыре чисто мостиковых и два хелатных  $\text{CymCOO}^-$ . КЧ Ln равно 8. Координационное окружение атомов Ln идентично, и образовано четырьмя атомами O четырех мостиковых  $\text{CymCOO}^-$ , двумя атомами O хелатного  $\text{CymCOO}^-$  и двумя атомами O монодентатных (концевых) молекул THF (рис. 25).

В работе [50] получены и охарактеризованы биядерные цимантренкарбоксилатные комплексы  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\text{DMCO})_4]$ . Эквивалентные атомы Ln связаны двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми  $\text{CymCOO}^-$ . КЧ атомов Ln равно 9. Увеличение КЧ на 1 по сравнению с  $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-OOCcym})_4(\text{OOCcym})_2(\text{THF})_4]$  реализуется за счет смены структурной функции двух  $\text{CymCOO}^-$  – с чисто мостиковой на хелатно-мостиковую. Молекулярная структура комплексов представлена на рис. 26а. Стоит отметить, что подобное строение металлокарбоксилатного остова, судя по всему, является достаточно удобным и предпочтительным. Так, тем же коллективом авторов [81] впоследствии была получена серия биядерных комплексов  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\text{py})_4]\cdot 2\text{py}$ . Структура этих комплексов подобна структуре биядерных комплексов с ДМСО; роль монодентатных концевых лигандов выполняют молекулы py (рис. 26 б).



**Рисунок 26.** Молекулярная структура  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\text{DMCO})_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) (а) (заместители Cym показаны схематично) [50] и  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\text{py})_4]\cdot 2\text{py}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) (б) [81]. Рисунки приведены с изменениями.

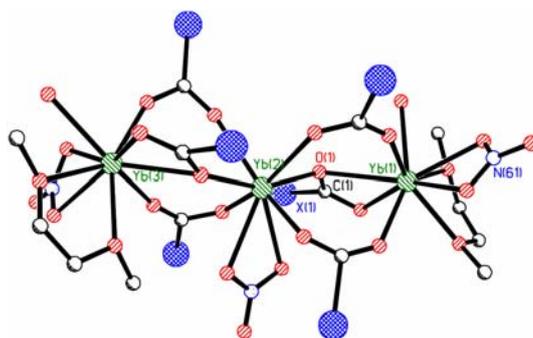


**Рисунок 27.** Молекулярная структура  $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\eta^2\text{-NO}_3)_2(\eta^2\text{-ДМЭ})_2]$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) (а) и  $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-OOCСym})_4(\eta^2\text{-NO}_3)_2(\eta^2\text{-ДМЭ})_2]$  ( $\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Ho}, \text{Yb}$ ) (б) (заместители Сум показаны схематично) [80]. Рисунки приведены с изменениями.

В работе [80] прослеживается влияние природы ионов Ln на молекулярную структуру образующихся цимантренкарбоксилатных комплексов (при прочих равных условиях). Так, авторами были получены два типа биядерных нитрат-цимантренкарбоксилатов  $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\eta^2\text{-NO}_3)_2(\eta^2\text{-ДМЭ})_2]$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) и  $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-OOCСym})_4(\eta^2\text{-NO}_3)_2(\eta^2\text{-ДМЭ})_2]$  ( $\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Ho}, \text{Yb}$ ). В каждом случае роль хелатного  $\text{CymCOO}^-$  выполняет нитрат-анион, а вместо четырех монодентатных лигандов – молекул компонентов сольвосистемы, в которой проводится синтез – выступают две бидентатные, гибкие молекулы ДМЭ. Молекулярные структуры комплексов представлены на рис. 27.

Анализируя полученные в работе результаты, можно сделать вывод о том, что образование нитрат-цимантренкарбоксилатных комплексов с четырьмя мостиковыми  $\text{CymCOO}^-$  характерно практически исключительно для лантанидов иттриевой группы (т.е., для тяжелых лантанидов). Причем в случае наиболее тяжелых Ln (в данном случае, иттербия) имеет место образование исключительно тетрамоستيковых комплексов. Напротив, для лантанидов, относящихся к цериевой группе (“легких”) характерно образование биядерных комплексов, в которых атомы Ln соединены двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми  $\text{CymCOO}^-$ .

Одним из интересных результатов работы [80] является синтез трехъядерного комплекса  $[\text{Yb}_3(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_4(\eta^2\text{-NO}_3)_3(\eta^2\text{-ДМЭ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (рис. 28).



**Рисунок 28.** Молекулярная структура  $[\text{Yb}_3(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_4(\eta^2\text{-NO}_3)_3(\eta^2\text{-DMЭ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (заместители Сум показаны схематично) [80].

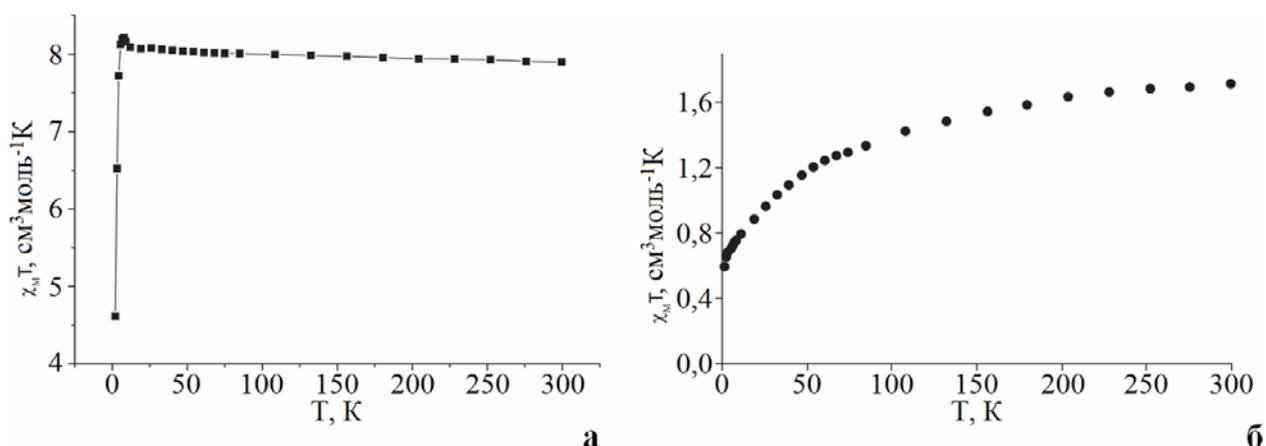
Комплекс имеет линейное строение, соседние атомы Yb соединены двумя мостиковыми и одним хелатно-мостиковым  $\text{CymCOO}^-$ . КЧ "крайних" атомов Yb равно 9, КЧ "среднего" – 6; Координационное окружение "крайних" атомов Yb одинаково: атомы Yb(1) и Yb(3) координируют по одному атому O молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , по два атома O от хелатного  $\text{NO}_3^-$ , по два атома O хелатной молекулы ДМЭ, два атома O двух мостиковых и два атома O хелатно-мостикового  $\text{CymCOO}^-$ . "Средний" атом, Yb(2), координирует четыре атома O четырех мостиковых  $\text{CymCOO}^-$  и два атома O двух хелатно-мостиковых  $\text{CymCOO}^-$ . Стоит особо отметить, что данный комплекс является одним из крайне немногочисленных примеров олигоядерных карбоксилатов Ln и единственным примером олигоядерных цимантренкарбоксилатных производных РЗЭ.

### Магнитные свойства цимантренкарбоксилатов лантанидов

Как и в случае ферроценкарбоксилатных производных лантанидов, магнитные свойства цимантренкарбоксилатов определяются исключительно природой иона  $\text{Ln}^{3+}$  – ввиду диамагнитности цимантренильных фрагментов.

В работе [2] проведено исследование магнитных свойств комплексов  $[\text{Nd}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_4(\text{O}_2\text{CCym})_2(\text{THF})_4]$  и  $[\text{Gd}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_4(\text{O}_2\text{CCym})_2(\text{THF})_4] \cdot \text{THF}$  в температурном интервале (2–300 К) в постоянном магнитном поле 5 кЭ. Показано, что поведение исследованных комплексов типично для карбоксилатных производных РЗЭ и определяется практически исключительно природой иона металла. Для комплекса  $[\text{Gd}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_4(\text{O}_2\text{CCym})_2(\text{THF})_4] \cdot \text{THF}$  определена величина обменного интеграла ( $J = -0.0282 \pm 0.0007 \text{ см}^{-1}$ ).

Авторы [81] провели исследование магнитного поведения интермедиатов  $[\text{Gd}(\text{CymCOO})_3]_n$  и  $[\text{Nd}(\text{CymCOO})_3]_n$ , образовавшихся в результате полной десольватации соответствующих биядерных комплексов –  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\text{py})_4] \cdot 2\text{py}$  в температурном интервале (2–300 К), в постоянном поле  $H=5$  кЭ. Температурные зависимости  $\chi_m T$  представлены на рис. 29. Кроме того, для Gd-содержащего комплекса  $[\text{Gd}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\text{py})_4] \cdot 2\text{py}$  проведен количественный анализ экспериментальных данных на основании формальной модели [53]. Показано присутствие антиферромагнитного взаимодействия между атомами Gd в димере с константой  $J = -0.0649 \pm 0.0016 \text{ см}^{-1}$  (вычислено для  $g = 2$ ).



**Рисунок 29.** Температурная зависимость  $\chi_m T$  для  $[\text{Gd}(\text{CymCOO})_3]$  (а) и  $[\text{Nd}(\text{CymCOO})_3]$  (б) [81]. Рисунки приведены с изменениями.

Следует отметить, что антиферромагнитное взаимодействие в  $[\text{Gd}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_4(\text{O}_2\text{CCym})_2(\text{py})_4] \cdot 2\text{py}$  интенсивнее, чем в комплексе  $[\text{Gd}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_4(\text{O}_2\text{CCym})_2(\text{THF})_4] \cdot \text{THF}$ , исследованном ранее теми же авторами [2]. Вероятно, это связано с меньшим расстоянием  $\text{Gd} \cdots \text{Gd}$  в димерной структуре (3,9655 Å в  $[\text{Gd}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_4(\text{O}_2\text{CCym})_2(\text{py})_4] \cdot 2\text{py}$  против 4,130 Å в THF-содержащем аналоге), а также с более эффективной передачей обменного взаимодействия через карбоксилатные лиганды, два из которых в  $[\text{Gd}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_4(\text{O}_2\text{CCym})_2(\text{py})_4] \cdot 2\text{py}$ , в отличие от  $[\text{Gd}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCym})_4(\text{O}_2\text{CCym})_2(\text{THF})_4] \cdot \text{THF}$ , являются хелатно-мостиковыми. Магнитное поведение интермедиата  $[\text{Gd}(\text{CymCOO})_3]_n$  (рис. 29а) по характеру ближе всего к поведению полимерного комплекса

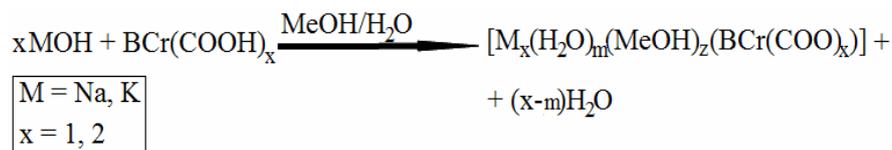
$\{[\text{Gd}(\text{OOCCH}_2\text{C}_6\text{Fc})_2(\text{OOCCH}_2\text{C}_6\text{Fc})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_3\text{O})_n\}$  [75]. Магнитное поведение  $[\text{Nd}(\text{CymCOO})_3]_n$  практически идентично поведению комплекса  $[\text{Nd}_2(\mu_2\text{-OOCcym})_4(\text{OOCcym})_2(\text{THF})_4]$  [2], т.е., изменение структуры карбоксилата при удалении лиганда, приводящее, по мнению авторов, к образованию координационного 1D-полимера, в случае  $\text{Nd}^{3+}$  не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на магнитное поведение. Это позволяет предположить, что чувствительность магнитных свойств к изменениям структуры может являться специфическим свойством карбоксилатов Gd, связанным с высоким значением магнитного момента и способностью ионов  $\text{Gd}^{3+}$  к обменным взаимодействиям.

Наконец, в [80] исследовано ( $T = 1,8\text{--}300\text{ K}$ ;  $H_{\text{DC}} = 5\text{ кЭ}$ ) магнитное поведение биядерных гетеролептических нитрат-цимантренкарбоксилатных комплексов  $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{Ccym})_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{Ccym})_2(\eta^2\text{-NO}_3)_2(\eta^2\text{-ДМЭ})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$  и  $\text{Ho}$ ). Для Gd-содержащего комплекса экспериментальные данные были количественно проанализированы с использованием формальной модели, описываемой уравнениями, выведенными из спин-изотропного Гамильтониана  $H = -J_{\text{Gd}}S_{\text{Gd}}$  при квантовом числе  $S_{\text{Gd}} = S_{\text{Gd}'} = 7/2$  [53]. Были обнаружены слабые антиферромагнитные взаимодействия с константой  $J_{\text{Gd-Gd}'} = -0,068\text{ см}^{-1}$ . Стоит отметить, что слабое антиферромагнитное взаимодействие между ионами  $\text{Gd}^{3+}$  было обнаружено и для цимантренкарбоксилатных комплексов Gd, изученных авторами ранее [2, 50].

### 2.2.3. Бенхротренкарбоксилаты металлов

Как отмечалось ранее, в настоящее время (2015-2016 г.) сведения о бенхротренсодержащих карбоксилатных комплексах металлов  $f$ -блока в литературе отсутствуют; известны лишь немногочисленные работы, посвященные бенхротренкарбоксилатам ЩЭ и переходных металлов (фактически, только  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$ ). Поэтому мы представляем обзор синтетических методик, используемых в доступных работах – с целью будущей адаптации для синтеза бенхротренкарбоксилатных производных лантанидов.

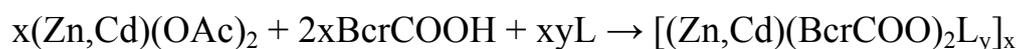
В работе [3] были синтезированы натриевая и калиевая соли бенхротренмоно- и дикарбоновой кислот. Для синтеза использовались реакции нейтрализации кислот NaOH и KOH, проводившиеся в водно-метанольных растворах (схема 5):



**Схема 5.** Синтетическая методология, используемая в работе [3].

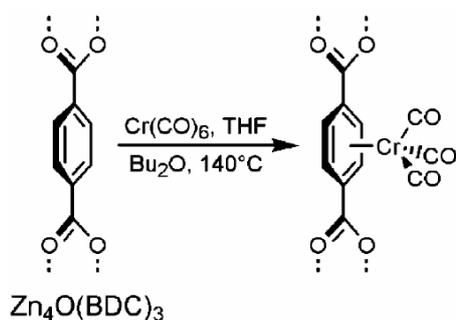
Можно предположить, что, ввиду отсутствия побочных продуктов, величины практических выходов всех реакций (порядка 65-80 %) были ограничены лишь высокой растворимостью целевых продуктов в сольвосистеме выбранного состава.

Практически во всех работах, посвященных бенхротренкарбоксилатным комплексам *d*-металлов, речь идет о комплексах цинка и кадмия [83-85], полученных в результате реакции замещения между ацетатом соответствующего металла и бенхротренкарбоновой кислотой:



Подобные реакции проводятся, как правило, в метаноле или ДМФ. Молекулы каждого из этих растворителей могут также выступать в роли добавочных лигандов L [83]. В других работах в систему вводились добавочные N-донорные лиганды – производные фенантролина [83], пиридина [84] – варьируя природу которых, исследователи контролировали структуру (ядерность) полученных комплексов.

Крайне нетривиальный метод синтеза бенхротрендикарбоксилатных комплексов переходных металлов предлагается в работе [3]. Авторы используют *in situ* реакцию присоединения карбонила хрома к известному бензол-1,4-дикарбоксилату (терефталату) цинка (схема 6):



**Схема 6.** Синтетическая методология работы [3]. Приведено с изменениями.

Стоит отметить, что, хотя в работе отсутствуют данные структурного анализа полученного комплекса (основное внимание уделено газосорбционным свойствам нового вещества), возможность использования такого подхода все же стоит исследовать в дальнейшем. Действительно, побочный продукт такой реакции – монооксид углерода – легко удаляется из реакционной среды. Кроме того, получение целевого продукта в виде монокристаллов представляется вполне возможным, хотя и сопряжено с некоторыми "техническими" трудностями. Наконец, подобный метод может быть пригоден и для получения бенхротренкарбоксилатных производных металлов *f*-блока, поскольку природа ионов металла, судя по всему, не оказывает на протекание такой реакции существенного влияния.

Развитие химии карбоксилатных производных бенхротрена протекает вполне типично: первоначально сконцентрировавшись на комплексах *s*- и *d*-металлов, в настоящее время исследователи вплотную подошли к исследованию химии бенхротренкарбоксилатов лантанидов. Действительно, развитие этого направления имеет необходимые предпосылки. Так, синтезированы и исследованы бенхротренкарбоксилаты ЩЭ, и, следовательно, уже можно говорить о разработке обменных методик растворного синтеза бенхротренкарбоксилатов металлов *f*-блока. Кроме того, подобие свойств бенхротрена и цимантрена позволяет предположить возможность практической реализации модифицированных обменных методик синтеза бенхротренкарбоксилатов лантанидов (аналогичных, например, описанным в [2]).

### 2.3. $3d-4f$ координационные соединения как прекурсоры сложных оксидов

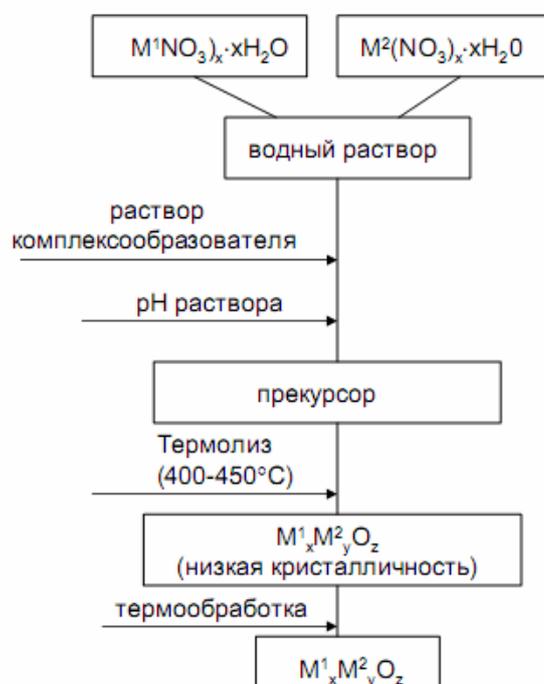
Изначально, интерес к гетерометаллическим  $3d-4f$  карбоксилатам был связан с их потенциальными необычными свойствами, обусловленными наличием в структуре соединений ионов различных металлов, расположенных в относительной близости друг к другу и, как правило, связанных в единый металлоостов посредством карбоксильных групп. Существование в структурах комплексов такого металлоостова позволило не только предполагать проявление ими принципиально новых свойств (по сравнению с гомометаллическими  $d$ - и  $f$ -карбоксилатами), но и рассматривать возможность их использования в качестве прекурсоров для смешанных оксидов, являющихся ценными функциональными материалами. Действительно, в случае объединения ионов разнородных металлов в единый каркас достигается гомогенизация (смешение) этих ионов на молекулярном уровне. Использование прекурсорных методов синтеза сложных оксидов позволяет решить важнейшую проблему классических керамических методов, связанную с существованием значительных диффузионных затруднений при проведении твердофазных реакций. Поэтому дальнейшее развитие прекурсорных методов синтеза сложных оксидов представляет несомненный практический интерес [86]. Первоначально, внимание исследователей было сконцентрировано на классических  $d-f$  карбоксилатах. И лишь сравнительно недавно появились работы, в которых рассматривается возможность использования в качестве прекурсоров производные РЗЭ и карбоновых кислот, содержащих  $3d$ -металлоорганический фрагмент. Поэтому предварительно приводится краткий обзор получения сложных  $d-f$  оксидов из классических гетерометаллических карбоксилатов.

#### 2.3.1. Классические $3d-4f$ гетерометаллические карбоксилаты

Прежде всего, стоит отметить, что в большинстве работ, посвященных синтезу сложных  $d-f$  оксидов из соответствующих карбоксилатных прекурсоров, отсутствуют полные и корректные данные о структуре самих прекурсоров. Что может быть обусловлено, во-первых, трудностью получения монокристаллов карбоксилатных и, во-вторых, тем, что многие работы, в которых используется

прекурсорный синтез сложных оксидов, носят скорее технологический характер, т.е., первоочередной задачей в них является именно получение сложного оксида, а получение прекурсора рассматривается лишь как промежуточный этап.

К числу именно таких работ относится серия исследований румынской школы [87-91]. Основными методами идентификации прекурсоров в них являются элементный анализ, ИК- и УФ-спектроскопия, термический анализ. Прецизионное же определения структур (РСА) практически не используется ни в одной из работ. Тем не менее, рассмотрение этой серии работ позволяет четко определить методологию, общую практически для всех известных в настоящее время прекурсорных методов синтеза сложных оксидов (схема 7).



**Схема 7.** Общая методология прекурсорного синтеза сложных оксидов [87-91].

Авторы [87] сообщают о синтезе новых гетерометаллических карбоксилатов Nd и Co на основе полигидроксикарбоновых кислот (винной, яблочной и глюконовой). Состав полученных соединений был установлен на основании результатов элементного анализа и ИК-спектроскопии. Проведенные исследования твердофазного термолиза комплексов позволили установить принципиальную возможность получения перовскитных фаз (видимо, NdCoO<sub>3</sub>) при 700°C. Однако, в целом представление результатов скупое и неинформативное.

Работа [88] является более полноценным исследованием. Авторы изучили термическое поведение двух соединений –  $[\text{MnDy}(\text{malic})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{MnDy}(\text{gluconic})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Показано влияние природы прекурсора на структуру конечного продукта термолиза –  $\text{DyMnO}_3$ . Так, разложение производного яблочной кислоты приводит к формированию орторомбической модификации, тогда как в результате термолиза производного глюконовой кислоты образуется гексагональная модификация  $\text{DyMnO}_3$ .

Исследование [89] является продолжением работ [87, 88]. Авторами исследуются полиядерные карбоксилатные прекурсоры на основе полигидроксикарбоновых кислот: яблочной, винной и глюконовой. Показано, что содержание  $\text{Mn}^{4+}$  в сложном оксиде меняется в зависимости от природы прекурсора (точнее окислительной способности полигидроксикарбоксилат-анионов, возрастающей в ряду  $\text{malic} < \text{tartaric} < \text{gluconic}$ ). Так, термолиз комплекса с яблочной кислотой приводит к формированию практически однофазного орторомбического  $\text{DyMnO}_{3+0,07}$ , производного винной кислоты – двухфазной смеси орторомбического и гексагонального манганитов  $\text{DyMnO}_{3+0,13}$ , тогда как в результате термолиза глюконатного производного образуется однофазный гексагональный  $\text{DyMnO}_{3+0,20}$ .

Помимо работ, посвященных развитию методик прекурсорного синтеза манганитов и кобальтатов лантанидов, известны также аналогичные исследования, посвященные ферритам лантанидов различного строения и состава [90, 91]. В этих работах исследуется термическое поведение новых  $3d-4f$  гетерометаллических тартратных комплексов (комплексов винной кислоты):  $(\text{NH}_4)_3[\text{LnFe}(\text{tart})_3(\text{OH})_3]$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  и  $\text{Eu}$ ),  $(\text{NH}_4)_2[\text{PrFe}(\text{tart})_3(\text{OH})_2]$  и  $(\text{NH}_4)[\text{LnFe}(\text{tart})_3(\text{OH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}$  и  $\text{Gd}$ ). Показано, что твердыми продуктами термолиза тартратных комплексов  $\text{La}$ ,  $\text{Nd}$  и  $\text{Gd}$  являются чистые ортоферриты  $\text{LnFeO}_3$ , а термолиз  $\text{Eu}$ -содержащих соединений приводит к образованию смеси фаз ортоферрита и феррит-граната [90]. В [91] сообщается о синтезе четырех новых соединений с соотношением  $\text{R}:\text{Fe}=3:5$  –  $(\text{NH}_4)_6[\text{R}_3\text{Fe}_5(\text{malic})_6(\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_3)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Y}$  ( $x=12$ ),  $\text{Er}$  ( $x=10$ )),  $(\text{NH}_4)_6[\text{R}_3\text{Fe}_5(\text{gluconic})_6(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_9)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R}=\text{Y}$  ( $x=8$ ),  $\text{Er}$  ( $x=22$ )) ( $\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_6$  – яблочная

кислота,  $C_6O_7H_{12}$  – глюконовая кислота). Полученные комплексы исследованы набором инструментальных методов, стандартным для данного научного коллектива. Показано влияние природы прекурсора на конечный продукт термолиза: для иттриевых производных яблочной кислоты продукт разложения при  $800^\circ C$  является смесью простых оксидов, а повышение температуры отжига приводит к увеличению содержания двойных оксидов (орторомбического  $YFeO_3$  в случае Y-содержащих соединений, и феррит-граната  $Er_3Fe_5O_{12}$  в случае Er-содержащих комплексов). Термолиз Y- и Er-содержащих глюконатов уже при  $800^\circ C$  приводит к образованию чистых  $Y_3Fe_5O_{12}$  и  $Er_3Fe_5O_{12}$ .

Первые же структурно охарактеризованные классические *3d-4f*-карбоксилаты, были получены в ходе поиска прекурсоров для сложнооксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Индивидуальные молекулярные прекурсоры оксидных ВТСП так и не были получены (ввиду сложности состава самих ВТСП), однако поиск методов их синтеза в значительной степени стимулировал развитие химии гетерометаллических *3d-4f*-карбоксилатов.

Так, авторы [92] сообщают о синтезе молекулярных комплексов  $[LnCu_2(bdmap)_3(O_2CCF_3)_4]$  ( $Ln = La, Nd$ ,  $Hbdmap = 1,3$ -бис-(диметиламино)пропан-2-ол), а также ионного комплекса  $[Cu_3(bdmap)_3(O_2CCF_3)_2]_2[Y_2(bdmap)_2(O_2CCF_3)_6]$ . Были определены структуры полученных комплексов и выполнено исследование термолиза в окислительной атмосфере. Однако полученные эмпирические формулы сложных оксидов в соответствующих тройных системах – La-Cu-O, Nd-Cu-O и Y-Cu-O, вызывают сомнения (не наблюдается соответствия с данными по фазовым равновесиям [93, 94], не приведены результаты исследования фазового состава твердых продуктов термолиза).

Хотя, *3d-4f*-гетерометаллические оксалаты относятся к одному из наиболее известных и разносторонне исследованных типов гетерометаллических карбоксилатов [95-98], структурные исследования этих соединений отсутствуют практически во всех работах. В работе [95] сообщается о синтезе и исследовании комплексов  $M[La(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$  ( $M=Cr, x=10$ ;  $M=Co, x=7$ ). Детально изучен термораспад комплексов на воздухе в интервале от 25 до  $1000^\circ C$ ; продукты,

полученные на разных стадиях термолиза, были охарактеризованы РФА и ИК-спектроскопией. Предложена подробная схема термолиза комплексов. Первый этап отвечает удалению всех молекул воды. На втором этапе термолиза происходит деструкция оксалат-анионов, образуются смеси продуктов –  $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , и  $\text{C}$  для  $\text{Cr}[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $420^\circ\text{C}$ , РФА) и  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{La}_2\text{O}_3$  для  $\text{Co}[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $510^\circ\text{C}$ , РФА). Показано, что основными продуктами, полученными при нагревании до  $1000^\circ\text{C}$ , являются  $\text{LaCrO}_3$ , и  $\text{LaCoO}_3$ , соответственно.

Авторы [96] и [97] сообщают о синтезе и исследовании оксалатных комплексов  $\text{M}_3[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_m]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  [96],  $\text{Zn}, \text{Cd}$  [97]). Полученные соединения охарактеризованы стандартным набором методов, структурные исследования в работе отсутствуют. Подробно исследовано термическое поведение полученных соединений в атмосфере воздуха в широком температурном интервале. Твердые продукты разложения, полученные при нагревании соответствующих комплексов до  $1000^\circ\text{C}$ , являются смесями фаз. В случае марганецсодержащего комплекса твердый продукт термолиза представляет собой смесь фаз  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ , в случае кобальтсодержащего –  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ . Термолиз никельсодержащего комплекса приводит к образованию  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}_2$ , медьсодержащего –  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  и простых оксидов, цинксодержащего –  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{La}_2\text{ZnO}_x$ , и кадмийсодержащего –  $\text{CdO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{CdO}_x$ , (образование  $\text{CdO}_2$  – пероксида кадмия, стабильного до  $200^\circ\text{C}$  – в условиях термолиза представляется сомнительным).

В работе [98] рассматривается получение хромита лантана  $\text{LaCrO}_3$  из гетерометаллического оксалата  $[\text{LaCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в результате термолиза в условиях микроволновой обработки. Собственно комплекс-прекурсор был охарактеризован аналитическими методами. Показано, что использование микроволновой обработки при термолизе прекурсора позволяет достичь существенного снижения время- и энергозатрат (по сравнению с традиционными способами термолиза) и приводит к образованию однофазных образцов. Авторам

удалось получить чистый орторомбический  $\text{LaCrO}_3$  в результате термолиза прекурсора при  $500^\circ\text{C}$  в течение всего 1 часа.

Авторами [99] показана возможность использования в качестве прекурсора  $\text{SmCoO}_3$  гетерометаллического пивалата  $[\text{Co}_2\text{Sm}(\text{Piv})_7(2,4\text{-Lut})_2]$ . В отличие от ранее обсужденных работ, авторы определили структуру полученного комплекса. Проведено комплексное (ДСК и ТГА с масс-спектральным анализом газообразных продуктов) исследование термолиза полученного соединения в инертной атмосфере (осушенный Ar) и в атмосфере искусственного воздуха. Твердый продукт термолиза на воздухе является смесью  $\text{SmCoO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (РФА), что объясняется изначальным избытком атомов Co (относительно стехиометрии 1:1, необходимой для образования чистого  $\text{SmCoO}_3$ ). Принципиально иной характер разложения наблюдался в инертной атмосфере. В этом случае образованию конечного твердого продукта предшествует удаление летучего  $[\text{Co}_8(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-OOCMe}_3)_6(\mu_3\text{-OOCMe}_3)_6]$ ; таким образом, соотношение Sm:Co в твердом продукте разложения становится оптимальным для образования однофазного  $\text{SmCoO}_3$ .

Как отмечалось ранее, одним из основных преимуществ прекурсорных методов получения сложных оксидов заключается в возможности контроля соотношения атомов гетерометаллов уже на этапе синтеза того или иного комплекса-прекурсора. Так, в работе [100] показано, что использование 2,2'-бипиридила (bpy) в качестве структурообразующего лиганда при синтезе гетерометаллических  $3d\text{-}4f$  пивалатных комплексов приводит к образованию  $[(\text{bpy})\text{CoLn}(\text{Piv})_5(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[(\text{bpy})\text{NiLn}(\text{Piv})_5(\text{H}_2\text{O})]$  и  $[(\text{bpy})\text{CuLn}(\text{Piv})_5(\text{HPiv})]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ), т.е., комплексов с оптимальным (для последующего получения  $\text{MLnO}_3$ ) соотношением атомов гетерометаллов. Полученные соединения полностью охарактеризованы. Разработанная в [100] синтетическая методология оказалась достаточно удобной и универсальной, что позволило использовать ее в синтезе пивалатов других лантанидов с другими N-донорными лигандами (в частности, 1,10-фенантролином):  $[\text{MLn}(\text{Piv})_5(\text{phen})]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}; \text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ ). Выполнено подробное исследование твердофазного термолиза всех комплексов в различных

условия. Проведен сравнительный анализ термолиза биядерных гетерометаллических комплексов с металлокарбоксилатным остовом  $\{MLn(piv)_5\}$  в окислительных условиях, показано влияние природы *d*-металла на температуру разрушения металлоостова для комплексов одного и того же РЗЭ. Установлено, что введение в состав комплекса труднолетучего N-донорного лиганда – 1,10-фенантролина – приводит к повышению температуры начала окислительной деструкции металлокарбоксилатного остова, но практически не влияет на температуру окончания формирования твердых продуктов термолиза. Показано, что твердофазный термолиз на воздухе приводит к получению практически однофазных кобальтатов ( $LnCoO_3$ ) в случае Co-содержащих комплексов, смесей фаз ( $Ln_2CuO_4$  и  $CuO$ ) в случае Cu-содержащих комплексов, и смесей простых оксидов РЗЭ и  $NiO$  – в случае Ni-содержащих комплексов. Показано, что использование комплекса  $[(bpy)CoSm(piv)_5(H_2O)]$  обеспечивает возможность получения ультрадисперсного однофазного  $SmCoO_3$ , для которого была выполнено исследование магнитного поведения.

Отсутствие никелатов РЗЭ в смесях твердых продуктов термолиза Ni-содержащих комплексов объясняется термодинамической невозможностью образования этих сложных оксидов при давлении, близком к стандартному. Невозможность получения объемных никелатов лантанидов (кроме  $LaNiO_3$ ) в результате термолиза прекурсоров продемонстрирована в работе [101], в которой исследуются некарбоксилатные прекурсоры  $[LaNi(dhbaen)(NO_3)(H_2O)]_n$  ( $dhbaen = N,N'$ -бис(3-гидроксисалицилиден)-этилендиамин). Однако прекурсорные методы могут быть успешно использованы для синтеза образцов никелатов РЗЭ, иной морфологии, например, тонких пленок (за счет эпитаксиальной стабилизации нехарактерной для никеля степени окисления +3). Действительно, авторы [102] рассматривают возможность использования в качестве прекурсоров тонких пленок никелатов Sm и Nd гетерометаллических координационных соединений  $[Ni(mosalen)Ln(piv)_3] \cdot (C_2H_5OH)_{2.5}$  ( $H_2mosalen$  – основание Шиффа из этилендиамина и *o*-ванилина (3-метокси-салициловый альдегид),  $Ln = Sm, Nd$ ). Следует отметить, что прекурсор  $[Ni(mosalen)Sm(piv)_3] \cdot (C_2H_5OH)_{2.5}$  был

структурно охарактеризован. Растворы полученных комплексов в этаноле использовали для получения пленок никелатов на ориентированных подложках (001) SrTiO<sub>3</sub> методом центрифугирования. Стоит отметить, что в работе предложен эффективный подход к модификации гетерометаллических координационных соединений, обеспечивающий развитие нового метода получения эпитаксиально стабилизированных тонких пленок LnNiO<sub>3</sub>, в условиях, близких к стандартным (при низком давлении кислорода).

В работах [103, 104] сообщается о синтезе и комплексной характеристике пористого координационного полимера  $\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Co}[\text{C}_5\text{NH}_3(\text{COO})_2]_3\}_n$  (C<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>(COOH)<sub>2</sub> – пиридин-2,3-дикарбоновая кислота). Проведено исследование термического поведения  $\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Co}[\text{C}_5\text{NH}_3(\text{COO})_2]_3\}_n$  в широком температурном интервале – 30-800°C, нагревание приводит к удалению пиридиндикарбоксилат-анионов и формированию аморфного продукта, процесс кристаллизации которого начинается при 600°C, а при 700°C имеет место формирование хорошо закристаллизованного GdCoO<sub>3</sub>.

### **2.3.2. Карбоксилатные комплексы РЗЭ, с анионами карбоновых кислот, содержащими стабильные металлоорганические производные**

Комплексы РЗЭ и карбоновых кислот, содержащих *3d*-металлоорганический фрагмент в составе заместителя, представляют собой тип комплексов, принципиально отличный от рассмотренных в п. 2.3.1. классических гетерометаллических *3d-4f*-карбоксилатов. Если в структурах последних присутствуют ионы *d*- и *f*-элементов, объединенных в единый металлоостов посредством карбоксильных групп, то в структурах металлоорганических карбоксилатов Ln присутствуют только ионы Ln<sup>3+</sup> (т.е., эти соединения формально являются классическими карбоксилатами РЗЭ), а атомы переходных металлов входят в состав заместителя в карбоксилат-анионе. Таким образом, можно утверждать, что в случае металлоорганических карбоксилатов РЗЭ смешение гетерометаллов на молекулярном уровне достигается принципиально иным способом, по сравнению с классическими гетерометаллическими карбоксилатами,

однако такие соединения также могут рассматриваться в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов. Кроме того, если при разработке методики синтеза конкретного классического  $3d-4f$  карбоксилата (как прекурсора соответствующего сложного оксида) необходимо учитывать не только количественное соотношение атомов гетерометаллов, но и количество вводимых в системы карбоксилат-анионов, то в случае синтеза конкретного металлоорганического карбоксилата достаточно учесть лишь соотношение  $Ln:RCOO^-$ , т. е., металлоорганические карбоксилаты Ln являются более удобными прекурсорами сложных оксидов (по крайней мере, по сравнению с классическими гетерометаллическими  $d-f$  карбоксилатами). Поэтому исследование термического поведения таких соединений представляет несомненный практический интерес.

### **Ферроценкарбоксилаты лантанидов**

К сожалению, далеко не во всех работах, посвященных ферроценкарбоксилатам лантанидов, были проведены исследования термического поведения. В работе [76] исследуется термическое поведение изоструктурных полимеров  $\beta$ -ферроценоилпропионовой кислоты,  $[Ln(\mu_2-FcCO(CH_2)_2COO)(\mu_2-\eta^2-FcCO(CH_2)_2COO)_2(H_2O)_2]_n$  ( $Ln = La, Ce, Pr$ ) (рис. 14). Термолиз комплексов был исследован методом ТГА (в атмосфере воздуха в интервале  $90 - 1000^\circ C$ ). Распад завершается при  $675^\circ C$  (La),  $631^\circ C$  (Pr) и  $515^\circ C$  (Ce), массы твердых остатков соответствует теоретически рассчитанной суммарной массе  $Ln_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , Рентгенографическое исследование твердых остатков термолиза не проводилось.

Авторы [79] исследовали термолиз биядерных ферроценкарбоксилатов  $[Ln_2(\mu-O, \eta^2-OOCFc)_2(\mu_2-O, O'-OOCFc)_2(\eta^2-NO_3)_2(DMCO)_4]$  ( $Ln = Gd, Tb, Y$ ) (рис. 15). Проведено комплексное (ДСК и ТГА с масс-спектральным исследованием состава газовой фазы) исследование термолиза в различных условиях (аргон и воздух). С целью установления механизма термолиза в инертной атмосфере было выполнено подробное исследование для  $[Gd_2(OOCFc)_6(DMCO)_4]$ . Показано, что продукт термолиза в инертной атмосфере содержит ферритгранат  $Gd_3Fe_5O_{12}$  и небольшие количества  $Fe_2O_3$ . В случае термолиза комплексов в атмосфере воздуха единственным продуктом термолиза (РФА, точность анализа  $\pm 4$  вес.%), является

$Gd_3Fe_5O_{12}$  ( $a=12,470(12)\text{\AA}$ ). Показано, что оптимизация условий твердофазного термолиза комплексов на воздухе позволяет получить соответствующие феррит-гранаты, причем наблюдается значительное снижение температуры и времени синтеза по сравнению с известными синтетическими методиками.

### **Цимантренкарбоксилаты лантанидов**

Термолиз комплексов, содержащих в молекуле остаток цимантрена, может приводить к образованию соединений, имеющих практическую ценность (например, интерметаллидов и смешанных  $Mn-4f$  оксидов).

В последние двадцать лет наблюдается повышенный интерес к мультиферроикам. Одним из наиболее интенсивно и подробно исследованных классов мультиферроиков являются манганиты лантанидов  $LnMnO_3$  и  $LnMn_2O_5$ ; новым толчком к исследованию которых стало появление работы [105]. Поэтому исследование возможности использования в качестве прекурсоров  $LnMnO_3$  и  $LnMn_2O_5$  цимантренкарбоксилатных комплексов лантанидов является важной и интересной задачей. Несмотря на некоторую "экзотичность" цимантренкарбоновой кислоты, использование цимантренкарбоксилатов Ln представляется вполне рациональным, однако использование цимантренкарбоксилатов РЗЭ как прекурсоров манганитов  $LnMn_2O_5$  и  $LnMnO_3$  пока крайне немногочисленны [2, 50, 80, 81].

В работе [2] проведено подробное исследование термолиза биядерных цимантренкарбоксилатов  $[Ln_2(\mu_2-OOCCym)_4(OOCCym)_2(THF)_4] \cdot THF$  ( $Ln = Nd, Gd, Eu$ ) (рис 25). Термолиз комплексов в инертной атмосфере приводит к образованию смеси  $Ln_2O_3$  и  $MnO$ , продукт термолиза на воздухе – смесь фаз  $LnMn_2O_5$  и  $Mn_2O_3$ . В работах [50, 81] продолжены исследования термического поведения биядерных цимантренкарбоксилатов Ln:  $[Ln_2(OOCCym)_6(DMCO)_4]$  ( $Ln=Ce, Nd, Gd, Eu$ ) [50] и  $[Ln_2(OOCCym)_6(py)_4] \cdot 2py$ , ( $Ln=Pr, Sm, Eu, Gd$ ) [81]. Установлено, что твердый продукт термолиза всех комплексов (кроме Ce-содержащего) на воздухе является смесью  $LnMn_2O_5$  и  $Mn_2O_3$ . На основании полученных результатов показано, что твердофазный термолиз всех цимантренкарбоксилатов Ln с отношением Ln:Mn, равным 1:3, на воздухе приводит к формированию смеси  $LnMn_2O_5$  и  $Mn_2O_3$ . В

работе [80] показана принципиальная возможность использования в качестве индивидуальных прекурсоров  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  цимантренкарбоксилатов  $[\text{Ln}_2(\text{OOCСум})_4(\text{NO}_3)_2(\text{ДМЭ})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb}$ ) с отношением  $\text{Ln}:\text{Mn}$ , равным 1:2.

### 2.3.3. Преимущества прекурсорной методики получения 3d-4f сложных оксидов

В табл. 3 проведено обобщение известных в настоящее время исследований по развитию прекурсорных методов получения 3d-4f сложных оксидов.

**Таблица 3.** Обобщение методов получения смешанных Ln-содержащих оксидов через молекулярные прекурсоры.

Прекурсор	Условия термолиза	Продукт термолиза	Лит.
$\text{Cr}[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $[\text{LaCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Воздух, 1000°C	$\text{LaCrO}_3$ $\text{LaCoO}_3$	[95]
* $[\text{Co}_2\text{Sm}(\text{Piv})_7(2,4\text{-Lut})_2]$	Микроволновая обработка 500°C, 1 ч	$\text{LaCrO}_3$	[98]
* $[(\text{bpy})\text{CoLn}(\text{Piv})_5(\text{H}_2\text{O})]$ $\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$	Аргон, скорость 2°/мин, 500°C	$\text{SmCoO}_3$	[99]
* $[\text{Ni}(\text{mosalen})\text{Ln}(\text{piv})_3] \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{2.5}$	Воздух, 1000°C	$\text{LnCoO}_3$	[100]
* $\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Co}[\text{C}_5\text{NH}_3(\text{COO})_2]_3\}_n$	Центрифугирование на (001) $\text{SrTiO}_3$	$\text{NdNiO}_3$	[102]
* $[\text{MnDy}(\text{malic})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $[\text{MnDy}(\text{gluconic})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Воздух, 700°C	$\text{GdCoO}_3$	[103]
$[\text{MnDy}(\text{malic})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)[\text{MnDy}(\text{tartric})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $[\text{MnDy}(\text{gluconic})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Воздух, 1000°C, 4 ч.	Орторомб. $\text{DyMnO}_3$ Гексагон. $\text{DyMnO}_3$	[88]
$[\text{MnDy}(\text{malic})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)[\text{MnDy}(\text{tartric})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $[\text{MnDy}(\text{gluconic})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Воздух, 500°C (1 ч.) далее 1000°C, 4 ч.	Орторомб. $\text{DyMnO}_{3+0,07}$ $\text{DyMnO}_{3+0,13}$ Орторомб.+гексагон. Гексагон. $\text{DyMnO}_{3+0,20}$	[89]
$(\text{NH}_4)_3[\text{LnFe}(\text{malic})_3(\text{OH})_3]$ $\text{Ln} = \text{La}$ и $\text{Eu}$ $(\text{NH}_4)_2[\text{PrFe}(\text{malic})_3(\text{OH})_2]$ $(\text{NH}_4)[\text{LnFe}(\text{malic})_3(\text{OH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} = \text{Nd}$ и $\text{Gd}$	Воздух, 800°C (1 ч.)	$\text{LaFeO}_3$ $\text{EuFeO}_3 + \text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ $\text{LnFeO}_3$ $\text{Ln} = \text{Nd}$ и $\text{Gd}$	[90]
$(\text{NH}_4)_6[\text{Y}_3\text{Fe}_5(\text{malic})_6(\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_3)_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_6[\text{Er}_3\text{Fe}_5(\text{malic})_6(\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_3)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_6[\text{Y}_3\text{Fe}_5(\text{gluconic})_6(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_9)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_6[\text{Er}_3\text{Fe}_5(\text{gluconic})_6(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_9)_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	Воздух, 900°C (1 ч.) Воздух, 800°C (1 ч.)	$\text{YFeO}_3 + \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ $\text{ErFeO}_3 + \text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	[91]
* $[\text{Ln}_2(\text{OOCFc})_4(\text{NO}_3)_2(\text{ДМСО})_4]$ $\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Y}$	Воздух, 900°C, температурная программа	$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	[79]
* $[\text{Ln}_2(\text{OOCСум})_4(\text{NO}_3)_2(\text{ДМЭ})_2]$ $\text{Ln} = \text{Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb}$	Воздух, 10 °/мин + 5 мин. при 900° С	$\text{GdMn}_2\text{O}_5$ $\text{HoMn}_2\text{O}_5$ $\text{DyMn}_2\text{O}_5$	[80]

\* Структурно охарактеризованные комплексы.

