

На правах рукописи



ГАВРИКОВ АНДРЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

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

02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный

руководитель: **Доброхотова Жанна Вениаминовна**, доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории магнитных материалов ИОНХ РАН.

Официальные

оппоненты: **Кузьмина Наталия Петровна**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет.

Лысенко Константин Александрович, доктор химических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Ведущая

организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук.

Защита диссертации состоится «15» февраля 2017 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.021.01. при ИОНХ РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте www.igic.ras.ru.

Автореферат разослан «22» декабря 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



А.Ю. Быков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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. В свою очередь, широкий спектр полезных свойств обусловлен структурным разнообразием этого класса соединений, определяющимся несколькими факторами – большими (до 12) координационными числами (КЧ) трехзарядных ионов РЗЭ, возможностью карбоксилат-анионов проявлять разнообразные структурные функции и т.д.

Интересную группу карбоксилатов РЗЭ образуют комплексы с анионами карбоновых кислот RCOO^- , содержащих в качестве заместителя R стабильные металлоорганические фрагменты. Большинство известных подобных комплексов составляют ферроцен- (ферроцен – бис-(η^6 -циклопентадиенил)железо) РЗЭ и циментренкарбоксилаты РЗЭ (цимантрен – η^5 - (циклопентадиенил)трикарбонилмарганец), т.е., комплексы с анионами карбоновых кислот, содержащих в качестве заместителя стабильные π -комплексы переходных металлов. В этой связи перспективным представляется также начало исследований бенхротренкарбоксилатов (бенхротрен – η^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 магниты, 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/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 Ln^{3+} и, таким образом, направленно

конструировать молекулярные магниты, 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 Ln-M-O возможно образование нескольких соединений (например, в системе Ln-Mn-O возможно образование двух семейств сложных оксидов – LnMnO_3 и LnMn_2O_5).

Цель работы – синтез новых гетеролептических цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ и комплексное исследование полученных соединений.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 28 новых комплексных соединения:

- Гетерокарбоксилатные комплексы РЗЭ:

1D-полимеры $[\text{Ln}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCСym})(\eta^2\text{-OOCСym})(\text{MeOH})]_n$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**1a**), Gd (**2a**), Dy (**3a**), Er (**7**); $\text{Сym} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$),

$[\text{Dy}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCСym})(\eta^2\text{-OOCСym})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot x\text{nTHF} \cdot (1-x)\text{n}(\text{iPrOH}) \cdot (1-x)\text{nH}_2\text{O}$ (**3b**),

$[\text{Nd}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOCСym})(\text{СymCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0,5\text{n}(\text{iPrOH}) \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (**1b**),

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

Биядерные $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-OOCСym})_2(\eta^2\text{-OOCСym})_2(\eta^2\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ho}$ (**4**), Er (**5**), Tm (**6**)).

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

1D-полимеры $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-СymCOO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**8**), Gd (**9**), Tb (**10**), Dy (**11**), Ho (**12**), Er (**13**)) и $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCBcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**16b**), Dy (**17b**), Ho (**18b**), Er (**19**), Tm (**20**), Yb (**21**) и Y (**22**); $\text{Bcr} = (\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$);

Моноядерные $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\eta^2\text{-OOCBcr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**14**), Gd (**15**), Tb (**16a**), Dy (**17a**), Ho (**18a**)).

Для комплексов, образующихся в системах $\text{Ln}(\text{OAc})_3 - \text{СymCOOH} - \text{Solv}$ и $\text{Ln}(\text{acac})_3 - \text{BcrCOOH} - \text{Solv}$ ($\text{Solv} -$ органический растворитель/смесь растворителей), рассмотрено влияние природы иона 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 – $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCVcr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Tb, Dy), $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCСym})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Ln = Dy, Er), $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCVcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Ln = Tb, Dy, Er, Yb) – проявляют свойства, характерные для молекулярных магнитов (SMM). Практически для всех комплексов определены важнейшие характеристики релаксационных процессов – величины энергетических барьеров обращения намагниченности (перемагничивания) $\Delta E/k_B$ и времен релаксации τ_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 термолитиза новых соединений. Установлено, что термолитиз 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 термолитиза 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 возможность использования полученных комплексов в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов.