Проведенный обзор литературы, посвященной прекурсорным методам синтеза Ln-содержащих сложных оксидов, позволяет выделить следующие основные преимущества использования этих методов:

- Высокая фазовая однородность получаемого продукта термолиза при использовании оптимального прекурсора благодаря «смещению» в прекурсор ионов гетерометаллов на молекулярном уровне;
- Отсутствие нежелательной сегрегации металлов при формировании оксидов, что обеспечивается наличием в структуре большинства комплексов-прекурсоров единого и однородного по составу металлоостова;
- Возможность получения поликристаллических продуктов с развитой поверхностью в достаточно мягких условиях;
- Обеспечение контроля стехиометрии металлов в получаемой оксидной системе уже на этапе синтеза того или иного прекурсора.

В идеальном случае комплексы-прекурсоры должны содержать гетерометаллы в соотношении, соответствующем стехиометрическому в целевом сложном оксиде. Поэтому поиск и разработка эффективных (сколь возможно простых и с высоким выходом) методов синтеза таких прекурсоров в настоящее время является основной задачей, решение которой необходимо для дальнейшего развития способов получения смешанных оксидов.

#### **2.4. Выводы из литературного обзора и постановка задачи**

Проведенный обзор литературы позволил сформулировать следующие важнейшие особенности металлоорганических карбоксилатных комплексов РЗЭ  $\text{Ln}(\text{RCOO})_{3-x}(\text{L}^1)_x(\text{L}^2)$  ( $\text{R} = \text{Fc}, \text{Cym}, \text{Vcr}$ ;  $\text{L}^1$  – анионный лиганд;  $\text{L}^2$  – нейтральный лиганд):

1. Эта группа карбоксилатных комплексов РЗЭ в настоящее время (2016 г.) является одной из наименее исследованных. Большинство работ в этом направлении посвящено карбоксилатным производным ферроцена (*бис*-( $\eta^6$ -циклопентадиенил)железа, Fc), причем эти соединения исследуются длительное время (со второй половины 1990х годов по настоящее время). Несколько меньше

исследованы цимантренкарбоксилатные комплексы РЗЭ, причем исследования этих соединений начались недавно (первая работа опубликована в 2011 гг.) и проводятся крайне интенсивно (ИОНХ РАН, лаборатория магнитных материалов). О синтезе и исследованиях бенхротренкарбоксилатов РЗЭ в литературе не сообщалось.

2. Поскольку ферроцен, цимантрен и бенхротрен являются химически и термически достаточно устойчивыми соединениями, химия их карбоксилатных производных (в первую очередь, методы синтеза) практически идентична химии “обычных” карбоксилатов, причем данное утверждение справедливо как для комплексов металлов *d*-блока, так и для карбоксилатов РЗЭ. Вместе с тем, сравнительно слабая устойчивость ферроцена, цимантрена и бенхротрена к действию УФ-излучения делает необходимой некоторую модификацию стандартных методик синтеза карбоксилатных комплексов РЗЭ.

3. Все металлорганические комплексы РЗЭ можно рассматривать двояко:

- Как классические карбоксилаты РЗЭ (поскольку в структурах этих соединений, строго говоря, содержатся лишь ионы РЗЭ, а *d*-металл не участвуют в формировании металлоостова). Такое рассмотрение позволяет предполагать проявление у металлорганических карбоксилатов РЗЭ практически важных свойств, обусловленных исключительно ионами РЗЭ, т.е., магнитных (свойств SMM), люминесцентных и др. При этом далеко не последнюю роль играет возможность улучшения функциональных свойств металлорганических карбоксилатов РЗЭ посредством их направленной модификации (качественного и количественного состава гетеролигандов и т.д.).
- Как гетерометаллические *3d-4f* соединения. Подобное рассмотрение позволяет считать металлорганические карбоксилатные комплексы РЗЭ перспективными прекурсорами соответствующих сложных оксидов. В этом случае можно, во-первых, говорить о безусловном решении традиционной проблемы классических твердофазных методов синтеза оксидных материалов – обеспечения необходимой гомогенизации атомов гетерометаллов при сохранении их в непосредственной близости друг от друга (что является необходимым для

формирования единой структуры сложного оксида). Во-вторых, при использовании этих соединений в качестве прекурсоров появляется уникальная возможность задавать количественный состав конечного продукта – сложного оксида – уже на этапе синтеза комплекса-прекурсора; это особенно важно, если в системе  $M(d\text{-металл}) - Ln - O$  возможно образование нескольких соединений (например,  $LnMnO_3$  и  $LnMn_2O_5$  в системах  $Ln - Mn - O$ ). Наконец, общеизвестно, что использование прекурсорных методик (в том числе, с использованием металлоорганических карбоксилатов РЗЭ) позволяет существенно снизить продолжительность и энергозатратность синтеза (опять же, по сравнению с традиционными керамическими методами синтеза) конечных продуктов – соответствующих сложных оксидов.

Ограниченность и фрагментарность исследований, посвященных металлоорганическим карбоксилатам РЗЭ, определяют необходимость продолжения исследований в этой области. При этом представляется очевидным, что, в первую очередь, эти исследования должны быть сконцентрированы на дальнейшем развитии химии гетеролептических цимантренкарбоксилатов РЗЭ (и, что очевидно, столь возможно всестороннем исследовании новых соединений), а также на синтезе и исследовании первых представителей гетеролептических бенхротренкарбоксилатных производных РЗЭ.

Вышесказанное позволяет четко определить **цель настоящей работы**: синтез и комплексное физико-химическое исследование новых гетеролептических комплексов РЗЭ с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислот.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих задач:

1. Разработка методик направленного синтеза новых гетеролептических цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ в виде монокристаллов, пригодных для проведения РСА; выделение новых комплексов в препаративных количествах, достаточных для проведения последующих исследований.
2. Установление (РСА) молекулярной и кристаллической структур новых соединений.

3. Подтверждение однофазности выделенных образцов комплексов (РФА).
4. Исследование магнитного поведения новых соединений в постоянном поле (все соединения), а в случае комплексов тяжелых РЗЭ (начиная с Tb) – и в переменных полях различной напряженности на предмет проявления ими свойств SMM.
5. Исследование низкотемпературного поведения полученных новых соединений (метод адиабатической калориметрии) с целью установления наличия/отсутствия фазовых переходов, а также определения важнейших термодинамических характеристик новых соединений, как то: ( $C_p^0(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $\Phi^0(T)$ ,  $\Delta H^0(T)$ )
6. Исследование процессов твердофазного термолиза новых соединений с целью установления принципиальной возможности получения сложных оксидов – хромитов/манганитов РЗЭ – с соотношением атомов гетерометаллов, заданным в структуре соответствующего комплекса; оптимизация условий термолиза для получения хорошо закристаллизованных образцов сложных оксидов и подтверждение однофазности полученных образцов оксидов (РФА).
7. Исследование магнитного поведения полученных сложных оксидов на предмет соответствия важнейших магнетохимических характеристик ( $T_{N1}$  и др.) литературным данным.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Используемые реагенты и растворители

Для синтеза новых комплексов использовались следующие реактивы:  $\text{Ln}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BcrCOOCH}_3$  (Alfa Aesar), циматрен  $\text{CymH}$  (Aldrich). Циматренкарбоновую кислоту  $\text{CymCOOH}$  синтезировали по методике [106] и перед использованием в синтезе очищали возгонкой в вакууме (для устранения следов  $\text{Mn}^{2+}$ ). Бенхротренкарбоновую кислоту  $\text{BcrCOOH}$  синтезировали по методике [107] и перед использованием выдерживали в эксикаторе над  $\text{KOH}$ .

Также в работе использовались следующие растворители: спирты ( $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $i\text{PrOH}$ ),  $\text{THF}$ ,  $\text{CHCl}_3$  (Alfa Aesar). При необходимости растворители абсолютировали согласно методикам, представленным в [108].

#### 3.2. Методы исследования

**РСА.** Экспериментальные данные для комплексов собраны на дифрактометре Bruker SMART APEX2 ( $\lambda\text{MoK}_\alpha$ , графитовый монохроматор) [109]. Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам (SADABS) [110]. Структуры определены комбинацией прямого метода и Фурье-синтезов. Величины заселенностей разупорядоченных фрагментов получены при изотропном уточнении структур с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов и в последующих расчетах не уточнялись. Атомы водорода при атомах углерода рассчитаны из геометрических соображений и учтены в модели наездника. Атомы водорода координированных молекул воды/гидроксильных групп и координированных молекул спиртов локализованы из разностного синтеза Фурье и в последующих расчетах зафиксированы. Структуры уточнены полноматричным анизотропно-изотропным (часть разупорядоченных атомов) МНК. Все расчеты выполнены по программам SHELXS\_2013 и SHELXL\_2013 [111].

**РФА** проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ( $\text{CuK}\alpha$  излучение, Ni-фильтр, LYNX EYE детектор, геометрия на отражение). Экспериментальные условия:  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ; шаг сканирования  $0,01^\circ$ ; время выдерживания одной точки

0,6-0,9 с. Содержание фаз и параметры элементарных ячеек определены уточнением по методу Ритвельда с использованием программы TOPAS [112].

**Элементный анализ** выполнялся на CHNS анализаторе EA1108 85 (Carlo Erba Instruments).

**ИК-спектры** нарушенного полного внутреннего отражения (**НПВО**) регистрировали в диапазоне 400-4000  $\text{см}^{-1}$  на приборе Bruker ALPHA (алмазная приставка).

Измерения **теплоемкости** проводили на калориметрической низкотемпературной адиабатической установки БКТ-3, сконструированной и изготовленной в АОЗ “Термис” [113]. Экспериментальные данные, полученные методом адиабатической калориметрии, сглаживали с использованием уравнения (1).

$$C_p^o(T) = a_0 T C_V^2 + n \left[ \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 a_j D_j \frac{\theta_j}{T} + a_4 E \frac{\theta_E}{T} + a_5 K \left( \frac{\theta_L}{T}, \frac{\theta_U}{T} \right) \right] \quad (1)$$

где  $n$  – число атомов в молекуле комплекса,  $D$  и  $E$  – дебаевская и эйнштейновская функции,  $K$  –  $K$ -функция Киффера,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta_3$ ,  $\theta_E$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_U$  – характеристические температуры,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_5$  – линейные коэффициенты. Первый член уравнения  $a_0 T C_V^2$  соответствует вкладу работы расширения решетки. Величины параметров  $a_0 - a_5$ ,  $\theta_1 - \theta_U$  определяли нелинейным методом наименьших квадратов. Уравнение (1) также использовали для расчета энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса новых соединений.

**Термическую стабильность** комплексов изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) и термогравиметрического анализа (**ТГА**). Термогравиметрические измерения в потоке аргона (содержание  $\text{Ar} > 99,998\%$ ,  $\text{O}_2 < 0,0002\%$ ,  $\text{N}_2 < 0,001\%$ , водяного пара  $< 0,0003\%$ ,  $\text{CH}_4 < 0,0001\%$ ) (20 мл/мин), проводили на приборе TG 209 F1 NETZSCH при скорости нагревания  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Состав газовой фазы изучали на масс-спектрометрической приставке QMS 403C Aeolos в условиях термогравиметрического эксперимента. Исследование методом ДСК в потоке осушенного искусственного воздуха и аргона проводили на калориметре DSC 204 F1 NETZSCH при скорости нагревания

10°C/мин. Температурную калибровку термовесов и калориметра проводили по точкам фазовых переходов стандартных веществ (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, Hg, KNO<sub>3</sub>, In, Sn, Bi, CsCl, чистота 99.99%) согласно норме ISO/CD11357-1. Обработку данных термических методов анализа проводили согласно стандартам ISO 11357-1, ISO 11357-2, ISO 11358, ASTM E 1269-95 с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

**Магнитные измерения.** Данные статической (**dc**) магнитной восприимчивости были получены с использованием магнетометра Quantum Design PPMS-9. Этот прибор позволяет проводить измерения в диапазоне температур от 1.8 К до 350 К во внешних полях до 9 Тл. Измерения динамической (**ac**) магнитной восприимчивости проводили в переменном/осциллирующем магнитном поле с величиной амплитуды модуляции, равной 1 Э в диапазоне частот 100 – 10000 Гц. Измерения проводили на поликристаллических образцах, запаянных в полиэтиленовых пакетиках и предварительно смоченных минеральным маслом (с целью предотвращения магнитноиндуцированной ориентации отдельных кристалликов). Данные магнитных измерений скорректированы с учетом вкладов в магнитную восприимчивость от прободержателя, минерального масла и диамагнитного вклада соединения (по схеме Паскаля).

### 3.3. Синтез новых соединений

#### 3.3.1. Синтез ацетатов-цимантренкарбоксилатов

$[Ln(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCСyт})(\eta^2\text{-OOCСyт})(\text{MeOH})]_n$  ( $Ln = Nd$  (**1a**),  $Gd$  (**2a**),  $Dy$  (**3a**)),  $[Nd(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOCСyт})(\text{СyтCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0,5n(^i\text{PrOH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**1b**),  $[Gd(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOCСyт})(\text{СyтCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**2b**),  $[Dy(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOCСyт})(\mu^2\text{-OOCСyт})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot xn\text{THF} \cdot (1-x)n(^i\text{PrOH}) \cdot (1-x)n\text{H}_2\text{O}$  (**3b**),  $[Ln_2(\mu_2\text{-OOCСyт})_2(\eta^2\text{-OOCСyт})_2(\eta^2\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $Ln = Ho$  (**4**),  $Er$  (**5**),  $Tm$  (**6**)) и  $[Er(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu^2\text{-OOCСyт})(\eta^2\text{-OOCСyт})(\text{MeOH})]_n$  (**7**)

Навески Ln(OAc)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (1 ммоль) растворяли в 5мл дистиллированной воды, затем при интенсивном перемешивании добавляли раствор цимантренкарбоновой

кислоты,  $\text{CmCOOH}$  (248 мг; 1 ммоль) в 5мл метанола (в случае **1a-3a**) или изопропанола (в случае **1b-3b**). К полученным растворам добавляли (также при перемешивании) 7 мл THF, затем 10 мин кипятили с обратным холодильником на водяной бане. В результате медленного испарения полученных растворов (после их охлаждения до комнатной температуры) в течение нескольких дней происходило образование кристаллов комплексов. Об окончании реакции свидетельствовало исчезновение желтой окраски раствора. Выходы (в расчете на  $\text{CmCOOH}$ ) комплексов **1a-3a** составили 75-85%, комплексов **1b-3b** – 65-70%. Однофазность полученных образцов подтверждена РФА.

Для **1a**, вычислено Для  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NdMn}_2\text{O}_{13}$ : С, 34.58; Н, 2.07. Найдено: С, 34.60; Н, 2.03%. ИК **1a**: 3433 ср., 3239 ср., 2022 с., 1942 ос., 1577 с., 1540 с., 1493 с., 1473 с., 1400 сл., 1363 ср., 1351 ср., 1197 ср., 1055 сл., 1025 ср., 960 сл., 942 сл., 924 сл., 841 ср., 805 ср., 779 ср., 667 с., 633 ос., 542 ср., 489 сл., 471 сл.

Для **2a**, вычислено Для  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{GdMn}_2\text{O}_{13}$ : С, 33.97; Н, 2.04. Найдено: С, 34.00; Н, 2.01%. ИК **2a**: 3430 ср., 3233 ср., 2021 с., 1938 ос., 1581 с., 1544 с., 1495 с., 1475 с., 1402 сл., 1364 ср., 1352 ср., 1197 ср., 1056 сл., 1025 ср., 964 сл., 943 сл., 924 сл., 842 ср., 808 ср., 780 ср., 666 с., 632 ос., 542 ср., 489 сл., 472 сл.

Для **3a**, вычислено Для  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{DyMn}_2\text{O}_{13}$ : С, 33.73; Н, 2.02. Найдено: С, 33.75; Н, 1.98%. ИК **3a**: 3420 ср., 3238 ср., 2023 с., 1938 ос., 1582 с., 1546 с., 1496 с., 1476 с., 1403 сл., 1364 ср., 1352 ср., 1198 ср., 1056 сл., 1026 ср., 965 сл., 944 сл., 924 сл., 842 ср., 809 ср., 780 ср., 666 с., 632 ос., 542 ср., 489 сл., 472 сл.

Для **1b**, вычислено Для  $\text{C}_{21.5}\text{H}_{21}\text{Mn}_2\text{NdO}_{15.5}$ : С, 33.04; Н, 2.71. Найдено: С, 33.09; Н, 2.65%. ИК **1b**: 3383 ср., 2023 с., 1934 ос., 1559 с., 1486 с., 1396 сл., 1364 ср., 1353 ср., 1197 сл., 1060 сл., 1032 сл., 926 сл., 944 сл., 924 сл., 842 ср., 810 ср., 665 с., 633 ос., 543 ср., 464 сл.

Для **2b**, вычислено Для  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{GdMn}_2\text{O}_{16}$ : С, 30.70; Н, 2.45. Найдено: С, 30.77; Н, 2.40%. ИК **2b**: 3384 ср., 2024 с., 1938 ос., 1565 с., 1488 с., 1400 сл., 1356 ср., 1197 сл., 1060 сл., 1028 сл., 929сл., 944 сл., 924 сл., 841 сл., 811 ср., 663 с., 634 ос., 545 ср., 467 сл.

Для **3б**, вычислено Для  $C_{23,55}H_{21,23}DyMn_2O_{14,45}$ : С, 35.01; Н, 2.65. Найдено: С, 34.91; Н, 2.59%. ИК **3б**: 3384 ср., 2027 с., 1936 ос., 1619 с., 1542 с., 1496 с., 1462 с., 1420 с., 1403 с., 1364 ср., 1198 сл., 1063 сл., 1045 сл., 1032 сл., 930 сл., 924 сл., 857 сл., 845 ср., 822 ср., 806 сл., 784 сл., 693 ср., 667 с., 629 ос., 577 сл., 543 ср., 491 сл., 468 сл.

Комплексы **4-6** синтезировали по методике, аналогичной описанным выше; эти комплексы кристаллизуются вне зависимости от состава сольвосистемы (в пределах исследованных), т.е., как из смеси  $H_2O$ -MeOH-THF, так и из смеси  $H_2O$ - $i$ PrOH-THF. Однофазность образцов подтверждена РФА.

Для **4**, вычислено для  $C_{40}H_{40}Ho_2Mn_4O_{33}$ : С, 30.06; Н, 2.52. Найдено: С, 30.10; Н, 2.50. ИК **4**,  $cm^{-1}$ : 3639 ср., 3497 ср., 3385 ср., 3115 сл., 2027 с., 1972 с., 1935 ос., 1928 ос., 1621 с., 1543 с., 1496 с., 1463 ср., 1420 с., 1403 с., 1365 ср., 1200 сл., 1063 сл., 1045 сл., 1032 сл., 930 сл., 857 сл., 844 ср., 822 ср., 806 сл., 784 сл., 694 ср., 667 с., 630 ос., 578 сл., 543 ср., 491 сл., 468 сл.

Для **5**, вычислено для  $C_{40}H_{40}Er_2Mn_4O_{33}$ : С, 29.97; Н, 2.52. Найдено: С, 30.01; Н, 2.48. ИК **5**,  $cm^{-1}$ : 3639 ср., 3496 ср., 3385 ср., 3115 сл., 2027 с., 1972 с., 1935 ос., 1927 ос., 1623 с., 1544 с., 1497 с., 1464 ср., 1421 с., 1404 с., 1365 ср., 1199 сл., 1063 сл., 1045 сл., 1032 сл., 930 сл., 858 сл., 845 ср., 823 ср., 806 сл., 784 сл., 695 ср., 667 с., 630 ос., 579 сл., 543 ср., 491 сл., 468 сл.

Для **6**, вычислено для  $C_{40}H_{40}Tm_2Mn_4O_{33}$ : С, 29.91; Н, 2.51. Найдено: С, 29.96; Н, 2.50. ИК **6**,  $cm^{-1}$ : 3639 ср., 3496 ср., 3382 ср., 3115 сл., 2027 с., 1971 с., 1935 ос., 1927 ос., 1625 с., 1545 с., 1497 с., 1465 ср., 1420 с., 1403 с., 1365 ср., 1199 сл., 1063 сл., 1045 сл., 1031 сл., 930 сл., 857 сл., 845 ср., 823 ср., 806 сл., 784 сл., 695 ср., 667 с., 630 ос., 580 сл., 542 ср., 491 сл., 469 сл.

Комплекс **7** количественно выделен в результате медленного испарения раствора комплекса **5** в метаноле. Однофазность образцов **7** подтверждена РФА.

Для **7**, вычислено для  $C_{21}H_{15}ErMn_2O_{13}$ : С, 33.52; Н, 2.01. Найдено: С, 33.57; Н, 1.95. ИК **7**,  $cm^{-1}$ : 3435 ср., 3240 ср., 2024 с., 1938 ос., 1576 с., 1540 с., 1495 с., 1473 с., 1398 сл., 1364 ср., 1349 ср., 1199 ср., 1058 сл., 1027 ср., 959 сл., 943 сл., 922 сл., 842 ср., 806 ср., 783 ср., 667 с., 634 ос., 542 ср., 489 сл., 471 сл.

### 3.3.2. Синтез ацетилацетонатов-цимантренкарбоксилатов

$[Ln(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCСум})(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $Ln = \text{Eu}$  (**8**),  $\text{Gd}$  (**9**),  $\text{Tb}$  (**10**),  $\text{Dy}$  (**11**),  $\text{Ho}$  (**12**),  $\text{Er}$  (**13**))

Твердые  $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  растворяли в хлороформе (8 мл), затем при интенсивном перемешивании добавляли раствор  $\text{СумCOOH}$  (198 мг; 0,8 ммоль) в неабсолютированном этаноле (9 мл) и дистиллированную воду (1,5 мл). Полученный прозрачный раствор кипятили с обратным холодильником 20 мин и упаривали в вакууме водоструйного насоса. После охлаждения до комнатной температуры наблюдалось образование желтых игольчатых кристаллов **8-13**, пригодных для проведения РСА. Выход (в пересчете на  $\text{СумCOOH}$ ) 70-75%. Упаривание декантированного маточного раствора позволило выделить дополнительное количество кристаллических комплексов, увеличив суммарный выход до  $\approx 85\%$ . Однофазность образцов подтверждена РФА.

Для **8**, вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{EuMnO}_{10}$ : С, 37.09; Н, 3.28. Найдено: С, 37.08; Н, 3.22%. ИК **8**,  $\text{cm}^{-1}$ : 3102 сл., 2020 ср., 1930 ос. 1676 сл., 1591 ср., 1553 с., 1519 с., 1479 ср., 1453 сл., 1418 ср., 1395 с., 1375 с., 1361 с., 1265 ср., 1201 сл., 1062 сл., 1041 сл., 1017 ср., 939 сл., 921 ср., 850 сл., 800 сл., 790 ср., 775 ср., 717 сл., 666 с., 631 ос. 606 ср..

Для **9**, вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{GdMnO}_{10}$ : С, 36.78; Н, 3.25. Найдено: С, 36.76; Н, 3.18%. ИК **9**,  $\text{cm}^{-1}$ : 3103 сл., 2017 ср., 1929 с., 1674 о.сл., 1581 сл., 1555 с., 1518 с., 1479 ср., 1454 ср., 1416 ср., 1392 ср., 1374 с., 1351 с., 1260 ср., 1201 ср., 1062 ср., 1042 сл., 1013 ср., 939 с., 921 ср., 848 ср., 800 ср., 786 ср., 773 ср., 738 ср., 694 сл., 660 с., 629 ос. 608 ср. (пл.). 192

Для **10**, вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Tb MnO}_{10}$ : С, 36.68; Н, 3.24. Найдено: С, 36.66; Н, 3.19%. ИК **10**,  $\text{cm}^{-1}$ : 3103 сл., 2015 ср., 2007 ср., 1928 с., 1668 о.сл., 1582 сл., 1555 ср., 1518 с., 1479 ср., 1454 ср., 1416 ср., 1392 ср., 1374 ср., 1350 с., 1262 ср., 1200 ср., 1062 ср., 1042 сл., 1013 с., 939 ср., 921 ср., 870 ср., 848 ср., 801 ср. (пл.), 786 ср., 771 с., 735 ср., 660 ср., 627 ос. 605 с..

Для **11**, вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{DyMnO}_{10}$ : С, 36.47; Н, 3.22. Найдено: С, 36.46; Н, 3.18%. ИК **11**,  $\text{cm}^{-1}$ : 3102 сл., 2015 ср., 2008 ср., 1928 ос., 1668 о.сл., 1581 (пл.), 1556

с., 1520, 1479 ср., 1454 ср., 1416 ср., 1394 ср., 1374 с., 1351 с., 1263 ср., 1200 ср., 1062 сл., 1042 сл., 1013 ср., 939 сл., 921 ср., 871 сл., 848 сл., 819 сл., 787 ср., 773 ср., 660 ср., 627 ср., 605 ср..

Для **12**, вычислено для  $C_{19}H_{20}HoMnO_{10}$ : С, 36.33; Н, 3.21. Найдено: С, 36.33; Н, 3.14%. ИК **12**,  $cm^{-1}$ : 3104 сл., 2017 ср., 1929 с., 1668 о.сл., 1482 ср. (пл.), 1556 ср., 1520 с., 1479 ср., 1454 ср., 1418 ср., 1394 ср., 1375 ср., 1353 с., 1265 ср., 1218 ср., 1200 ср., 1062 сл., 1042 сл., 1014 ср., 940 сл., 922 ср., 872 сл., 848 ср., 823 сл., 800 ср., 787 ср., 773 ср., 736 ср. (пл.), 663 ср., 629 ос. 605 с.

Для **13**, вычислено для  $C_{19}H_{20}ErMnO_{10}$ : С, 36.19; Н, 3.20. Найдено: С, 36.19; Н, 3.11%. ИК **13**,  $cm^{-1}$ : 3104 сл., 2015 ср., 2008 ср., 1928 с., 1675 о.сл., 1556 ср., 1520 с., 1479 ср., 1454 ср., 1418 ср., 1394 ср., 1375 с., 1351 с., 1265 ср., 1200 ср., 1062 сл., 1042 сл., 1014 ср., 942 сл., 922 ср., 868 ср., 848 ср., 823 сл., 787 ср., 772 ср., 661 с., 627 ос. 604 с. (пл.).

### 3.3.3. Синтез ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов

$[Ln(\eta^2-acac)_2(\eta^2-OOCBcr)(H_2O)_2]$  ( $Ln = Eu$  (**14**),  $Gd$  (**15**),  $Tb$  (**16a**),  $Dy$  (**17a**),  $Ho$  (**18a**)) и  $[Ln(\eta^2-acac)_2(\mu_2-OOCBcr)(H_2O)]_n$  ( $Ln = Tb$  (**16b**),  $Dy$  (**17b**),  $Ho$  (**18b**),  $Er$  (**19**),  $Tm$  (**20**),  $Yb$  (**21**) и  $Y$  (**22**)).

Комплексы **14** и **15** синтезировали согласно следующей методике. Гидратированные трис-ацетилацетонаты РЗЭ  $Ln(acac)_3 \cdot 3H_2O$  (0,68 ммоль) растворяли в THF (11 мл). К полученным растворам при интенсивном перемешивании прибавляли раствор  $BcrCOOH$  (175 мг; 0,68 ммоль) в неабсолютированном  $iPrOH$  (11 мл) и дистиллированную воду (3 мл), затем кипятили с обратным холодильником 20 мин и упаривали в вакууме водоструйного насоса. После охлаждения до комнатной температуры наблюдалось образование оранжевых игольчатых кристаллов **14** и **15**, пригодных для проведения РСА. Выход (в пересчете на  $BcrCOOH$ ) 40-45%. Однофазность образцов подтверждена РФА.

Для **14**, вычислено для  $C_{20}H_{23}CrEuO_{11}$ : С, 38.40; Н, 3.36. Найдено: С, 38.38; Н, 3.33%. ИК **14**,  $cm^{-1}$ : 3495 сл., 3076 сл., 1958 ср., 1896 с., 1868 ос., 1643 сл., 1579 с., 1546 с., 1512 с., 1454 ср., 1437 ср., 1406 с., 1371 ос., 1265 с., 1198 ср., 1158 ср. (пл.),

1151 ср., 1136 ср., 1046 сл., 1019 с., 944 ср., 921 с., 851 ср., 828 ср., 787 ср., 724 сл., 691 ср., 656 с., 645 ср. (пл.), 624 с., 612 с., 565 ср., 531 ос., 481 с., 447 с., 438 с., 406 с.

Для **15**, вычислено для  $C_{20}H_{23}CrGdO_{11}$ : С, 38.08; Н, 3.33. Найдено: С, 38.07; Н, 3.31%. ИК **15**,  $cm^{-1}$ : 3496 сл., 3076 сл., 1958 ср., 1896 с., 1868 ос., 1643 сл., 1579 с., 1546 с., 1512 с., 1454 ср., 1437 ср., 1406 с., 1371 ос., 1265 с., 1198 ср., 1158 ср. (пл.), 1150 ср., 1136 ср., 1046 сл., 1018 с., 942 ср., 922 с., 851 ср., 828 ср., 787 ср., 724 сл., 690 ср., 656 с., 646 ср. (пл.), 624 с., 612 с., 565 ср., 531 ос., 481 с., 447 с., 438 с., 406 с.

Комплексы **16а**, **17а** и **18а** синтезировали согласно аналогичной методике, но с использованием неабсолютированного EtOH в качестве растворителя для  $Ln(acac)_3 \cdot 3H_2O$  и  $VcrCOOH$ . Выходы (в пересчете на  $VcrCOOH$ )  $\approx 30\%$  для **16а** и **17а** и  $\approx 40\%$  для **18а**. Однофазность образцов подтверждена РФА.

Для **16а**, вычислено для  $C_{20}H_{23}CrTbO_{11}$ : С, 37.98; Н, 3.32. Найдено: С, 37.95; Н, 3.30%. ИК **16а**,  $cm^{-1}$ : 3495 сл., 3074 сл., 1964 ср., 1896 с., 1867 ос., 1644 сл., 1578 ср., 1546 с., 1512 с., 1454 ср., 1436 ср., 1406 с., 1371 ос., 1266 с., 1197 ср., 1161 ср. (пл.), 1150 ср., 1134 ср., 1049 сл., 1018 с., 943 ср., 922 с., 851 ср., 829 ср., 782 ср., 724 сл., 690 ср., 656 с., 645 ср. (пл.), 624 ос., 612 с., 566 ср., 531 ос., 481 с., 446 с., 435 с., 411 с.

Для **17а**, вычислено для  $C_{20}H_{23}CrDyO_{11}$ : С, 37.77; Н, 3.30. Найдено: С, 37.75; Н, 3.27%. ИК **17а**,  $cm^{-1}$ : 3496 сл., 3066 сл., 1967 с., 1900 с., 1875 ос., 1650 сл., 1580 ср., 1549 с., 1514 с., 1457 ср., 1440 ср., 1408 с., 1374 ос., 1265 с., 1191 сл., 1163 ср. (пл.), 1153 ср., 1136 ср., 1049 сл., 1018 с., 943 сл., 923 ср., 851 ср., 828 сл., 780 ср., 724 сл., 690 ср., 658 с., 647 ср. (пл.), 625 ос., 613 с., 566 ср., 531 с., 484 с., 449 ср., 433 ср., 405 с.

Для **18а**, вычислено для  $C_{20}H_{23}CrHoO_{11}$ : С, 37.62; Н, 3.29. Найдено: С, 37.61; Н, 3.27%. ИК **18а**,  $cm^{-1}$ : 3496 сл., 3066 сл., 1967 с., 1900 с., 1875 ос., 1650 сл., 1580 ср., 1549 с., 1514 с., 1457 ср., 1440 ср., 1408 с., 1374 ос., 1265 с., 1191 сл., 1163 ср. (пл.), 1153 ср., 1136 ср., 1049 сл., 1018 с., 943 сл., 923 ср., 851 ср., 828 сл., 780 ср., 724

сл., 690 ср., 658 с., 647 ср. (пл.), 625 ос., 613 с., 566 ср., 531 с., 484 с., 449 ср., 433 ср., 405 с.

Комплексы **16б**, **17б**, **18б** и **19-22** синтезировали по методике, аналогичной использовавшейся для синтеза комплексов **14** и **15**. Комплексы **19-22** образуются также в результате проведения реакции в неабсолютированном EtOH. Во всех случаях соединения были получены в виде оранжевых игольчатых кристаллов, пригодных для проведения РСА. Выходы (в пересчете на  $\text{VcrCOOH}$ ) 50-60%. Однофазность образцов подтверждена РФА.

Для **16б**, вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{CrTbO}_{10}$ : С, 36.93; Н, 3.54. Найдено: С, 36.92; Н, 3.52%. ИК **16б**,  $\text{cm}^{-1}$ : 3489 сл., 3085 сл., 1964 ср., 1891 ос., 1660 сл., 1569 ос., 1517 ос., 1454 ср., 1431 ср., 1399 с., 1358 ос., 1266 с., 1198 сл., 1150 сл., 1048 сл., 1015 с., 942 сл., 925 ср., 845 сл., 824 сл., 785 ср., 719 сл., 674 ср., 653 с., 646 ср. (пл.), 613 с., 558 ср., 528 с., 475 с., 443 ср., 429 ср. (пл.), 414 с.

Для **17б**, вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{CrDyO}_{10}$ : С, 36.73; Н, 3.52. Найдено: С, 36.71; Н, 3.49%. ИК **17б**,  $\text{cm}^{-1}$ : 3490 сл., 3084 сл., 1963 ср., 1893 ос., 1660 сл., 1569 ос., 1518 ос., 1453 ср., 1432 ср., 1399 с., 1358 ос., 1266 с., 1198 сл., 1149 сл., 1048 сл., 1015 с., 942 сл., 925 ср., 845 сл., 826 сл., 786 ср., 719 сл., 674 ср., 653 с., 645 ср. (пл.), 614 с., 558 ср., 528 с., 475 с., 443 ср., 430 ср. (пл.), 414 с.

Для **18б**, вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{CrHoO}_{10}$ : С, 36.59; Н, 3.51. Найдено: С, 36.56; Н, 3.48%. ИК **18б**,  $\text{cm}^{-1}$ : 3488 сл., 3083 сл., 1958 ср., 1892 ос., 1667 сл., 1568 ос., 1515 ос., 1453 ср., 1430 ср., 1396 с., 1352 ос., 1265 с., 1198 ср., 1148 ср., 1048 ср., 1014 с., 942 ср., 923 с., 845 ср., 828 сл., 786 ср., 720 сл., 673 ср., 651 с., 646 ср. (пл.), 613 с., 559 с., 525 с., 467 с., 443 ср., 423 ср. (пл.), 414 с.

Для **19**, вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{CrErO}_{10}$ : С, 36.46; Н, 3.49. Найдено: С, 36.43; Н, 3.47%. ИК **19**,  $\text{cm}^{-1}$ : 3491 сл., 3083 сл., 1958 ср., 1891 ос., 1668 сл., 1569 ос., 1517 ос., 1453 ср., 1432 ср., 1399 с., 1352 ос., 1265 с., 1198 ср., 1149 ср., 1048 ср., 1014 с., 941 ср., 923 с., 846 ср., 827 сл., 786 ср., 722 сл., 673 ср., 651 с., 645 ср. (пл.), 613 с., 561 с., 525 с., 466 с., 443 ср., 426 ср. (пл.), 414 с.

Для **20**, вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{CrTer.O}_{10}$ : С, 36.37; Н, 3.49. Найдено: С, 36.36; Н, 3.46%. ИК **20**,  $\text{cm}^{-1}$ : 3491 сл., 3082 сл., 1957 ср., 1892 ос., 1665 сл., 1569 ос., 1517

ос., 1453 ср., 1430 ср., 1399 с., 1354 ос., 1266 с., 1198 ср., 1148 ср., 1048 ср., 1014 с., 943 ср., 925 с., 845 ср., 828 сл., 786 ср., 720 сл., 673 ср., 651 с., 646 ср. (пл.), 613 ос., 561 с., 524 с., 466 с., 443 ср., 428 ср. (пл.), 414 с.

Для **21**, вычислено для  $C_{20}H_{21}CrYbO_{10}$ : С, 36.14; Н, 3.46. Найдено: С, 36.12; Н, 3.44%. ИК **21**,  $cm^{-1}$ : 3485 сл., 3083 сл., 1956 ср., 1890 ос., 1657 сл., 1572 ос., 1518 ос., 1453 ср., 1430 ср., 1399 с., 1354 ос., 1267 с., 1198 ср., 1148 ср., 1056 ср., 1014 с., 943 ср., 925 с., 845 ср., 827 сл., 786 ср., 722 сл., 673 ср., 651 с., 645 ср. (пл.), 613 ос., 561 с., 524 с., 466 с., 442 ср., 428 ср. (пл.), 412 с.

Для **22**, вычислено для  $C_{20}H_{21}CrYbO_{10}$ : С, 41.39; Н, 3.97. Найдено: С, 41.38; Н, 3.95%. ИК **22**,  $cm^{-1}$ : 3488 сл., 3090 сл., 1957 ср., 1892 ос., 1670 сл., 1572 ос., 1517 ос., 1453 ср., 1430 ср., 1399 с., 1354 ос., 1265 с., 1198 ср., 1149 ср., 1048 ср., 1014 с., 942 ср., 923 с., 845 ср., 828 сл., 786 ср., 721 сл., 674 ср., 651 с., 646 ср. (пл.), 613 ос., 561 с., 525 с., 467 с., 443 ср., 426 ср. (пл.), 414 с.

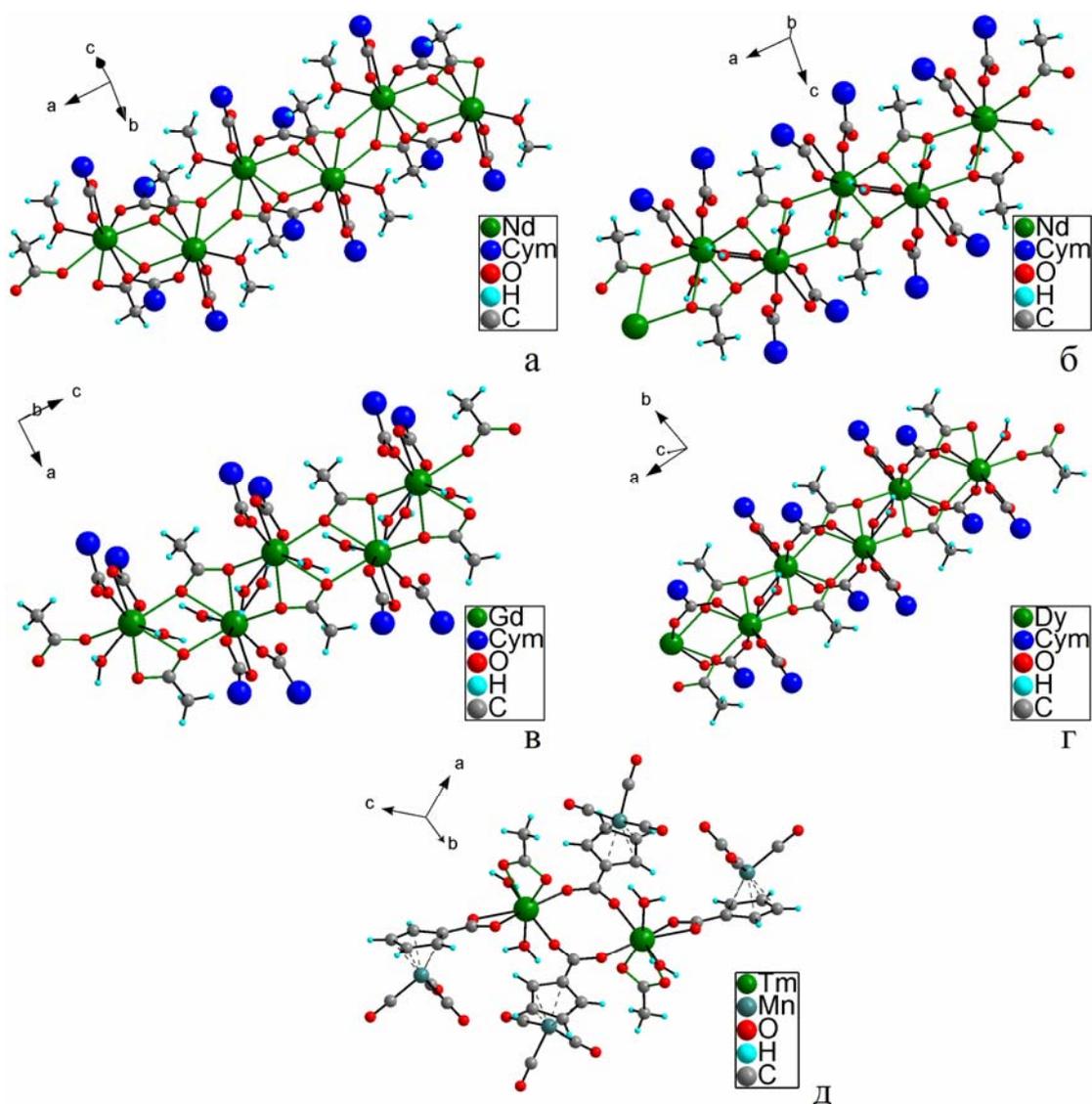
## 4. Результаты и их обсуждение

### 4.1. Синтез и структуры новых соединений

#### 4.1.1. Ацетаты-цимантренкарбоксилаты: комплексы 1а-3а, 1б-3б, 4-6 и 7

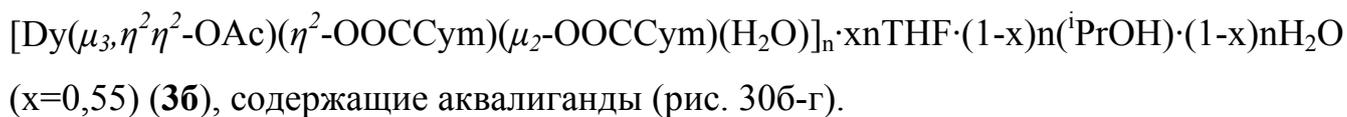
Изоструктурные комплексы

$[\text{Ln}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCcym})(\eta^2\text{-OOCcym})(\text{MeOH})]_n$  (Ln = Nd (**1а**), Gd (**2а**), Dy (**3а**)) (рис. 30а) получены в результате взаимодействия  $\text{CymCOOH}$  с избытком  $\text{Ln}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в смеси воды, метанола и ТГФ.

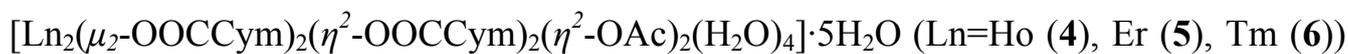


**Рисунок 30.** Молекулярная структура соединений **1а-3а** и **7** (**а**), **1б, 2б, 3б** (**б-г**) и **4-6** (**д**). На вставках **а-г** цимантренильные фрагменты приведены схематично.

При использовании вместо метанола изопропилового спирта, внедрение которого в координационную сферу атома лантанида стерически затруднено, в аналогичных условиях образуются комплексы



Биядерные производные тяжелых РЗЭ,



(рис. 30д) кристаллизуются вне зависимости от состава сольвосистемы (природы спирта), однако при использовании изопропилового спирта выход продукта ниже.