Впервые проведена оптимизация условий твердофазного термолитиза полученных соединений на воздухе, что позволило получить хорошо закристаллизованные образцы соответствующих сложных оксидов – LnMn_2O_5 , LnMnO_3 и LnCrO_3 .

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.

На защиту выносятся следующие положения:

- 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.

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).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, аккредитованных ВАК, а также 8 тезисов докладов российских и международных конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 177 страницах машинописного текста, содержит 61 рисунок и 24 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 153 наименований из отечественных и зарубежных источников. Работа состоит из обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, краткого обзора основных результатов и выводов, а также списка цитируемых литературных источников и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана новизна и обоснована актуальность настоящей работы, определена основная цель работы и сформулированы задачи, решение которых необходимо для ее достижения.

Во **второй главе** – обзоре литературы – рассматриваются известные карбоксилатные комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ), в том числе комплексы с анионами карбоновых кислот, в состав заместителя которых входят устойчивые металлоорганические фрагменты – ферроценил (*бис*-(η^6 -циклопентадиенил)железо), цимантренил (η^5 -(циклопентадиенил)трикарбонилмарганец) и бенхротренил (η^6 -бензолтрикарбонилхром). Приведены данные о методах получения этих соединений, их структурном разнообразии, магнитных свойствах и термическом поведении. Обсуждается возможность использования карбоксилатных комплексов РЗЭ в качестве прекурсоров оксидных керамических материалов.

В **третьей главе** изложена экспериментальная часть работы. Представлены данные по использованным реактивам, оборудованию и методам исследования физико-химических свойств полученных соединений. Описаны методики синтеза однофазных образцов 28 новых координационных соединений в виде монокристаллов удовлетворительного качества, пригодных для проведения структурных исследований (РСА).

В **четвертой главе** обсуждаются: синтез, молекулярные и кристаллические структуры новых соединений, а также их магнитные свойства и термическое поведение в широком температурном интервале.

Список и условные обозначения новых соединений, полученных в рамках данной работы, представлен в табл.1.

Таблица 1. Перечень новых соединений, полученных в работе.

Комплекс	Обозначение
$[\text{Ln}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCСym})(\eta^2\text{-OOCСym})(\text{MeOH})]_n$	Ln = Nd (1a), Gd (2a), Dy (3a), Er (7)
$[\text{Nd}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOCСym})(\text{СymCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0,5n(^i\text{PrOH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1b
$[\text{Gd}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOCСym})(\text{СymCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$	2b
$[\text{Dy}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\eta^2\text{-OOCСym})(\mu_2\text{-OOCСym})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot xn\text{THF} \cdot (1-x)n(^i\text{PrOH}) \cdot (1-x)n\text{H}_2\text{O}$	3b
$[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-OOCСym})_2(\eta^2\text{-OOCСym})_2(\eta^2\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ln = Ho – Tm (4-6)
$[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-СymCOO})(\text{H}_2\text{O})]_n$	Ln = Eu – Er (8-13)
$[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\eta^2\text{-OOCBcr})(\text{H}_2\text{O})_2]$	Ln = Eu (14), Gd (15), Tb (16a), Dy (17a), Ho(18a)
$[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCBcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$	Ln = Tb (16b), Dy (17b), Ho (18b), Er – Yb (19-21), Y (22)

Синтез и структура ацетатов-цимантренкарбоксилатов Ln(III)

(Ln = Nd, Gd, Dy-Tm)

В результате взаимодействия $\text{Ln}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и СymCOOH (молярное соотношение 1:2) в сольвосистемах различного состава получено 10 новых гетерокарбоксилатных комплексов $[\text{Ln}(\text{СymCOO})_2(\text{OAc})(\text{A})_x]_n \cdot n\text{Solv}$. Показано влияние природы иона Ln и, в меньшей степени, состава сольвосистемы на молекулярную структуру образующихся комплексов.

Так, установлено, что в случае Nd, Gd, Dy имеет место образование исключительно 1D-полимерных комплексов (рис. 1a-г). Во всех подобных комплексах 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. Таким образом, можно утверждать, что в структуре ацетатов-цимантренкарбоксилатов Nd, Gd и Dy (**1a-3a**, **16-36**) строение 1D-цепочки определяется кооперативным действием AcO^- и CymCOO^- лигандов в процессе кристаллизации. На тип структур **16-36**, формирующихся в идентичных условиях, очевидно, значительное влияние оказывает также природа иона лантанида.