Перекристаллизация комплекса **5** из метилового спирта количественно приводит к



изоструктурному **1а-3а**.

При конкурентном комплексообразовании с участием лигандов различной природы обычно один из лигандов является структурообразующим, а остальные завершают координационную сферу атомов металла. В данном случае в реакционной смеси присутствуют две карбоновые кислоты и молекулы растворителей. Соотношение реагентов при синтезе ( $\text{Ln}^{3+}:\text{CymCOO}^-:\text{AcO}^- = 1:1:3$ ) определяет возможность существования в растворе различных форм. Во всех выделенных в твердой фазе комплексах **1а-3а**, **16-36** и **4-7** реализуется соотношение  $\text{Ln}^{3+}:\text{CymCO}_2^-:\text{AcO}^- = 1:2:1$ , вне зависимости от строения соединений – 1D-полимеров (**1а-3а**, **16-36** и **7**) или димеров (**4-6**). Четыре структурных типа полимерных соединений  $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{OAc})(\text{A})_x]_n \cdot n\text{Solv}$  ( $x=1, 2$ ;  $\text{A} = \text{MeOH}, \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Solv} = ^i\text{PrOH}, \text{THF}, \text{H}_2\text{O}$ ) содержат цепочки трех видов (рис. 30а-г), однако во всех этих цепочках можно выделить одинаковый фрагмент  $\{\text{Ln}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})\}_n$ , представляющий собой полимерную цепь лестничного (ladder) типа, образованную из тетрадентатных ацетат-анионов, монодентатно координирующих два атома Ln на одной стороне цепи и бидентатно хелатирующих атом Ln на другой стороне (выделено цветом на рис. 30). Цимантренкарбоксилатные остатки в случае **16** и **26** образуют “периферию” полимерной цепи, играя роль монодентатных и мостиковых лигандов, в структурах **1а-3а**, **36**, **4-6** и **7** присутствуют также мостиковые,  $\mu_2\text{-OOC Cym}$ . Каждый тип цепочек содержит по

одному кристаллографически независимому атому Ln, которые связаны между собой (кроме тривиальной трансляции) центрами инверсии (соединения **1a-3a**, **1b**, **3b**, **7**), либо осью  $2_1$  (**2b**). Период повторяемости цепочек равен наименьшему параметру ячейки – 6,6-6,9 Å. Цимантренкарбоксилат-анионы  $\text{CymCOO}^-$  “достраивают” цепочки, причем, как отмечалось выше, структурная функция двух кристаллографически независимых анионов различна –  $\mu_2\text{-OOC}^-\text{Cym} + \eta^2\text{-OOC}^-\text{Cym}$  в **1a-3a**, **3b**, **7**;  $\eta^1\text{-OOC}^-\text{Cym} + \eta^2\text{-OOC}^-\text{Cym}$  в **1b** и **2b**. Молекулы растворителя дополняют координационное окружение Ln до 9.

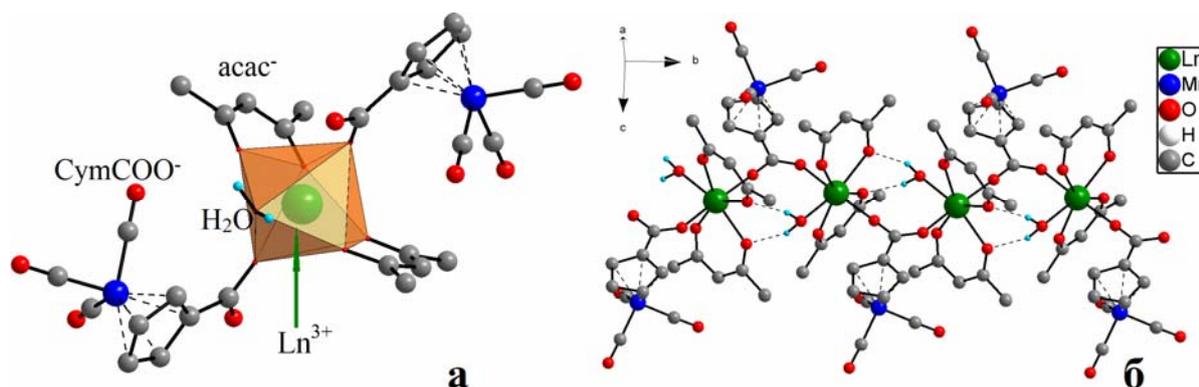
Таким образом, можно утверждать, что в структуре соединений **1a-3a**, **1b-3b** и **7** строение 1D-цепочки определяется кооперативным действием  $\text{AcO}^-$  и  $\text{CymCOO}^-$  лигандов в процессе кристаллизации. На тип структур **1b-3b**, формирующихся в идентичных условиях, очевидно, значительное влияние оказывает также природа иона лантанида.

Образование димерных комплексов в случае более тяжелых лантаноидов связано с уменьшением ионного радиуса, подобные тенденции известны для ацетатов, пропионатов и бензоатов РЗЭ [44]. Кристаллизация комплекса **5** из метилового спирта приводит к количественному образованию полимера  $[\text{Er}(\mu_3, \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOC}^-\text{Cym})(\text{CymCOO})(\text{MeOH})]_n$  (**7**), изоструктурного **1a-3a**. Димерные молекулы в структуре **4-6** логично рассматривать как «building block» (структурную единицу, мономерное звено) полимерной цепочки в структурах **1a-3a**, **1b-3b** и **7**. На рисунке 30д показано строение димера из соединения **5**. Можно видеть, что при гипотетическом удалении из полимерной цепи (рис. 30а) ацетат-анионов последняя распадется на димеры (рис. 30д). Удаление двух  $\mu_2\text{-OAc}$  лигандов также приведет к существенному увеличению расстояния  $\text{Er}\cdots\text{Er}$  (3,901 и 5,352 Å в **7** и **5**, соответственно); при этом в координационную сферу Er войдет еще одна молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , а КЧ понизится с 9 до 8.

Основные кристаллографические параметры, условия съемки и данные уточнения для соединений **1a-3a**, **1b-3b** и **4-7** представлены в табл. ПЗ.

#### 4.1.2. Ацетилацетонаты-цимантренкарбоксилаты: комплексы 8-13

Изоструктурные комплексы  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-CymCOO})(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  (8),  $\text{Gd}$  (9),  $\text{Tb}$  (10),  $\text{Dy}$  (11),  $\text{Ho}$  (12),  $\text{Er}$  (13)) (рис. 31) были получены при взаимодействии ацетилацетонатов лантаноидов с  $\text{CymCOOH}$  в среде  $\text{CHCl}_3\text{-EtOH-H}_2\text{O}$ . Структура соединений образована полимерными цепочками (рис.31б), параллельными оси  $y$ , симметрия цепочки  $2_1$ . Координационное число  $\text{Ln} = 7$ , полиэдр – пентагональная бипирамида, в основании которой находятся четыре атома кислорода двух  $\text{acac}^-$  лигандов и атом кислорода молекулы воды (рис. 31а). Апикальные позиции заняты атомами кислорода мостиковых карбоксильных групп  $\text{CymCOO}^-$ . Атомы водорода координированной молекулы воды образуют водородные связи (ВС) с атомами кислорода ацетилацетонат-анионов, принадлежащих соседним мономерным звеньям полимерной цепочки (рис.31б).



**Рисунок 31.** Координационное окружение Ln (а) и строение полимерной цепи (б) в структурах 8-13.

Цепочки (связанные между собой осью 2) объединяются стекинг-взаимодействиями  $\text{Cp}$  колец  $\text{CymCOO}^-$  фрагментов (рис. П4) и слабыми ВС  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  (расстояние  $\text{C}\cdots\text{O}$  3,44-3,48 Å). Значимость этих ВС подтверждает полная упорядоченность  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  фрагмента карбоксилатных лигандов  $\text{CymCOO}$  в 1-6. Стоит отметить, что ранее [50, 82] неоднократно сообщалось о разупорядоченности фрагментов  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  в цимантренкарбоксилатных комплексах.

Основные кристаллографические параметры, условия съемки и данные уточнения для соединений 8-13 представлены в табл. П5

Похожее на найденное в соединениях **8-13** строение полимерной цепочки обнаружено в  $[\text{Dy}(\text{l-}\alpha\text{-AlaH})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  ( $\alpha\text{-AlaH}$  =  $\alpha$ -аланин) [114]. В комплексе  $[\text{Pr}(\text{OAc})(\text{acac})_2(\text{MeOH})]_n$  [115] присутствуют  $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{-O,O}:\kappa^2\text{-O,O}$  ацетатные лиганды, в отличие от  $\mu_2\text{-OOCСум}$  в близких по составу полимерах **8-13**, что вызвано значительным объемом заместителя в  $\text{СумCOO}^-$  (bulky ligand).

Следует отметить, что, хотя известны многочисленные  $\beta$ -дикетонатные [44, 116] и карбоксилатные [116] комплексы лантанидов, смешанные дикетонато-карбоксилатные комплексы редки. За исключением упомянутого примера –  $[\text{Pr}(\text{OAc})(\text{acac})_2(\text{MeOH})]_n$  – в литературе были найдены лишь смешанные  $\beta$ -дикетонаты-акрилаты европия  $[\text{Eu}((\text{RCO})_2\text{CH})_2(\text{CH}_2\text{CHCO}_2)]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CF}_3$ , тиенил) [117], комплексы  $[\text{Gd}_4(\text{OAc})_4(\text{acac})_8(\text{H}_2\text{O})_4]$  и  $[\text{Gd}_2(\text{OAc})_2(\text{Ph}_2\text{acac})_4(\text{MeOH})_2]$  ( $\text{Ph}_2\text{acacH}$  – дибензоилметан) [118] и лантанидные производные 6-[3-оксо-3-(2-гидроксифенил)пропионил]пиридин-2-карбоновой кислоты, сочетающей функции  $\beta$ -дикетона и карбоновой кислоты [119, 120].

Кроме того, интересным представляется тот факт, что подобный структурный мотив – фрагменты  $\{\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\text{H}_2\text{O})\}^+$ , соединенные мостиковыми  $\text{СумCOO}^-$  ( $\mu_2\text{-OOCСум}$ ) – по-видимому, является весьма предпочтительным, если речь идет о системе  $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{СумCOOH} = 1 : 1$ . Так, несмотря на принципиальную возможность образования как 1D-полимерных комплексов  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCСум})(\text{Solv})]_n$ , так и мооядерных соединений  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\eta^2\text{-OOCСум})(\text{Solv})_2]$  (ввиду близости их состава), все попытки получить мооядерные цимантренкарбоксилаты, изотипные соответствующим бенхротренкарбоксилатным комплексам **14**, **15**, **16a-18a** (см. далее), или комплексы с иным структурным мотивом, не удались – во всех случаях, независимо от состава сольвосистемы, имело место образование комплексов, изоструктурных **14**, **15**, **16a-18a**.

Можно предположить, что подобная ситуация объясняется существенно меньшей растворимостью 1D-полимерных комплексов  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCСум})(\text{Solv})]_n$  – по сравнению с соответствующими мооядерными – для всех Ln. В этом случае можно утверждать, что образования

моноядерных комплексов не происходит, т.к. при кристаллизации 1D-полимеров  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCcym})(\text{Solv})]_n$  равновесие гипотетической реакции

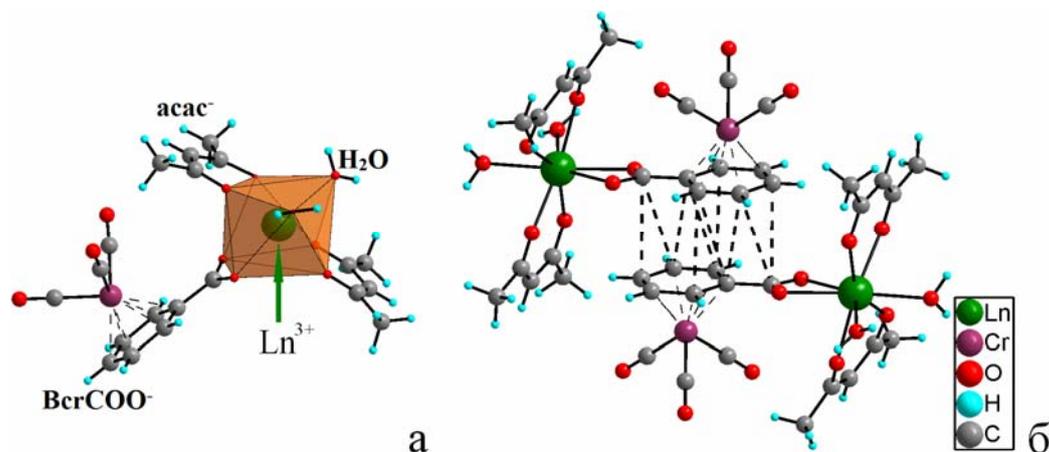


протекающей в растворе, практически полностью смещается в сторону образования 1D-полимерного комплекса. Следовательно, образование сколь-нибудь значительных количеств моноядерных цимантренкарбоксилатов  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\eta^2\text{-OOCcym})(\text{Solv})_2]$  становится попросту невозможным.

#### 4.1.3. Ацетилацетонаты-бенхротренкарбоксилаты: комплексы 14, 15, 16а-18а, 16б-18б, 19-22

В настоящей работе по реакции гидратированных ацетилацетонатов лантанидов с бенхротренкарбоновой кислотой в сольвосистемах различного состава синтезированы две серии новых гетеролептических комплексов – моноядерные  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\eta^2\text{-OOCBcr})(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  (14),  $\text{Gd}$  (15),  $\text{Tb}$  (16а),  $\text{Dy}$  (17а),  $\text{Ho}$  (18а)) и 1D-полимеры  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCBcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}$  (16б),  $\text{Dy}$  (17б),  $\text{Ho}$  (18б),  $\text{Er} - \text{Yb}$  и  $\text{Y}$  (19-21 и 22)).

Строение моноядерного комплекса в структуре 14 (соединения 14, 15, 16а, 17а, 18а изоструктурны) показано на рис. 32.



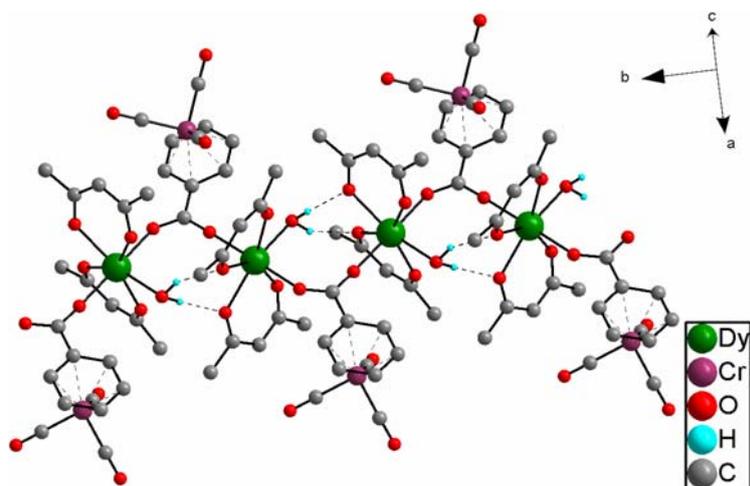
**Рисунок 32.** Строение комплекса в структуре 14 (а); центросимметричные димеры в структуре 14, отмечены расстояния, меньшие 3,5 Å (б).

КЧ атома Eu равно 8, полиэдр ближе всего к двушапочной тригональной призме, основание которой образовано атомами O(1, 2, 4) и O(5-7). Естественно, что  $\eta^2$ -карбоксильная группа аниона  $\text{BcrCOO}^-$  приводит к сильному искажению

полиэдра. На расстояниях 2,75 Å, 3,04 Å и 3,05 Å от атома O(7) молекулы H<sub>2</sub>O расположены потенциальные доноры Н в водородных связях. На разностных синтесах около атома O(7) локализованы три позиции атомов Н, двум из которых были приписаны половинные заселенности. В изоструктурном **14** соединении **16a** координаты всех трех атомов Н удалось уточнить, U<sub>iso</sub> атомов Н были взяты на 20% большими, чем U<sub>eq</sub> атома O(7). Водородные связи O-H...O в структуре **14** объединяют комплексы в ленты.

Стекинг-взаимодействия между Ph фрагментами лигандов VcrCOO<sup>-</sup> в структуре **14** (рис. 32б) объединяют ленты в слои. Внутри слоя присутствует ВС C(4)-H...O. Между слоями существует один контакт C(15)-H...O (C-H 0,95 Å, H...O 2,74 Å, C...H 3,569(4) Å, C-H...O 146°), который с некоторым допущением можно отнести к водородным связям.

Структура **17б** (соединения **16б**, **17б**, **18б**, **19-22** изоструктурны) образована полимерными цепочками (рис. 33), параллельными оси b. Координационное число (КЧ) атома Dy 7; полиэдр, как и в комплексах **8-13** – пентагональная бипирамида, основание которой образовано атомами O асac<sup>-</sup> и H<sub>2</sub>O. Атомы O мостикового лиганда VcrCOO<sup>-</sup> занимают апикальные позиции. Водородные связи O-H...O (рис. 33) дополнительно скрепляют цепочку. Стекинг взаимодействия между Ph фрагментами лигандов VcrCOO<sup>-</sup>, связанными между собой центром инверсии, подобные найденным в **14**, объединяют цепочки в слои.



**Рисунок 33.** Строение полимерной цепочки в структуре **17б**.

Стоит отметить, что молекулярная структура полученных 1D-полимеров (т.е., строение полимерной цепи) **16b-18b** и **19-22** аналогично таковой для цимантренкарбоксилатных полимеров **8-13** (см. выше) – с учетом замены  $\text{VcrCOO}^-$  лигандов на  $\text{CumCOO}^-$ .

Общее расположение лигандов вокруг атома Ln в структурах **14** и **17b** близко – минимизация квадратов расстояний между атомами Dy, пятью атомами O основания пентагональной бипирамиды (**17b**) и атомами Eu(1), O(3-6, 8) (**14**) приводит к RMS 0,25 Å.

В исследованном ряду РЗЭ **Eu – Gd – Tb – Dy – Ho – Er – Tm – Yb – Y** также показано влияние природы ионов РЗЭ и, в меньшей степени, состава сольвосистемы на структуру продуктов реакции.

При проведении реакции в сольвосистеме состава  ${}^i\text{PrOH}/\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$  были получены однофазные моноядерные комплексы  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\eta^2\text{-OOCVcr})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Ln = Eu (**14**), Gd (**15**)) и 1D-полимерные комплексы  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCVcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (Ln = Tb (**16b**), Dy (**17b**), Ho (**18b**), Er (**19**), Tm (**20**), Yb (**21**) и Y (**22**)). При проведении реакции в среде EtOH образование однофазных моноядерных комплексов зафиксировано также для Tb (**16a**), Dy (**17a**) and Ho (**18a**), тогда как 1D-полимерные комплексы получены лишь для наиболее тяжелых представителей ряда – Er (**19**), Tm (**20**), Yb (**21**), а также Y(**22**).

Т.к. состав формульной единицы моноядерных комплексов **14, 15, 16a-18a** и 1D-полимеров **16b-18b, 19-22** отличается незначительно (на одну молекулу воды), во всех исследованных сольвосистемах, в принципе, возможно образование как моноядерных, так и 1D-полимерных комплексов (см. выше, п. 3.1.2.). Поэтому можно предположить связь наблюдаемых различий с неодинаковой растворимостью (в исследованных сольвосистемах) комплексов пары "моноядерный комплекс/1D-полимерный комплекс" для атомов Ln различной природы.

В случае наиболее легких представителей исследованного ряда – Eu и Gd – значительно меньшей растворимостью в исследованных сольвосистемах, по-видимому, обладают моноядерные комплексы **14** и **15** состава

$[\text{Ln}(\eta^2\text{-асас})_2(\eta^2\text{-ООСВсr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , поскольку именно такие комплексы кристаллизуются независимо от состава сольвосистемы. Так, комплексы **14** и **15** были выделены с достаточно высоким выходом из сольвосистемы состава  ${}^i\text{PrOH}/\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$  с объемным соотношением компонентов, равным 11:11:3, соответственно. Однако при синтезе **14** и **15** в неабсолютированном EtOH выходы целевых продуктов существенно снижаются. Вероятно, это связано с присутствием в системе относительно небольшого избытка воды, в сочетании с чрезвычайно высокой растворимостью целевых продуктов реакции в EtOH.

Напротив, для Er–Yb и Y наименьшей растворимостью обладают 1D-полимеры  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-асас})_2(\mu_2\text{-ООСВсr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ . Действительно, комплексы **19-22** кристаллизуются вне зависимости от состава сольвосистемы, причем во всех случаях выходы комплексов достаточно высоки.

Как отмечалось выше, в случае Tb, Dy и Ho возможно образование как мооядерных **16a-18a**  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-асас})_2(\eta^2\text{-ООСВсr})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (кристаллизация из EtOH) так и 1D-полимерных **16b-18b**  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-асас})_2(\mu_2\text{-ООСВсr})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (кристаллизация из  ${}^i\text{PrOH}/\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ ) комплексов.

Таким образом, можно утверждать, что в ряду Eu–Yb с ростом атомного номера Ln происходит увеличение растворимости мооядерных комплексов  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-асас})_2(\eta^2\text{-ООСВсr})(\text{H}_2\text{O})_2]$  с одновременным падением растворимости 1D-полимеров  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-асас})_2(\mu_2\text{-ООСВсr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ . Комплексы Y по растворимости подобны комплексам тяжелых лантанидов. В исследованном ряду PЗЭ, Tb, Dy и Ho являются "граничными" элементами, для которых возможно образование как мооядерных, так и 1D-полимерных комплексов, причем, варьируя состав сольвосистемы (точнее, содержание в ней воды), можно контролировать структуру кристаллизующихся комплексов.

Исследования по влиянию состава сольвосистемы на структуру образующихся комплексов важны, так как варьирование состава сольвосистемы в перспективе позволит контролировать ядерность получаемых комплексов – и, следовательно, их практически важные физико–химические свойства – во всем ряду PЗЭ и даже в пределах комплексов одного металла.

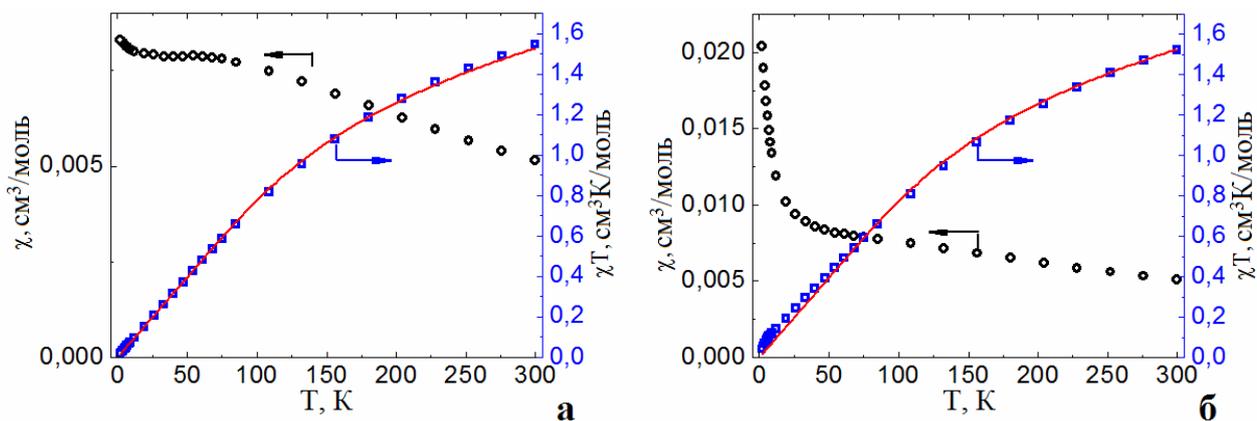
## 4.2. Магнитные свойства новых соединений

### 4.2.1. Исследования методом статической магнитной восприимчивости

#### Магнитное поведение соединений Eu (8 и 14)

Ранее (п. 2.1.3.) уже обсуждались причины принципиальных различий магнитного поведения соединений, содержащих трехвалентный европий, от поведения соединений других РЗЭ, а именно, отчетливо выраженного отличия хода температурных зависимостей  $\chi_m T(T)$  и  $\chi_m(T)$  практически для всех известных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и не соблюдения закона Кюри-Вейса.

Для комплексов  $[\text{Eu}(\eta^2\text{-асас})_2(\mu_2\text{-ООССуm})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (8) и  $[\text{Eu}(\eta^2\text{-асас})_2(\mu_2\text{-ООСВсr})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (14) зависимости  $\chi_m T(T)$  и  $\chi_m(T)$  представлены на рис.34. Высокотемпературный предел  $(\chi_m T)_{\text{HT}}$  для  $kT \gg \lambda$  рассчитан в работе [121] в предположении, что восприимчивость терма  ${}^7\text{F}$  является суммой орбитального и спинового вкладов, и равен  $12N\beta^2/\text{K}$ , т.е.  $4,5 \text{ см}^3\text{Кмоль}^{-1}$ . Для исследуемых комплексов, как и для известных моноядерных, полиядерных, полимерных или гетероядерных систем  $\text{Eu}^{3+}$  этот предел не достигается (табл. 4), поскольку только первые три низколежащие состояния иона  $\text{Eu}^{3+}$  с энергиями 0,  $\lambda$  и  $3\lambda$  могут быть существенно заселены. При понижении температуры значения  $\chi_m T$  монотонно убывают вследствие уменьшения заселенностей близлежащих уровней с различными  $J$ -состояниями. Для соединений  $\text{Eu}^{3+}$  низкотемпературный предел  $(\chi_m T)_{\text{LT}}$  должен быть равен нулю, однако для 8 и 14  $(\chi_m T)_{\text{LT}}$  не является нулевым (табл. 4) и определяется зеемановским взаимодействием между  ${}^7\text{F}_0$  и  ${}^7\text{F}_1$  уровнями. С использованием известного уравнения Каро-Порше (Caro-Porcher) [64], для комплексов 8 и 14 были рассчитаны значения расстояния между уровнями  ${}^7\text{F}_0$  и  ${}^7\text{F}_1$  (табл. 4). Основываясь на энергетическом спектре, получаемом из спин-орбитального Гамильтониана,  $H_{SO}$ , теоретические температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi_m(T)$  были рассчитаны по уравнению 5 (п. 2.1.3.) в приближении слабого магнитного поля с использованием уравнения Ван-Флека [52, 121] (табл. 4). Для симуляции экспериментальных данных достаточно всего одного параметра спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$ .



**Рисунок 34.** Температурные зависимости  $\chi_m T$  и  $\chi_m$  для комплексов **8** (а) и **14** (б).

**Таблица 4.** Магнитные характеристики новых соединений Eu в постоянном поле.

Комплекс	$\chi_m T(300 K), \text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{К}$		$\chi_m T(2 K), \text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{К}$	$\lambda_{C-P}, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{см}^{-1}$
	Эксп.	Теор. [121]			
<b>8</b>	1,546	4,5	$16,59 \cdot 10^{-3}$	260,1	$264 \pm 6$
<b>14</b>	1,52		0,04	245	$265 \pm 4$

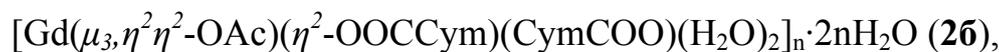
Видно, что значения  $\lambda_{C-P}$  и  $\lambda$  удовлетворительно согласуются между собой. Значения  $\lambda$  для обоих комплексов достаточно низкие, аналогичное  $\lambda = 253(2) \text{ см}^{-1}$  было получено для полимера  $\{[\text{Eu}_2(\text{dpa})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$  ( $\text{dpa} = 2,2'-(2\text{-метилбензимидазол-1,3-диил)диацетат-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{оксалат-анион}$ ) [122], что, вероятно, обусловлено эффектом кристаллического поля в рассмотренных структурах.

Таким образом, можно заключить, что уравнение температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости для моноядерных систем РЗЭ в приближении свободного иона  $\text{Eu}^{3+}$  является хорошей моделью для теоретического описания экспериментальной зависимости  $\chi_m(T)$  соединений европия.

### Магнитные свойства соединений Gd (2а, 2б, 9 и 15)

Системы, содержащие ион  $\text{Gd}^{3+}$ , рассматриваются отдельно по следующим причинам. Во-первых, ион  $\text{Gd}^{3+}$  имеет максимально возможное число неспаренных электронов ( $S = 7/2$ ) в ряду  $f$ -элементов. Во-вторых, это изотропный ион, для которого вклад спин-орбитального взаимодействия отсутствует, что значительно упрощает математическое описание магнитных свойств комплексов на его основе.

В настоящей работе была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости для новых гадолиниевых комплексов



Магнитные характеристики комплексов представлены в табл. 5. Для всех комплексов гадолиния величина  $\chi_m T(300 \text{ K})$ , рассчитанная на один ион  $\text{Gd}^{3+}$ , близка к теоретическому значению (табл. 5).

**Таблица 5.** Магнитные характеристики новых соединений Gd в постоянном поле.

Комплекс	$\chi_m T(300 \text{ K}),$ $\text{см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$		$C,$ $\text{см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$	$\Theta, \text{ K}$	$J_{\text{Gd-Gd}}, \text{ см}^{-1}$
	Эксп.	Теор. [57]			
<b>2a</b>	7,91	7,88	$7,911 \pm 0,009$	$0,98 \pm 0,17$	$-0,037$ $\pm 0,005$ ( $g = 2,047$ )
<b>2б</b>	7,93		$7,949 \pm 0,016$	$1,52 \pm$ $0,28$	$0,015$ $\pm 0,002$ ( $g = 2,027$ )
<b>9</b>	7,98		$7,99 \pm 0,01$	- $0,27 \pm 0,05$	$-0,013$ $\pm 0,001$ ( $g = 2,014$ )
<b>15</b>	7,88		$7,9 \pm 0,1$	$0 \pm 1$	-

Температурный ход  $\chi_m T$  для полимерных комплексов **2a**, **2б** и **9** несколько различается. Для комплекса **2a** при понижении температуры наблюдается незначительный рост  $\chi_m T$ , после чего следует резкое ее уменьшение (рис. 35а). Поведение комплекса **2б** отличается от поведения комплекса **2a**: практически во всем исследованном интервале (300 – 6,5 K) при понижении температуры происходит выраженный рост  $\chi_m T$  (с 7,93 до 8,46  $\text{см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$ ), после чего следует падение, более резкое, чем для комплекса **2a** (рис. 35б).

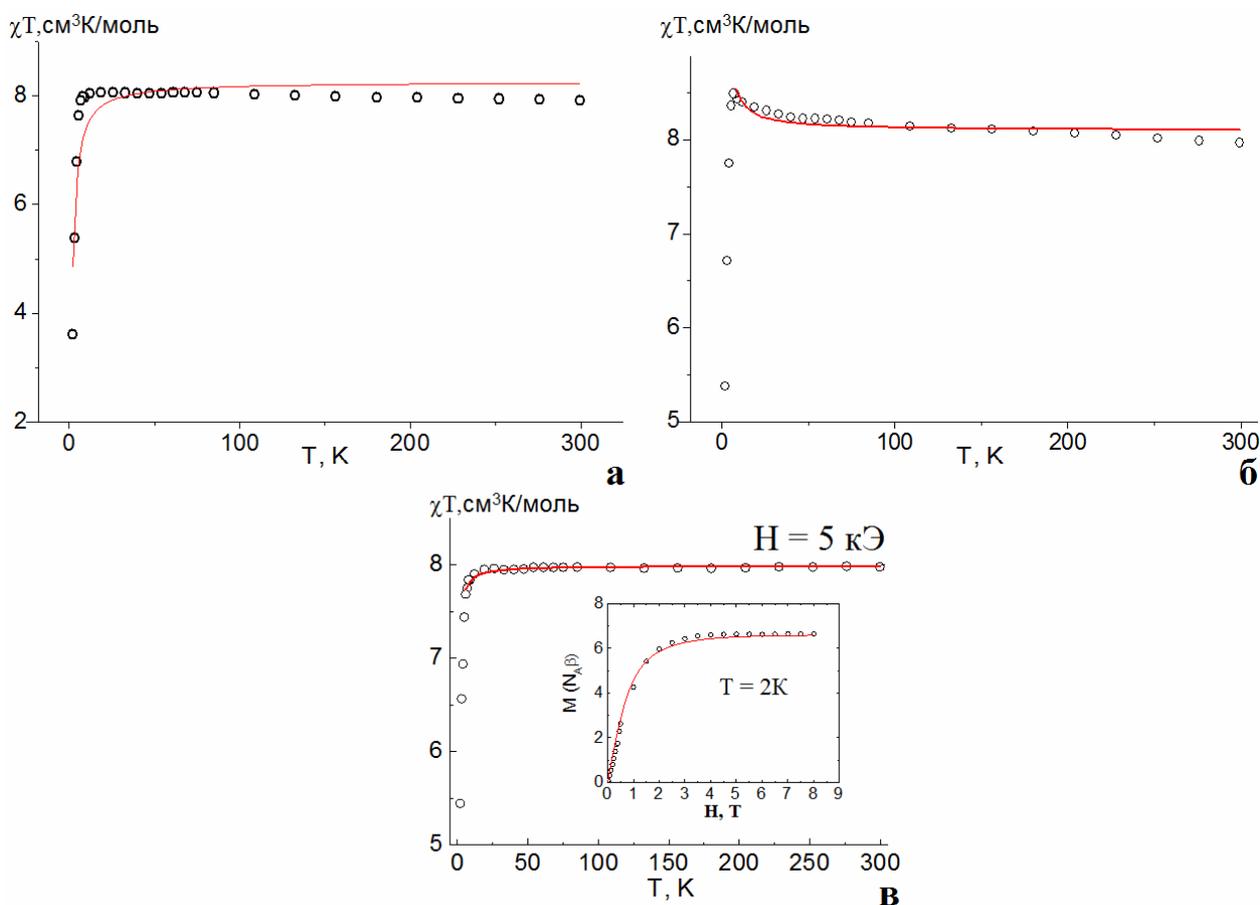
Значение  $\chi_m T$  комплекса  $[\text{Gd}(\eta^2\text{-асас})_2(\mu_2\text{-OOCСym})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**9**) практически не изменяется при понижении температуры вплоть до 20 K ( $\chi_m T(20\text{K}) = 7,95 \text{ см}^3 \text{ K/моль}$ ), после чего происходит резкое уменьшение величины  $\chi_m T$  – до 5,45  $\text{см}^3 \text{ K/моль}$  при 2 K (рис. 35в). Зависимости обратной магнитной

восприимчивости  $1/\chi$  от температуры для комплексов описываются законом Кюри-Вейса (табл. 5).

Была выполнена оценка параметра обменного взаимодействия  $J_{\text{Gd-Gd}}$  с использованием модели цепочки эквивалентных магнитных центров со спинами больше чем  $1/2$ . (7) [53]:

$$\chi T(T) = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3k} \frac{1 + \coth\left[\frac{J \cdot S(S+1)}{kT}\right] - \frac{kT}{J \cdot S(S+1)}}{1 - \coth\left[\frac{J \cdot S(S+1)}{kT}\right] + \frac{kT}{J \cdot S(S+1)}}, \quad (7)$$

где  $N$  - число Авогадро;  $g$  - g-фактор;  $\beta$  - магнетон Бора;  $k$  - постоянная Больцмана и  $J$  - параметр обмена.



**Рисунок 35.** Температурная зависимость  $\chi_m T$  для Gd-содержащих комплексов **2а** (а) и **2б** (б), **9**(в). На вставке (в) – полевая зависимость намагниченности (О – эксперимент; линия – функция Бриллюэна  $g = 1,90$ ;  $S = 3,47$ ) для комплекса 9.

Анализ экспериментальных данных на основании формальной модели для полимерных комплексов Gd в виде уравнений (7) показал, в частности, что отрицательное значение  $J_{\text{Gd-Gd}}$  (табл. 5) указывает на преобладание в комплексе **2а** антиферромагнитных взаимодействий, тогда как для комплекса **2б** положительное

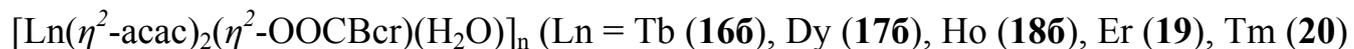
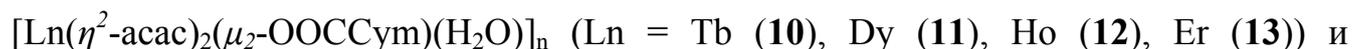
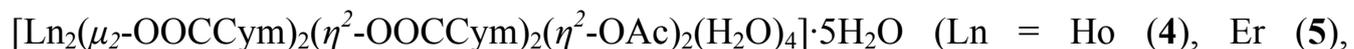
значение  $J_{Gd-Gd'}$  (табл. 5) свидетельствует о наличии ферромагнитного обмена. Наилучшее соответствие экспериментальных и теоретических данных для комплекса **9** получено при значениях параметров, представленных в таблице 5. Уменьшение  $\chi_m T$ , наряду с отрицательными значениями парамагнитной температуры Кюри и обменного интеграла  $J_{Gd-Gd'}$ , свидетельствует о реализации в комплексе **9** слабых антиферромагнитных взаимодействий между соседними ионами  $Gd^{3+}$ .

Полевая зависимость намагниченности при  $T = 2$  К для **9** хорошо описывается функцией Бриллюэна (рис. 35в) со значениями g-фактора  $g = 1,90 \pm 0,39$  и полного спина  $S = 3,47 \pm 0,75$  ( $R = 4,9 \cdot 10^{-2}$ ), характерными для практически невзаимодействующих ионов  $Gd^{3+}$  ( $^8S_{7/2}$ ).

Ход температурной зависимости  $\chi_m T$  для моноядерного комплекса  $[Gd(\eta^2\text{-acac})_2(\eta^2\text{-OOCBcr})(H_2O)_2]$  (**15**) аналогичен таковому для комплексов **2a**, **2b** и **9**. Значение  $\chi_m T$  при 300 К (табл. 5) сохраняется практически постоянным до 25 К, а при достижении  $\approx 10$  К имеет место резкое падение. Такое поведение, в основном, объясняется слабым межмолекулярным антиферромагнитным взаимодействиям между ионами  $Gd^{3+}$ , а также депопуляцией  $m_J$  уровней, расщепленных кристаллическим полем, и влиянием эффекта Зеемана в приложенном внешнем магнитном поле.

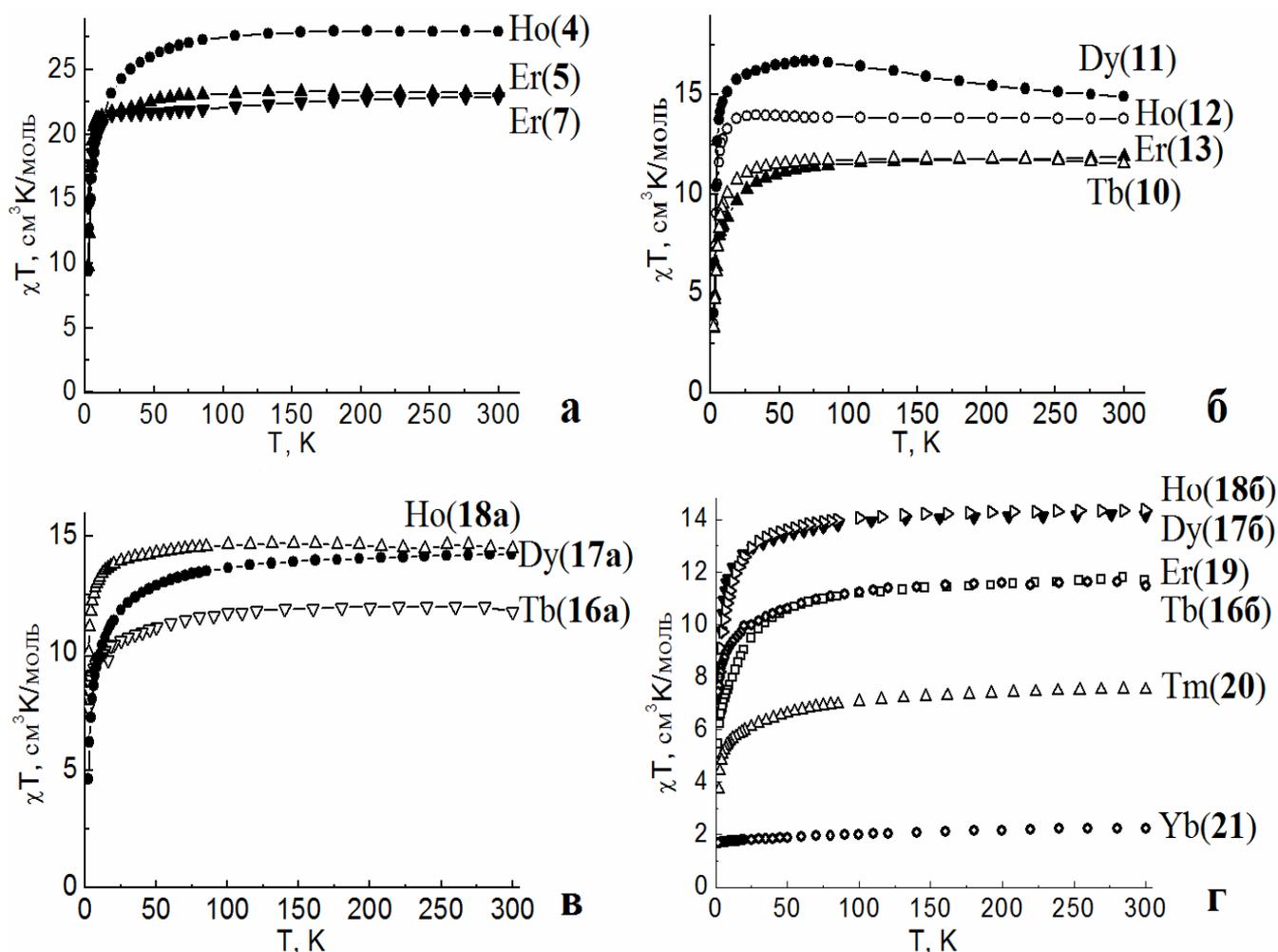
### Магнитные свойства соединений тяжелых РЗЭ

В настоящей работе проведены исследования магнитных свойств в постоянном поле (dc режиме) следующих комплексов тяжелых РЗЭ: биядерных комплексов



и Yb (21)) и моноядерных комплексов  $[Ln(\eta^2\text{-acac})_2(\eta^2\text{-OOCBcr})(H_2O)_2]$  ( $R = Tb$  (**16a**), Dy (**17a**), Ho (**18a**)). Температурные зависимости  $\chi_m T$  для исследованных

комплексов представлены на рис. 36. Магнитные характеристики комплексов представлены в табл. 6.



**Рисунок 36.** Температурные зависимости  $\chi_m T$  для комплексов тяжелых РЗЭ: 4, 5 и 7 (а); 10-13 (б) и 16а-18а (в) и 16б-18б, 19-21 (г).

Как отмечалось ранее, характер магнитного поведения в статическом режиме (или dc – direct current) для соединений тяжелых лантанидов (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) определяется практически исключительно природой иона  $Ln^{3+}$ , и в большинстве случаев достаточно близок [19, 65-67]: значения  $\chi_m T$  для соответствующих комплексов заметно не изменяются до  $\approx 100$  K, при дальнейшем понижении температуры плавно уменьшаются и достигают минимальных при  $T = 2$  K (рис. 12).