Кроме того, показано влияние состава сольвосистемы на характер координации CymCOO^- . Так, в результате кристаллизации из системы $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}-\text{THF}$ образуются комплексы $[\text{Ln}(\mu_3, \eta^2 \eta^2-\text{OAc})(\mu_2-\text{OOCcym})(\eta^2-\text{OOCcym})(\text{MeOH})]_n$, (**1a-3a**) содержащие хелатные (η^2 -) и мостиковые (μ_2 -) CymCOO^- , тогда как замена MeOH на ${}^i\text{PrOH}$, вхождение которого в координационную сферу Ln затруднено, приводит к образованию комплексов, содержащих хелатные и концевые цимантренкарбоксилат-анионы (**16-36**).

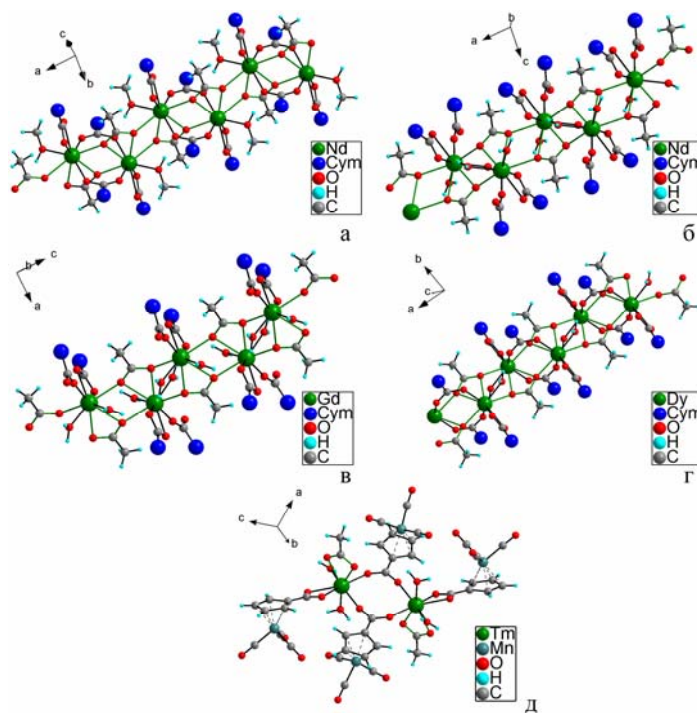


Рис. 1. Молекулярная структура соединений **1a-3a** и **7** (а), **16**, **26**, **36** (б-г) и **4-6** (д). На вставках а-г цимантренильные фрагменты приведены схематично.

Биядерные производные тяжелых РЗЭ, $[\text{Ln}_2(\mu_2-\text{OOCcym})_2(\eta^2-\text{OOCcym})_2(\eta^2-\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$ (**4**), Er (**5**), Tm (**6**)) (рис. 1д) кристаллизуются вне зависимости от состава сольвосистемы (природы спирта). Такая тенденция связана с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} и характерна для других карбоксилатов РЗЭ [1]. Перекристаллизация комплекса **5** из метилового спирта количественно приводит к полимеру

$[\text{Er}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCcym})(\eta^2\text{-OOCcym})(\text{MeOH})]_n$ (7), изоструктурному **1a-3a**. Таким образом, показано, что при соблюдении одинаковых условий (состава сольвосистемы) образование биядерных гетерокарбоксилатных комплексов характерно исключительно для тяжелых Ln, тогда как образование 1D-полимерных комплексов, судя по всему, принципиально возможно для каждого представителя исследованного ряда Ln и определяется составом сольвосистемы.

Синтез и структура ацетилацетонатов-цимантренкарбоксилатов Ln(III)

(Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

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

Стоит отметить, что подобный структурный мотив – фрагменты $\{\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\text{H}_2\text{O})\}^+$, соединенные мостиковыми CymCOO⁻ ($\mu_2\text{-OOCcym}$) – по-видимому, является наиболее предпочтительным, если речь идет о системе $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{CymCOOH} = 1:1$. Действительно, в данной системе, независимо как от природы Ln^{3+} , так и от состава сольвосистемы, имеет место образование комплексов, изоструктурных **8-13**.

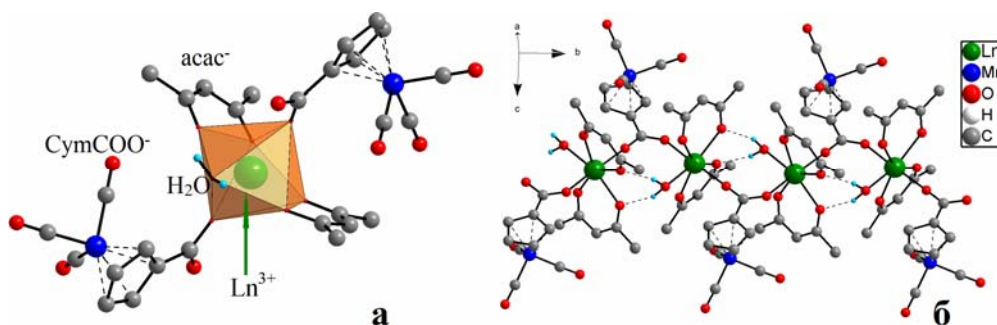


Рис. 2. Координационное окружение Ln (а) и строение полимерной цепи (б) в структурах **8-13**. Атомы H CymCOO⁻ и acac⁻ не показаны.

Похожее на найденное в соединениях **8-13** строение полимерной цепочки обнаружено в $[\text{Dy}(\text{l-}\alpha\text{-AlaH})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ($\alpha\text{-AlaH} = \alpha\text{-аланин}$) [2]. Следует отметить, что, хотя известны многочисленные β -дикетонатные [1, 3] и карбоксилатные [3] комплексы лантанидов, смешанные дикетонато-карбоксилатные комплексы редки [4, 5].

Синтез и структура ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов Ln(III) (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y)

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

Строение моноядерного комплекса в структуре **14** (соединения **14**, **15**, **16a**, **17a**, **18a** изоструктурны) показано на рис. 3.

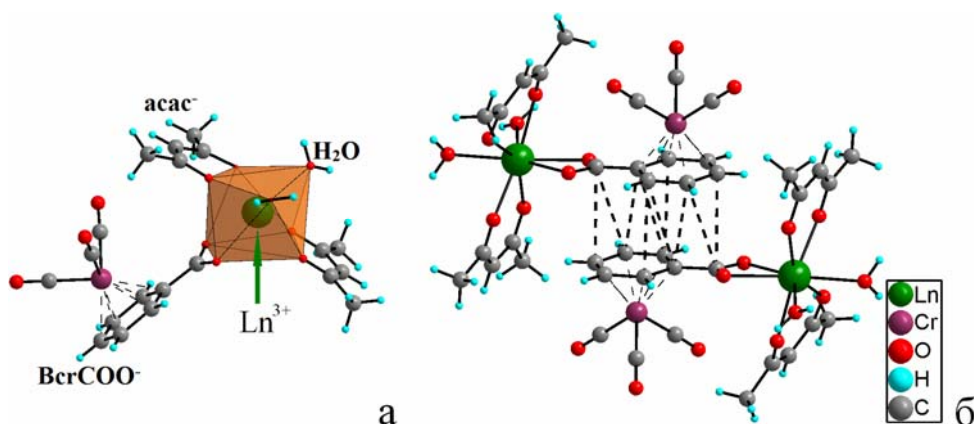


Рис. 3. Строение комплекса в структуре **14** (а); центросимметричные димеры в структуре **14**, отмечены расстояния, меньшие 3,5 Å (б).

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 η^2 -карбоксильная группа аниона VcrCOO^- приводит к сильному искажению полиэдра.

Структура **17b** (соединения **16b**, **17b**, **18b**, **19-22** изоструктурны) образована полимерными цепочками (рис. 4), параллельными оси b. Координационное число (КЧ) атома Dy 7; полиэдр, как и в комплексах **8-13** – пентагональная бипирамида, основание которой образовано атомами O acac⁻ и H₂O. Атомы O мостикового лиганда VcrCOO^- занимают апикальные позиции. Водородные связи O-H...O

дополнительно скрепляют цепочку. Стекинг взаимодействия между Ph фрагментами лигандов VcrCOO^- , связанными между собой центром инверсии, подобные найденным в **14**, объединяют цепочки в слои.