**Таблица 6.** Магнитные характеристики новых соединений тяжелых РЗЭ в постоянном поле.

Ln	Комплекс (мол. структ.)	$\chi_m T(300\text{ K}), \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$		C, $\text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$	$\Theta, \text{ К}$
		Эксп.	Теор. [57]		
Tb	<b>10</b> (1D-полимер)	11,51	11,82	11,55±0,33	3,14±1,39
	<b>16a</b> (моноядерный)	11,75		-	-
	<b>16b</b> (1D-полимер)	11,46		-	-
Dy	<b>11</b> (1D-полимер)	14,90	14,17	14,96±0,30	17,23±1,04
	<b>17a</b> (моноядерный)	14,42		14,5 ± 0.10	-3,5 ± 1.0
	<b>17b</b> (1D-полимер)	14,17		14,3±0,10	-3,0±1.0
Ho	<b>4</b> (биядерный)	27,92	28,14	28,39±0,06	-3,78±0,33
	<b>12</b> (1D-полимер)	13,78	14,07	14,14±0,02	1,23±0,46
	<b>18a</b> (моноядерный)	14,21		14,5±0,1	-3,0±1,0
	<b>18b</b> (1D-полимер)	14,36		14,5±0,1	-6,0±1,0
Er	<b>5</b> (биядерный)	22,87	22,96	23,04±0,06	-3,14±0,37
	<b>7</b> (1D-полимер)	11,58	11,48	11,69±0,02	-1,45±0,21
	<b>13</b> (1D-полимер)	11,44		11,51±0,014	-4,58±0,61
	<b>19</b> (1D-полимер)	11,67		12,0±0,1	7,0±1,0
Tm	<b>20</b> (1D-полимер)	7,52	7,15	7,8 ± 0,1	-10,0±1.0
Yb	<b>21</b> (1D-полимер)	2,23	2,57	2,4 ± 0,1	7,0±1.0

Вид соответствующих температурных зависимостей  $\chi_m T$  (рис. 36), а также значения  $\chi_m T(300\text{ K})$ , полученные для новых комплексов (табл. 6), подтверждают этот тезис. Такое поведение может быть обусловлено ростом заселенности  $m_j$

уровней за счет расщепления кристаллическим полем, а также вкладом слабых антиферромагнитных взаимодействий между магнитными центрами и/или эффектом Зеемана.

Сравнение магнитного поведения эрбиевых комплексов  $[\text{Er}_2(\mu_2\text{-OOCСум})_2(\eta^2\text{-OOCСум})_2(\eta^2\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**5**) и  $[\text{Er}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOCСум})(\text{СумCOO})(\text{MeOH})]_n$  (**7**) позволяет конкретизировать данное утверждение. Характер изменения  $\chi_m T(T)$  для обоих комплексов подобен. Следовательно, влияние слабого антиферромагнитного взаимодействия между ионами  $\text{Er}^{3+}$  на зависимость  $\chi_m T(T)$  маловероятно, поскольку расстояния между ионами  $\text{Er}^{3+}$  в комплексах **5** и **7** различаются существенно (5,352 Å в **5**; 3,901 и 4,215 Å в **7**), и, если бы обменные взаимодействия между ионами  $\text{Er}^{3+}$  были определяющими, следовало бы ожидать заметного различия магнитного поведения **5** и **7**.

#### 4.2.2. Исследования методом динамической магнитной восприимчивости

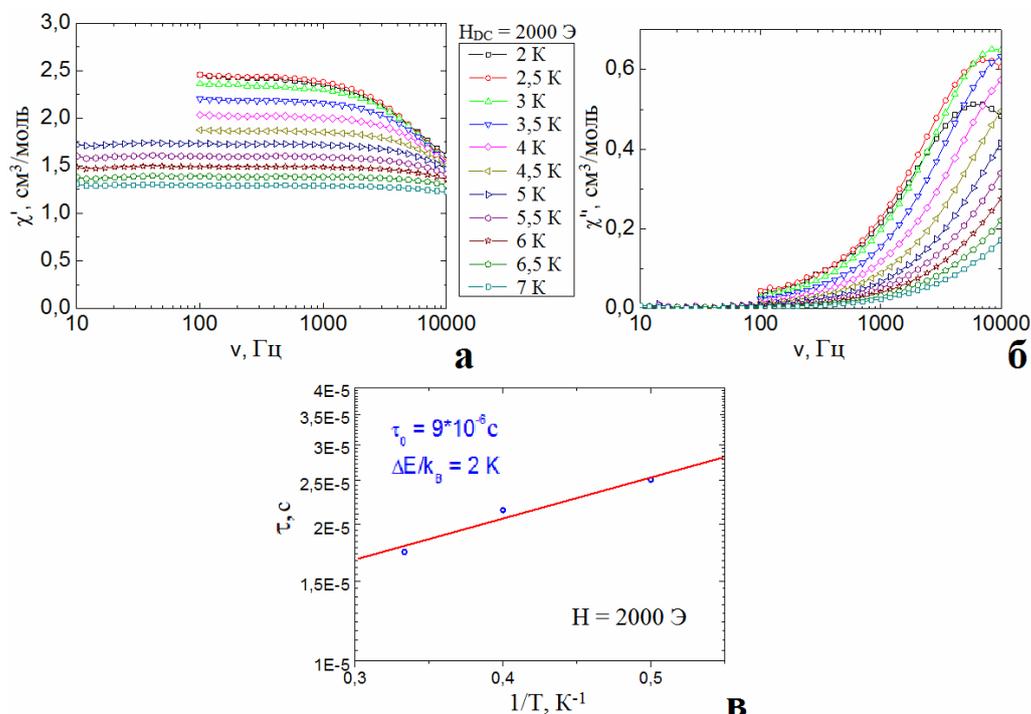
Один из самых надежных способов обнаружения у вещества свойств SMM заключается в исследовании магнитного поведения комплексов в динамическом режиме (ac – alternating current magnetic susceptibility): исследование температурных зависимостей действительной (in-phase)  $\chi'$  и мнимой (out-of-phase)  $\chi''$ , полученных при разных частотах осцилляции переменного магнитного поля. Если по мере уменьшения температуры зависимость  $\chi''(T)$  медленно увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается, то имеет место блокировка процесса обращения спина, и, следовательно, исследуемое соединение проявляет свойства SMM.

С целью выявления наличия у новых исследуемых комплексов свойств, характерных для молекулярных магнитов, были проведены измерения ac-восприимчивости для комплексов с анизотропными ионами РЗЭ, а именно –  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ .

## Магнитные свойства мооядерных $[\text{Ln}(\eta^2\text{-асас})_2(\mu_2\text{-ООСВсr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( $\text{Ln} = \text{Tb}$ (16a), Dy (17a), Ho (18a))

Для комплекса Ho (18a) не обнаружено наличия отличной от нуля мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости  $\chi''$  при температурах выше 2 К в интервале частот 10-10000 Гц как в нулевом магнитном поле, так и во внешнем магнитном поле напряженностью 5000 Э. В то же время для комплексов Tb (16a), Dy (17a) обнаружено наличие отличной от нуля мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости.

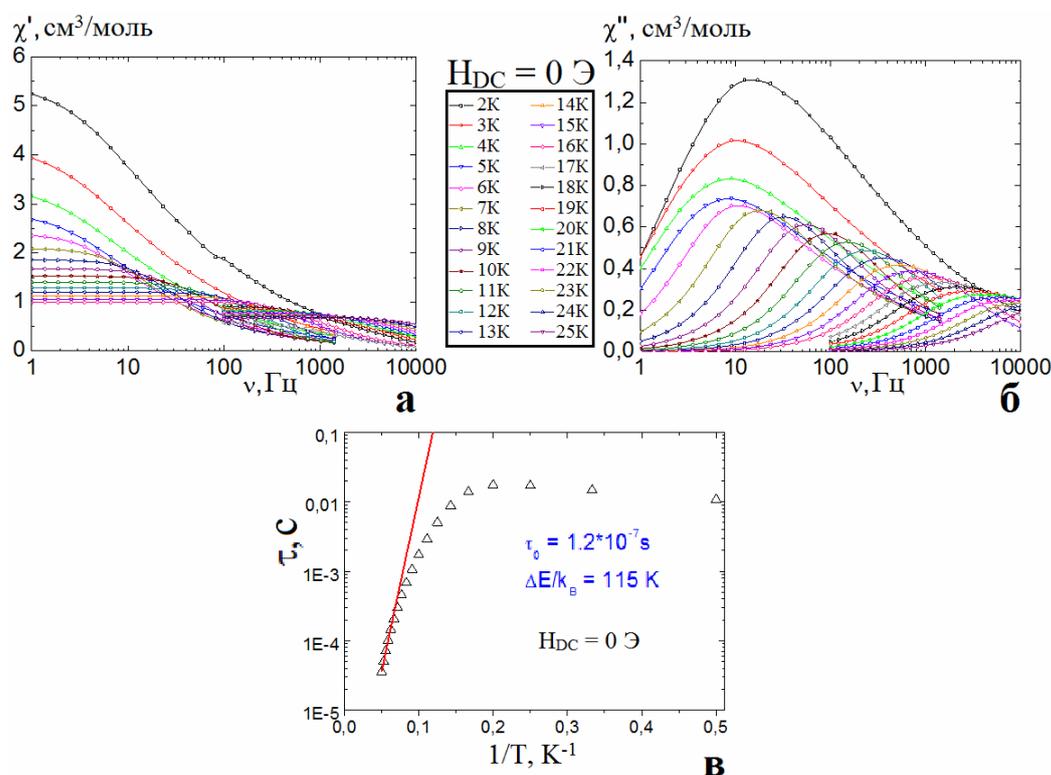
Для комплекса 16a в нулевом внешнем поле отмечается некоторый рост  $\chi''$  при  $T \leq 6$  К, что свидетельствует о реализации процесса медленной магнитной релаксации. Однако четко фиксируемого максимума на изотермах  $\chi''(\nu)$  зафиксировано не было. Проведение измерений во внешних постоянных полях различной напряженности позволило определить оптимально поле (2000 Э), в котором минимальна вероятность магнитной релаксации за счет квантового туннелирования, и, следовательно, время релаксации максимально.



**Рисунок 37.** Изотермы частотных зависимостей действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) составляющих динамической магнитной восприимчивости во внешнем поле  $H = 2000$  Э (линии – проводник для глаз) и зависимость времени релаксации от обратной температуры (в) для комплекса 16a (точки поставлены по данным частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле). Линия – аппроксимация з. Аррениуса.

Исследование частотных зависимостей  $\chi''$ , зарегистрированных в оптимальном магнитном поле (рис.37б) в температурном интервале 2-7 К позволило определить (с использованием уравнения Аррениуса) важнейшие характеристики релаксационного процесса (рис. 37в, табл. 7).

Для комплекса **17а** (Dy) отличные от нуля значения  $\chi''$  наблюдаются уже в нулевом поле (рис. 38). Зависимость времени релаксации,  $\tau$ , от обратной температуры,  $T^{-1}$ , для комплекса **17а** представлено на рис. 38в. Из хода зависимости видно, что при температурах ниже 7 К квантовое туннелирование намагниченности является ограничивающим фактором для времени релаксации. Характеристическое время квантового туннелирования для **17а** (Dy)  $\tau_{QTM}$ , равно  $1.1 \cdot 10^{-2}$  с (см. рис. 38в).



**Рисунок 38.** Изотермы частотных зависимостей действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) составляющих динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле (линии – проводник для глаз) и зависимость времени релаксации от обратной температуры (в) для комплекса **17а** (точки поставлены по данным частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле). Линия – аппроксимация з. Аррениуса.

При температурах выше температуры квантового режима, термическое влияние на релаксационный процесс становится существенным и выше  $T = 6$  К

релаксационный процесс следует по пути термической активации. Аппроксимация полученной зависимости  $\tau(T^{-1})$  уравнением Аррениуса в интервале температур 17 – 20 К, позволила определить величину потенциального барьера изменения намагниченности молекулы  $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 115$  К и предэкспоненциальный параметр  $\tau_0 = 1.2 \cdot 10^{-7}$  с. Стоит особо отметить, что значение  $\Delta_{\text{eff}}/k_B$ , полученное для **17a**, является наибольшим из известных для карбоксилатных комплексов РЗЭ.

Таким образом, исследования трех изоструктурных моноядерных комплексов  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCVcr})(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}$  (**16a**),  $\text{Dy}$  (**17a**),  $\text{Ho}$  (**18a**)) показали, что комплекс **17a** обладает наилучшими характеристиками SMM, тогда как у **18a** свойства SMM не проявляются.

Подобные различия можно объяснить с учетом индивидуальных особенностей электронной структуры ионов  $\text{Ln}^{3+}$  [123]. Известно [124], что, независимо от природы иона металла, есть два необходимых условия проявления тем или иным комплексов свойств SMM: бистабильность основного электронного состояния и наличия магнитной анизотропии. Этим требованиям удовлетворяют катионы тяжелых РЗЭ, именно они используются для направленного дизайна практически всех лантанидсодержащих SMM.

Поскольку три исследованных моноядерных комплекса изоструктурны, кристаллическое поле, образованное электронной плотностью лигандного окружения, можно считать идентичным во всех случаях. Однако влияние этого поля на проявление магнитной анизотропии в каждом случае неодинаково – благодаря различным формам электронной плотности 4f-орбиталей в ионах  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  [123]. Поведение ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  в изоструктурных комплексах с одинаковой геометрией лигандного окружения могло бы быть идентичным. Однако  $\text{Dy}^{3+}$  относится к крамеровским ионам (т.к. имеет нечетное число f-электронов). Основное состояние таких ионов всегда бистабильно вне зависимости от симметрии поля лигандов, следовательно, в случае Dy-содержащего комплекса **17a** отсутствуют жесткие требования к геометрии координационного окружения. Для ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  характерна более высокая анизотропия электронной плотности, но эти ионы не являются крамеровскими

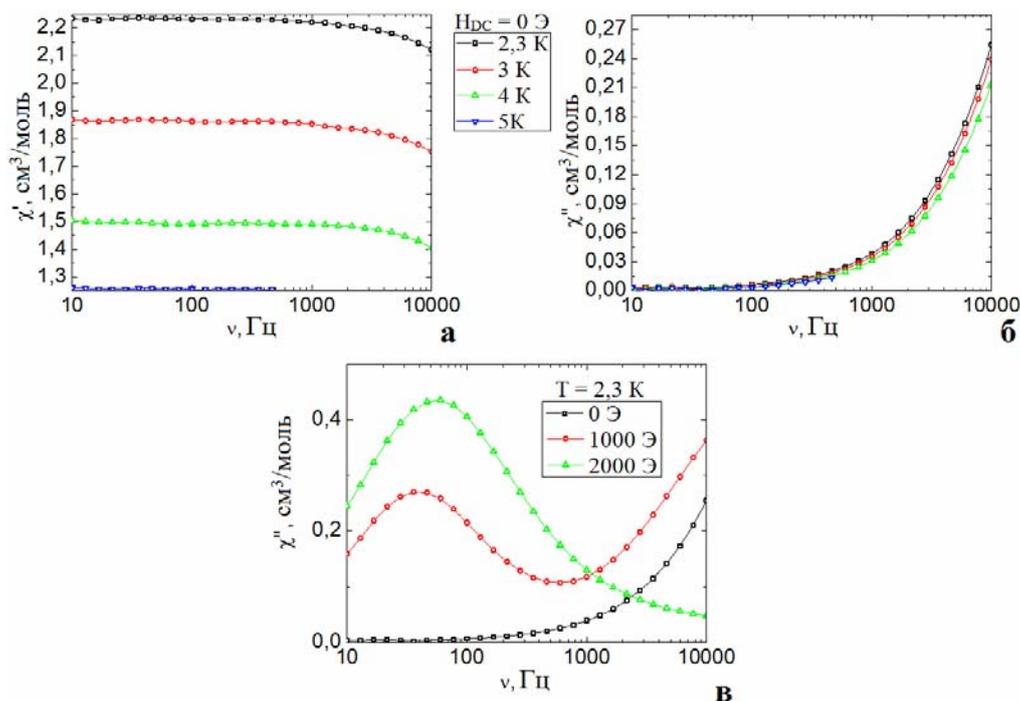
(содержат нечетное число  $f$ -электронов), следовательно, для соответствующих комплексов **16a** и **18a** необходимо соблюдение строго осевой симметрии поля лигандов. Поскольку полиэдр в **16a**, **17a** и **18a** можно рассматривать как двушاپочную тригональную призму (см. п. 4.1.3.), симметрия поля лигандов не является строго осевой, что и обуславливает практически полное отсутствие свойств SMM в случае **16a** и **18a**.

### Магнитные свойства полимерных комплексов

$[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCScym})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (Ln=Dy (**11**), Er (**13**))

$[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCBcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (Ln = Tb (**16b**), Dy (**17b**), Ho (**18b**), Er (**19**), Tm (**20**), Yb (**21**))

В настоящей работе выполнено исследование магнитного поведения в динамическом (ac) режиме для полимерных цимантренкарбоксилатных комплексов  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCScym})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (Ln = Dy (**11**), Er (**13**)).

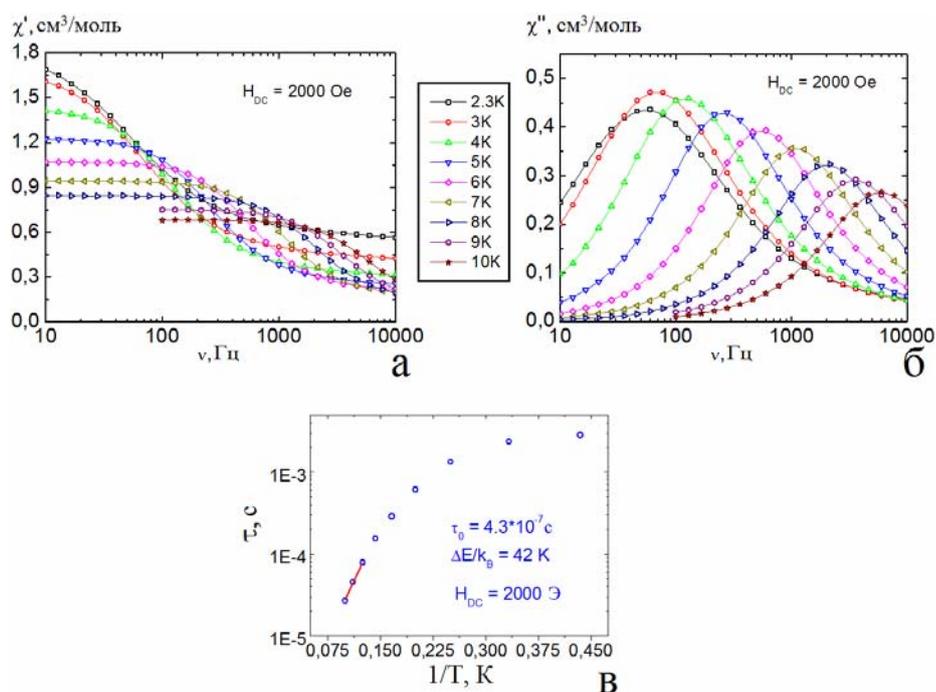


**Рисунок 39.** Изотермы частотных зависимостей действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) составляющей динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле (линии – проводник для глаз); частотные зависимости мнимой  $\chi''$  составляющей динамической магнитной восприимчивости в постоянных магнитных полях  $H_{DC} = 0, 1000$  и  $2000$  Э (в) (линии – проводник для глаз) для комплекса **11**.

В случае полимерного комплекса **13**, четко фиксируемый максимум на частотных зависимостях  $\chi''$  обнаружен не был. Таким образом, несмотря на

некоторый рост  $\chi''$  с увеличением  $\nu$  (безусловно свидетельствующий о наличии медленной магнитной релаксации), определить количественные характеристики релаксационного процесса для **13** не представляется возможным.

В нулевом внешнем поле на температурных зависимостях мнимой компоненты для комплекса **11** обнаруживается частотно-зависимый сигнал, наблюдается заметный рост  $\chi''$ , однако четко фиксируемого максимума нет (рис. 39б). Приложение внешнего магнитного поля влияет на величину и положение максимума на зависимостях  $\chi''(T)$ . Приложение внешних магнитных полей различной напряженности позволило определить оптимальное поле ( $H_{DC} = 2000$  Э), при котором происходит максимальное уменьшение вероятности квантового туннелирования и, соответственно, максимально увеличивается время релаксации (рис. 39в).



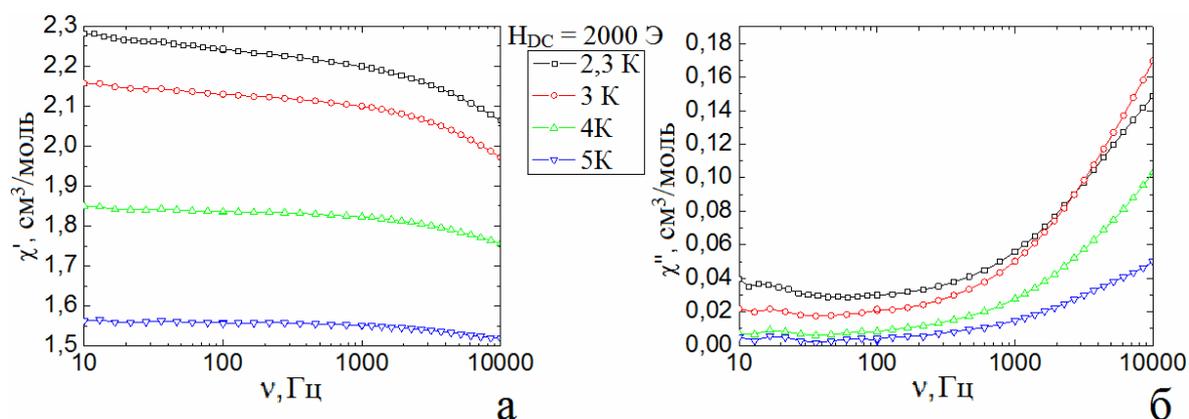
**Рисунок 40.** Частотные зависимости действительной  $\chi'$  (**а**) и мнимой  $\chi''$  (**б**) составляющей динамической магнитной восприимчивости в постоянном поле  $H_{DC} = 2000$  Э (линии – проводник для глаз) и зависимость времени релаксации от обратной температуры (**в**) для комплекса **11** (точки поставлены по данным частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости (**б**)). Линия – аппроксимация з. Аррениуса.

Частотные зависимости  $\chi''$  в оптимальном магнитном поле были исследованы в интервале температур 2,3 – 10 К (рис. 40). С использованием закона Аррениуса были определены важнейшие характеристики релаксационного процесса (табл. 7 и

рис. 40). Показано, что ниже 8 К квантовое туннелирование оказывает существенное влияние на релаксационные процессы даже в приложенном магнитном поле.

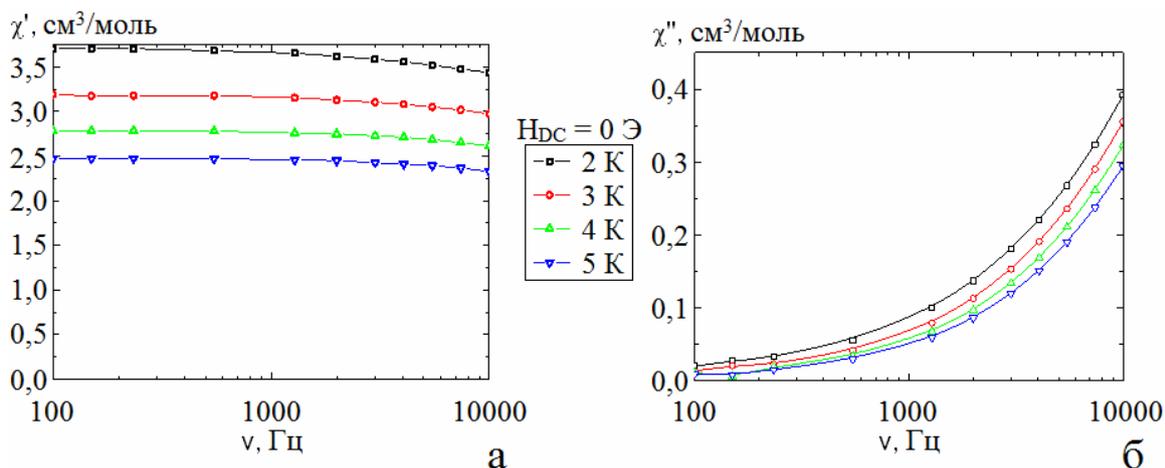
Таже было выполнено исследование в динамическом режиме бенхротренкарбоксилатных комплексов  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCVcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}$  (166),  $\text{Dy}$  (176),  $\text{Ho}$  (186),  $\text{Er}$  (19),  $\text{Tm}$  (20),  $\text{Yb}$  (21)). Для комплексов  $\text{Ho}$  (186) и  $\text{Tm}$  (20) наличия отличной от нуля мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости  $\chi''$  при температурах выше 2 К в интервале частот 10-10000 Гц как в нулевом магнитном поле, так и во внешнем магнитном поле напряженностью 5000 Э не обнаружено.

В случае полимерного комплекса 166 (Тб) четко фиксируемый максимум на частотных зависимостях  $\chi''$  даже в постоянных полях высокой напряженности (вплоть до  $H_{\text{DC}} = 5000$  Э) отсутствовал (рис. 41).

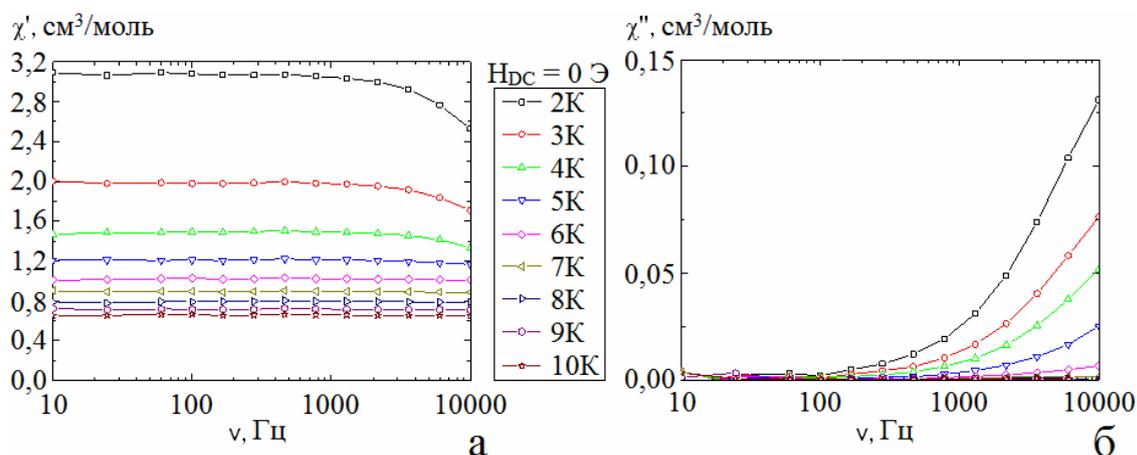


**Рисунок 41.** Частотные зависимости действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) составляющей динамической магнитной восприимчивости в постоянном поле  $H_{\text{DC}} = 2000$  Э (линии – проводник для глаз) для комплекса 166.

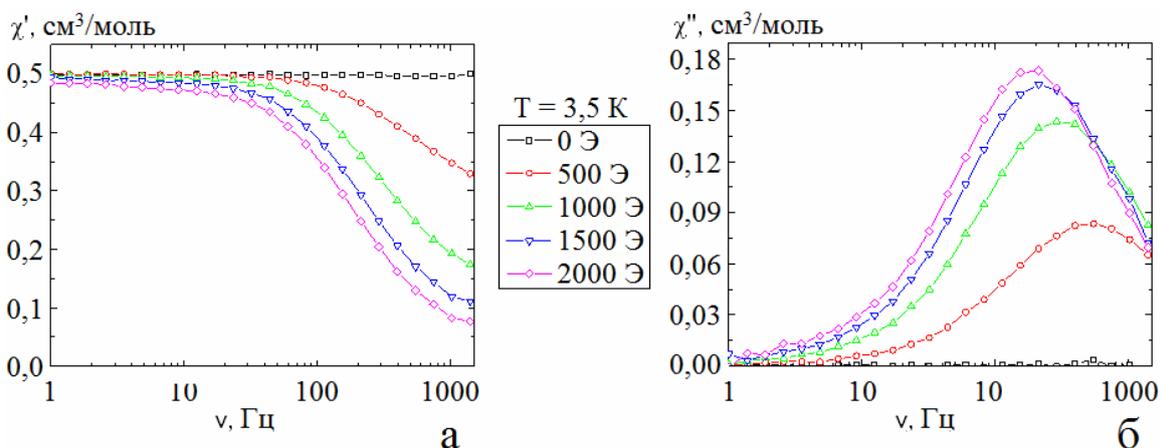
Таким образом, несмотря на некоторый рост  $\chi''$  с увеличением  $\nu$  (безусловно свидетельствующий о наличии медленной магнитной релаксации), определить количественные характеристики релаксационного процесса для 166 не представляется возможным. В то же время, динамическое поведение полимерных комплексов  $\text{Dy}$  (17b),  $\text{Er}$  (19) и  $\text{Yb}$  (21) подобно. На частотных зависимостях  $\chi''$  для всех этих комплексов в нулевом постоянном поле отсутствуют четкие максимумы (рис. 42-44).



**Рисунок 42.** Частотные зависимости действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) составляющей динамической магнитной восприимчивости в постоянном поле  $H_{DC} = 0$  Э (линии – проводник для глаз) для комплекса **176**.

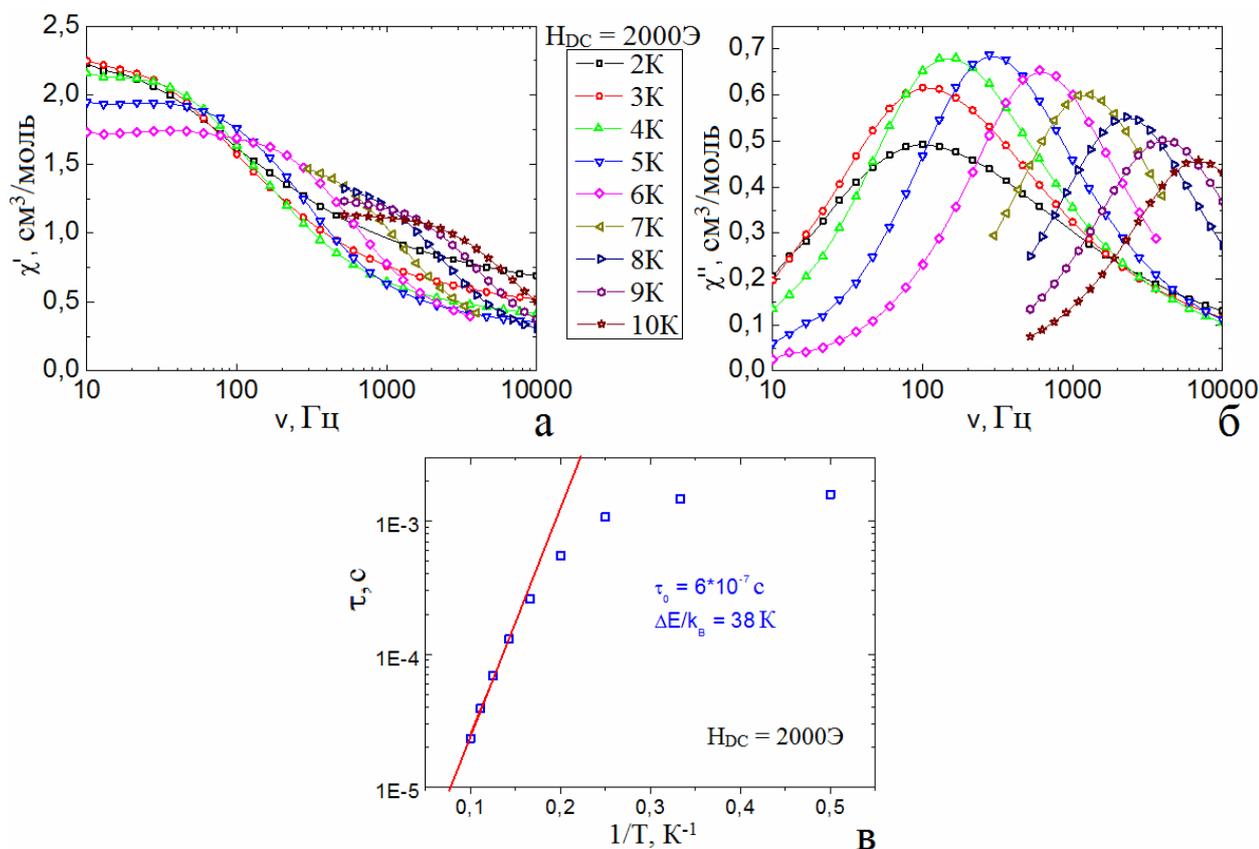


**Рисунок 43.** Частотные зависимости действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) составляющей динамической магнитной восприимчивости в постоянном поле  $H_{DC} = 0$  Э (линии – проводник для глаз) для комплекса **19**.



**Рисунок 44.** Частотные зависимости действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) составляющей динамической магнитной восприимчивости при температуре 3,5 К в постоянных полях различной напряженности (линии – проводник для глаз) для комплекса **21**.

Для этих комплексов была определена оптимальная величина напряженности внешнего постоянного поля (во всех случаях 2000 Э), в котором практически нивелируется эффект квантового туннелирования (его вероятность минимальна), а времена релаксации максимальны. Возрастание величин времен релаксации соответствует смещению максимумов зависимостей  $\chi''(\nu)$  в область более низких частот. Частотные зависимости  $\chi''$  для комплексов **176**, **19** и **21**, полученные в оптимальном поле, были исследованы в интервалах 2-10 К (рис. 45), 2-7 К и 2-8 К, соответственно.



**Рисунок 45.** Изотермы частотных зависимостей действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) составляющей динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле (линии – проводник для глаз) и зависимость времени релаксации от обратной температуры (в) для комплекса **176** (точки поставлены по данным частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле). Линия – аппроксимация з. Аррениуса.

С использованием этих данных – на основании наилучшего соответствия экспериментальных данных обобщенной модели Дебая – были построены соответствующие зависимости  $\tau(1/T)$  (рис. 45в). Видно, что при температурах ниже 5К (для **176**) и 3 К (для **19** и **21**) квантовое туннелирование продолжает

оказывать заметное влияние на процесс релаксации даже во внешнем магнитном поле. Тем не менее, аппроксимация полученных зависимостей –  $\tau(1/T)$  – уравнением Аррениуса (в температурных интервалах 7-10 К (176) 5 – 7 К (19) и 5 – 6.5 К (21)) позволило провести оценку важнейших характеристик процессов медленной магнитной релаксации (табл. 7).

**Таблица 7.** Характеристики релаксационных процессов для новых комплексов **11**, **17a** и **176**.

<b>Ln</b>	<b>Комплекс</b>	<b><math>\tau_0</math>, с</b>	<b><math>\Delta E/k_B</math>, К</b>
<b>Tb</b>	<b>16a</b>	$9 \cdot 10^{-6}$	2
	<b>166</b>	_*	_*
<b>Dy</b>	<b>11</b>	$4,3 \cdot 10^{-7}$	42
	<b>17a</b>	$1,2 \cdot 10^{-2}$	115
	<b>176</b>	$6 \cdot 10^{-7}$	38
<b>Er</b>	<b>19</b>	$1 \cdot 10^{-9}$	46
<b>Yb</b>	<b>21</b>	$4 \cdot 10^{-7}$	30

\*Наблюдается выраженный рост  $\chi''$  с ростом  $\nu$ , но отсутствует четкий максимум.

#### 4.2.3. Особенности магнитного поведения исследованных комплексов

Таким образом, проведенные исследования магнитного поведения новых соединений показали, что природа иона  $Ln^{3+}$  является важнейшим фактором, его определяющим.

Исследования магнитного поведения новых соединений в постоянном поле (в совокупности с РФА) необходимы, в первую очередь, как показатель их “магнетохимической чистоты” (соответствие экспериментальных величин  $\chi_m T$  при 300 К теоретическим, анализ хода зависимостей  $\chi_m T(T)$  и  $\chi_m(T)$ ). Подобные исследования, очевидно, принципиально важны, особенно, если планируется дальнейшие магнетохимические исследования (например, исследования на предмет проявления соединением свойств SMM).

Исследования магнитного поведения новых соединений в переменном поле (ас режиме) позволили заключить, что среди однотипных исследованных комплексов свойства SMM проявляются только у комплексов, образованных кramerовскими (Kramers’) ионами ( $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ ), то есть ионами, имеющими нечетное число f-электронов. Тогда как соединения, образованные

некрамеровскими (non-Kramers') ионами ( $Tb^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ ), свойств SMM практически не проявляют. Впервые подобная закономерность была сформулирована в [124]; к аналогичному выводу пришли авторы работы [125], исследовавшие однотипные трис-дипиколилатные комплексы РЗЭ  $[N(C_2H_5)_4]_3[Ln(dipic)_3] \cdot nH_2O$  ( $dipic$  = дипиколилат, пиридин-2,6-дикарбоксилат-анион;  $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ ). В то же время, среди соединений РЗЭ, образованных крамеровскими ионами, наибольшее число комплексов, проявляющих свойства SMM, образует диспрозий, т.к. основное состояние иона  $Dy^{3+}$  всегда бистабильно вне зависимости от симметрии поля лигандов. Поэтому магнетохимические исследования новых Dy-содержащих комплексов с целью установления проявления ими свойств SMM представляют несомненный интерес.

Проведенные исследования показали также, что наличие нескольких атомов диспрозия в одной молекуле негативно сказывается на свойствах молекулярного магнита. Так как в многоядерных SMM, как правило, свойства SMM демонстрирует каждый атом лантанида по отдельности, а не обменно-связанная система, как в комплексах d-элементов. Существенным минусом полиядерных комплексов лантанидов является наличие диполь-дипольных взаимодействий, ускоряющих процессы релаксации и их склонность к квантовому туннелированию, что заметно понижает реальные времена релаксации.

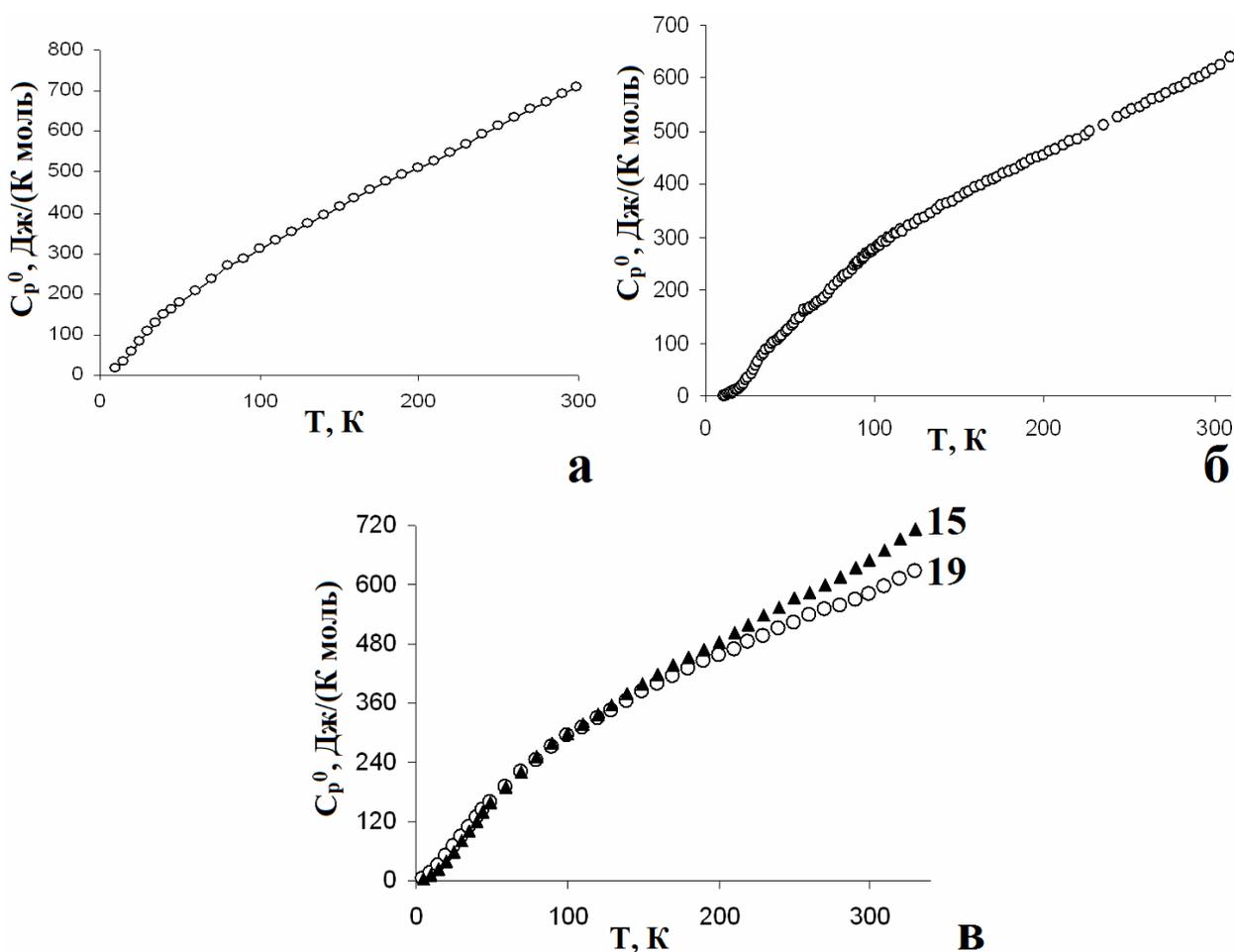
### **4.3. Термическое поведение новых соединений**

#### **4.3.1. Низкотемпературное поведение (5 - 300 К)**

В настоящей работе проведено исследование низкотемпературного поведения новых комплексов **2a**, **2б**, **4**, **11**, **12**, **15** и **19**. Поведение **2a**, **11**, **12**, **15** и **19** исследовано методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5 – 300 К; экспериментальные данные представлены на рис. 46 и табл. П8-П10. Из экспериментальных данных адиабатической калориметрии также получены стандартные термодинамические функции исследованных соединений представленные в табл. 8.

**Таблица 8.** Стандартные термодинамические функции соединений, исследованных методом адиабатической калориметрии.

Ln	Комплекс	$C_p^0(298)$	$S^0(298)$	$\Phi^0(298)$	$H^0(298) - H^0(0)$
		Дж/(К моль)			Дж/моль
Gd	<b>2a</b>	707,6	821,9	427,21	117755
	<b>15</b>	647,6	750,9	381,2	110200
Dy	<b>11</b>	589,2	696,5	353,6	102246
Ho	<b>12</b>	613,9	664,9	321,5	102406
Er	<b>19</b>	579,7	733,2	384,0	104100



**Рисунок 46.** Температурные зависимости теплоемкости для новых соединений: **2a** (а), **12** (б), **15** и **19** (в).

Вид всех полученных зависимостей (их монотонный ход без резких изменений величин  $C_p$ , соответствующих гипотетическим фазовым переходам) свидетельствует об отсутствии фазовых превращений (в исследованном температурном интервале) для всех исследуемых соединений. Полученные

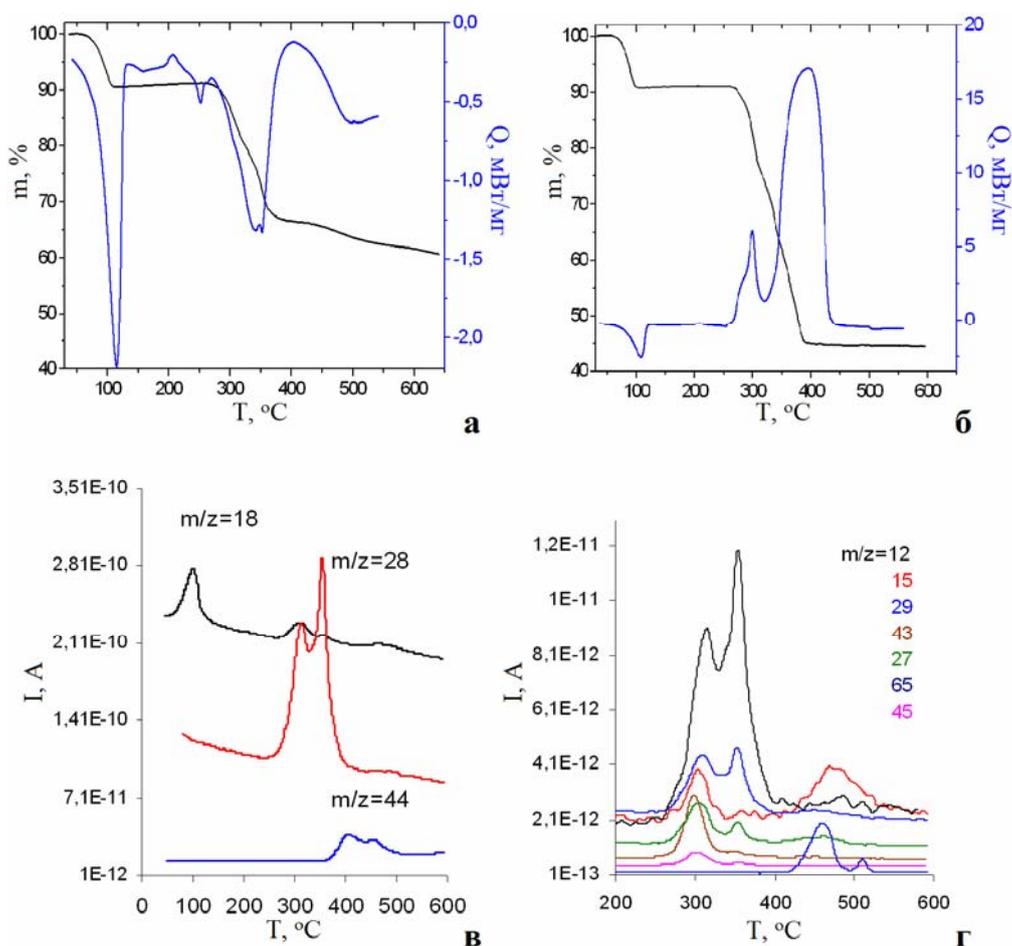
результаты, в совокупности с изоструктурностью соединений в пределах каждой серии – **1а-3а** и **7**; **8-13**; **14, 15, 16а-18а**; **16б-18б**; **19-22** – позволяют сделать вывод об отсутствии низкотемпературных фазовых превращений для всех указанных соединений.