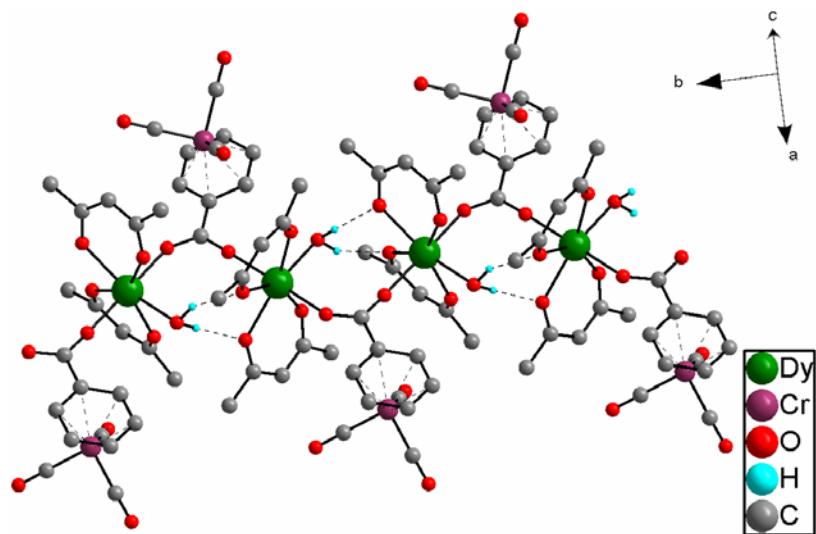


Рис. 4. Строение полимерной цепочки в структуре **176**. Атомы H CymCOO^- и aсac^- не показаны.

Стоит отметить, что молекулярная структура полученных 1D-полимеров (т.е., строение полимерной цепи) **166-186** и **19-22** аналогично таковой для цимантренкарбоксилатных полимеров **8-13** (см. выше) – с учетом замены VcrCOO^- лигандов на CymCOO^- .

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

Исследование низкотемпературного поведения полученных соединений

В настоящей работе проведено исследование низкотемпературного поведения новых комплексов **2a, 26, 4, 11, 12, 15** и **19**. Поведение **2a, 11, 12, 15** и **19** исследовано методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5 –

300 К. Из экспериментальных данных адиабатической калориметрии также получены стандартные термодинамические функции исследованных соединений (табл. 2). Монотонный ход полученных зависимостей свидетельствует об отсутствии фазовых превращений (в исследованном температурном интервале) для всех исследуемых соединений.

Таблица 2. 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	2a	707,6	821,9	427,21	117755
	15	647,6	750,9	381,2	110200
Dy	11	589,2	696,5	353,6	102246
Ho	12	613,9	664,9	321,5	102406
Er	19	579,7	733,2	384,0	104100

Низкотемпературное поведение биядерного комплекса **4** и полимерного комплекса **2б** было исследовано методом ДСК (123 – 300 К), аномалий на кривых ДСК не обнаружено.

Полученные результаты, в совокупности с изоструктурностью соединений в пределах каждой серии – **1a-3a** и **7**; **4-6**; **16-3б**; **8-13**; **14, 15, 16a-18a**; **16б-18б**; **19-22** – позволяют сделать вывод об отсутствии низкотемпературных фазовых превращений для всех соединений.

Исследование магнитного поведения полученных соединений в статическом режиме

Проведенные исследования методом статической магнитной восприимчивости подтвердили определяющее влияние природы иона Ln^{3+} на магнитное поведение полученных соединений. Так, для всех соединений (кроме комплексов Eu) величины χ_T (300 К) хорошо согласуются с теоретическими для соответствующих свободных ионов Ln^{3+} (рис. 5).

В случае соединений Eu (**8** и **14**) недостижение теоретического значения χ_T (300 К) (табл. 3) объясняется небольшой величиной расстояния между основным и первым возбужденным уровнями (λ). Для комплексов **8** и **14** эта величина была определена двумя способами – по уравнению Каро-Порше и в приближении

свободного иона. Полученные величины λ удовлетворительно согласуются между собой (табл. 3).

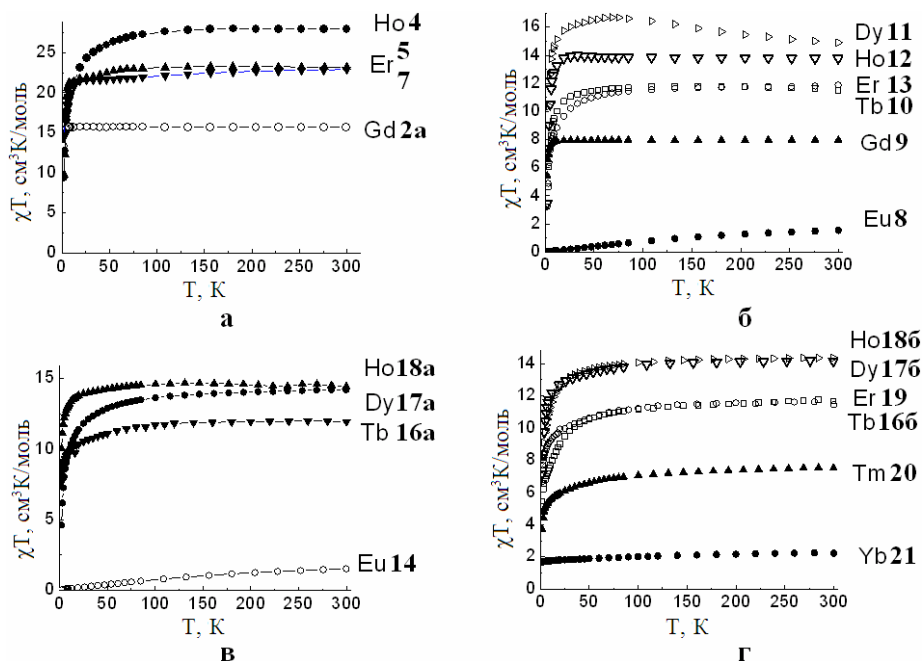


Рис. 5. Зависимости $\chi_m T(T)$ для новых комплексов: ацетатов-цимантренкарбоксилатов (а), ацетилацетонатов-цимантренкарбоксилатов (б), моноядерных (в) и полимерных ацетилацетонатов-цимантренкарбоксилатов (г).

Таблица 3. Магнитные характеристики новых соединений Eu в постоянном поле.

Комплекс	$\chi_m T(300 K), \text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{K}$		$\chi_m T(2 K), \text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{K}$	$\lambda_{\text{С-Р}}, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{см}^{-1}$
	Эксп.	Теор. [6]			
8	1,546	4,5	$16,59 \cdot 10^{-3}$	260,1	264 ± 6
14	1,52		0,04	245	265 ± 4

Исследование магнитного поведения полученных соединений в динамическом режиме

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

Проведенные исследования трех изоструктурных моноядерных комплексов $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCVcr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Tb (16a), Dy (17a), Ho (18a)) показали, что

комплекс **16a** демонстрирует слабовыраженные свойства SMM, **17a** обладает наилучшими характеристиками SMM, а у **18a** свойства SMM не проявляются.

Для комплекса **17a** (Dy) отличные от нуля значения χ'' наблюдаются уже в нулевом поле (рис. 6). Зависимость времени релаксации, τ , от обратной температуры, T^{-1} , для комплекса **17a** представлено на рис. 6в. Из хода зависимости видно, что при температурах ниже 7 К квантовое туннелирование намагниченности является ограничивающим фактором для времени релаксации. Характеристическое время квантового туннелирования для **17a** (Dy) τ_{QTM} , равно $1.1 \cdot 10^{-2}$ с (рис. 6в).

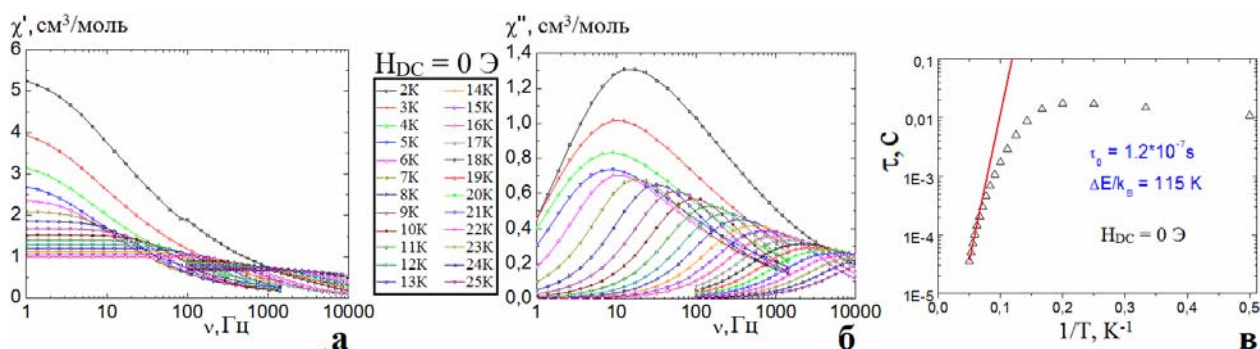


Рис. 6. Изотермы частотных зависимостей действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) частей динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле (линии – проводник для глаз) и зависимость времени релаксации от обратной температуры (в) для комплекса **17a** (точки поставлены по данным частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле). Линия – аппроксимация з. Аррениуса.