Низкотемпературное поведение биядерного комплекса **4** и полимерного комплекса **2б** было исследовано методом ДСК в интервале температур 123 – 300 К, аномалий на кривых ДСК не обнаружено. Полученные результаты, в совокупности с изоструктурностью соединений в пределах каждой серии – **4-6**; **16-3б** – позволяют сделать вывод об отсутствии низкотемпературных фазовых превращений для всех указанных соединений.

#### **4.3.2. Термолиз новых соединений. Получение сложных оксидов.**

##### **Термолиз ацетатов-цимантренкарбоксилатов 1а-3а и 7, 4-6**

Твердофазный термолиз биядерных комплексов  $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-OOCСум})_2(\eta^2\text{-OOCСум})_2(\eta^2\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**4**),  $\text{Er}$  (**5**),  $\text{Tm}$  (**6**)) был исследован как в инертной атмосфере, так и в потоке искусственного воздуха (рис. 47); установлено, что термическое разложение **4-6** протекает аналогично и носит стадийный характер. На первой стадии как на воздухе, так и в инертной атмосфере в температурном интервале 75 – 130°C отмечается потеря массы, сопровождающаяся поглощением энергии (рис. 47а, б) и соответствующая удалению молекул воды – как сольватных, так и координированных. Масс-спектр газовой фазы в указанном интервале температур (рис. 47в) соответствует масс-спектру воды [126]. В интервале температур 140 – 260°C как в инертной атмосфере, так и на воздухе массы образцов для всех комплексов сохраняются постоянными, но на кривых ДСК отмечаются наложения эндо- и экзотермических эффектов, что позволяет предполагать наличие в получаемых интермедиатах структурных перестроек.



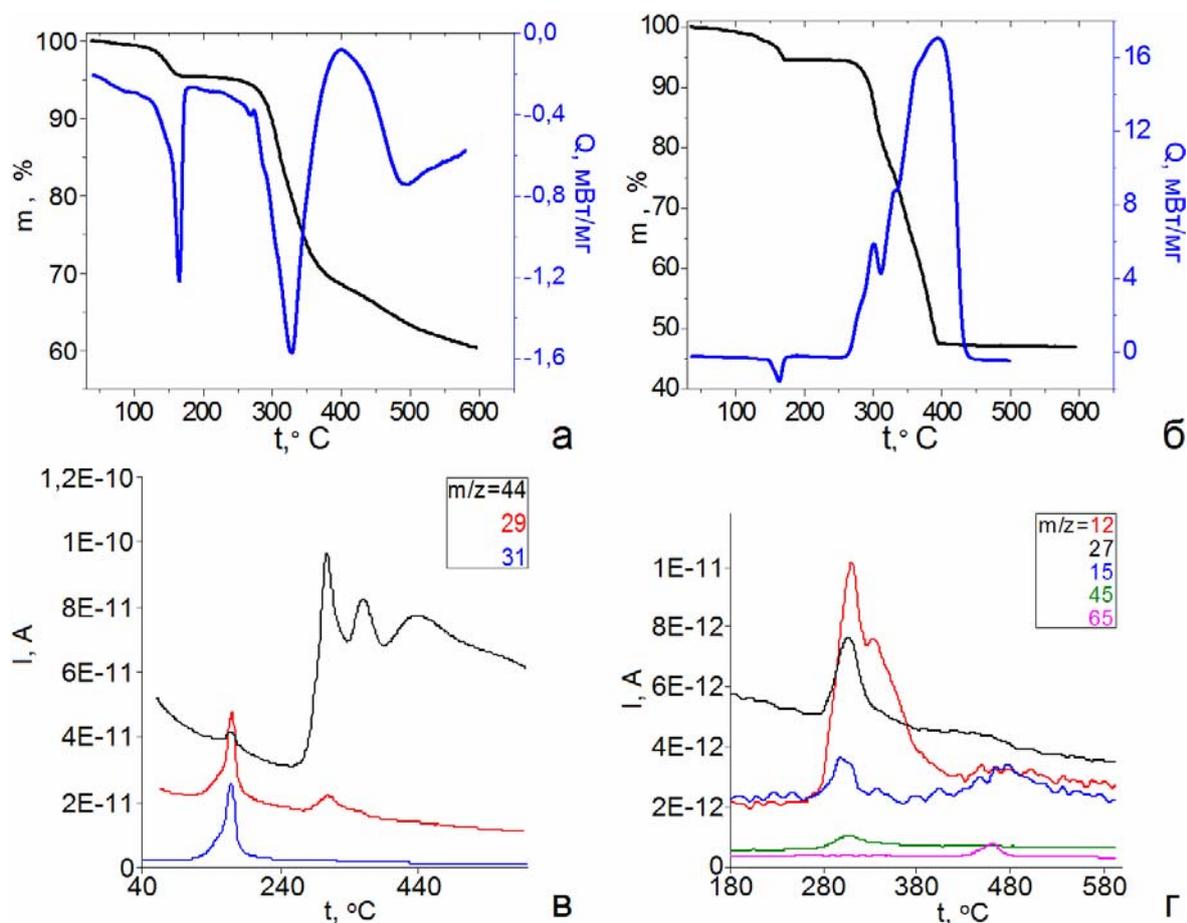
**Рисунок 47.** ДСК (синяя) и ТГ (черная) кривые при нагревании комплекса Тм(6) в потоке аргона (а) и в потоке воздуха (б) и масс-спектр газовой фазы в условиях термогравиметрического эксперимента в аргоне для комплекса Тм(6): пики ионных токов  $m/z = 18, 28$  и  $44$  (в); пики ионных токов в интервале  $200 - 600$  °С (г).

В инертной атмосфере выше  $270$  °С (рис. 47а) наблюдается быстрая убыль массы, сопровождающаяся значительным эндотермическим эффектом. В интервале температур  $270-400$  °С в масс-спектре газовой фазы в условиях термогравиметрического эксперимента были зарегистрированы ионы:  $m/z = 45$   $[\text{CHO}_2]^+$ ,  $m/z=44$   $[\text{CO}_2]^+$ ,  $m/z=43$   $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ ,  $m/z=42$   $[\text{CH}_2\text{CO}]^+$ ,  $m/z=29$   $[\text{CHO}]^+$ ,  $m/z=28$   $[\text{CO}]^+$ ,  $m/z=27$   $[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ ,  $m/z = 18$   $[\text{H}_2\text{O}]^+$ ,  $m/z=15$   $[\text{CH}_3]^+$  и  $m/z=12$   $[\text{C}]^+$  (рис. 47г). Характер пиков ионных токов и значения  $m/z$  позволяют предполагать, что на данной стадии происходит деструктивное удаление ацетат-аниона и декарбонилирование цимантренкарбоксилатного фрагмента. Выше  $400$ °С наблюдается полная деструкция органического фрагмента и начало формирования твердого продукта разложения. В масс-спектре газовой фазы регистрируются

ионы  $m/z = 65$   $[C_5H_5]^+$ ,  $m/z=44$   $[CO_2]^+$ ,  $m/z=29$   $[CHO]^+$ ,  $m/z=27$   $[C_2H_3]^+$ ,  $m/z = 18$   $[H_2O]^+$   $m/z=15$   $[CH_3]^+$  и  $m/z=12$   $[C]^+$ . Продукт разложения в инертной атмосфере в условиях термогравиметрического эксперимента является аморфным.

При термоллизе в потоке воздуха выше  $270\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 47б) наблюдается достаточно быстрая убыль массы, сопровождающаяся значительными экзотермическими эффектами. Окончание процессов, по кривым ТГА и ДСК, отвечает температуре  $440\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ . Продуктами разложения являются соответствующие манганиты  $LnMn_2O_5$ .

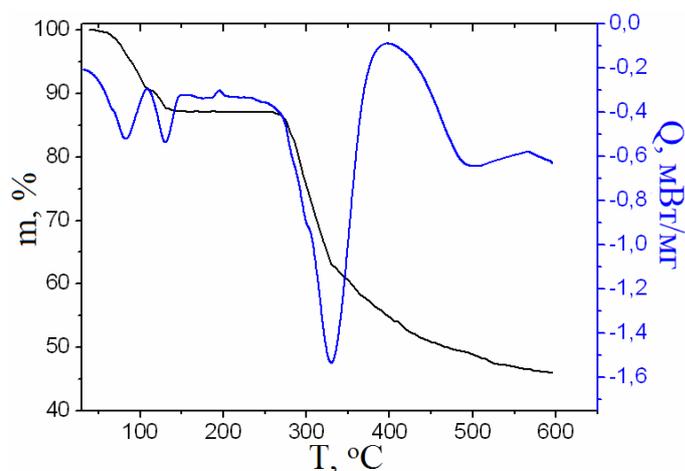
Термическое разложение изоструктурных полимерных комплексов  $[Ln(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOCScym})(CymCOO)(MeOH)]_n$  ( $Ln = Nd(1a)$ ,  $Gd(2a)$ ,  $Dy(3a)$  и  $Er(7)$ ) протекает аналогично (рис. 48).



**Рисунок 48.** ДСК (синяя) и ТГ (черная) кривые при нагревании в потоке аргона (а) и в потоке воздуха (б) и масс-спектр газовой фазы в условиях термогравиметрического эксперимента в аргоне: (в) пики ионных токов  $m/z = 44$ , 28 и 31, (г) пики ионных токов в интервале  $200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$  комплекса  $Dy(3a)$ .

Первая стадия и в потоке аргона, и в потоке воздуха – удаление координированного MeOH – вероятно, приводит к образованию некоего интермедиата, термически стабильного в температурном интервале шириной  $\approx 100^\circ\text{C}$ . Масс-спектр газовой фазы соответствует масс-спектру MeOH [126] ( $m/z = 31$   $[\text{CH}_3\text{O}]^+$  и  $29$   $[\text{CHO}]^+$ ). Разложение полученных интермедиатов в известной степени аналогично разложению интермедиатов, образующихся в результате дегидратации биядерных комплексов **4-6**. В интервале температур  $270\text{-}380^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере наблюдается сравнительно быстрая убыль массы, сопровождающаяся значительным эндотермическим эффектом, что соответствует деструктивному удалению  $\text{OAc}^-$  и декарбонилированию  $\text{SumCOO}^-$ . Выше  $390^\circ\text{C}$  наблюдается полная деструкция органического фрагмента и начало формирования твердого продукта разложения. При термолизе в потоке воздуха выше  $265^\circ\text{C}$  (рис. 48б) наблюдается достаточно быстрая убыль массы, сопровождающаяся значительными экзотермическими эффектами. Окончание процессов, согласно кривым ТГА и ДСК, отвечает температуре  $400\text{-}440^\circ\text{C}$ . Так же, как и для комплексов **4-6**, продуктами разложения **1a-3a** и **7** являются соответствующие манганиты  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , что определяется соотношением металлов в рассматриваемых гетерометаллических системах.

Первая стадия термолиза полимеров **1b-3b** (исследован термолиз комплекса **3b**) (рис. 49) несколько отличается от таковой для **4-6** и **1a-3a**, **7**.



**Рисунок 49.** ДСК (синяя) и ТГ (черная) кривые при нагревании комплекса **3b** (Du) в потоке аргона.

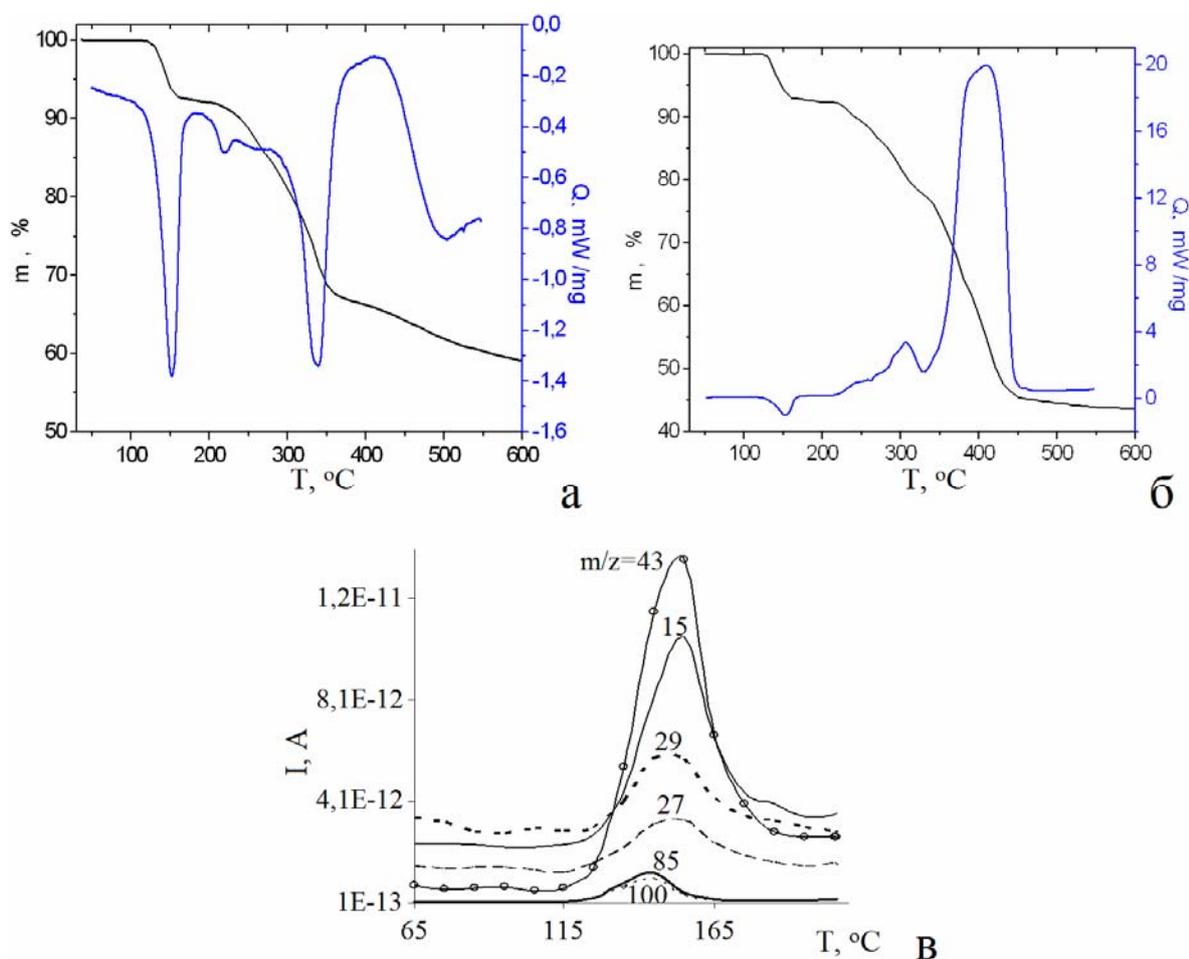
При нагревании в инертной атмосфере в интервале 60-105 °С происходит удаление сольватных молекул органических растворителей, координированные молекулы воды удаляется в интервале 100-135 °С, причем, в отличие от термолиза **4-6** (также содержащих сольватные молекулы, но не органических растворителей, а воды) эти стадии отчетливо различаются на ТГА и ДСК кривых (рис. 49). Дальнейший ход процесса термолиза аналогичен таковому для **4-6** и **1а-3а**, **7**.

Таким образом, показано, что твердофазный термолиз комплексов **1а-3а** и **7**, **4-6** и **1б-3б** носит стадийный характер. Первой стадией разложения является удаление сольватных молекул (при наличии) и нейтрального лиганда (H<sub>2</sub>O или MeOH), приводящее к образованию некоторых интермедиатов. Полная деструкция последних в потоке инертного газа приводит к образованию аморфных продуктов, тогда как в потоке воздуха имеет место формирование кристаллических манганитов состава LnMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### **Термолиз ацетилацетонатов-цимантренкарбоксилатов 8 - 13**

Исследования твердофазного термолиза полимеров [Ln(η<sup>2</sup>-acac)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-ООССym)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (Ln = Eu (**8**), Gd (**9**), Tb (**10**), Dy (**11**), Ho (**12**), Er (**13**)) в потоке аргона и искусственного воздуха показали стадийность протекания процесса в обоих случаях (рис.50).

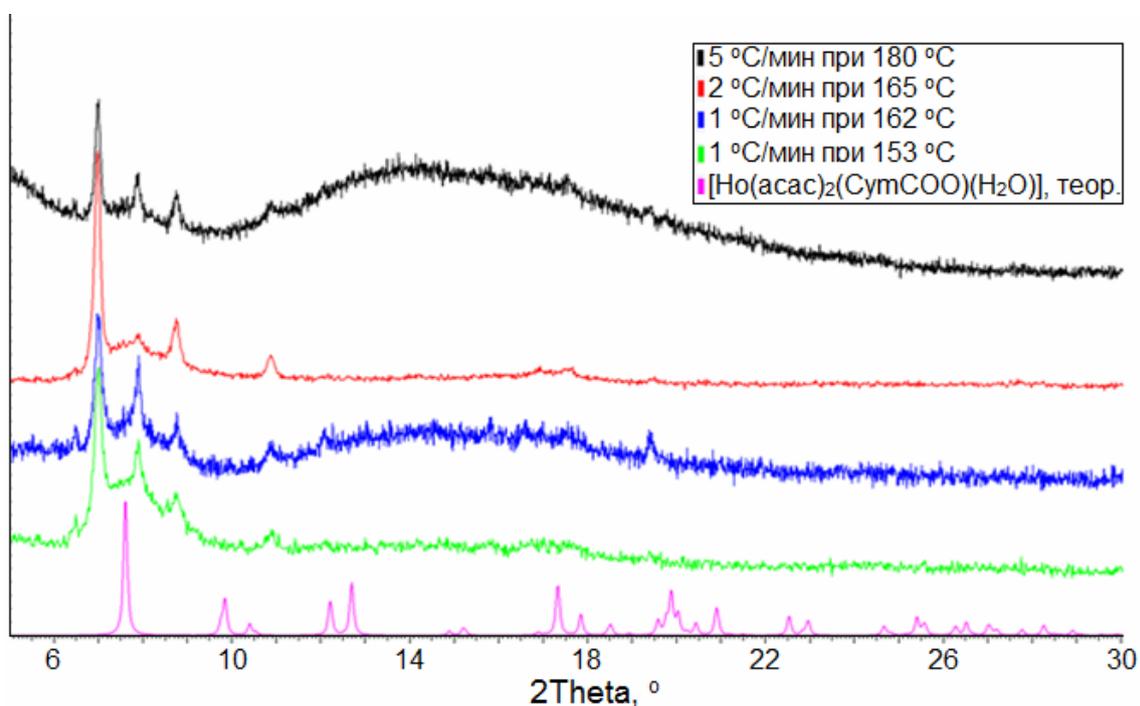
По данным ДСК и ТГА с масс-спектральным анализом состава газовой фазы в условиях термогравиметрического эксперимента показано, что независимо от атмосферы протекания процесса термолиза комплексы сохраняют стабильность до 125 ± 5°С. Зависимости характеристик первой стадии термолиза от природы лантанида в пределах погрешности эксперимента не наблюдается. По аналогии с процессом термолиза комплексов **1а-3а** и **7**, **4-6**, можно было предполагать, что первой стадией термолиза будет удаление координированной молекулы воды (рассчитанное из брутто-формулы содержание H<sub>2</sub>O для соединений **8 – 13** находится в интервале 2,92 – 2,85 %).



**Рисунок 50.** ДСК (синяя) и ТГ (черная) кривые при нагревании в потоке аргона (**а**) и в потоке воздуха (**б**) и масс-спектр газовой фазы первой стадии (**в**) для комплекса **12** (Ho).

Однако потеря массы на первой стадии значительно превышает эту величину (7,4 – 7,9 %). В масс-спектре газовой фазы в интервале температур 65 - 200°C регистрируются ионы:  $m/z = 100$  [ $C_5H_8O_2$ ]<sup>+</sup>,  $m/z = 85$  [ $C_4H_5O_2$ ]<sup>+</sup>,  $m/z = 43$  [ $C_2H_3O$ ]<sup>+</sup>,  $m/z = 29$  [ $C_2H_5$ ]<sup>+</sup>,  $m/z = 27$  [ $C_2H_3$ ]<sup>+</sup>,  $m/z = 15$  [ $CH_3$ ]<sup>+</sup>, и также  $m/z = 18$  [ $H_2O$ ]<sup>+</sup>  $m/z = 17$  [ $OH$ ]<sup>+</sup> (рис. 50в). Полученные результаты позволяют считать, что на данной стадии имеет место частичный пиролиз, т.е., удаление из гипотетического “утроенного мономерного фрагмента” –  $\{Ln(асас)_2(OOCCy)(H_2O)\}_3$  – двух молекул  $H_2O$  и одной молекулы Насас (содержания  $2H_2O+Насас$  – 7,20-7,37%). При этом, вероятно, имеет место образование некоторого интермедиата, температурный интервал существования которого достаточно узкий. Мы попытались установить природу получаемого на первой стадии термолитического интермедиата. С этой целью провели в условиях ДСК

эксперимента термолиз монокристаллов Ho-содержащего комплекса (12) в различных условиях (до 180 °С со скоростью 10 °/мин, затем постепенно снижали температуру окончания процесса вместе с уменьшением скорости нагревания до 163 °С со скоростью 1 °/мин). Было установлено, что монокристаллы сохраняются, но качество их не позволило провести РСА, что, вероятно, связано с начинающимся плавлением ( $t_{пл} = 204$  °С) интермедиата (рис. 50а) Результаты РФА полученных в различных условиях образцов интермедиата представлены на рис. 51. Видно, что снижение температуры окончания первой стадии процесса приводит к заметному увеличению степени кристалличности. Однако установить структуру интермедиата не удалось. Тем не менее, можно предположить, что в данном случае формируется олигомерная структура с мостиковыми гидроксогруппами. Это соответствует результатам термоаналитических исследований для первой стадии термолиза (рис. 50в); кроме того, возможность образования олигодерных ацетилацетонатов Y и P3Э с мостиковыми гидроксогруппами в результате контролируемого гидролиза показана в работах [127, 128].



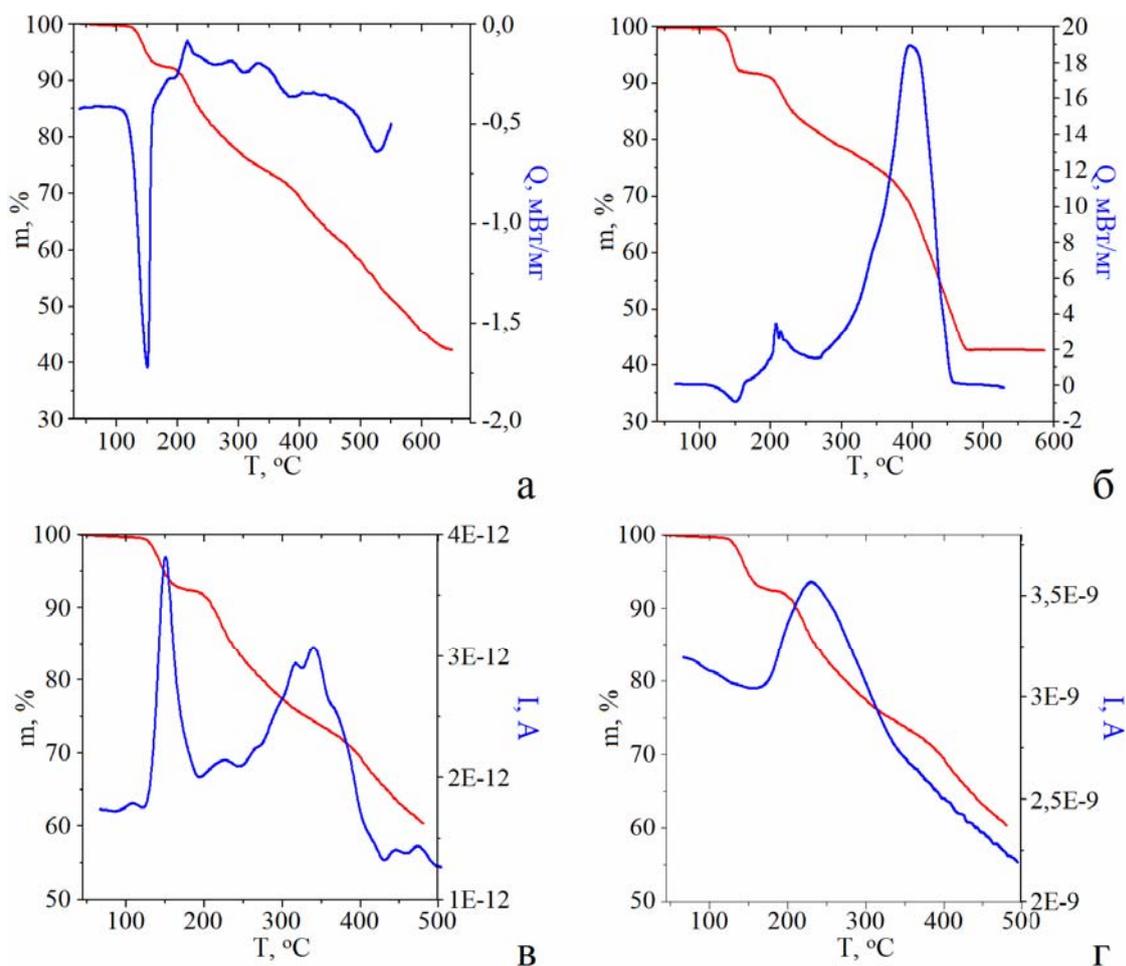
**Рисунок 51.** Рентгенограммы продуктов термолиза комплекса 12. Для сравнения приведена теоретическая рентгенограмма 12.

Дальнейшая термодеструкция в инертной атмосфере в температурном интервале 220 – 380 °С, сопровождается эндотермическим эффектом (рис. 50а). Также как и для исследованных ранее цимантренкарбоксилатов [2, 48], а также комплексов **1а-3а** и **7**, **4-6**, имеет место процесс декарбонилирования цимантренильного фрагмента – в масс-спектре газовой фазы фиксируемые ионные токи отражают наличие молекул СО. В указанном интервале температур также фиксируются ионные токи, отвечающие наличию продуктов фрагментации  $\text{асас}^-$ . Т.е. на данной стадии происходит деструктивное удаление  $\text{асас}^-$  и декарбонилирование  $\text{СумСОО}^-$ . На завершающем этапе выше 380°С потери массы сильно замедляется и завершается лишь при 900°С. Наблюдается полная деструкция органического фрагмента и начало формирования твердого продукта разложения. В масс-спектре газовой фазы регистрируются ионы  $m/z = 65 [\text{C}_5\text{H}_5]^+$ ,  $m/z=44 [\text{CO}_2]^+$ ,  $m/z=29 [\text{CHO}]^+$ ,  $m/z=27 [\text{C}_2\text{H}_3]^+$ ,  $m/z = 18 [\text{H}_2\text{O}]^+$   $m/z=15 [\text{CH}_3]^+$  и  $m/z=12 [\text{C}]^+$ . В основном, в инертной атмосфере в условиях термогравиметрического эксперимента продукт разложения является аморфным. При термоллизе в потоке воздуха выше 220 °С (рис. 50б) наблюдается достаточно быстрая убыль массы, сопровождающаяся значительными экзотермическими эффектами. Окончание процессов, по данным ТГА и ДСК, отвечает температуре 460-470 °С. Продуктами разложения являются манганиты  $\text{LnMnO}_3$ .

### **Термолиз ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов 14, 15, 16а-18а, 16б-18б, 19-22**

Термическое разложение двух серий комплексов было исследовано и в потоке аргона, и в потоке искусственного воздуха в широком температурном интервале. Все комплексы разлагаются стадийно.

В инертной атмосфере полимерные комплексы  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-асас})_2(\mu_2\text{-ООСВсr})(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}$  (**16б**),  $\text{Dy}$  (**17б**),  $\text{Ho}$  (**18б**),  $\text{Er} - \text{Yb}$  и  $\text{Y}$  (**19-21** и **22**)) сохраняют стабильность до  $130 \pm 5^\circ\text{C}$  (рис. 52), что практически совпадает с данными для изотипных комплексов **8-13**. Характер первой стадии разложения ( $130 - 165^\circ\text{C}$ ) также подобен таковому для полимеров **8-13**.



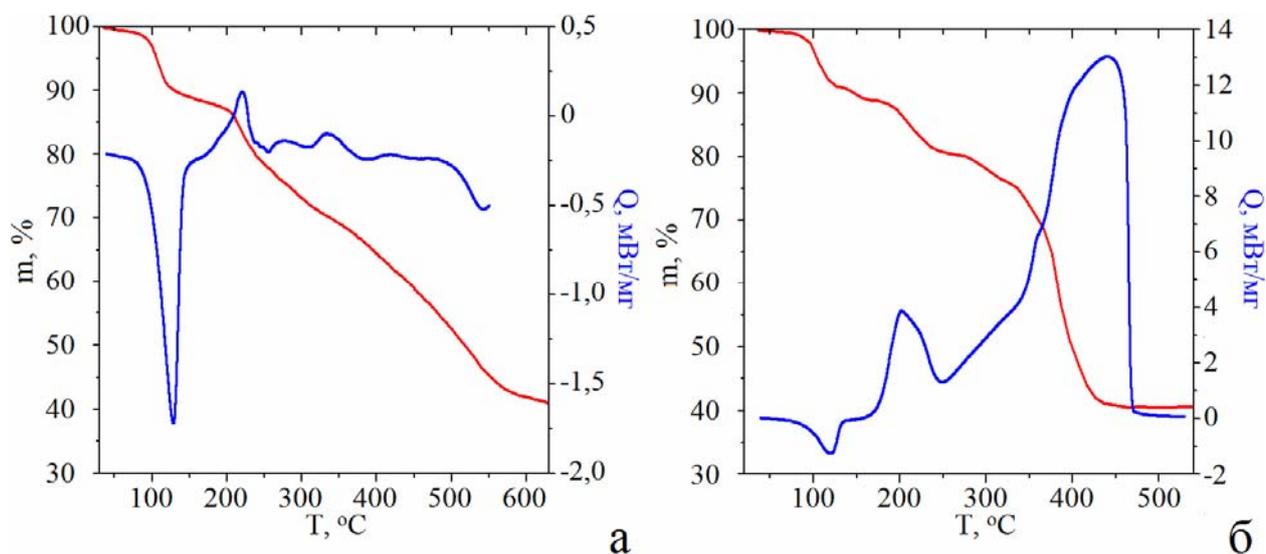
**Рисунок 52.** ДСК (синяя) и ТГ (красная) кривые при нагревании в потоке аргона (а) и в потоке воздуха (б) и зависимость ионного тока от температуры с  $m/z = 85$   $[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2]^+$  (в) и с  $m/z = 28$   $[\text{CO}]^+$  (г) для комплекса **19**.

Зависимости характеристик первой стадии термолитиза от природы лантанида в пределах погрешности эксперимента также не наблюдается. В масс-спектре газовой фазы в интервале температур 65 - 200°C регистрируются ионы:  $m/z = 100$   $[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]^+$ ,  $m/z = 85$   $[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2]^+$ ,  $m/z = 43$   $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ ,  $m/z = 29$   $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$ ,  $m/z = 27$   $[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ ,  $m/z = 15$   $[\text{CH}_3]^+$ , и также  $m/z = 18$   $[\text{H}_2\text{O}]^+$   $m/z = 17$   $[\text{OH}]^+$ . При термолитизе на первой стадии, наряду с потерей координированной воды, происходит частичный внутримолекулярный гидролиз, в результате чего в виде ацетилацетона удаляется 1/6 часть присутствующих в комплексе асас-лигандов (рис. 52в), и образуется интермедиат, который практически сразу претерпевает деструктивное разложение. Дальнейшая термодеструкция в инертной атмосфере в температурном интервале 200 – 400°C, сопровождается тепловым эффектом сложной формы. В интервале температур 160 – 320°C имеет место процесс декарбонилирования

металлорганического фрагмента. В масс-спектре газовой фазы фиксируемые ионные токи отражают наличие молекул CO (рис. 52г), также фиксируются ионные токи, отвечающие наличию продуктов фрагментации ацетилацетонатных лигандов. Следовательно, на данной стадии происходит декарбонилирование  $\text{VcrCOO}^-$  и деструктивное удаление  $\text{acac}^-$ . На завершающем этапе термолиза (выше 480-700°C) наблюдается полная деструкция органического фрагмента и начало формирования твердого продукта разложения – соответствующих  $\text{RCrO}_3$ . В масс-спектре газовой фазы регистрируются ионы  $m/z = 77$   $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ ,  $m/z = 44$   $[\text{CO}_2]^+$ ,  $m/z = 51$   $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$ ,  $m/z = 18$   $[\text{H}_2\text{O}]^+$ ,  $m/z = 15$   $[\text{CH}_3]^+$  и  $m/z = 12$   $[\text{C}]^+$ . В основном, в инертной атмосфере в условиях термогравиметрического эксперимента продукт разложения является аморфным, хотя термостатирование при 780°C в течение 2 часов позволяет получить кристаллические  $\text{LnCrO}_3$ .

Термолиз полимерных комплексов в потоке воздуха до 250°C (рис. 52б) практически идентичен процессу, протекающему в инертной атмосфере. Выше наблюдается достаточно быстрая убыль массы, сопровождающаяся значительным экзотермическим эффектом. Окончание процессов, согласно ТГА и ДСК, отвечает температуре 460-480°C. Продуктами разложения являются ортохромиты  $\text{LnCrO}_3$ .

Поведение моноядерных производных **14**, **15**, **16a-18a**, в целом, подобно рассмотренным полимерным ансамблям, но их разложение начинается при более низкой температуре:  $90 \pm 5^\circ\text{C}$  (рис. 53).



**Рисунок 53.** ДСК (синяя) и ТГ (красная) кривые при нагревании в потоке аргона (а) и в потоке воздуха (б) для комплекса **15**.

При термоллизе на первой стадии, наряду с потерей координированной воды, происходит частичный внутримолекулярный гидролиз, и образуется интермедиат, температурный интервал существования которого более широкий, чем интермедиата, образующегося при термодеструкции полимерных комплексов.

Выше 200°C твердофазный термоллиз бенхротренкарбоксилатных комплексов – полимерных **166-186**, **19-22** и моноядерных **14**, **15**, **16a-18a** протекает аналогично (рис. 52, 53). Конечными твердыми продуктами разложения являются ортохромиты  $\text{LnCrO}_3$ .

#### **4.3.3. Общая характеристика термического поведения исследованных соединений.**

Таким образом, в настоящей работе проведено исследование термического поведения полученных комплексов в широком температурном интервале.

Результаты исследования низкотемпературного поведения (монотонный ход температурных зависимостей  $C_p^\circ$ ) свидетельствуют об отсутствии низкотемпературных фазовых превращений. Стоит отметить, что такие исследования проводились не для всех соединений. Тем не менее, изоструктурность комплексов в каждой серии позволяет заключить об отсутствии фазовых превращений для всех синтезированных соединений. Полученные результаты позволяют также заключить, что магнитное поведение всех новых комплексов стоит рассматривать как определяющееся исключительно природой ионов РЗЭ.

Исследования высокотемпературного термического поведения новых комплексов позволили выявить общие закономерности их термоллиза. Показано, что термоллиз всех комплексов – как на воздухе, так и инертной атмосфере – носит стадийный характер.

Однако первая стадия термоллиза ацетатов-цимантренкарбоксилатов **1a-3a**, **4-6** и **7** принципиально отличается от таковой в случае близких по строению ацетилацетонатов-цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов **8 – 13**, **14**, **15**, **16a-18a**, **166-186** и **19-22**. В случае ацетатов-цимантренкарбоксилатов на первой стадии

термолиза удаляются сольватные и координированные молекулы воды/органических растворителей, в результате чего образуются некие интермедиаты, а изменения/разрушения металлоостова (изменение количества и характера координационноостовообразующих лигандов) не происходит.

Первая же стадия термолиза полимерных ацетилацетонатов-цимантренкарбоксилатов **8-13** и ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов **166-186**, **19-22** носит гидролитический характер; на этой стадии происходит гидролитическое отщепление одного (из шести) анионов  $\text{асас}^-$  из каждого гипотетического “утроенного мономерного звена”,  $[\text{Ln}_3(\text{асас})_6(\text{RCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , сопровождающееся некоторым изменением характера координации остовообразующих лигандов. При этом образуются неустойчивые интермедиаты, практически сразу же претерпевающие дальнейшее разрушение.

На первой стадии термолиза моноядерных ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов **14**, **15**, **16a-18a** также происходит гидролитическое отщепление молекул ацетилацетона; термолиз моноядерных бенхротренкарбоксилатных комплексов начинается при более низкой температуре по сравнению с 1D-полимерами **166-186**, **19-22**, однако характер термолиза моноядерных и 1D-полимерных ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов в целом подобен.

При дальнейшем нагревании всех исследованных комплексов на воздухе имеет место декарбонилирование  $\text{Сум/Всг}$  фрагментов соответствующих кислотных остатков, в сочетании с последующей окислительной деструкцией металлоостова. Конечными продуктами термолиза комплексов являются соответствующие сложные оксиды – манганиты  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{LnMnO}_3$  в случае цимантренкарбоксилатных комплексов **1-7** и **8-13**, соответственно, и хромиты  $\text{LnCrO}_3$  в случае бенхротренкарбоксилатов **14-22**. Однофазность полученных образцов оксидов подтверждена РФА.

Таким образом, показано, что полученные комплексы могут быть использованы в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов.

#### 4.4. Синтез и исследование сложных оксидов

В последние двадцать лет наблюдается значительный рост интереса к мультиферроикам – материалам, в которых проявляется (хотя и при относительно невысоких температурах) сильная связь между магнитной подсистемой и электрической поляризацией [104, 128]. К числу интенсивно исследуемых мультиферроиков относятся манганиты РЗЭ с различным соотношением атомов гетерометаллов –  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  [129-134] и  $\text{LnMnO}_3$  [103] – а также ортохромиты  $\text{LnCrO}_3$  [136, 137]. Благодаря сильной взаимосвязи магнитных и электрических свойств эти соединения традиционно рассматривают как основу функциональных материалов для элементов магнитной памяти, суперкомпьютеров и т.д. Поэтому разработка альтернативных, сколь возможно менее энерго- и времязатратных, методик получения этих соединений является одной из актуальных проблем современного материаловедения.

Проведенные подробные исследования термолитиза новых соединений в атмосфере искусственного воздуха позволили оптимизировать условия получения однофазных хорошо закристаллизованных образцов сложных оксидов в лабораторных условиях (табл. 9).

**Таблица 9.** Условия получения поликристаллических образцов сложных оксидов методом термолитиза на воздухе.

Комплекс	Продукт	Условия термолитиза		
		$V_{\text{нагр.}}$ , °/мин	$T_{\text{кон.}}$ , °C	$t_{\text{отж.}}$ , ч
$[\text{Dy}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCСyM})(\eta^2\text{-OOCСyM})(\text{MeOH})]_n$ (3a)	$\text{DyMn}_2\text{O}_5$	3	900	10
$[\text{Er}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCСyM})(\eta^2\text{-OOCСyM})(\text{MeOH})]_n$ (7)	$\text{ErMn}_2\text{O}_5$			
$[\text{Eu}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCСyM})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (8)	$\text{EuMnO}_3$	3	900	7
$[\text{Gd}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCСyM})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (9)	$\text{GdMnO}_3$			
$[\text{Tb}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCСyM})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (10)	$\text{TbMnO}_3$			
$[\text{Dy}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCСyM})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (11)	$\text{DyMnO}_3$			
$[\text{Er}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCBcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (19)	$\text{ErCrO}_3$	3	900	7
$[\text{Tm}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCBcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (20)	$\text{TmCrO}_3$			

#### 4.4.1. Синтез и исследование $\text{LnMn}_2\text{O}_5$ ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$ )

В результате препаративного термоллиза двух гетерокарбоксилатных комплексов с соотношением  $\text{Ln}:\text{Mn} = 1:2$  –



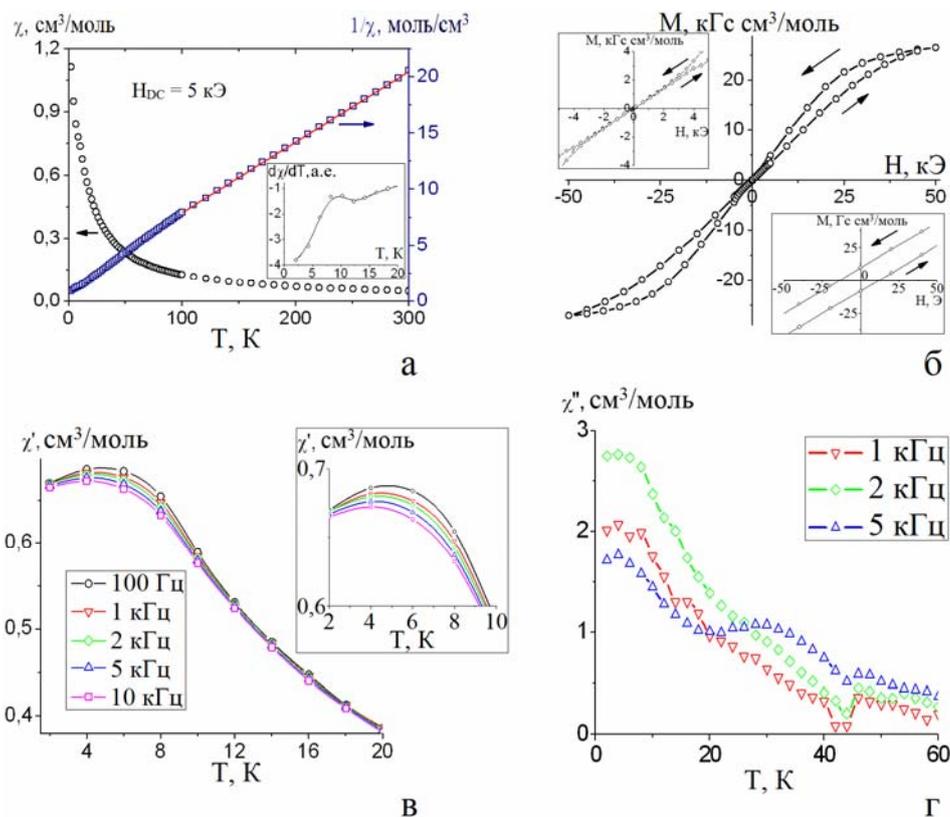
соответствующие манганиты  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$ . Условия термоллиза приведены в табл. 9. Рентгенографические характеристики полученных манганитов приведены в табл. 10.