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

Подобные различия можно объяснить с учетом индивидуальных особенностей электронной структуры ионов Ln^{3+} [7]. Известно [8], 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. Ион 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 Tb³⁺ и Ho³⁺ характерна более высокая анизотропия электронной плотности, но эти ионы не являются кramerовскими (содержат нечетное число *f*-электронов), следовательно, для комплексов этих Ln необходимо соблюдение строго осевой симметрии поля лигандов, что не выполняется в случае **16a** и **18a** (рис. 3).

Интересным представляется сравнение характеристик SMM моноядерного комплекса [Dy(η^2 -асас)₂(μ_2 -ООСВсr)(H₂O)₂] (**17a**) и близкого по составу 1D-полимерного комплекса [Dy(η^2 -асас)₂(μ_2 -ООСВсr)(H₂O)]_n (**17б**). На рис. 7 представлены результаты исследования магнитного поведения полимерного комплекса **17б** в динамическом режиме (в постоянном поле, H_{DC}=2000 Э).

Видно (рис. 6в, 7в), что важнейшая характеристика релаксационного процесса для моноядерного комплекса **17a** ($\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 115$ К) значительно превосходит таковую для полимерного **17б** ($\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 38$ К). Это позволяет сделать важный вывод об отрицательном влиянии на SMM характеристики комплекса присутствия в структуре нескольких связанных ионов Dy³⁺ (при условии близости или единообразия качественного состава лигандов).

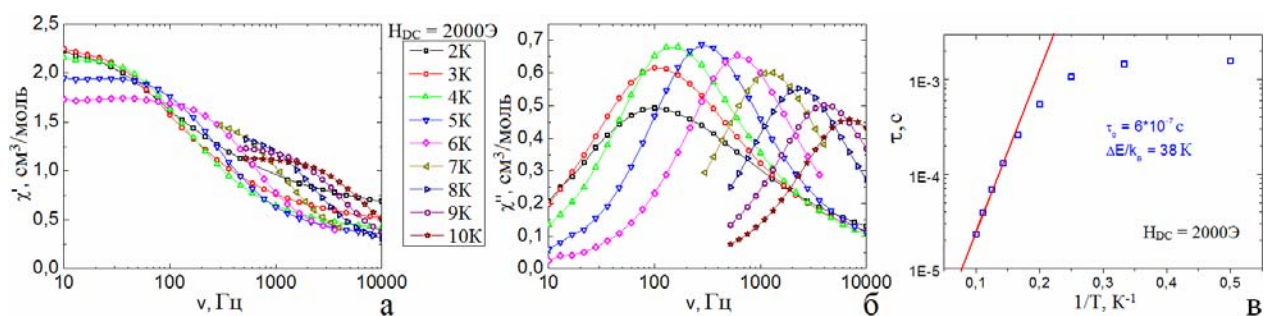


Рис. 7. Изотермы частотных зависимостей действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) частей динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле (линии – проводник для глаз) и зависимость времени релаксации от обратной температуры (в) для комплекса **17б** (точки поставлены по данным частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле). Линия – аппроксимация з. Аррениуса.

Помимо моноядерных комплексов **16a**, **17a**, **18a** и 1D-полимерного **17б** исследования поведения в динамическом режиме были проведены также для других комплексов тяжелых лантанидов; результаты (основные характеристики релаксационного процесса) представлены в табл. 4. Полученные результаты подтверждают закономерность заявленную в [7, 8] закономерность о проявлении

свойств SMM комплексами с крамеровскими ионами тяжелых Ln (т.е., ионами, содержащими нечетное число f-электронов) – Dy³⁺, Er³⁺, Yb³⁺.

Таблица 4. Важнейшие характеристики релаксационных процессов для новых комплексов.