**Таблица 10.** Кристаллографические данные для  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$ .

Эмпирическа формула	$\text{DyMn}_2\text{O}_5$	$\text{ErMn}_2\text{O}_5$
$M_r$ , г/моль	352,37	357,13
$T$ , К	298	298
$\lambda$ , Å	1,5419	1,5419
Сингония	Орторомбическая	
Пр. Гр.	Pbnm	
$a$ , Å	7,3031(4)	7,2462(2)
$b$ , Å	8,4858(4)	8,4525(3)
$c$ , Å	5,6737(3)	5,6677(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	346,917(22)	347,137(21)
$Z$	6	
Число независимых параметров	13	13
R-Bragg	2,13	4,08
$R_p$	2,99	3,24
$R_{wp}$	3,98	4,16
Gof	1,55	1,25

Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  в магнитном поле напряженностью  $H = 5$  кЭ имеет вид, характерный для парамагнитных систем. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры близка к линейной во всем температурном диапазоне измерений (рис. 54а). Аппроксимация зависимости  $1/\chi(T)$  по закону Кюри-Вейса  $\chi(T)=C/(T-\theta)$  в интервале температур  $T = 100\text{-}300$  К позволила определить значения эффективного магнитного момента образцов  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  ( $\mu_{эфф} = 11,22 \mu_B$ ) и парамагнитной температуры Вейса ( $\theta = -26$  К). Полученное значение  $\mu_{эфф}$  согласуется со значением магнитного момента невзаимодействующих ионов  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$   $\mu_{эфф} = 11,37 \mu_B$  [138]. Отрицательная величина  $\theta$  указывает на преобладающую роль антиферромагнитных взаимодействий. Полученные данные

согласуются с известными в литературе [139]. На первой производной магнитной восприимчивости по температуре отмечается максимум при  $T = 8$  К, указывающий на возможное появление при этой температуре магнитного упорядочения. Известно, что сильное магнитное поле нивелирует магнитные переходы или приводит к смещению температуры перехода. Измерения в относительно слабом поле  $H = 100$  Э полностью подтвердили данные измерений в поле  $H = 5$  кЭ.



**Рисунок 54.** Зависимости  $\chi(T)$  и  $1/\chi(T)$  для  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  в магнитных поле  $H = 5$  кЭ (а) (линия – аппроксимация з. Кюри-Вейса). На вставке производная  $\chi(T)$  по температуре (в условных единицах); полевая зависимость намагниченности образца  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  при температуре  $T = 4$  К (б). На вставке: сверху-слева – область магнитных полей  $H = \pm 5$  кЭ; снизу-справа - область магнитных полей  $H = \pm 50$  Э; температурные зависимости действительной (в) и мнимой (г) частей динамической магнитной восприимчивости образцов  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  в нулевом внешнем магнитном поле ( $H = 0$  Э). На вставке (в): область температур 2-10 К.

Полевые зависимости намагниченности при температуре  $T = 4$  К имеют вид, характерный для метамагнетиков (рис. 54б) [132]. Намагниченность стремится к насыщению при напряженностях магнитного поля  $H > 50$  кЭ. Петля гистерезиса имеет симметричный вид, коэрцитивная сила  $H_c = 15$  Э, остаточная

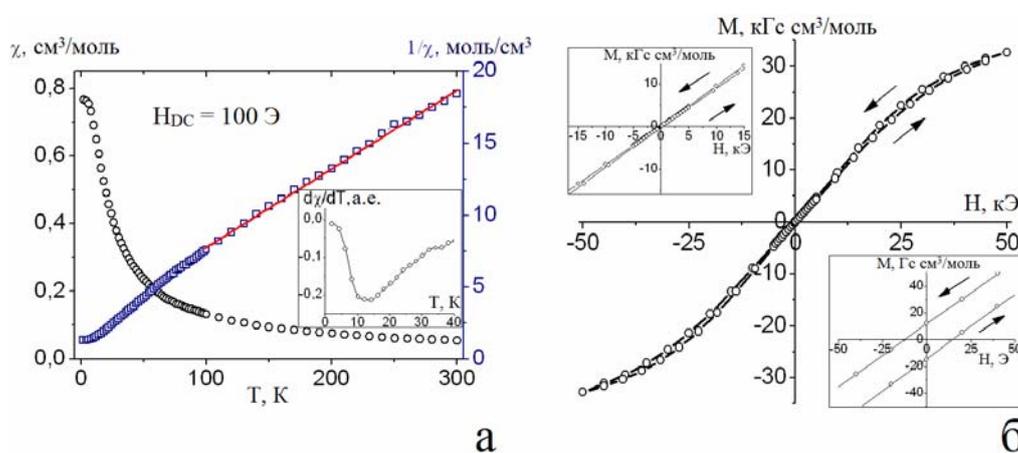
намагниченность  $M_T = 9,3 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$ . Легко видеть, что полевые зависимости намагниченности, измеренные при увеличении и уменьшении напряженности внешнего магнитного поля, расходятся в диапазоне магнитных полей  $H = 2,5 - 45 \text{ кЭ}$ . Во внешнем магнитном поле возникает метамагнитный спин-флип переход упорядоченных ионов  $\text{Er}^{3+}$  (схлопывание редкоземельной антиферромагнитной подрешетки), при таком переходе спины ионов марганца вследствие  $f-d$  обмена также переориентируются [141].

Для образцов  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  были проведены исследования динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле (рис. 54в, г). На действительной части температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости присутствует максимум при  $T \approx 6 \text{ К}$  (рис. 54в). При температурах  $T < 12 \text{ К}$  видно заметное расхождение кривых  $\chi'(T)$ , измеренных при разных значениях частоты переменного магнитного поля. Полученные данные подтверждают наличие магнитного перехода с появлением дальнего магнитного порядка в районе температур  $T = 6-12 \text{ К}$ . Согласно литературным данным [141], в этом диапазоне температур существует магнитный переход, соответствующий появлению магнитного упорядочения в эрбиевой подрешетке. На мнимой части температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости прослеживаются максимумы при температурах  $\approx 7 \text{ К}$ ,  $\approx 25 \text{ К}$ ,  $\approx 42 \text{ К}$ . Согласно литературным данным [142], ниже  $T_N=40 \text{ К}$  магнитное поведение  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  определяется как взаимодействием марганцевых подсистем, так и в значительной степени марганцевой и эрбиевой подсистем. При температуре  $25 \text{ К}$  возможен переход геликоидальной структуры спинов ионов марганца в амплитудно-модулированную структуру, а в низкотемпературной области обнаруживается метамагнитный переход в упорядоченной эрбиевой подсистеме и перестройка магнитной марганцевой подсистемы. Вероятно, можно считать, что эти фазовые превращения находят отражение на зависимости  $\chi''(T)$ .

Температурная зависимости статической магнитной восприимчивости образца  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  в магнитном поле напряженностью  $H = 100 \text{ Э}$  имеет вид, характерный для парамагнитных систем при температурах  $T > 20 \text{ К}$  (рис. 55). При

более низких температурах наблюдается изменение хода зависимости  $\chi(T)$ , свидетельствующее о наличии перехода в магнитоупорядоченное состояние. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры близка к линейной при температурах  $T > 20$  К (рис. 55). Аппроксимация зависимости  $1/\chi(T)$  законом Кюри-Вейса в интервале температур  $T = 100-300$  К позволила определить значения эффективного магнитного момента образца ( $\mu_{\text{эфф}} = 11,96$  м.Б.) и парамагнитной температуры Вейса ( $\theta = -19$  К). Полученное значение  $\mu_{\text{эфф}}$  несколько ниже ожидаемых значений магнитного момента для невзаимодействующих ионов  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\mu_{\text{эфф}} = 12,22$  м.Б. [138]). Отрицательная величина  $\theta$  указывает на преобладающую роль антиферромагнитных взаимодействий.

Анализ температурной зависимости первой производной магнитной восприимчивости по температуре (вставка на рис. 55а) позволяет достаточно точно определить температуру перехода в магнитоупорядоченное состояние. (соответствует минимуму зависимости при  $T \approx 13$  К). Полученная величина близка к литературным данным ( $T = 15$  К [136]).



**Рисунок 55.** Зависимости  $\chi(T)$  и  $1/\chi(T)$  образца  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  в магнитном поле  $H = 100$  Э (а) (линия – аппроксимация з.Кюри-Вейса, на вставке производная  $\chi(T)$  по температуре (в условных единицах); полевая зависимость намагниченности образца  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  при температуре  $T = 4$  К (б) (на вставках: сверху-слева – область магнитных полей  $H = \pm 15$  кЭ; снизу-справа - область магнитных полей  $H = \pm 50$  Э).

Измерения в поле  $H = 5$  кЭ практически полностью подтвердили данные, полученные при измерении в поле  $H = 100$  Э.

Полевые зависимости намагниченности, измеренные при температуре  $T = 4$  К, так же, как и для  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$ , имеют вид, характерный для метамагнетиков (рис. 55б) [132]. Петля гистерезиса имеет симметричный вид, коэрцитивная сила  $H_c = 13$  Э, остаточная намагниченность  $M_r = 12,1$  Гс·см<sup>3</sup>/моль.

Для образца  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  также были проведены исследования динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле. Характер температурных зависимостей  $\chi'$  и  $\chi''$  при разных значениях частоты модуляции переменного магнитного поля подобен тому, который мы наблюдали для  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$ .

Таким образом, показано, что свойства манганитов  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$ , полученных из соответствующих прекурсоров  $[\text{Ln}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOCСym})(\text{СymCOO})(\text{MeOH})]_n$ , удовлетворительно согласуются с литературными данными. Во внешнем магнитном поле для  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  при  $T = 4$  К и в диапазоне температур  $T = 6\text{-}12$  К, соответственно, реализуется магнитный переход в подрешетке  $\text{Ln}^{3+}$  с появлением дальнего магнитного порядка. Полевые зависимости намагниченности для образцов  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$ , имеют вид, характерный для метамагнетиков.

#### 4.4.2. Синтез и исследование $\text{LnMnO}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ )

В результате препаративного термолиза в атмосфере воздуха четырех гетеролептических цимантренкарбоксилатных комплексов с соотношением  $\text{Ln}:\text{Mn} = 1:1$  –  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})(\eta^2\text{-OOCСym})(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  (8),  $\text{Gd}$  (9),  $\text{Tb}$  (10),  $\text{Dy}$  (11)) – были получены соответствующие орторомбические (пр. гр.  $\text{Pbnm}$ ) манганиты  $\text{LnMnO}_3$ . Условия термолиза приведены в табл. 9. Рентгенографические характеристики полученных манганитов приведены в табл. 11.

Для всех образцов сложных оксидов были получены температурные зависимости намагниченности в слабом внешнем магнитном поле напряженностью  $H = 100$  Э, а так же в сильном поле  $5000$  Э (рис. 56). Все образцы демонстрируют парамагнитное поведение в интервале от  $300$  до  $50$  К.

**Таблица 11.** Кристаллографические данные для LnMnO<sub>3</sub>.

Эмпирическа формула	EuMnO <sub>3</sub>	GdMnO <sub>3</sub>	TbMnO <sub>3</sub>	DyMnO <sub>3</sub>
M <sub>r</sub> , г/моль	254,90	260,19	261,86	265,4
T, К	298	298	298	298
λ, Å	1,5419	1,5419	1,5419	1,5419
Сингония	Орторомбическая			
Пр. Гр.	Pbnm			
a, Å	5,3405(5)	5,3177(4)	5,3006(2)	5,2792(4)
b, Å	5,8195(5)	5,8601(3)	5,8478(3)	5,8427(3)
c, Å	7,4815(7)	7,4370(5)	7,4056(3)	7,3795(3)
V, Å <sup>3</sup>	232,517(37)	231,753(33)	229,552(14)	227,623(15)
Z	6			
Число независимых параметров	13	13	13	13
R-Bragg	1,060	1,791	1,250	0,792
R <sub>p</sub>	2,59	2,81	2,63	2,45
R <sub>wp</sub>	3,26	3,56	3,32	3,08
Gof	1,08	1,08	1,08	1,07

Известно, что при низких температурах природа иона лантанида оказывает значительное влияние на магнитные свойства орторомбических LnMnO<sub>3</sub> за счет изменения ионного радиуса Ln<sup>3+</sup> [142, 143]. Магнитное поведение орторомбических манганитов является суммой двух вкладов: низкотемпературного (упорядочение моментов ионов лантанидов (T<sub>N1</sub>)) и высокотемпературного (упорядочение моментов Mn<sup>3+</sup> (T<sub>N2</sub>)), причем «высокотемпературная часть» экранируется полем ионов лантанидов.

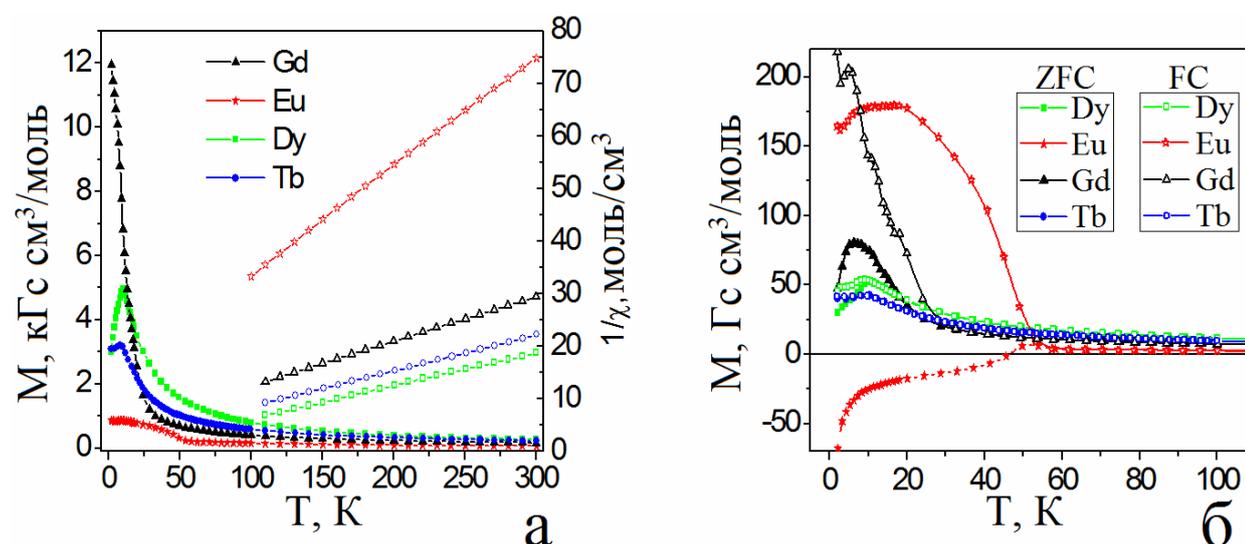
Нивелирование влияния природы лантанида реализуется в случае манганита Eu(III), в приближении нулевого магнитного момента иона Eu<sup>3+</sup>, при низких температурах, магнитные свойства EuMnO<sub>3</sub> обусловлены только взаимодействиями между ионами Mn<sup>3+</sup>. Как было показано, природа иона Ln<sup>3+</sup> оказывает влияние на температуру упорядочения в марганцевой подрешетке: T<sub>N2</sub> уменьшается от 170 К (для La) до ≈ 40 К (Ho) [143]. В ряду манганитов Eu-Gd-Tb-Dy отмечается незначительное понижение температуры Нееля T<sub>N2</sub>: 43 К для Eu [144], 43 К для Gd [145], 41 К для Tb [105] и 42 К для Dy [146].

Из полученных нами данных (рис. 56а) видно, что в сильном поле (H = 5 кЭ) в ряду от Eu до Dy наблюдается рост величин намагниченности (соответственно

уменьшение обратной восприимчивости). При низкой температуре (около 20 К) наибольший рост отмечается для GdMnO<sub>3</sub>. Данный факт, как было показано [147, 148], связан с антипараллельным взаимодействием магнитных подрешеток Gd и Mn. На температурных зависимостях восприимчивости для TbMnO<sub>3</sub> и DyMnO<sub>3</sub> наблюдаются максимумы, которые свидетельствуют о собственном АФ упорядочении моментов лантанидов. Поведение EuMnO<sub>3</sub> обусловлено переходом в ферромагнитное состояние при температуре 50 К. Из значений постоянной Кюри определены значения эффективных магнитных моментов ( $\mu_{\text{eff}}$ ) для LnMnO<sub>3</sub> (табл. 12), которые соответствуют рассчитанным значениям  $\mu_{\text{calc}} = (\mu(R^{3+})^2 + \mu(\text{Mn}^{3+})^2)^{1/2}$ .

**Таблица 12.** Магнитные характеристики LnMnO<sub>3</sub>.

Ln	$\mu_{\text{calc}}$ , м.Б.	$\mu_{\text{эфф}}$ , м.Б.	$\Theta_p$ , К	$T_{N1}$ , К	$T_{N1}$ , К	$T_{N2}$ , К	$H_C$ , Э	$\mu_s$ , м.Б.
Eu	5,96	6,17	-59	-	-	50	49	0,11
Gd	9,33	9,7	-47	6,2	6,5 [149]	-	103	4
Tb	10,90	10,8	-25,3	8,3	9 [106]	-	1	3,44
Dy	11,70	11,3	-0,5	10	10 [148]	-	15	4,95



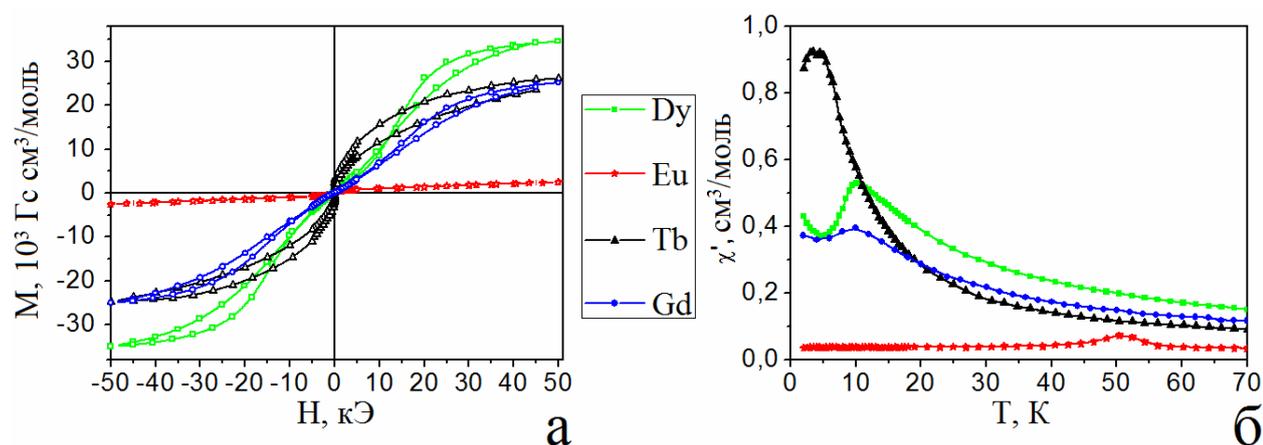
**Рисунок 56.** Температурные зависимости намагниченности в поле 5000 Э (заполненные символы) и обратной магнитной восприимчивости (не заполненные символы) (а) и температурные зависимости ZFC- (заполненные символы) и FC-намагниченности (не заполненные символы) ( $H = 100$  Э) (б).

В слабом внешнем магнитном поле (рис. 56б) при температурах выше 50 К все исследуемые манганиты являются парамагнетиками, а соответствующие

величины намагниченности обусловлены только различием в магнитных моментах ионов 4f-элементов в ряду Eu-Gd-Tb-Dy (табл. 6). При низких температурах наблюдается резкий рост значения намагниченности образцов  $GdMnO_3$  (ниже 20 К), аналогичный факт наблюдали в работах [147, 148]. Для образцов  $EuMnO_3$  также наблюдается резкий рост значения намагниченности, но уже ниже 50 К, [147], что связано с появлением магнитного упорядочения – скошенного антиферромагнетизма. В случае образца  $EuMnO_3$  наблюдается расхождение температурных зависимостей намагниченности, полученных при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) и охлаждении в слабом поле 100 Э (FC), такой ход зависимости также был отмечен [149].

На основании полученных экспериментальных данных были определены температуры магнитных переходов для исследованных оксидов (табл. 12).

Характерное упорядочение в марганцевой подрешетке ( $T_{N2}$ ) в условиях эксперимента было зафиксировано только для  $EuMnO_3$ , что обусловлено присутствием немагнитных ионов  $Eu^{3+}$ . По результатам исследований температурных зависимостей намагниченности в полях 5000 и 100 Э (рис. 56б, табл. 12) отмечено удовлетворительное соответствие величин  $T_{N1}$  с литературными данными.



**Рисунок 57.** Полевые зависимости намагниченности ( $T = 4$  К) (а) и температурная зависимость действительной части магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле ( $H_{DC} = 0$  Э); амплитуда модуляции переменного магнитного поля  $H_{AC} = 1$  Э для манганитов РЗЭ  $LnMnO_3$  ( $Ln = Eu, Gd, Tb, Dy$ ) (б).

На рис. 57а для представлены зависимости намагниченности от величины напряженности внешнего магнитного поля при температуре 4 К всех

исследованных манганитов. Видно, что зависимости  $M(H)$  манганитов Gd, Tb и Dy имеют симметричный вид, характерный для метамагнетиков [132]. При малых значениях напряженности внешнего магнитного поля для TbMnO<sub>3</sub> и DyMnO<sub>3</sub> наблюдается линейный ход зависимостей  $M(H)$  при  $T = 4$  К, что характерно для парамагнетиков [147, 148].

Измерения в динамическом режиме показали, что на температурной зависимости действительной части магнитной восприимчивости (in-phase)  $\chi'(T)$  в переменном поле (рис. 57б) для образцов TbMnO<sub>3</sub> и DyMnO<sub>3</sub> наблюдается не зависящий от частоты измерения пик при  $\approx 10$  К, характерный для АФ упорядочения моментов Ln<sup>3+</sup>. В случае GdMnO<sub>3</sub> температура АФ упорядочения наблюдается при более низкой температуре ( $\approx 5$  К). Эти данные хорошо согласуются с данными измерений в статическом режиме (табл. 12). При температуре 50 К на зависимости  $\chi'(T)$  образца EuMnO<sub>3</sub> наблюдается максимум, соответствующий температуре антиферромагнитного упорядочения в подрешетке Mn.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что магнитное поведение полученных образцов LnMnO<sub>3</sub> удовлетворительно согласуется с литературными данными для этой группы соединений. Для EuMnO<sub>3</sub> на основании данных измерений как в статическом, так и в динамическом режимах, был обнаружен переход в магнитоупорядоченное состояние Mn<sup>3+</sup> подрешетки. В GdMnO<sub>3</sub>, TbMnO<sub>3</sub> и DyMnO<sub>3</sub> при температурах в районе 10 К происходит магнитное упорядочение в подрешетке лантанидов.

#### 4.4.3. Синтез и исследование LnCrO<sub>3</sub> (Ln = Er, Tm)

Известно, что, в зависимости от величины магнитной восприимчивости, весь ряд хромитов РЗЭ, LnCrO<sub>3</sub>, может быть условно разделен на две группы: Y и Ln = La, Nd, Sm, Eu, Tm, Yb и Lu, для которых характерна относительно невысокая величина  $\chi$ , и Ln = Pr, Gd, Tb, Dy, Ho и Er – с более высоким значением  $\chi$  [150].

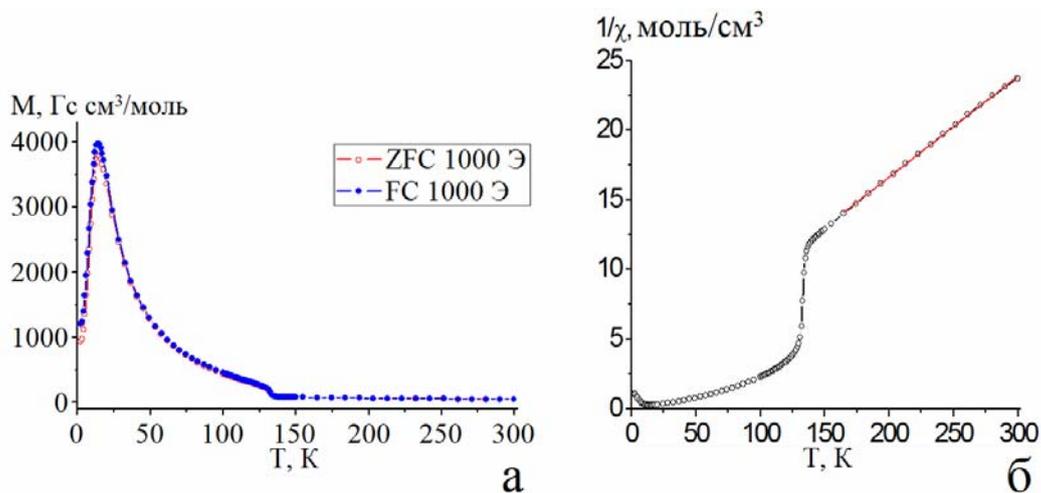
В настоящей работе в результате препаративного термолиза в атмосфере воздуха двух гетеролептических бенхротренкарбоксилатных комплексов с

соотношением  $\text{Ln:Cr} = 1:1 - [\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})(\eta^2\text{-OOCVcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Er}$  (19),  $\text{Tm}$  (20)) – были получены соответствующие орторомбические (пр. гр.  $\text{Pbnm}$ ) хромиты  $\text{LnCrO}_3$ , являющиеся представителями двух указанных выше групп. Условия термолитза приведены в табл. 9. Рентгенографические характеристики полученных ортохромитов приведены в табл. 13.

**Таблица 13.** Кристаллографические данные для  $\text{LnCrO}_3$ .

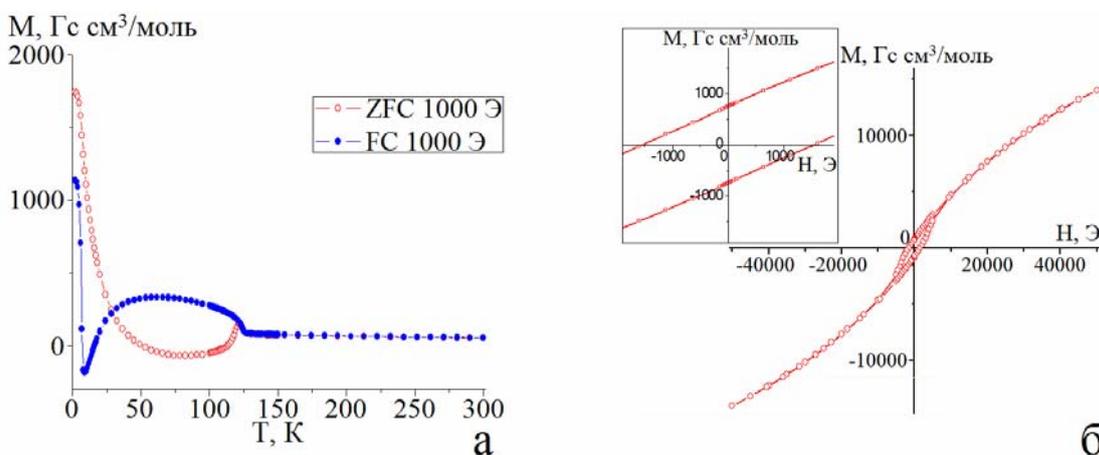
Эмпирическа формула	$\text{ErCrO}_3$	$\text{TmCrO}_3$
$M_r$ , г/моль	267.25	268.93
$T$ , К	298	298
$\lambda$ , Å	1.5419	1.5419
Сингония	Орторомбическая	
Пр. Гр.	$\text{Pbnm}$	
$a$ , Å	5.2266(8)	5.2126(7)
$b$ , Å	5.5177(3)	5.5085(4)
$c$ , Å	7.5227(3)	7.5057(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	216.94(5)	215.32(4)
$Z$	6	
Число независимых параметров	13	13
$R$ -Bragg	2.89	3.33
$R_p$	4.88	3.85
$R_{wp}$	6.34	4.97
Gof	1.69	1.55

На рис. 58 представлена температурная зависимость намагниченности при охлаждении в нулевом магнитном поле ( $\text{ZFC} - \text{Zero Field Cooling}$ ) и при включенном поле ( $\text{FC} - \text{Field Cooling}$ ) для  $\text{ErCrO}_3$ . Измерения проводили в поле 1000 Э в интервале температур 2-300 К. Видно, что ниже температуры  $T_{N1}=132$  К кривые  $\text{ZFC}$  и  $\text{FC}$  практически совпадают. Четкий пик отвечает антиферромагнитному упорядочению в подрешетке  $\text{Er}^{3+}$  ( $T_{N2}=14$  К). Выше температуры ферромагнитного магнитного перехода в подрешетке  $\text{Cr}^{3+}$  ( $T_{N1}$ ) (рис. 58б) выполняется закон Кюри-Вейса. Аппроксимация зависимости  $1/\chi(T)$  в интервале температур  $T = 150-300$  К позволила определить значения эффективного магнитного момента образцов  $\text{ErCrO}_3$  ( $\mu_{эфф} = 10,5$  м.Б.) и парамагнитной температуры Вейса ( $\theta = -30$  К). Полученное значение  $\mu_{эфф}$  согласуется со значением магнитного момента невзаимодействующих ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\mu_{эфф} = 10,2$  м.Б.) и литературными данными [150]. Отрицательная величина  $\theta$  указывает на преобладающую роль антиферромагнитных взаимодействий.



**Рисунок 58.** Зависимости  $M(T)$  (а) и  $1/\chi(T)$  (б)  $\text{ErCrO}_3$  в магнитном поле  $H = 1$  кЭ.

Для хромита второго типа –  $\text{TmCrO}_3$  – отмечается достаточно сложный характер зависимости  $M(T)$  в различных режимах (ZFC и FC). Измерения проведены в поле 1000 Э (рис. 59а).



**Рисунок 59.** Зависимости  $M(T)$  (а) в магнитном поле  $H = 1$  кЭ и  $M(H)$  (б) при 10 К для  $\text{TmCrO}_3$ .

При температуре  $T_{N1}=125\text{K}$  наблюдается скошенный антиферромагнетизм подрешетки  $\text{Cr}^{3+}$ , расхождение ZFC и FC кривых приписывается магнитному упорядочению. Намагниченность (FC) проходит через максимум ( $\approx 70$  К), а затем снова уменьшается и ниже  $T_{\text{комп1}}$  (17 К) становится отрицательной; минимальное значение достигается при температуре  $\approx 9$  К, при 6–7 К – снова становится положительной (это  $T_{\text{комп2}}$ ).

Взаимодействия в подрешетке  $\text{Tm}^{3+}$  достаточно слабые, и упорядочение, вероятно, имеет место при  $T_{N2}=1$  К.

Стоит отметить, что обращение намагниченности при двух и более

температурах является достаточно редким; аналогичные результаты для  $\text{TmCrO}_3$  были получены в работе [151]. Подобная температурная зависимость намагниченности в слабых полях также отмечалась для ортохромитов  $\text{Gd}$  [152] и  $\text{Ce}$  [153]. Вид полевой зависимости намагниченности при 10 К для  $\text{TmCrO}_3$  (рис. 59б) показывает, что насыщение не устанавливается даже при  $H = 50000$  Ое, коэрцитивная сила при 10 К составляет 1600 Э, и, как сообщают авторы [151] резко уменьшалась при 5 К (подобные измерения в настоящей работе не проводились), наблюдается слабый ферримагнетизм от подрешетки  $\text{Cr}^{3+}$  при низких полях.

Таким образом, магнитное поведение ортохромитов, полученных в результате термолизом соответствующих бенхротренкарбоксилатов, полностью соответствует литературным данным. Как для  $\text{ErCrO}_3$ , так и для  $\text{TmCrO}_3$  в области 120–140 К фиксируется переход ( $T_{N1}$ ), отвечающий АФ упорядочению в подрешетке  $\text{Cr}^{3+}$ . Наличие низкотемпературного перехода в подрешетке  $\text{Ln}^{3+}$  ( $T_{N2}$ ) удалось установить только для  $\text{ErCrO}_3$ ; в случае  $\text{TmCrO}_3$  сделать это не представляется возможным, т.к. упорядочение в подрешетке  $\text{Tm}^{3+}$  имеет место при температуре  $\approx 1-2$  К (т.е., меньшей нижней границы чувствительности используемого оборудования). Все полученные величины температур переходов хорошо согласуются с литературными данными.

#### 4.4.4. Заключение к гл. 4.4.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что магнитное поведение всех полученных образцов сложных оксидов соответствует литературным данным.

Во внешнем магнитном поле для  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  при  $T = 4$  К и в диапазоне температур  $T = 6-12$  К, соответственно, реализуется магнитный переход в подрешетке  $\text{Ln}^{3+}$  с появлением дальнего магнитного порядка. Полевые зависимости намагниченности для образцов  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$ , имеют вид, характерный для метамагнетиков.

Для  $\text{EuMnO}_3$  на основании данных измерений как в статическом, так и в динамическом режимах, был обнаружен переход в магнитоупорядоченное

состояние  $Mn^{3+}$  подрешетки. В  $GdMnO_3$ ,  $TbMnO_3$  и  $DyMnO_3$  при температурах в районе 10 К происходит магнитное упорядочение в подрешетке лантанидов, а упорядочение в  $Mn^{3+}$  подрешетке "маскируется" вкладом  $Ln^{3+}$ .

Для  $ErCrO_3$  и  $TmCrO_3$  в области 120–140 К фиксируется переход ( $T_{N1}$ ), отвечающий АФ упорядочению в подрешетке  $Cr^{3+}$ . Наличие низкотемпературного перехода в подрешетке  $Ln^{3+}$  ( $T_{N2}$ ) удалось установить только для  $ErCrO_3$ ; в случае  $TmCrO_3$  сделать это не представляется возможным, т.к. упорядочение в подрешетке  $Tm^{3+}$  имеет место при температуре  $\approx 1-2$  К (т.е., меньшей нижней границы чувствительности используемого оборудования).

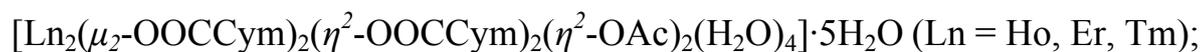
## 5. Основные результаты и выводы

1. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 28 новых комплексов РЗЭ:

1D-полимерные ацетаты-цимантренкарбоксилаты



биядерные ацетаты-цимантренкарбоксилаты



гетеролептические ацетилацетонаты РЗЭ с анионами цимантрен- и

бенхротренкарбоновой кислот: 1D-полимеры  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-СymCOO})(\text{H}_2\text{O})]_n$



Dy, Ho).

2. Показано определяющее влияние природы РЗЭ и, в меньшей степени, состава сольвосистемы, на структуру продуктов. Для ацетатов-цимантренкарбоксилатов вне зависимости от состава сольвосистемы для тяжелых лантанидов (Ln = Ho, Er, Tm) формируются биядерные производные, тогда как для лантанидов (Ln = Nd, Gd, Dy) в зависимости от состава сольвосистемы формируются четыре структурных типа полимерных соединений, содержащих цепочки с одинаковым мотивом  $\{\text{Ln}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})\}_n$  и различающиеся качественным и количественным составом монодентатных лигандов (молекул растворителей). Для ацетилацетонатов-цимантренкарбоксилатов во всех случаях, независимо от состава сольвосистемы имеет место образование только 1D-полимерных комплексов с одинаковым мотивом  $\{\text{Ln}(\mu_2\text{-OOCСym})\}_n$ . В случае ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов вне зависимости от состава сольвосистемы для легких лантанидов (Ln = Eu, Gd) возможно получение только моноядерных комплексов, тогда как для тяжелых (Ln = Er, Tm, Yb и Y) – только 1D-полимеров, а в случае Tb, Dy и Ho варьирование состава сольвосистемы позволяет получать как моноядерные, так и 1D-полимерные комплексы.

3. По результатам исследования зависимостей  $C_p(T)$  в интервале 5 – 300 К для отдельных представителей каждой из рассмотренных серий комплексов (с учетом изоструктурности соединений в каждой серии) показано отсутствию низкотемпературных фазовых превращений для всех указанных соединений.
4. Показано, что магнитное поведение всех новых комплексов в статическом режиме определяется природой иона РЗЭ. Экспериментальные зависимости  $\chi_m(T)$  для комплексов европия удовлетворительно описываются в приближении свободного иона, что является следствием особенности энергетического спектра иона  $\text{Eu}^{3+}$ , характеризующегося малым расщеплением между немагнитным основным состоянием  ${}^7F_0$  и первым возбужденным мультиплетом  ${}^7F_1$ . Для полимерных комплексов Gd показана возможность реализации как слабых антиферромагнитных, так и ферромагнитных обменных взаимодействий. Ход температурных зависимостей  $\chi_m T$  тяжелых лантанидов (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) в статическом режиме может быть обусловлено ростом заселенности  $m_J$  уровней за счет расщепления кристаллическим полем, а также вкладом слабых антиферромагнитных взаимодействий между магнитными центрами и/или эффектом Зеемана.
5. Для трех изоструктурных моноядерных ацетилацетонатобенхротренкарбоксилатов ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) показано влияние индивидуальных особенности электронной структуры ионов лантанидов на способность проявлять свойства молекулярных магнетиков: комплекс Ho не проявляет свойства SMM, тогда как соединение Dy обладает наилучшими характеристиками SMM – высота энергетического барьера перемагничивания для него составляет 115 К, что является рекордным значением для карбоксилатных комплексов РЗЭ.
6. Показано, что среди однотипных исследованных полимерных комплексов свойства SMM проявляются только у соединений, образованных крамеровскими ионами ( $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ ). Установлено, что все комплексы Dy проявляют свойства SMM, однако наличие нескольких атомов диспрозия в одной молекуле негативно сказывается на свойствах молекулярного магнетика.

7. Показано, что твердофазный термолиз всех новых комплексов как на воздухе, так и инертной атмосфере носит стадийный характер и приводит к образованию сложных оксидов, в которых сохраняется изначально заданное соотношение Ln:CymCOO (т.е., Ln:Mn) или Ln:VcrCOO (т.е., Ln:Cr): манганитов  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{LnMnO}_3$  в случае цимантренкарбоксилатных комплексов и ортохромитов  $\text{LnCrO}_3$  в случае гетеролептических бенхротренкарбоксилатов. Показана принципиальная возможность использования новых комплексов в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов.

8. Оптимизация условий твердофазного термолиза комплексов на воздухе позволила получить соответствующие сложные оксиды в виде чистых образцов высокой степени кристалличности. Результаты исследования магнитного поведения сложных оксидов хорошо согласуются с литературными данными.

## 6. Список литературы

1. Dong, G. Heterodimetallic Compounds Assembled from Ferrocenedicarboxylato and Ferrocenecarboxylato Ligands / Guo Dong, Li Yu-ting, Duan Chun-ying, Mo Hong, Meng Qing-jin // *Inorg. Chem.*-2003.-V.42.-pp. 2519–2530.
2. Koroteev, P. Synthesis, structure, solid–state thermal decomposition and magnetic properties of binuclear Nd, Gd and Eu cymantrenecarboxylates / Koroteev P.S., Kiskin M.A., Dobrokhotova Zh.V., Efimov N.N., Novotortsev V.M., Bogomyakov A.S. // *Polyhedron*.-2011.-V.30.-pp. 2523–2529.
3. Kaye, S. Matrix Isolation Chemistry in a Porous Metal-Organic Framework: Photochemical Substitutions of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in Zn<sub>4</sub>O[(η<sup>6</sup>-1,4-Benzenedicarboxylate)Cr(CO)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> / Steven S. Kaye, Jeffrey R. Long // *J. Am. Chem. Soc.*-2008.-V.130.-pp. 806–807.
4. Cullen, W. Ferrocene-containing metal complexes / William R. Cullen J. Derek Woolins // *Coord. Chem. Rev.*-1981.-V.39.-pp. 1–30.
5. Ginzburg, A. The chemistry of cymantrene / A.G. Ginzburg // *Rus. Chem. Rev.*-2009.-V.78.-pp. 195–210.
6. Solladié-Cavallo, A. Arene-chromium tricarbonyl complexes: bonding and behaviour // A. Solladié-Cavallo // *Polyhedron*.-1985.-V.4.-pp. 901–927.
7. Wu, Y. From condensed coordination structure to open framework by modifying acid ligand / Yonggang Wu, Nengwu Zheng, Ruyi Yang, Xu Haitao, Ye Enyi // *J. Mol. Struct.*-2002.-V.610.-pp. 181–186.
8. Legendziewicz, J. Spectroscopy and magnetism of polymeric Ln(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O and their heteronuclear Ln<sub>2</sub>Cu(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>8</sub>·6H<sub>2</sub>O analogues (Ln= Sm, Gd) / Janina Legendziewicz, Malgorzata Borzechowska, Grazyna Oczko, Gerd Meyer // *New J. Chem.*-2000.-V.24.-pp. 53–59.
9. John, D. Crystal Structure and Magnetic Behaviour of the New Gadolinium Carboxylates Gd<sub>2</sub>(ClF<sub>2</sub>CCOO)<sub>6</sub>(hypy)<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>(F<sub>3</sub>CCOO)<sub>6</sub>(hypy)<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>(F<sub>2</sub>HCCOO)<sub>6</sub>(hypy)<sub>2</sub> and Gd<sub>2</sub>(Cl<sub>2</sub>HCCOO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(hypy)<sub>2</sub> / Daniela John, Werner Urland // *Eur. J. Inorg. Chem.*-2006.-I.17.-pp. 3503–3509.

10. Legendziewicz, J. Polymeric polynuclear systems of Pr, Yb and Pr:Cu trichloroacetates; their spectroscopy and magnetism / J. Legendziewicz, M. Borzechowska, G. Oczko, J. Mrozinski // *Spectrochim. Acta A.*-1998.-V.54.-pp. 2197–2205.
11. John, D. Crystal Structure and Magnetic Behaviour of the New Gadolinium Complex Compound  $Gd_2(ClH_2CCOO)_6(bipy)_2$  // Daniela John, Werner Urland // *Eur. J. Inorg. Chem.*-2005.-I.22.-pp. 4486–4489.
12. John, D. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Behaviour of  $Gd(CF_2HCOO)_3(phen)$  / Daniela John, Werner Urland // *Z. Anorg. Allg. Chem.*-2005.-V.631.-pp. 2635–2637.
13. Hatscher, S. Unexpected Appearance of Molecular Ferromagnetism in the Ordinary Acetate  $[Gd(OAc)_3(H_2O)_2]_2 \cdot 4H_2O$  / Stephan T. Hatscher, Werner Urland // *Angew. Chem. Int. Ed.*-2003.-V.42.-pp. 2862–2864.
14. Фомина, И.Г. Биядерные ацетаты и пивалаты La(III), Sm(III), Eu(III) и Tm(III): синтез, строение, магнитные свойства и твердофазный термолиз / И.Г. Фомина, М.А. Кискин, А.Г. Мартынов, Г.Г. Александров, Ж.В. Доброхотова, Ю.Г. Горбунова, Ю.Г. Шведенков, А.Ю. Цивадзе, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко // *ЖНХ.*-2004.-Т.49.-С. 1–11.
15. Wu, M. Photoluminescent and Magnetic Properties of a Series of Lanthanide Coordination Polymers with 1H-Tetrazolate-5-formic Acid / Mei-Feng Wu, Ming-Sheng Wang, Sheng-Ping Guo, Fa-Kun Zheng, Hui-Fen Chen, Xiao-Ming Jiang, Guang-Ning Liu, Guo-Cong Guo, Jin-Shun Huang // *Cryst. Growth Des.*-2011.-V.11.-pp. 372–381.
16. Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе *Неорганическая химия. Химия элементов.* В 2 книгах. М., Химия 2001 1061 с.
17. Гутников, С.И. Синтез и кристаллическая структура трифторацетатов туллия(III):  $Tm(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O$  и  $Tm_2(CF_3COO)_6 \cdot 2CF_3COOH \cdot 3H_2O$  / С.И. Гутников, Е.В. Карпова, М.А. Захаров, А.В. Болталин // *ЖНХ.*-2006.-Т.51.-С. 593–600.

18. Hori, T. Computational Study on the Relative Acidity of Acetic Acid by the QM/MM Method Combined with the Theory of Energy Representation / Takumi Hori, Hideaki Takahashi, Shinichi Furukawa, Masayoshi Nakano, Weitao Yang // *J. Phys. Chem. B.*-2007.-V.111.-pp.581-588.
19. Bag, P. Homodinuclear lanthanide  $\{Ln_2\}$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Eu$ ) complexes prepared from an o-vanillin based ligand: luminescence and single-molecule magnetism behavior / Prasenjit Bag, Chandresh Kumar Rastogi, Sourav Biswas, Sri Sivakumar, Valeriu Mereacre, Vadapalli Chandrasekhar // *Dalton Trans.*-2015.-V.44.-pp. 4328–4340.
20. Joarder, B. A carboxylate-based dinuclear dysprosium(III) cluster exhibiting slow magnetic relaxation behaviour / Biplab Joarder, Abhijeet K. Chaudhari, Guillaume Rogez, Sujit K. Ghosh // *Dalton Trans.*-2012.-V.41.-pp. 695–7699.
21. Lam, A. Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical and Magnetic Properties of Dimeric and Polymeric Lanthanide Complexes with Benzoic Acid and Its Derivatives / Alex Wai-Hing Lam, Wing-Tak Wong, Song Gao, Gehui Wen, Xi-Xiang Zhang // *Eur. J. Inorg. Chem.*-2003.-I.1.-pp. 149–163.
22. Costes, J.-P. Ferromagnetic interaction in a polynuclear gadolinium complex: structure and magnetic studies / Jean-Pierre Costes, Juan-Modesto Clemente Juan, Françoise Dahan, Franck Nicodème // *Dalton Trans.*-2003.-I.7.-pp. 1272–1275.
23. Доброхотова, Ж.В. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура, магнитные свойства, люминесценция и твердофазный термолиз биядерных пивалатов Ln(III) с молекулами 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина / Ж.В. Доброхотова, И.Г. Фомина, Г.Г. Александров, Ю.А. Великодный, В.Н. Икорский, А.С. Богомяков, Л.Н. Пунтус, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко // *ЖНХ.*-2009.-Т.54.-С. 1–18.
24. Fomina, I. Synthesis, Structure, Thermal Stability, and Magnetic and Luminescence Properties of Dinuclear Lanthanide(III) Pivalates with Chelating N-Donor Ligands / Irina G. Fomina, Zhanna V. Dobrokhotova, Vladislav O. Kazak, Grygory G. Aleksandrov, Konstantin A. Lysenko, Lada N. Puntus, Vasilisa I. Gerasimova,

- Artem S. Bogomyakov, Vladimir M. Novotortsev, Igor L. Eremenko // Eur. J. Inorg. Chem.-2012.-I.22.-pp. 3595–3610.
25. Fomina, I. Novel 1D-coordination polymer  $\{Tm(Piv)_3\}_n$ : Synthesis, structure, magnetic properties and thermal behavior / Irina Fomina, Zhanna Dobrokhotova, Grygory Aleksandrov, Anna Emelina, Mikhail Bykov, Irina Malkerova, Artem Bogomyakov, Lada Puntus, Vladimir Novotortsev, Igor Eremenko // J. Solid State Chem.-2012.-V.185.-pp. 49–55 .
26. Fomina, I. Synthesis and characterization of new heterodinuclear (Eu,Tb) lanthanide pivalates / Irina G. Fomina, Zhanna V. Dobrokhotova, Grygory G. Aleksandrov, Valery I. Zhilov, Irina P. Malkerova, Andrei S. Alikhanyan, Denis M. Zhigunov, Artem S. Bogomyakov, Vasilisa I. Gerasimova, Vladimir M. Novotortsev, Igor L. Eremenko // Polyhedron.-2013.-V.50.-pp. 297–305.
27. Fomina, I. Heterodinuclear (Sm, Tb) lanthanide pivalates with heterocyclic N-donors: synthesis, structure, thermal behavior, and magnetic and photoluminescence properties / Irina G. Fomina, Zhanna V. Dobrokhotova, Andrey B. Ilyukhin, Valery I. Zhilov, Artem S. Bogomyakov, Andrey A. Antoshkov, Yury S. Zavorotny, Vasilisa I. Gerasimova, Vladimir M. Novotortsev, Igor L. Eremenko // Dalton Trans.-2014.-V.43.-pp. 18104–18116.
28. Фомина, И.Г. Биядерные пивалаты тербия (III) с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином: синтез, строение, термолиз, магнитные и люминесцентные свойства / Фомина И.Г., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Александров Г.Г., Гавриков А.В., Богомяков А.С., Гехман А.Е., Заворотный Ю.С., Герасимова В.И., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. // Известия Академии наук. Серия химическая.-2014.-№4.-С. 938–944.
29. Li, Y.-L. Dinuclear Lanthanide-Carboxylate Compounds: Field-Induced Slow Relaxation of Magnetization for Dysprosium(III) Analogue / Yi-Lei Li, Qing-Yan Liu, Cai-Ming Liu, Yu-Ling Wang, Ling Chen // Aust. J. Chem.-2015-V.68.-pp. 488-492.
30. Буквецкий, Б.В. Кристаллическая и молекулярная структура, люминесцентные свойства трифторацетата европия с дипиридилем / Б.В.

- Буквецкий, И.В. Калиновская, А.Н. Задорожная, В.Е. Карасев // ЖНХ.-2008.-Т.53.-С. 54–59.
31. Sun, D. Syntheses, crystal structures and properties of two novel lanthanide-carboxylate polymeric complexes / Daofeng Sun, Rong Cao, Yucang Liang, Qian Shi, Maochun Hong // J. Chem. Soc., Dalton Trans.-2002.-I.8.-pp. 1847–1851.
  32. Wu, Ch.-D. The Structure and Physical Properties of a Novel Three-Dimensional Zeolite-Like Nanoporous Architecture Formed by Two Different Polymeric Layers:  $[\text{Eu}_2(\text{btc})(\text{H}_2\text{btc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / Chuan-De Wu, Can-Zhong Lu, Wen-Bin Yang, Shao-Fang Lu, Hong-Hui Zhuang, Jin-Shun Huang // Eur. J. Inorg. Chem.-2002.-I.4.-pp. 797–800.
  33. Li, Y. Crystal Structures and Magnetic and Luminescent Properties of a Series of Homodinuclear Lanthanide Complexes with 4-Cyanobenzoic Ligand / Yan Li, Fa-Kun Zheng, Xi Liu, Wen-Qiang Zou, Guo-Cong Guo, Can-Zhong Lu, Jin-Shun Huang // Inorg. Chem.-2006.-V.45.-pp. 6308–6316.
  34. Song, H.-H. Synthesis, crystal structure and properties of two 1D nano-chain coordination polymers constructed by lanthanide with pyridine-3,4-dicarboxylic acid and 1,10-phenanthroline / Hui-Hua Song, Ya-Juan Li, You Song, Zhan-Gang Han, Fang Yang // J. Solid State Chem.-2008.-V.181.-pp. 1017–1024.
  35. Xu, N. Template Synthesis of Lanthanide (Pr, Nd, Gd) Coordination Polymers with 2-Hydroxynicotinic Acid Exhibiting Ferro-/Antiferromagnetic Interaction / Na Xu, Wei Shi, Dai-Zheng Liao, Shi-Ping Yan, Peng Cheng // Inorg. Chem.-2008.-V.47.-pp. 8748-8756.
  36. Liu, Ch.-S. A luminescent linear trinuclear DyIII complex exhibiting slow magnetic relaxation of single ion origin // Chun-Sen Liu, Miao Du, E. Carolina Sañudo, Jorge Echeverria, Min Hu, Qiang Zhang, Li-Ming Zhou, Shao-Ming Fang // Dalton Trans.-2011.-V.40.-pp. 9366–9369.
  37. Lu, Y.-B. The syntheses, structures, magnetic and luminescent properties of five new lanthanide(III)–2,6-naphthalenedicarboxylate complexes / Ying-Bing Lu, Shuang Jin, Zhong-Gao Zhou, Shi-Yong Zhang, Guo-Tian Lou, Yong-Rong Xie // Inorg. Chem. Commun.-2014.-V.48.-pp. 73–76.

38. Lu, Y.-B. Four two-dimensional lanthanide(III)-4,4-biphenyldicarboxylate complexes: Syntheses, structures, magnetic and luminescent properties / Ying-Bing Lu, Shuang Jin, Shui-Dong Zhu, Shi-Yong Zhang, Guo-Tian Lou, Yong-Rong Xie // *Inorg. Chem. Commun.*-2014.-V.49.-pp. 120–123.
39. Chen, M. Lanthanide-Organic Coordination Frameworks Showing New 5D Connected Network Topology and 3D Ordered Array of Single-Molecular Magnet Behavior in the Dy Case / Min Chen, E. Carolina Sañudo, Erika Jiménez, Shao-Ming Fang, Chun-Sen Liu, Miao Du // *Inorg. Chem.*-2014.-V.53.-pp. 6708–6714.
40. Baggio, R. Gadolinium and Neodymium Citrates: Evidence for Weak Ferromagnetic Exchange between Gadolinium(III) Cations / Ricardo Baggio, Rafael Calvo, Maria Teresa Garland, Octavio Peña, Mireille Perek, Alberto Rizzi // *Inorg. Chem.*-2005.-V.44.-pp. 8979–8987.
41. Meyer, G. Anhydrous Lanthanum Acetate,  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , and its Precursor,  $(\text{NH}_4)_3[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_6] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ : Synthesis, Structures, Thermal Behaviour / Gerd Meyer, Diana Gieseke-Vullmer // *Z. anorg. allg. Chem.*-1993.-V.619.-pp. 1603–1608.
42. Lossin, A. Ternary Acetates of the Lanthanides with Cesium: Dimers in  $\text{CsLu}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  and Trimers in  $\text{Cs}_2[\text{Lu}_3(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ . Synthesis, Crystal Structures, Thermolysis / Adalberl Lossin, Gerd Meyer // *Z. anorg. allg. Chem.*-1993.-V.619.-pp. 1465–1473.
43. Lossin, A. Anhydrous Rare-Earth Acetates,  $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (M = Sm-Lu, Y) with Chain Structures. Crystal Structures of  $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  and  $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  / Adalbert Lossin, Gerd Meyer // *Z. anorg. allg. Chem.*-1993.-V.619.-pp. 1609–1615.
44. Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications Edited by Chunhui Huang © 2010 John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd. ISBN: 978-0-470-82485-6. 575 p.
45. Song, Y.-Sh. The first lanthanide carboxylate complex constructed from hydroxyl bridging bimetallic units: Hydrothermal synthesis, crystal structure and luminescent properties / Yi-Shan Song, Bing Yan, Zhen-Xia Chen // *Inorg. Chim. Acta.*-2007.-V.360.-pp. 3431–3435.

46. Leciejewicz, J. Crystal Structure of a Lanthanum(III) Complex with Pyrazine-2-Carboxylate and Water Ligands / J. Leciejewicz, H. Ptasiwicz-Bak, T. Premkumar, S. Govindarajan // *J. Coord. Chem.*-2004.-V.57.-pp. 97–103.
47. Zhuang, J.-Ch. Hydrothermal Synthesis, Structural Determination, and Properties of a New Family of Mononuclear Lanthanide Complexes with Pyridines Bearing More Flexible Pendant-Arm Carboxylate Substituents / Ji-Chang Zhuang, Dan-Dan Zhao, Zhi-Rong Luo, Xian-Hong Yin, Hu-Jun Hao // *Synthesis & Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, & Nano-Metal Chemistry.*-2011.-V.41.-pp. 1208–1214.
48. Koroteev, P. Synthesis, structure, thermal behavior, thermodynamic, magnetic and luminescent properties of Pr, Sm, Eu, and Gd cymantrenecarboxylates / P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, M.A. Kiskin, A.S. Lermontov, N.N. Efimov, A.S. Bogomyakov, A.V. Tyurin, M.A. Bykov, L.I. Demina, Yu.A. Velikodny, S.A. Kozyukhin, V.M. Novotortsev // *Polyhedron.*-2012.-V.43.-pp. 36–46.
49. Fiedler, T. Synthesis, Structural and Spectroscopic Studies on the Lanthanoid p-Aminobenzoates and Derived Optically Functional Polyurethane Composites / Timothy Fiedler, Matthias Hilder, Peter C. Junk, Ulrich H. Kynast, Marina M. Lezhnina, Marek Warzala // *Eur. J. Inorg. Chem.*-2007.-I.2.-pp. 291–301.
50. Коротеев, П.С. Синтез, структура, твердофазный термолиз и каталитические свойства комплексов биядерных цимантренкарбоксилатов Ce, Nd, Eu и Gd с ДМСО / П.С. Коротеев, Ж.В. Доброхотова, А.Б. Илюхин, К.П. Бирин, М.С. Моторнова, В.М. Новоторцев // *Известия Академии наук. Серия химическая.*-2012.-№8.-С. 1064–1072.
51. Rohde, A. Crystal structure and magnetic behaviour of a new lanthanide acetate  $Gd(HF_2CCOO)_3(H_2O)_2 \cdot H_2O$  in comparison to  $Gd(H_3CCOO)_3(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$  / Alexander Rohde, Stephan T. Hatscher, Werner Umland // *J. Alloys Compd.*-2004.-V.374.-pp. 137–141.
52. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc., New York (1993) 380.
53. Panagiotopoulos, A. Molecular Structure and Magnetic Properties of Acetato-Bridged Lanthanide(III) Dimers / A. Panagiotopoulos, T.F. Zafiropoulos, S.P.

- Perlepes, E. Bakalbassis, I. Masson-Ramade, O. Kahn, A. Terzis, C.P. Raptopoulou // *Inorg. Chem.*-1995.-V.34.-pp. 4918-4920.
54. Baggio, R. Gadolinium and Neodymium Citrates: Evidence for Weak Ferromagnetic Exchange between Gadolinium(III) Cations / Ricardo Baggio, Rafael Calvo, Maria Teresa Garland, Octavio Pena, Mireille Perec, Alberto Rizz // *Inorg. Chem.*-2005.-V.44.-pp. 8979-8987.
55. Manna, S. Chaudhuri Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of  $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{Succinate})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  [Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, and Dy] Polymeric Networks: Unusual Ferromagnetic Coupling in Gd Derivative / Subal Chandra Manna, Ennio Zangrando, Alessandro Bencini, Cristiano Benelli, Nirmalendu Ray // *Inorg. Chem.*-2006.-V.45.-pp. 9114-9122.
56. Liu, R.-P. A novel (3,4,8)-connected 3D topology framework based on  $[\text{Gd}_2(\text{bpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  second building units / Rui-ping Liu, Jun Li, Gui-ping Yao, Yun Luo, Dario Braga, Feng-Xing Zhang // *Inorg. Chem. Commun.*-2011.-V.14.-pp. 1669–1672.
57. Benelli, C. Magnetism of Lanthanides in Molecular Materials with Transition-Metal Ions and Organic Radicals? / C. Benelli, D. Gatteschi // *Chem. Rev.*-2002.-V.102.-pp. 2369–2387.
58. Коротеев, П.С. Магнитно-структурная корреляция для комплексов Gd с мостиковым кислородом / П. С. Коротеев, Н. Н. Ефимов, Ж. В. Доброхотова, И. Г. Фомина, А. Б. Илюхин, И. Л. Еременко, В. М. Новоторцев // *Изв. АН. Сер. Хим.*-2013.-Т.Ч.-С. 1768-1771.
59. Е.С. Боровик, В.В. Еременко, А.С. Мильнер, Лекции по магнетизму. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. ФИЗМАТЛИТ, 2005, 512 с.
60. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. – М. Наука, 1985, 296 с.
61. Legendziewicz, J. Optical spectroscopy and magnetic studies of dimeric europium capronate with 1,10-phenanthroline / Janina Legendziewicz, Vera Tsaryuk, Vladislav Zolin, Elena Lebedeva, Malgorzata Borzechowska, Mirosław Karbowski // *New J. Chem.*-2001.-V.25.-pp 1037–1042.

62. Wu, C.D. The Structure and Physical Properties of a Novel Three-Dimensional Zeolite-Like Nanoporous Architecture Formed by Two Different Polymeric Layers:  $[\text{Eu}_2(\text{btc})(\text{H}_2\text{btc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / Wu, C.D., Lu, C.Z., Yang, W.B., Lu, S.F., Zhuang, H.H., Huang, J.S. // *Eur. J. Inorg. Chem.*-2002.-I.4.-pp 797–800.
63. Калиновская, И.В. Люминесцентные и магнитные свойства соединений европия с коричной кислотой / И. В. Калиновская, И. А. Ткаченко, А. Г. Мирочник, В. Е. Карасев, В. Я. Кавун // *Журнал физической химии.*-2011.-Т.85.-С. 581–584.
64. Caro P. The Paramagnetic-Susceptibility of C-type Europium Sesquioxide / Caro P., Porcher P // *J. Magn. Mater.*-1986.-V.58.-pp. 61–66.
65. Abbas, G Series of Isostructural Planar Lanthanide Complexes  $[\text{Ln}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdeaH})_2(\text{piv})_8]$  with Single Molecule Magnet Behavior for the  $\text{Dy}_4$  Analogue / Ghulam Abbas, Yanhua Lan, George E. Kostakis, Wolfgang Wernsdorfer, Christopher E. Anson, Annie K. Powell // *Inorg. Chem.*-2010.-V.49.-pp. 8067–8072.
66. Zhu, Y. Solvent-induced reversible single-crystal-to-single crystal transformations observed in lanthanide complexes / Yan Zhu, Feng Luo, Ming-Biao Luo, Xue-Feng Feng, Stuart R. Batten, Gong-Ming Sun, Shu-Juan Liu, Wen-Yuan Xu // *Dalton Trans.*-2013.-V.42.-pp. 8545-8548.
67. Zhao, J. Magnetic and luminescent properties of lanthanide coordination polymers with asymmetric biphenyl-3,2',5'-tricarboxylate / Jie Zhao, Guan-Hong Zhu, Li-Qiong Xie, Ye-Si Wu, Hai-Lun Wu, Ai-Ju Zhou, Zun-Yuan Wu, Jing Wang, Yan-Cong Chen, Ming-Liang Tong // *Dalton Trans.*-2015.-V.44.-pp. 14424-14435.
68. Caneschi, A. Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground  $S = 10$  state in  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot // *J. Am. Chem. Soc.*-1991.-V.113.-pp. 5873–5874.
69. Sessoli, R. Magnetic bistability in a metal-ion cluster / Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A // *Nature.*-1993.-V.365.-pp. 141–142.

70. Woodruff, D. Lanthanide Single-Molecule Magnets / Daniel N. Woodruff, Richard E. P. Winpenny, Richard A. Layfield // *Chem. Rev.*-2013.-V.113.-pp. 5110–5148.
71. Liang, L. *In situ* hydrothermal synthesis of dysprosium(III) single-molecule magnet with lanthanide salt as catalyst / Li Liang, Guo Peng, Guizhu Li, Yanhua Lan, Annie K. Powell, Hong Deng // *Dalton Trans.*-2012.-V.41.-pp. 5816-5823.
72. Bergamini, P. Radical-forming electron-transfer photoreactions involving iron group metallocenes / Paola Bergamini, Silvana Di Martino, Andrea Maldotti, Silvana Sostero, Orazio Traverso // *J. Organomet. Chem.*-1989.-V.365.-pp. 341–346.
73. Che, D.-L. Photolysis of diacylferrocenes and their photo-ligand exchange reactions with 1,10-phenanthroline / De-li Che, Gang Li, Biao-Shi Du, Zheng Zhang, Yan Hong Li // *Inorg. Chim. Acta.*-1997.-V.261.-pp. 121–127.
74. Che, D.-L. Photo-induced ligand exchange reactions of ferrocenylacetylacetonate in the presence of pyridine or 4,4'-dipyridyl: Crystal and molecular structure of *trans*-bis(ferrocenylacetylacetonato)dipyridineiron(II), [Fe(FAnato)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>] / De-Ji Che, Gang Li, Xiao Lan Yao, Da Peng Zou // *J. Organomet. Chem.*-1998.-V.568.-pp. 165–169.
75. Yan P.F. Synthesis, crystal structures, magnetic and luminescent properties of unique 1D *p*-ferrocenylbenzoate-bridged lanthanide complexes // P.F. Yan, F.M. Zhang, G.M. Li, J.W. Zhang, W.B. Sun, M. Suda, Y. Einaga // *J. Solid State Chem.*-2009.-V.182.-pp. 1685–1690.
76. Li, L. Ferrocenesuccinate-bridged lanthanide polymeric complexes: Syntheses, structures and properties / Linke Li, Jinpeng Li, Hongwei Hou, Yaoting Fan, Yu Zhu // *Inorg. Chim. Acta.*-2006.-V.359.-pp. 3139–3146.
77. Meng, X. A series of novel metal-ferrocenedicarboxylate coordination polymers: crystal structures, magnetic and luminescence properties / Xiangru Meng, Gang Li, Hongwei Hou, Huayun Han, Yaoting Fan, Yu Zhu, Chenxia Du // *J. Organomet. Chem.*-2003.-V.679.-pp. 153–161.

78. Hou, H. Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Three Novel Ferrocenecarboxylato-Bridged Lanthanide Dimers / Hongwei Hou, Gang Li, Linke Li, Yu Zhu, Xiangru Meng, Yaoting Fan // *Inorg. Chem.*-2003.-V.42.-pp. 428–435.
79. Коротеев, П.С. Новые биядерные ферроценкарбоксилаты РЗЭ, прекурсоры для ферритов: синтез, структура, твердофазный термолиз // П. С. Коротеев, Ж. В. Доброхотова, Н. Н. Ефимов, А. Б. Илюхин, В. М. Новоторцев // *Коорд. Хим.*-2014.-Т.40.-С. 438–448.
80. Koroteev, P. Lanthanide cymantrenecarboxylate complexes with an Ln:Mn ratio of 1:2 as precursors for  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  phases. Synthesis, structure, physico-chemical properties and thermal decomposition / Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Kirdyankin D.I., Tyurin A.V., Novotortsev V.M., Velikodny Y.A., Kovba M.L. // *Polyhedron*.-2013.-V.65.-pp. 110-121.
81. Koroteev, P. Synthesis, structure, thermal behavior, thermodynamic, magnetic and luminescent properties of Pr, Sm, Eu, and Gd cymantrenecarboxylates / P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, M.A. Kiskin, A.S. Lermontov, N.N. Efimov, A.S. Bogomyakov, A.V. Tyurin, M.A. Bykov, L.I. Demina, Yu.A. Velikodny, S.A. Kozyukhin, V.M. Novotortsev // *Polyhedron*.-2012.-V.43.-pp. 36–46.
82. Koroteev, P. Tetranuclear  $\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2$  cymantrenecarboxylates. Synthesis, structure, thermolysis and magnetic properties // Pavel S. Koroteev, Nikolay N. Efimov, Andrey B. Ilyukhin, Zhanna V. Dobrokhotova, Vladimir M. Novotortsev // *Inorg. Chim. Acta*.-2014.-V.418.-pp. 157–162.
83. Murugesapandian, B. Synthesis and Structures of Cadmium(II) Complexes with ( $\eta^6$ -Benzenecarboxylate)tricarbonylchromium / Balasubramanian Murugesapandian, Peter W. Roesky // *Eur. J. Inorg. Chem.*-2011.-pp. 4103–4108.
84. Murugesapandian, B. Synthesis and Structures of Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes with ( $\eta^6$ -Benzenecarboxylate) Chromium Tricarbonyl and Pyrazole Derivatives / Balasubramanian Murugesapandian, Peter W. Roesky // *Z. Anorg. Allg. Chem.*-2011.-V.637.-pp. 1818–1823.

85. Murugesapandian, B. Coordination Polymers of Zinc with ( $\eta^6$ -Benzenecarboxylate) Chromium Tricarbonyl / Balasubramanian Murugesapandian, Peter W. Roesky // *Inorg. Chem.*-2011.-V.50.-pp. 1698–1704.
86. Carp, O. Thermal properties of solid coordination compounds. IV. Some applications in materials science / Oana Carp, Luminita Patron, Eugen Segal // *Rev. Roum. Chim.*-2006.-V.51.-pp 5–12.
87. Patron, L. Thermal behaviour of some polyhydroxycarboxylic coordination compounds with neodymium / L. Patron, O. Carp, I. Mandru, G. Grasa // *J. Therm. Anal. Calor.*-1999.-V.56.-pp. 597-602.
88. Carp, O. Influence of precursor on the thermally induced synthesis dysprosium manganite with perovskite structure / O. Carp, L. Patron, A. Ianculescu, D. Crisan, N. Dragan, R. Olar // *J. Therm. Anal. Calor.*-2003.-V.72.-pp 253-261.
89. Carp, O. New synthesis routes for obtaining dysprosium manganese perovskites / O. Carp, L. Patron, A. Ianculescu, J. Pasuk, R. Olard // *J. Alloys Compd.*-2003.-V.351.-pp 314-318.
90. Patron, L. Thermal analysis of some polynuclear coordination compounds / L. Patron, P. Budrugaс, A. Balu, Oana Carp, L. Diamandescu, M. Feder // *J. Therm. Anal. Calor.*-2007.-V.88.-pp 273-277.
91. Patron, L. Thermal analysis of some polynuclear coordination compounds as precursors of iron garnets ( $M_3Fe_5O_{12}$ ,  $M=Y^{3+}$  or  $Er^{3+}$ ) / Luminita Patron, Oana Carp, I. Mindru, G. Marinescu, J. Hanss, A. Reller // *J. Therm. Anal. Calor.*-2008.-V.92.-pp 307-312.
92. Wang, S. Syntheses and characterization of polynuclear metal-complexes related to a chemical precursor system for the  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconductor / Suning Wang, Zhen Pang, Karen D. L. Smith, Michael J. Wagner // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*-1994.-I.7.-pp. 955–964.
93. Денисова, Л.Т. Теплоемкость купратов  $Ln_2CuO_4$  ( $Ln=La-Gd$ ) / Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Денисов В.М. // *ФТТ.*-2014.-Т.56.-С. 1863–1866.
94. Voronin, G. Thermodynamics of high-temperature superconducting materials / Voronin G.F. // *Pure Appl. Chem.*-1992.-V.64.-pp. 27-36.

95. Deb, N. Thermal investigations of  $M[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $M=\text{Cr}(\text{III})$  and  $\text{Co}(\text{III})$ ) / Nidhuban Deb // J. Therm. Anal. Calorim.-2002.-V.67.-pp. 699–712.
96. Deb, N. Some heterobimetallic oxalate coordination precursors of lanthanum(III) of the type,  $M_3[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_m]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$  and  $\text{Cu}(\text{II})$ ) / Nidhuban Deb // J. Therm. Anal. Calorim.-2012.-V.107.-pp. 561–571.
97. Deb, N. Solid-state thermal decomposition of heterobimetallic oxalate coordination compounds, zinc(II)tetraaquatris(oxalato) lanthanate(III)hexahydrate and cadmium(II)heptaaquatris (oxalato)lanthanate(III)tetrahydrate / Nidhuban Deb // J. Therm Anal Calorim.-2013.-V.111.-pp. 491–498.
98. Malghe, Y.S.  $\text{LaCrO}_3$  Powder from lanthanum trisoxalatochromate (III) (LTCR) precursor. Microwave aided synthesis and thermal characterization / Y. S. Malghe, S. R. Dharwadkar // J. Therm. Anal. Calorim.-2008.-V.91.-pp. 915–918.
99. Быков, М.А. Синтез, структура, физико-химические свойства и твердофазный термолиз  $\text{Co}_2\text{Sm}(\text{Piv})_7(2,4\text{-Lut})_2$  / М.А. Быков, А.Л. Емелина, Е.В. Орлова, М.А. Кискин, Г.Г. Александров, Ж.В. Доброхотова, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко, А.С. Богомяков // ЖНХ.-2009.-Т.54.-С. 601–611.
100. Орлова, Е.В. Биядерные гетерометаллические пивалатные  $\{\text{M-Ln}\}$ -комплексы ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ;  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ): синтез, строение и термораспад / Орлова Е.В., Гольдберг А.Е., Кискин М.А., Коротеев П.С., Александров Г.Г., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М., Еременко И.Л., Емелина А.Л., Быков М.А. // Изв. АН. Сер. Хим.-2011.-№11.-С. 2195–2208.
101. Aono, H. Thermal decomposition products of the heteronuclear complex,  $\text{LaNi}(\text{dhbaen})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$  / Hiromichi Aono, Nobuyuki Kondo, Masatomi Sakamoto, Enrico Traversa, Yoshihiko Sadaoka // J. Eur. Ceram. Soc.-2003.-V.23.-pp. 1375–1381.
102. Харченко, А.В. Получение тонких пленок никелатов неодима и самария методом центрифугирования из гетерометаллических координационных соединений / Харченко А.В., Макаревич А.М., Григорьев А.Н., Сорокина Н.М., Лысенко К.А., Кузьмина Н.П. // Докл. АН.-2009.-Т.426.-С. 497–500.

103. Mahata, P. A novel sheet 4f–3d mixed-metal pyridine dicarboxylate: synthesis, structure, photophysical properties and its transformation to a perovskite oxide / Partha Mahata, Gopinathan Sankar, Giridhar Madras, Srinivasan Natarajan // Chem. Commun.-2005.-I.46.-pp. 5787–5789.
104. Mahata, P. Photocatalytic Degradation of Dyes and Organics with Nanosized GdCoO<sub>3</sub> / Partha Mahata, T. Aarthi, Giridhar Madras, Srinivasan Natarajan // J. Phys. Chem. C.-2007.-V.111.-pp. 1665–1674.
105. Kimura, T. Magnetic control of ferroelectric polarization / Kimura, T; Goto, T; Shintani, H; Ishizaka, K; Arima, T; Tokura, Y // Nature.-2003.-V.426.-pp. 55-58.
106. Nesmeyanov, A.N. Metalation of cyclopentadienyltricarbonylmanganese / A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova, Yu.V. Makarov // Rus. Chem. Bull.-1968.-V.17.-pp. 672–672.
107. Nicholls, B. The organic chemistry of the transition elements. Part I. Tricarbonylchromium derivatives of aromatic compounds / B. Nicholls, M. C. Whiting // J. Chem. Soc.-1959.-pp. 551–556.
108. Perrin D.D., Armarego W.L.F.. Purification of Laboratory Chemicals, 4th ed. Butterworth-Heinemann. 2000. 480 p.
109. APEX2 and SAINT. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
110. Sheldrick G.M. SADABS. Gottingen (Germany): Univ. of Gottingen, 1997.
111. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A.-2008.-V.64.-pp.111–112.
112. AXS B. TOPAS. Karlsruhe, Germany, 2005.
113. Gavrichev, K.S. Heat capacity and thermodynamic functions of LuPO<sub>4</sub> in the range 0-320 K / Gavrichev K.S., Smirnova N.N., Gurevich V.M., Danilov V.R., Tyurin A.V., Ryumin M.A., Komissarova L.N. // Thermochim. Acta.-2006.-V.448. P. 63–65.
114. Glowiak, T. Absorption, luminescence and crystal structure studies of dysprosium compound with L- $\alpha$ -ALANINE: [Dy(L- $\alpha$ -AlaH)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> / T. Glowiak, J. Legendziewicz, C.N. Dao, E. Huskowska // J. Less. Common. Met.-1991.-V.168.-pp. 237–248.

115. Wu, Y. Hydrolytic synthesis and structural characterization of lanthanide-acetylacetonato/hydroxo cluster complexes – A systematic study / Yinglan Wu, Scott Morton, Xiangjian Kong, Gary S. Nichola, Zhiping Zheng // Dalton Trans.-2011.-V.40.-pp. 1041–1046.
116. K. Binnemans. In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Volume 35, Pages 1-389, K.A. Gschneidner Jr, J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky, eds., Elsevier Science, Amsterdam, 2005.
117. Wang, L.-H. Synthesis and Luminescence Properties of Novel Eu-Containing Copolymers Consisting of Eu(III)-Acrylate- $\beta$ -Diketonate Complex Monomers and Methyl Methacrylate / Lian-Hui Wang, Wen Wang, Wen-Gong Zhang, En-Tang Kang, Wei Huang // Chem. Mater.-2000.-V.12.-pp. 2212–2218.
118. Guo, F.-S. Polynuclear and Polymeric Gadolinium Acetate Derivatives with Large Magnetocaloric Effect / Fu-Sheng Guo, Ji-Dong Leng, Jun-Liang Liu, Zhao-Sha Meng, Ming-Liang Tong // Inorg. Chem.-2012.-V.51.-pp. 405–413.
119. Aguila, D. Synthesis and Properties of a Family of Unsymmetric Dinuclear Complexes of LnIII (Ln = Eu, Gd, Tb) / David Aguila, Leon<sup>1</sup> A. Barrios, Fernando Luis, Ana Repolles, Olivier Roubeau, Simon J. Teat, Guillem Aromi<sup>1</sup> // Inorg. Chem.-2010.-V.49.-pp. 6784–6786.
120. Aguila, D. Lanthanide Contraction within a Series of Asymmetric Dinuclear [Ln<sub>2</sub>] Complexes / David Aguila, Leon A. Barrios, Veronica Velasco, Leticia Arnedo, Nuria Aliaga-Alcalde, Melita Menelaou, Simon J. Teat, Olivier Roubeau, Fernando Luis, Guillem Aromi // Chem. Eur. J.-2013.-V.19.-pp. 5881-5891.
121. Andruh, M. Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Rare Earth Metal(III) Derivatives with the 2-Formyl-4-methyl-6-(N-(2-pyridylethyl)formimidoyl)phenol Ligand / Marius Andruh, Evangelos Bakalbassis, Olivier Kahn, Jean Christian Trombe, Pierre Porchers // Inorg. Chem.-1993.-V.32.-pp. 1616-1622.
122. Wang, X.-J. Synthesis Structures, and Properties of Functional 2-D Lanthanide Coordination Polymers [Ln<sub>2</sub>(dpa)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (dpa=2,2'-(2-methylbenzimidazolium-1,3-diyl)diacetate, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>=oxalate, Ln=Nd, Eu, Gd, Tb) /

- Xiu-Jian Wang, Zhong-Min Cen, Qing-Ling Ni, Xuan-Feng Jiang, Heng-Chi Lian, Liu-Cheng Gui, Hua-Hong Zuo, Zuo-Yuan Wang // *Cryst Growth Des.*-2010.-V.10.-pp. 2960–2968.
123. Rinehart, J.D. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets / Jeffrey D. Rinehart, Jeffrey R. Long // *Chem. Sci.*-2011.-V.2.-pp. 2078–2085.
124. Woodruff, D.N. Lanthanide Single-Molecule Magnets / Daniel N. Woodruff, Richard E. P. Winpenny, Richard A. Layfield // *Chem. Rev.*-2013.-V.113.-pp. 5110–5148.
125. Sugita, M. Static Magnetic-Field-Induced Phase Lag in the Magnetization Response of Tris(dipicolinato)lanthanides / Miki Sugita, Naoto Ishikawa, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, Youkoh Kaizu // *Inorg. Chem.*-2006.-V.45.-pp. 1299–1304.
126. <http://webbook.nist.gov/>
127. Barash, E.H. Anhydrous Yttrium Acetylacetonate and the Course of Thermal "Dehydration" of  $Y(acac)_3 \cdot 3H_2O$  / Eyal H. Barash, Paul S. Coan, Emil B. Lobkovsky, William E. Streib, Kenneth G. Caulton // *Inorg.Chem.*-1993.-V.32.-pp. 497–501.
128. Petit, S. Luminescence spectroscopy of europium(III) and terbium(III) penta-, octa- and nonanuclear clusters with b-diketonate ligands / Sarah Petit, Francois Baril-Robert, Guillaume Pilet, Christian Reber, Dominique Luneau // *Dalton Trans.*-2009.-I.34.-pp. 6809–6815.
129. Prellier, W. The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film / W. Prellier, M.P. Singh, P. Murugavel // *J. Phys. Condens. Matter.*-2005.-V.17.-pp. R803–R832.
130. Blacke, G.R. Spin structure and magnetic frustration in multiferroic  $RMn_2O_5$  (R=Tb, Ho, Dy) / G.R. Blake, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S.-W. Cheong, J. Roriguez-Carvajal // *Phys. Rev. B.*-2005.-V.71.-pp. 214402-1–6.
131. Fukunaga, M. Simultaneous measurements of magnetic neutron diffraction, electrical polarization and permittivity of multiferroic  $ErMn_2O_5$  / Mamoru

- Fukunaga, Keisuke Nishihata, Hiroyuki Kimura, Yukio Noda, Kay Kohn // J. Phys. Soc. Jpn.-2007.-V.76.-Art.№ 074710.
132. Kadomtseva, A.M. Features of the magnetoelectric behavior of the family of multiferroics  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  at high magnetic fields / A.M. Kadomtseva, S.S. Krotov, Yu.F. Popov, G.P. Vorobev // Low Temp. Phys.-2006.-V.32.-pp. 709–724.
133. Меньшенин, В.В. Критическое поведение оксидов  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  вблизи магнитного перехода в несоизмеримую по двум пространственным направлениям структуру / Меньшенин В.В. // Физика твердого тела.-2013.-Т.55.-С. 1936–1941.
134. Kimura, H. Field-induced dielectric and magnetic phase transitions in multiferroic compounds of  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $R = \text{Er}, \text{Ho}$ ) / H. Kimura, Y. Kamada, Y. Noda // J. Kor. Phys. Soc.-2007.-V.51.-pp. 870–873.
135. Johnstone, G.E. Magnetic structure of  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  determined by resonant X-ray scattering / G.E. Johnstone, R.A. Ewings, R.D. Johnson, C. Mazzoli, H.C. Walker, A. Boothroyd // Phys. Rev. B.-2012.-V.85.-pp. 224403-1–7.
136. Звездин, А.К. Магнитоэлектрические взаимодействия и фазовые переходы в новом классе мультиферроиков с несобственной электрической поляризацией / Звездин А.К., Мухин А.А. // Письма в ЖЭТФ.-2008.-Т.88.-С. 581–586.
137. Sahu, J.R. Rare earth chromites: a new family of multiferroics / Jyoti Ranjan Sahu, Claudy Rayan Serrao, Nirat Ray, Umesh V. Waghmare, C. N. R. Rao // J. Mater. Chem.-2007.-V.17.-pp. 42–44.
138. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. – СПб.: Наука, 1994. – 292 с.
139. Roessli, B. Noncentrosymmetric commensurate magnetic ordering of multiferroic  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  / B. Roessli, P. Fischer, P.J. Brown, M. Janoschek, D. Sheptyakov, S.N. Gvasaliya, B. Ouladdiaf, O. Zaharko, Eu. Golovenchits, V. Sanina // J. Phys.: Condens. Matter.-2008.-V.20.-Art.№ 485216 (8pp).
140. Hurd, C.M. Varieties of magnetic order in solids / C. M. Hurd // Contemporary Physics.-1982.-V.23.-pp. 469–49.

141. Koyata, Y. Low-temperature phase transition in  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  / Yasuharu Koyata, Kay Kohn // *Ferroelectrics*.-1997.-V.204.-pp. 115–124.
142. Chen, Y. Crystal growth and magnetic property of orthorhombic  $\text{RMnO}_3$  (R = Sm–Ho) perovskites by mild hydrothermal synthesis / Yan Chen, Hongming Yuan, Guanghua Li, Ge Tian, Shouhua Feng // *J. Cryst. Growth*.-2007.-V.305.-pp. 242–248.
143. Kimura, T. Distorted perovskite with  $e_g^1$  configuration as a frustrated spin system / T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, Y. Tokura // *Phys. Rev. B*.-2003.-V.68.-pp. 060403(1–4).
144. Mukhin, A.A. Effect of rare-earth ions on magnetic properties and spin excitations in manganites / A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, V.D. Travkin, A.S. Prokhorov, A.M. Balbashov, J. Hemberger, A. Loidl // *J. Magn. Magn. Mater.*-2004.-V.272–276.-pp. 96–97.
145. Goto, T. Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites / T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, Y. Tokura // *Phys. Rev. Lett.*-2004.-V.92.-pp. 257201(1–4).
146. Das, R. Static and dynamic magnetic properties and interplay of  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$  spins in orthorhombic  $\text{DyMnO}_3$  and  $\text{GdMnO}_3$  nanoparticles / R. Das, A. Jaiswal, P. Poddar // *J. Phys. D: Appl. Phys.*-2013.-V.46.-pp. 045301(1–7).
147. Hemberger, J. Complex interplay of 3d and 4f magnetism in  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  / J. Hemberger, S. Lobina, H.A. Krug von Nidda, N. Tristan, V.Y. Ivanov, A.A.Mukhin, A.M. Balbashov, A. Loidl // *Phys. Rev. B*.-2004.-V.70.-pp. 024414(1–8).
148. Wang, X.L. Magnetic and optical properties of multiferroic  $\text{GdMnO}_3$  nanoparticles / X.L. Wang, D. Li, T.Y. Cui, P. Kharel, W. Liu, J. Appl. Phys.-2010.-V.107.-pp 09B510(1–3).
149. Das, R. Observation of exchange bias below incommensurate antiferromagnetic (ICAFM) to canted A-type antiferromagnetic (cAAFM) transition in nanocrystalline orthorhombic  $\text{EuMnO}_3$  / R. Das, P. Poddar // *RSC Adv*.-2014.-V.4.-pp. 10614–10618.

150. Prado-Gonjal, J. Microwave-Assisted Synthesis, Microstructure, and Physical Properties of Rare-Earth Chromites / Jesus Prado-Gonjal, Rainer Schmidt, Juan-Jose Romero, David Avila, Ulises Amador, Emilio Moran // *Inorg. Chem.*-2013.-V.52.-pp. 313–320.
151. Yoshii, K. Magnetization reversal in  $\text{TmCrO}_3$  / Kenji Yoshii // *Mat. Res. Bull.*-2012.-V.47.-pp. 3243–3248.
152. Yoshii, K. Magnetic Properties of Perovskite  $\text{GdCrO}_3$  / K. Yoshii // *J. Solid State Chem.*-2001.-V.159.-pp. 204–208.
153. Shukla, R. Multifunctional Nanocrystalline  $\text{CeCrO}_3$ : Antiferromagnetic, Relaxor, and Optical Properties / Rakesh Shukla, Anup K. Bera, Seikh M. Yusuf, Sudhanshu K. Deshpande, Avesh K. Tyagi, Wilfried Hermes, Matthias Eul, Rainer Pottgen // *J. Phys. Chem. C.*-2009.-V.113.-pp. 12663–12668.

## 7. Приложение

Таблица П1. Сокращения и условные обозначения, принятые в работе\*.

Сокращение/ Обозначение	Расшифровка
РЗЭ	Редкоземельные элементы
Fc	Ферроценил, бис-( $\eta^5$ -циклопентадиенил)железо
Cym	Цимантренил, ( $\eta^5$ -циклопентадиенил)трикарбонилмарганец
Bcr	Бенхротренил, ( $\eta^6$ -фенил)трикарбонилхром
OAc	Ацетат-анион, $\text{CH}_3\text{COO}^-$
Htzef	Этиловый эфир 1Н-тетразол-5-муравьиной кислоты
Ln	Лантанид
Htzf	1Н-тетразол-5-муравьиная кислота
Pu	Пиридин, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$
ЩЭ	Щелочные элементы
Piv	Пивалат (триметилацетат)-анион, $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^-$
mnp	Анион 6-метоксинафтилпропионовой кислоты
phen	1,10-фенантролин
H <sub>2</sub> nica	2-гидроксиникотиновая кислота
КЧ	Координационное число
Dinic	Дианион пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты
H <sub>2</sub> btec	Дианион бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты
NDC	Дианион нафталин- $\gamma, \gamma'$ -дикарбоновой кислоты
bpdc	Дианион бифенил- $\gamma, \gamma'$ -дикарбоновой кислоты
Pyr	Анион пиразин-2-карбоновой кислоты
SA	Дианион 2-гидроксibenзойной (салициловой) кислоты
Hmica	Анион никотиновой (пиридин-2-гидрокси-3-карбоновой) кислоты

<b>Таблица П1 (продолжение).</b>	
3-пукас	Анион пиридин-3-уксусной кислоты
paba	Анион <i>para</i> -аминобензойной кислоты
hpa	Анион 5-гидроксоизофталевой (5-гидроксо-бензол-1,3-дикарбоновой) кислоты
DMCO	Диметилсульфоксид
MeOH	Метанол, метиловый спирт
PhMe	Толуол, метилбензол
Solv	Растворитель, один из компонентов сольвосистемы
Fcdc	Дианион ферроцен-1,1'-дикарбоновой кислоты
ТГФ	Тетрагидрофуран
DMЭ	Диметоксиэтан
BDC	Дианион бензол-1,4-дикарбоновой (терефталевой) кислоты
malic	Дианион яблочной (2-гидроксипропан-1,4-дикарбоновой) кислоты, C <sub>4</sub> O <sub>5</sub> H <sub>4</sub>
gluconic	Дианион глюконовой (1,2,3,4,5-пентагидроксигексановой) кислоты, C <sub>6</sub> O <sub>7</sub> H <sub>10</sub>
tart	Дианион винной (2,3-дигидроксипропан-1,4-диовой) кислоты
C <sub>4</sub> O <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	Трианион яблочной (2-гидроксипропан-1,4-дикарбоновой) кислоты
C <sub>6</sub> O <sub>7</sub> H <sub>9</sub>	Трианион глюконовой (1,2,3,4,5-пентагидроксигексановой) кислоты
Hbdmap	1,3-бис-(диметиламино)пропан-2-ол
2,4-Lut	2,4-диметилпиридин (2,4-лутидин)
bpy	α,α'-дипиридин
dhbaen	N,N'-бис-(3-гидроксисалицилиден)-этилендиамин

\* – Следуют в порядке упоминания в тексте и если расшифровки не представлено в основном тексте работы.

**Таблица П2.** Сравнительный анализ некоторых методик сольвотермального синтеза карбоксилатов линтанидов.

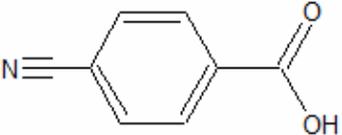
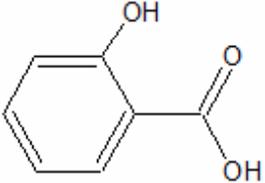
Реагенты	Т, °С	t, сут.	Продукт(ы)	Литература
<b>Олигодерные карбоксилаты Ln</b>				
<p>Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O + phen +</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  <p>4-цианобензойная кислота (4-cbaH)</p> </div>	100	3	<p>[La<sub>2</sub>(4-cba)<sub>6</sub>(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] и [Ln<sub>2</sub>(4-cba)<sub>6</sub>(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Ln=Pr–Gd, Dy)</p>	[33]
<p>Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + phen + H<sub>2</sub>O +</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  <p>2-гидроксибензойная (салициловая) кислота (H<sub>2</sub>SA)</p> </div>	100	3	<p>[Ln<sub>3</sub>(HSA)<sub>5</sub>(SA)<sub>2</sub>(phen)<sub>3</sub>] (Ln=Gd, Dy)</p>	[36]

Таблица П2 (продолжение).

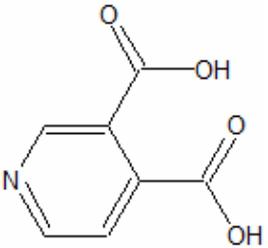
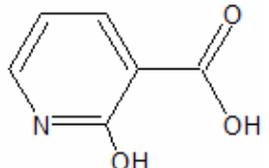
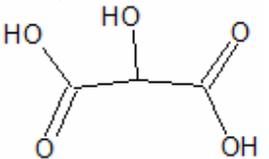
1D-полимерные карбоксилаты Ln				
$\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{phen} + \text{NaOH} +$  <p>пиридин-3,4-дикарбоновая кислота (<math>\text{H}_2\text{Dinic}</math>)</p>	170	3	$[\text{Tb}_2(3,4\text{-pyda})_3(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}]$ $\text{Ln}=\text{Eu}(\text{III}), \text{Tb}(\text{III})$	[34]
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} +$  <p>2-гидроксикотиновая кислота (<math>\text{H}_2\text{nica}</math>)</p>	180	3	$[\text{Ln}(\text{Hnica})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4]_n$ $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$	[35]
$\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} +$  <p>2-гидрокси-1,3-дикарбоновая (лимонная) кислота (<math>\text{H}_3\text{Cit}</math>)</p>	100	10	$[\text{Ln}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}$	[40]

Таблица П2 (продолжение).

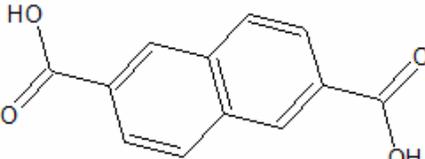
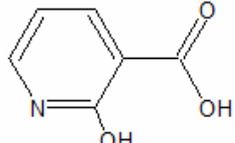
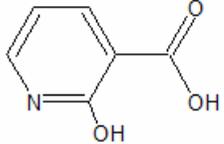
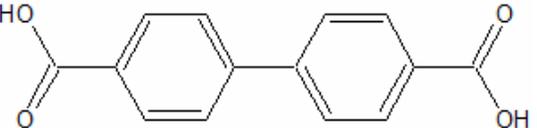
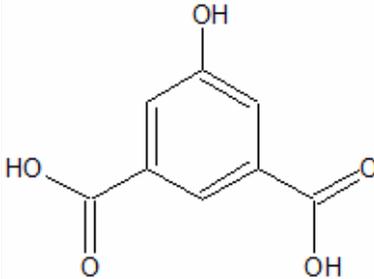
2D-полимерные карбоксилаты Ln				
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{DMA} +$  нафталин- $\gamma, \gamma'$ -дикарбоновая кислота ( $\text{H}_2\text{NDC}$ )	170	2	$[\text{Ln}(2,6\text{-NDC})(\text{NO}_3)(\text{DMA})_2]_n$ Ln=La–Gd	[37]
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ $+ \text{H}_2\text{O} +$  2-гидроксикотиновая кислота ( $\text{H}_2\text{nica}$ )	180	3	$\{[\text{Pr}_3(\text{Hnica})_6(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{NO}_3\}_n$ Ln=Pr, Nd	[35]
$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_3\text{CCOONa} +$ $\text{H}_2\text{O} +$  2-гидроксикотиновая кислота ( $\text{H}_2\text{nica}$ )	?	?	$\{[\text{Gd}(\text{Hnica})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	[35]
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{DMA} +$  бифенил- $\gamma, \gamma'$ -дикарбоновая кислота ( $\text{H}_2\text{bpdc}$ )	170	2	$[\text{Ln}(\text{bpdc})(\text{NO}_3)(\text{DMA})_2]_n$ Ln=La, Pr, Sm, Eu	[38]

Таблица П2 (продолжение).

3D-полимерные карбоксилаты Ln				
<p><math>Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + H_2O +</math></p> <p>диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты (<math>H_4btcc</math>)</p>	170	3	$[Gd(Hbtcc)]_n$	[31]
<p><math>NdCl_3 \cdot 6H_2O + H_2O +</math></p> <p>диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты (<math>H_4btcc</math>)</p>	170	3	$[Nd(H_2btcc)_{1/2}(btcc)_{1/2}(H_2O)]_n$	[31]
<p><math>EuCl_3 \cdot 6H_2O + H_2O +</math></p> <p>диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты (<math>H_4btcc</math>)</p>	100	12	$[Eu_2(btcc)(H_2btcc)(H_2O)] \cdot 4H_2O$	[32]

Таблица П2 (окончание).

<p><math>\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{Tb}_4\text{O}_7 + \text{phen} + \text{H}_2\text{O} +</math></p>  <p>2-гидроксиизофталевая кислота (<math>\text{H}_3\text{hipa}</math>)</p>	<p>170</p>	<p>5</p>	<p><math>[\text{Ln}(\text{phen})(\text{L})]_n</math> <math>\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}</math></p>	<p>[39]</p>
--	------------	----------	---	-------------

**Таблица ПЗ.** Основные кристаллографические параметры, условия съемки и данные уточнения для соединений **1a-3a**, **16-36** и **4-7**.

Identification code	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>16</b>	<b>26</b>
Empirical formula	$C_{21}H_{15}Mn_2NdO_{13}$	$C_{21}H_{15}GdMn_2O_{13}$	$C_{21}H_{15}DyMn_2O_{13}$	$C_{21.5}H_{21}Mn_2NdO_{15.5}$	$C_{20}H_{19}GdMn_2O_{16}$
Formula weight	729.45	742.46	747.71	781.50	782.48
Temperature, K	120(2)	183(2)	183(2)	120(2)	150(2)
Wavelength, E	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P-1	P-1	P-1	P-1	Pna2 <sub>1</sub>
a, E	6.8800(4)	6.8036(4)	6.7676(3)	6.9149(2)	31.2436(14)
b, E	11.6659(6)	11.6805(7)	11.6782(5)	13.0586(4)	12.4141(5)
c, E	15.0070(8)	15.0245(8)	14.9850(6)	16.1878(5)	6.7050(3)
$\alpha$ , °	89.970(2)	89.360(2)	89.2590(10)	87.5050(10)	90
$\beta$ , °	89.143(2)	89.413(2)	89.4050(10)	80.2870(10)	90
$\gamma$ , °	85.156(2)	85.332(2)	85.2870(10)	75.9070(10)	90
Volume, E <sup>3</sup>	1200.05(11)	1189.90(12)	1180.16(9)	1397.42(7)	2600.6(2)
Z	2	2	2	2	4
D (calc), Mg/m <sup>3</sup>	2.019	2.072	2.104	1.857	1.999
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	3.235	3.868	4.256	2.791	3.553
F(000)	710	718	722	768	1524
Crystal size, mm	0.3 x 0.28 x 0.2	0.2 x 0.12 x 0.1	0.4 x 0.15 x 0.15	0.28 x 0.04 x 0.02	0.28 x 0.08 x 0.06
$\omega$ range, °	2.715, 28.728	2.712, 28.323	2.719, 28.299	2.050, 30.503	2.553, 26.747
Index ranges	-9 $\leq$ h $\leq$ 9	-8 $\leq$ h $\leq$ 8	-8 $\leq$ h $\leq$ 8	-9 $\leq$ h $\leq$ 9	-38 $\leq$ h $\leq$ 38

	-15<=k<=15	-15<=k<=15	-15<=k<=15	-18<=k<=18	-15<=k<=13
	-20<=l<=20	-14<=l<=19	-19<=l<=19	-22<=l<=22	-8<=l<=8
Reflections collected	15046	9691	14334	21233	15508
Independent reflections, Rint	5978, 0.0355	5583, 0.0326	5682, 0.0359	8406, 0.0363	5345, 0.0349
Completeness to $\mu = 25.242^\circ$	99.8 %	99.6 %	99.9 %	100.0 %	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents				
Max., min. transmission	0.7458, 0.5381	0.7457, 0.5777	0.7457, 0.5116	0.7461, 0.6562	0.7454, 0.6431
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>				
Data / restraints / parameters	5978 / 0 / 334	5583 / 0 / 334	5682 / 0 / 334	8406 / 6 / 354	5345 / 1 / 352
Goodness-of-fit	1.010	1.013	0.964	1.022	1.021
R1, wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0301, 0.0735	0.0381, 0.0783	0.0274, 0.0672	0.0373, 0.0873	0.0334, 0.0718
R1, wR2 (all data)	0.0343, 0.0754	0.0570, 0.0859	0.0338, 0.0700	0.0488, 0.0925	0.0398, 0.0746
Absolute structure parameter					0.013(17)
Largest diff. peak and hole, e.E <sup>-3</sup>	2.213, -1.068	1.769, -2.005	1.081, -0.833	2.181, -1.625	0.775, -0.582

Identification code	<b>36</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
Empirical formula	$C_{23.55}H_{21.23}DyMn_2O_{14.45}$	$C_{40}H_{40}Ho_2Mn_4O_{33}$	$C_{40}H_{40}Er_2Mn_4O_{33}$	$C_{40}H_{40}Mn_4O_{33}Tm_2$	$C_{21}H_{15}ErMn_2O_{13}$
Formula weight	807.81	1598.34	1603.00	1606.34	752.47
Temperature, K	183(2)	150(2)	183(2)	120(2)	120(2)
Wavelength, E	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P-1	C2/c	C2/c	C2/c	P-1
a, E	6.6980(2)	30.7570(7)	30.7515(9)	30.6630(8)	6.7310(2)
b, E	14.8087(4)	8.2451(2)	8.2443(2)	8.2149(2)	11.6570(3)
c, E	15.6854(4)	21.9656(5)	21.9216(6)	21.8908(6)	14.9185(4)
$\beta$ , °	63.6090(10)	90	90	90	89.3430(10)
$\nu$ , °	82.6000(10)	96.3760(10)	96.2320(10)	96.4170(10)	89.1960(10)
$\gamma$ , °	88.7580(10)	90	90	90	85.2620(10)
Volume, E <sup>3</sup>	1380.95(7)	5535.9(2)	5524.8(3)	5479.6(2)	1166.38(6)
Z	2	4	4	4	2
D (calc), Mg/m <sup>3</sup>	1.943	1.918	1.927	1.947	2.143
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	3.649	3.803	3.985	4.193	4.701
F(000)	788	3112	3120	3128	726
Crystal size, mm	0.35 x 0.12 x 0.1	0.32 x 0.3 x 0.28	0.4 x 0.15 x 0.1	0.32 x 0.3 x 0.28	0.2 x 0.18 x 0.12
$\theta$ range, °	2.550, 28.300	2.410, 31.526	2.410, 30.523	2.419, 30.525	2.731, 32.643
Index ranges	-8<= $h$ <=8	-43<= $h$ <=43	-43<= $h$ <=43	-43<= $h$ <=43	-10<= $h$ <=10
	-19<= $k$ <=19	-12<= $k$ <=12	-11<= $k$ <=11	-11<= $k$ <=11	-17<= $k$ <=17
	-20<= $l$ <=20	-32<= $l$ <=32	-31<= $l$ <=30	-31<= $l$ <=30	-22<= $l$ <=22
Reflections collected	17720	38772	37866	37804	32896

Independent reflections, R <sub>int</sub>	6749, 0.0298	8883, 0.0395	8409, 0.0413	8373, 0.0667	8241, 0.0273
Completeness to $\kappa = 25.242^\circ$	99.9 %	99.9 %	99.9 %	99.9 %	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents				
Max., min. transmission	0.7457, 0.5272	0.7462, 0.4116	0.6478, 0.3478	0.7461, 0.5228	0.7464, 0.6343
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>				
Data / restraints / parameters	6749 / 16 / 365	8883 / 0 / 393	8409 / 0 / 393	8373 / 36 / 393	8241 / 0 / 394
Goodness-of-fit	0.990	1.020	1.073	0.980	1.086
R1, wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0262, 0.0664	0.0255, 0.0594	0.0248, 0.0542	0.0341, 0.0682	0.0202, 0.0451
R1, wR2 (all data)	0.0301, 0.0687	0.0309, 0.0614	0.0302, 0.0558	0.0481, 0.0728	0.0230, 0.0460
Largest diff. peak and hole, e.E <sup>-3</sup>	1.411, -0.690	0.991, -0.910	1.260, -0.724	1.092, -1.183	1.810, -0.944

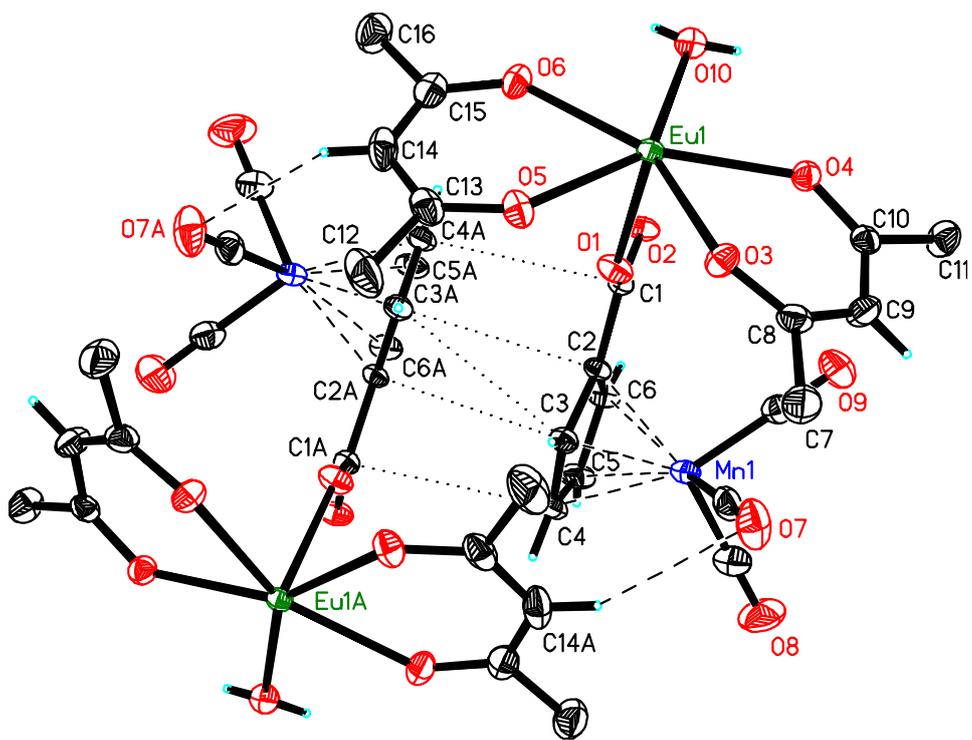


Рисунок П4. Стэкинг-взаимодействия в структуре 8.

**Таблица П5. Основные кристаллографические параметры, условия съемки и данные уточнения для соединений 8-13.**

Identification code	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> EuMnO <sub>10</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> GdMnO <sub>10</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> MnO <sub>10</sub> Tb	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> DyMnO <sub>10</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> HoMnO <sub>10</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ErMnO <sub>10</sub>
Formula weight	615.25	620.54	622.21	625.79	628.22	630.55
Temperature, K	120(2)	150(2)	120(2)	120(2)	150(2)	173(2)
Wavelength, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c
a, Å	17.9229(7)	17.9503(6)	17.9254(8)	17.9136(15)	17.9596(10)	17.9464(10)
b, Å	10.5361(4)	10.5299(3)	10.5015(4)	10.4810(9)	10.4891(5)	10.4623(6)
c, Å	23.3537(10)	23.3594(8)	23.2695(10)	23.2099(19)	23.2327(13)	23.2149(13)
β, °	92.3340(10)	92.3210(10)	92.3250(10)	92.389(2)	92.294(2)	92.4400(10)
Volume, Å <sup>3</sup>	4406.4(3)	4411.7(2)	4376.7(3)	4353.9(6)	4373.1(4)	4354.9(4)
Z	8	8	8	8	8	8
D (calc), Mg/m <sup>3</sup>	1.855	1.869	1.889	1.909	1.908	1.923
μ, mm <sup>-1</sup>	3.445	3.604	3.834	4.038	4.221	4.460
F(000)	2416	2424	2432	2440	2448	2456
Crystal size, mm	0.36 x 0.28 x 0.24	0.28 x 0.24 x 0.16	0.16 x 0.1 x 0.06	0.4 x 0.05 x 0.03	0.4 x 0.06 x 0.06	0.24 x 0.16 x 0.1
θ range, °	2.243, 31.535	2.271, 31.007	2.274, 30.547	2.276, 28.729	2.249, 31.569	2.254, 31.046
Index ranges	-26<=h<=22 -15<=k<=15 -32<=l<=33	-26<=h<=25 -15<=k<=15 -30<=l<=32	-25<=h<=25 -14<=k<=14 -33<=l<=33	-24<=h<=23 -14<=k<=14 -31<=l<=31	-26<=h<=25 -14<=k<=15 -33<=l<=33	-26<=h<=25 -15<=k<=15 -33<=l<=33
Reflections collected	24524	24533	26049	22392	20350	43920
Independent reflections, R <sub>int</sub>	6908, 0.0510	6827, 0.0511	6674, 0.0426	5569, 0.0966	6781, 0.0453	6929, 0.0404
Completeness to θ = 25.242°	100.0 %	99.9 %	99.9 %	99.9 %	100.0 %	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents

Max, min transmission	0.7462, 0.5508	0.7462, 0.4623	0.7461, 0.5196	0.7458, 0.6072	0.7462, 0.4924	0.7462, 0.4924
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>					
Data / restraints / parameters	6908 / 0 / 280	6827 / 0 / 280	6674 / 0 / 280	5569 / 0 / 280	6781 / 0 / 280	6929 / 0 / 280
Goodness-of-fit	1.027	1.012	1.037	0.851	0.940	1.042
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	0.0389, 0.0960	0.0325, 0.0712	0.0322, 0.0726	0.0400, 0.0622	0.0318, 0.0610	0.0291, 0.0852
R1, wR2 (all data)	0.0503, 0.1018	0.0433, 0.0755	0.0413, 0.0764	0.0858, 0.0696	0.0511, 0.0667	0.0360, 0.0896
Largest diff. peak and hole, e.Å <sup>-3</sup>	2.518, -2.579	1.268, -1.598	1.678, -1.918	2.139, -1.406	1.461, -0.692	1.630, -1.770

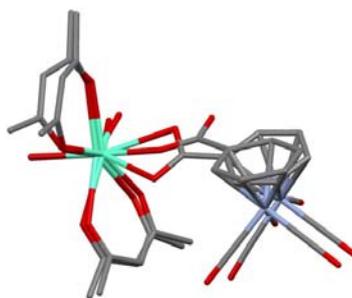
**Таблица Пб.** Основные кристаллографические параметры, условия съемки и данные уточнения для соединений **14, 15, 16a-18a, 16b-18b, 19-23.**

Identification code	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> CrEuO <sub>11</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> CrGdO <sub>11</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> CrO <sub>11</sub> Tb	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> CrDyO <sub>11</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> CrHoO <sub>11</sub>
Formula weight	643.34	648.63	650.30	653.88	656.32
Temperature, K	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)	298
Wavelength, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	1.5419
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
a, Å	6.4895(2)	6.4819(5)	6.4691(3)	6.4695(2)	6.50560(2)
b, Å	13.6285(5)	13.6371(10)	13.6049(6)	13.5666(5)	13.6008(2)
c, Å	15.0080(5)	14.9951(11)	14.9858(7)	14.9597(5)	15.1041(3)
α, °	116.9370(10)	116.9023(19)	116.9850(10)	63.1180(10)	116.7781(15)
β, °	99.2120(10)	99.170(2)	99.0760(10)	79.2450(10)	99.444(3)
γ, °	91.9390(10)	91.939(2)	91.9810(10)	88.0100(10)	92.189(3)
Volume, Å <sup>3</sup>	1159.51(7)	1158.45(15)	1152.13(9)	1148.70(7)	1167.36(6)
Z	2	2	2	2	2
D (calc), Mg/m <sup>3</sup>	1.843	1.860	1.875	1.890	
μ, mm <sup>-1</sup>	3.205	3.363	3.573	3.758	
F(000)	636	638	640	642	
Crystal size, mm	0.4 x 0.1 x 0.04	0.12 x 0.04 x 0.04	0.4 x 0.2 x 0.14	0.28 x 0.14 x 0.1	
θ range, °	2.761, 32.861	2.763, 27.786	2.764, 30.543	2.765, 32.861	
Index ranges	-9<=h<=9 -20<=k<=20	-8<=h<=8 0<=k<=17	-9<=h<=9 -19<=k<=19	-9<=h<=9 -20<=k<=19	

	-22<=l<=22	0<=l<=19	-21<=l<=21	-21<=l<=22
Reflections collected	17561	5427	15965	17469
Independent reflections, Rint	7891, 0.0350	5427, ?	6885, 0.0295	7849, 0.0271
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %	99.9 %	99.9 %	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max., min. transmission	0.7465, 0.5738	0.7456, 0.5664	0.7461, 0.4892	0.7465, 0.4979
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>			
Data / restraints / parameters	7891 / 0 / 302	5427 / 0 / 302	6885 / 0 / 317	7849 / 0 / 302
Goodness-of-fit	1.008	1.091	0.858	1.045
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	0.0335, 0.0706	0.0461, 0.1045	0.0246, 0.0631	0.0263, 0.0626
R1, wR2 (all data)	0.0405, 0.0735	0.0652, 0.1141	0.0297, 0.0660	0.0308, 0.0643
Largest diff. peak and hole, e.Å <sup>-3</sup>	1.961, -1.737	3.039, -1.603	1.536, -0.779	2.170, -1.093

Identification code	<b>46</b>	<b>56</b>	<b>8</b>
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CrDyO <sub>10</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CrHoO <sub>10</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CrO <sub>10</sub> Yb
Formula weight	635.87	638.30	646.41
Temperature, K	150(2)	150(2)	150(2)
Wavelength, Å	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c	C2/c
a, Å	23.2279(7)	23.2334(8)	23.0974(9)
b, Å	10.5289(3)	10.5294(4)	10.4746(4)
c, Å	18.9114(5)	18.9043(6)	18.9178(7)
$\beta$ , °	94.0750(10)	94.0130(10)	93.9870(10)
Volume, Å <sup>3</sup>	4613.4(2)	4613.3(3)	4565.8(3)
Z	8	8	8
D (calc), Mg/m <sup>3</sup>	1.831	1.838	1.881
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	3.737	3.927	4.599
F(000)	2488	2496	2520
Crystal size, mm	0.15 x 0.03 x 0.03	0.28 x 0.2 x 0.12	0.16 x 0.08 x 0.06
$\theta$ range, °	2.355, 28.306	2.355, 33.148	2.365, 30.058
Index ranges	-30<=h<=30 -14<=k<=14	-35<=h<=35 -15<=k<=16	-32<=h<=32 -14<=k<=14

Reflections collected	-24<=l<=25 27720	-29<=l<=28 47696	-26<=l<=26 30982	
Independent reflections, Rint	5701, 0.0724	8510, 0.0336	6684, 0.0626	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %	99.9 %	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	
Max., min. transmission	0.7457, 0.5928	0.7465, 0.5209	0.746, 0.5843	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5701 / 0 / 289	8510 / 0 / 299	6684 / 0 / 299	
Goodness-of-fit	0.926	1.112	0.971	
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	0.0334, 0.0602	0.0209, 0.0422	0.0309, 0.0615	
R1, wR2 (all data)	0.0591, 0.0674	0.0311, 0.0452	0.0493, 0.0678	
Largest diff. peak and hole, e.Å <sup>-3</sup>	0.896, -0.645	1.061, -0.811	1.080, -0.909	
Identification code	<b>36</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>9</b>
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CrO <sub>10</sub> Tb	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CrErO <sub>10</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CrO <sub>10</sub> Tm	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CrO <sub>10</sub> Y
Formula weight	632.30	640.63	642.31	562.28
Temperature, K	298	298	298	298
Wavelength, Å	1.5419	1.5419	1.5419	1.5419
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c
a, Å	23.4054(13)	23.3571(6)	23.3040(7)	23.3760(10)
b, Å	10.6144(10)	10.5742(3)	10.5547(6)	10.5560(17)
c, Å	18.9095(16)	18.9852(5)	18.96240(7)	18.9751(8)
$\beta$ , °	93.845(6)	93.694(2)	93.716(3)	93.815(9)
Volume, Å <sup>3</sup>	4687.2(6)	4679.3(2)	4654.3(3)	4671.9(8)
Z	8	8	8	8



**Рисунок П7.** Сравнение строения комплекса **14** и мономерного звена из структуры **176**.

**Таблица П8.** Термодинамические функции  $[\text{Gd}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCСум})(\eta^2\text{-OOCСум})(\text{MeOH})]_n$  (**2**).

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$ , Дж/моль
	Дж/(К моль)			
10	15,094	6,685	1,891	47,941
15	35,118	16,341	4,981	170,39
20	59,137	29,721	9,429	405,75
25	82,117	45,394	15,027	759,54
30	106,69	62,50	21,494	1230,2
35	127,92	80,85	28,651	1827,2
40	149,90	99,713	36,358	2535,5
45	163,26	118,05	44,429	3313,6
50	179,01	135,94	52,685	4163,7
60	206,70	170,84	69,495	6080,8
70	234,62	204,92	86,423	8316,9
80	267,58	238,18	103,27	10795
90	288,07	271,59	120,13	13631
100	310,57	303,52	136,91	16661
110	330,77	334,03	153,46	19861
120	351,3	363,6	169,72	23276
130	371,1	392,6	185,76	26884
140	391,9	420,8	201,58	30701
150	413,8	448,6	217,09	34725
160	435,8	476,0	232,46	38972
170	456,9	503,0	247,53	43441
180	476,0	529,7	262,53	48104
190	492,9	555,9	277,23	52952
200	509,3	581,6	291,86	57964
210	526,5	606,8	306,26	63139
220	546,2	631,8	320,45	68500
230	568,2	656,6	334,55	74076
240	591,4	681,2	348,51	79889
250	613,9	705,8	362,32	85903
260	634,5	730,3	375,98	92140
270	653,5	754,3	389,57	98600
280	671,9	778,8	403,01	105208
290	690,9	802,6	416,37	112038,
298,15	707,6	821,9	427,21	117755,

**Таблица П9.** Температурные зависимости молярных теплоемкостей для ацетилацетонатов-цимантренкарбоксилатов **11** (Dy, m = 0,35609 г, M = 625,9) и **12** (Ho, m = 0,23426 г, M = 628,3).

T, K	$C_p$ , J/mol K	T, K	$C_p$ , J/mol K	T, K	$C_p$ , J/mol K	T, K	$C_p$ , J/mol K
[Dy(CymCO <sub>2</sub> )(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>				[Ho(CymCO <sub>2</sub> )(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>			
<b>Set 1</b>				<b>Set 1</b>			
6,092	1,86	103,471	290,9931	10,65	0,2405	98,52	273,3
7,667	5,002193	106,789	297,6012	11,34	0,3894	100,6	279,4
8,159	5,23484	110,114	303,965	12,05	1,158	103,3	284,8
8,718	6,266511	113,443	309,9413	12,77	2,35	106,5	292,8
9,297	6,703389	116,773	315,6392	13,5	3,279	109,8	299,2
9,879	7,493087	<b>Set 2</b>		14,25	4,202	113,1	306,2
10,464	8,236093	81,793	245,5272	15,01	5,359	116,4	311,8
11,056	9,041063	83,848	248,8677	15,76	6,39	119,7	320,4
11,650	10,13082	85,905	252,9681	16,52	8,094	123	326,8
12,240	12,02535	87,959	262,1322	17,29	9,636	126,3	332
12,849	13,45003	90,013	266,4952	18,04	10,9	129,6	338,3
13,483	13,93454	92,074	270,1114	18,8	13,02	132,9	345,8
14,115	14,47168	94,130	273,8661	19,62	15,15	136,2	351
14,748	15,04107	96,187	277,7011	20,88	18,7	139,5	358,3
15,375	15,97272	98,249	281,8477	22,35	23,47	142,9	363,3
16,005	16,60588	100,312	286,1282	23,85	28,85	146,2	368
16,644	16,68725	102,986	289,098	25,34	34,73	149,5	375,5
17,284	17,9873	106,270	295,7862	26,84	42,4	152,8	381,8
17,914	18,64756	109,557	302,2082	28,35	49,54	156,1	387,6
18,541	19,55938	112,847	308,1343	29,87	56,95	159,4	393,7
19,170	20,22709	116,139	313,9665	31,4	66,1	162,7	398,7
19,798	21,2346	119,449	319,9282	32,93	74,29	166	404,4
20,786	30,68268	122,748	325,5427	34,49	79,18	169,4	408,7
22,019	34,22715	126,051	331,0468	36,06	86,33	172,7	413,6
23,307	38,29519	129,355	336,5678	37,63	91,8	176	418,6
24,607	43,25013	132,662	342,1315	39,22	97,79	179,3	422,8
25,935	48,40078	135,970	347,4914	40,81	102,2	182,6	429
27,293	55,5035	139,279	352,992	42,41	106,1	185,9	435,4
28,701	61,24288	142,588	358,7451	44,01	110,1	189,2	440
30,136	67,46376	145,900	364,6147	45,66	114,4	192,6	445,6
31,594	74,47709	149,214	370,378	47,27	119,4	195,9	451,1
33,068	81,85633	152,528	375,8831	48,89	124,8	199,2	455,4
34,566	90,41313	155,843	381,0647	50,51	131,1	202,9	460,2
36,089	101,5572	159,158	386,3017	52,13	137,7	207	467,2
37,643	110,7072	162,472	392,021	53,76	145,1	211,1	473,6
39,227	116,829	165,790	396,9323	55,39	149	215,3	480,3
40,818	122,735	169,106	401,5895	57,86	158,5	219,4	485,7
42,419	128,6224	170,087	402,4753	58,67	161,5	235,7	512,2
44,058	134,0433	173,400	408,159	60,32	164,3	243,9	526,4
45,206	138,6532	176,713	413,491	61,96	168,2	248	533,4
46,822	144,79	180,027	418,0919	63,61	170,9	252	540,3
48,443	151,2713	183,342	421,955	65,27	173,7	256,1	546,6

50,066	157,5035	186,656	428,6233	66,92	177,7	260,1	552,9
51,691	164,1161	189,969	433,9424	68,57	182,2	264,1	559
53,319	170,8715	193,281	438,2099	70,23	186,9	268,2	565,3
54,950	178,2501	196,591	442,9091	72,11	192,1	272,2	571,7
56,582	185,9839	199,900	448,8299	74,17	199,3	276,2	577,7
58,215	190,2099	203,617	452,7246	76,23	207,4	280,2	583,8
59,859	195,4449	207,741	459,9385	78,3	215,1	284,1	590
61,505	199,574	211,863	465,3784	80,37	222,7	288,1	597,3
63,156	201,536	215,980	471,2475	82,44	227,1	292	603,5
64,812	203,8958	220,091	476,0694	84,52	230,2	295,8	609,6
66,469	206,9861	236,502	502,3261	86,59	237,9	299,7	615,5
68,149	210,6662	244,727	513,2868	88,67	248,7	304,1	625,6
69,809	214,5193	248,840	518,7278	90,75	253,7	310,5	639,7
71,670	218,3666	252,924	524,6309	92,83	259,9	292	603,5
73,734	223,8758	256,999	530,7128	94,92	266,9	295,8	609,6
75,800	229,7697	261,069	536,5995	97,01	271,3	299,7	615,5
77,868	236,3126	265,132	542,4309	99,09	275,3	304,1	625,6
79,939	241,7496	269,187	548,2186	101,8	282,2	310,5	639,7
82,014	245,9468	273,233	554,1441	105,1	289,6		
84,093	248,7223	277,269	559,811	108,5	298,7		
86,173	253,133	281,295	565,5816	111,8	305,7		
88,250	261,7287	285,310	570,9509	115,1	313,1		
90,327	265,5109	289,217	575,6157	Set 2			
92,410	269,2088	293,208	581,7332	88,23	245,6		
94,494	273,0847	297,186	587,1992	90,29	251,3		
96,577	277,12	301,152	592,3526	92,34	257,1		
98,662	280,9577	305,652	599,0642	94,4	262,7		
100,768	284,2656	312,060	611,5305	96,46	268		

**Таблица П10.** Температурные зависимости молярных теплоемкостей для ацетилацетонатов-цимантренкарбоксилатов **15** (Gd) и **19** (Er).

T/ K	$C_p/$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	T/ K	$C_p/$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	T/ K	$C_p/$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	T/ K	$C_p/$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
[Er $\{(\eta^6-C_6H_5COO)Cr(CO)_3\}(acac)_2(H_2O)_n$ ]				[Gd $\{(\eta^6-C_6H_5COO)Cr(CO)_3\}(acac)_2(H_2O)_2$ ]			
5.12	3.31	86.94	264.8	5.76	4.09	97.48	291.3
5.27	3.39	87.77	265.4	5.98	4.42	99.56	295.7
5.46	3.67	89.00	272.9	6.25	5.46	102.26	300.7
5.66	3.98	91.06	276.2	6.64	6.46	105.58	306.4
5.86	4.33	93.12	279.8	7.04	7.25	108.92	315.4
6.06	4.61	95.18	284.0	7.54	8.32	109.52	317.9
6.35	5.36	97.24	288.3	8.19	9.26	112.24	322.0
6.74	6.12	99.31	292.1	8.86	10.1	112.81	322.4
7.13	6.97	101.98	296.9	9.53	11.0	115.57	327.9
7.64	8.18	105.26	303.2	10.21	12.16	116.10	329.0
8.27	9.73	108.55	307.5	10.90	13.52	119.41	335.3
8.92	11.3	111.84	313.8	11.61	15.23	122.70	341.6
9.59	13.1	115.13	319.7	12.33	17.36	126.00	348.5
10.28	15.03	118.42	325.7	13.06	19.47	129.30	354.6
10.97	17.05	121.72	331.4	13.79	20.94	132.60	361.1
11.71	19.45	125.04	337.5	14.58	22.68	135.90	368.3

12.42	22.11	128.34	343.1	15.34	24.73	139.21	375.1
13.15	24.76	131.64	348.6	16.11	27.00	142.52	381.8
13.88	27.16	134.95	354.3	16.88	29.46	145.83	388.6
14.64	29.77	138.26	360.0	17.67	31.89	149.14	395.5
15.40	32.36	141.57	366.5	18.45	34.51	152.45	403.2
16.17	34.93	144.88	372.5	19.24	37.14	155.76	409.8
16.94	37.76	148.19	378.8	20.02	40.30	159.07	417.0
17.72	40.75	151.50	384.6	21.30	45.27	162.38	423.2
18.50	43.64	154.82	390.7	22.78	50.08	165.70	429.1
19.29	46.77	158.13	396.1	24.26	56.13	169.01	435.5
20.07	49.81	161.45	401.8	25.76	62.28	172.33	441.9
21.34	54.63	164.77	406.4	27.27	67.86	175.65	448.1
22.82	60.40	168.08	411.6	28.80	74.08	178.96	453.4
24.33	66.30	171.40	418.0	30.34	80.96	182.28	458.2
25.84	72.01	174.72	422.9	31.88	88.54	185.60	463.1
27.38	77.80	178.04	427.9	33.43	95.49	188.91	468.2
28.92	83.84	181.36	432.1	35.00	100.0	192.23	472.7
30.47	90.22	184.67	436.8	36.57	108.1	195.54	477.5
32.03	96.60	187.99	440.9	38.15	115.1	198.86	481.5
33.60	102.4	191.31	444.7	39.73	120.6	202.58	488.4
35.18	107.1	194.62	448.9	41.32	125.6	206.71	494.3
36.76	114.4	197.93	453.3	42.92	132.6	210.84	501.2
38.34	121.4	201.25	457.2	44.52	138.0	214.97	508.7
39.93	126.6	204.97	461.7	46.16	143.9	219.09	518.0
41.52	131.5	209.09	468.3	47.77	149.4	223.19	524.8
43.13	136.5	213.21	474.6	49.39	155.7	227.30	532.6
44.74	141.8	217.34	479.1	51.02	161.0	231.35	539.4
46.38	147.2	221.45	484.6	52.64	166.6	235.46	547.2
48.00	152.5	225.55	491.8	54.27	172.3	239.61	554.3
49.63	157.9	229.60	496.4	55.91	176.7	243.71	561.2
51.25	163.2	233.73	502.2	57.54	182.2	247.81	568.8
52.88	168.4	237.88	508.1	59.18	187.6	251.90	574.8
54.52	173.2	241.98	513.0	60.82	193.3	255.97	580.5
56.15	178.3	251.15	526.8	62.46	198.6	260.03	586.7
57.79	182.9	256.66	534.7	64.10	204.5	264.08	592.1
59.43	188.1	260.73	538.4	65.75	209.5	268.13	598.7
61.07	193.3	264.78	542.9	67.40	214.5	272.16	604.9
62.72	198.7	268.83	547.1	69.06	218.5	276.19	610.9
64.37	203.6	272.86	551.2	70.71	223.0	280.20	618.6
66.02	208.3	276.89	555.9	72.59	228.4	284.18	624.7
67.67	213.0	280.90	560.2	74.65	234.5	288.15	630.1
69.32	217.0	284.90	563.6	76.72	242.2	292.10	635.0
71.18	220.9	288.89	568.4	78.78	249.7	295.94	641.4
73.26	226.6	292.86	573.3	80.85	255.3	299.89	649.7
75.33	232.9	296.82	578.7	82.92	260.3	304.33	657.8
77.39	239.4	300.73	581.9	85.00	265.7	310.68	674.5
79.46	245.7	305.19	589.1	87.08	271.9	318.03	688.2
81.53	249.9	311.53	600.7	89.15	277.1	325.34	702.4
83.61	252.5	318.88	612.1	91.23	280.1	332.61	716.2
84.88	255.2	326.20	622.0	93.31	283.6	339.82	734.0
85.69	255.7	333.50	632.3	95.40	287.7		
		340.85	645.8				

**Таблица П11. Характеристики процесса термолиза комплексов 4-6.**

Характеристика	Соединение		
	4 (Ho)	5 (Er)	6 (Tm)
<b>В токе аргона</b>			
$t_{\text{нач.}} \pm 2.0, \text{ }^\circ\text{C}$	72.7	75.2	76.0
$t_{\text{кон. 1 ст.}} \pm 2.0, \text{ }^\circ\text{C}$	137.1	132.3	137.5
$Q_{1 \text{ стад.}} \pm 15.0 \text{ (ЭНДО), кДж/моль}$	540.8	541.6	536.5
$\Delta m_{1 \text{ стад.}} \pm 1.0, \%$	9.5	9.2	9.4
$\omega \text{ H}_2\text{O}, \%$	10.14	10.11	10.09
$t_{\text{кон. 2ст.}} \pm 2.0, \text{ }^\circ\text{C}$	271	270	272
$t_{\text{кон. 3 ст.}}, \text{ }^\circ\text{C}$	380	380	380
$\Delta m_{3 \text{ стад.}} \pm 2.0, \%$	25.2	24.8	25.7
$\omega \text{ CO и CH}_3\text{COO}^-, \%$	28.41	28.32	28.27
<b>В токе воздуха</b>			
$t_{\text{нач. 1 ст.}} \pm 2.0, \text{ }^\circ\text{C}$	70.2	68.7	69.6
$t_{\text{кон. 1 ст.}}, \text{ }^\circ\text{C}$	121.2	123.5	120.0
$\Delta m_{1 \text{ стад.}} \pm 1.0, \%$	9.1	9.5	9.5
$t_{\text{кон. 2ст.}} \pm 2.0, \text{ }^\circ\text{C}$	264.6	265.0	268.6
$Q_{2 \text{ стад.}} \pm 34 \text{ (ЭКЗО), кДж/ моль}$	13653	13786	13972
$t_{\text{кон.}}, \pm 2.0, \text{ }^\circ\text{C}$	437.9	442.6	443.9
$\Sigma \Delta m \pm 2.0, \%$	55.5	54.3	55.0
Продукт	$\text{HoMn}_2\text{O}_5$	$\text{ErMn}_2\text{O}_5$	$\text{TmMn}_2\text{O}_5$

**Таблица П12.** Характеристики процесса термоллиза комплексов **1а-3а** и **7**.

Характеристика	Соединение			
	1а (Nd)	2а (Gd)	3а (Dy)	7 (Er)
<b>В токе аргона</b>				
$t_{нач.} \pm 2.0, ^\circ\text{C}$	100.7	99.2	101.0	102.0
$t_{кон. 1 ст.} \pm 2.0, ^\circ\text{C}$	177.8	180.3	180.5	178.0
$Q_1 \text{ стад.} \pm 6 \text{ (ЭНДО), кДж/ моль}$	48.7	50.5	53.4	51.4
$\Delta m_1 \text{ стад} \pm 1.0, \%$	4.9	4.2	5.4	4.4
$\omega \text{ MeOH, } \%$	4.39	4.31	4.28	4.25
$t_{кон. 2ст.} \pm 2.0, ^\circ\text{C}$	275	276	278	278
$t_{кон. 3 ст.}, ^\circ\text{C}$	370	372	380	378
$\Delta m_3 \text{ стад} \pm 2.0, \%$	28.2	28.8	27.7	28.5
$\omega \text{ CO и CH}_3\text{CO}_2^-, \%$	31.14	30.57	30.34	30.16
<b>В токе воздуха</b>				
$t_{нач. 1 ст.} \pm 2.0, ^\circ\text{C}$	103.0	101.7	102.6	100.6
$t_{кон. 1 ст.}, ^\circ\text{C}$	171.2	173.5	173.0	173.2
$\Delta m_1 \text{ стад} \pm 1.0, \%$	5.1	5.5	5.3	4.9
$t_{кон. 2ст.} \pm 2.0, ^\circ\text{C}$	266.5	267.0	268.0	268.0
$Q_2 \text{ стад.} \pm 45 \text{ (ЭКЗО), кДж/ моль}$	7254	7474	8010	7712
$t_{кон.} \pm 2.0, ^\circ\text{C}$	440.5	440.5	441.0	442.0
$\Sigma \Delta m \pm 2.0, \%$	54.2	52.3	51.3	52.0
продукт	NdMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	GdMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	DyMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ErMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

**Таблица П13.** Характеристики первой стадии процесса термоллиза новых комплексов в аргоне (скорость нагревания – 10 град/мин)  $[\text{Ln}(\text{CумCOO})(\text{асас})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**8-13**).

Характеристика	Соединение					
	8 (Eu)	9 (Gd)	10 (Tb)	11 (Dy)	12 (Ho)	13 (Er)
$t_{нач.} \pm 2.0, ^\circ\text{C}$	126,1	125,7	127,8	126,9	125,6	127,3
$t_{кон. 1 ст.}, ^\circ\text{C}$	167,5	168,3	168,8	166,8	167,5	169,3
$Q_1 \text{ стад.} \pm 5.0 \text{ (ЭНДО), кДж/моль}$	122,8	120,5	123,3	121,5	122,4	120,8
$\Delta m_1 \text{ стад} \pm 1.0, \%$	7,9	7,6	7,55	7,8	7,0	7,4
$\omega \text{ H}_2\text{O, } \%$	2,92	2,90	2,93	2,88	2,86	2,85
$\omega (2\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{3}\text{Насас}), \%$	7,37	7,31	7,29	7,25	7,22	7,20