Ln	Комплекс	τ_0 , с	$\Delta E/k_B$, К
Tb	16a	$9 \cdot 10^{-6}$	2
	16б	-*	-*
Dy	11	$4,3 \cdot 10^{-7}$	42
	17a	$1,2 \cdot 10^{-2}$	115
	17б	$6 \cdot 10^{-7}$	38
Er	19	$1 \cdot 10^{-9}$	46
Yb	21	$4 \cdot 10^{-7}$	30

*Наблюдается выраженный рост χ'' с ростом ν , но отсутствует четкий максимум.

Исследование термолита полученных соединений

В настоящей работе проведено исследование термолита полученных комплексов в различных условиях – в инертной атмосфере (аргон) и в атмосфере искусственного воздуха. Стоит отметить, что наибольший интерес – с точки зрения установления возможности использования новых соединений в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов – представляют результаты исследования термолита в атмосфере искусственного воздуха. Кроме того, термолит новых соединений в атмосфере аргона завершается при значительно более высоких температурах и приводит к образованию аморфных фаз, природу которых практически невозможно идентифицировать рентгенографически.

Исследования высокотемпературного термического поведения новых комплексов в атмосфере искусственного воздуха позволили выявить общие закономерности их термолита. Показано, что термолит всех комплексов – как на воздухе, так и инертной атмосфере – носит стадийный характер.

Однако первая стадия термолита ацетатов-цимантренкарбоксилатов – как 1D-полимеров $[Ln(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCСум})(\eta^2\text{-OOCСум})(\text{MeOH})]_n$ (**1a-3a** и **7**), так и биядерных $[Ln_2(\mu_2\text{-OOCСум})_2(\eta^2\text{-OOCСум})_2(\eta^2\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**4-6**) – принципиально отличается от таковой в случае близких по строению ацетилацетонатов-цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов **8 – 13, 14, 15, 16a-18a, 16б-18б** и **19-22**. В случае ацетатов-цимантренкарбоксилатов на первой стадии термолита удаляются сольватные и координированные молекулы воды/органических растворителей (рис. 8), в результате чего образуются некие

интермедиаты, а изменения/разрушения металлоостова (изменение количества и характера координации остовообразующих лигандов) не происходит.

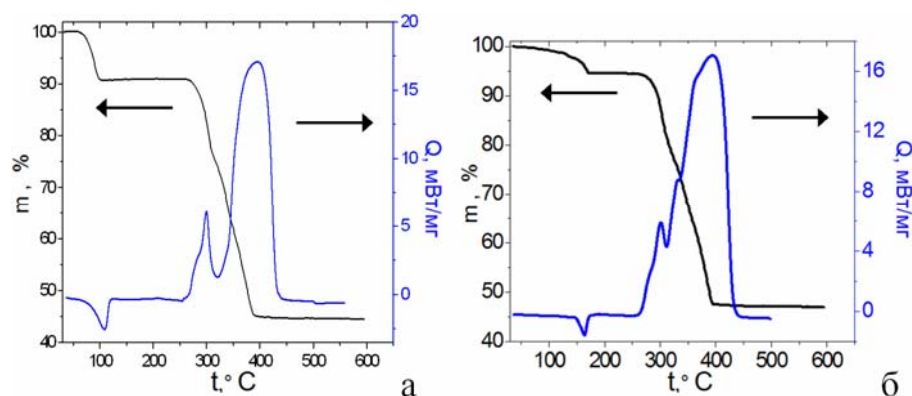


Рис. 8. ТГА и ДСК кривые при нагревании в потоке искусственного воздуха для биядерного комплекса **6** и 1D-полимерного комплекса **3а**.

Первая же стадия термолитиза полимерных ацетилацетонатов-цимантренкарбоксилатов **8-13** (рис. 9) и ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов **16б-18б**, **19-22** (рис. 10б) носит гидролитический характер; на этой стадии происходит гидролитическое отщепление одного (из шести) анионов $асас^-$ из каждого гипотетического “утроенного мономерного звена”, $[Ln_3(асас)_6(RCOO)_3(H_2O)_3]$ ($R = Cym$ (**8-13**), Bcr (**16б-18б**, **19-22**)), сопровождающееся некоторым изменением характера координации остовообразующих лигандов. При этом образуются неустойчивые интермедиаты, практически сразу же претерпевающие дальнейшее разрушение.

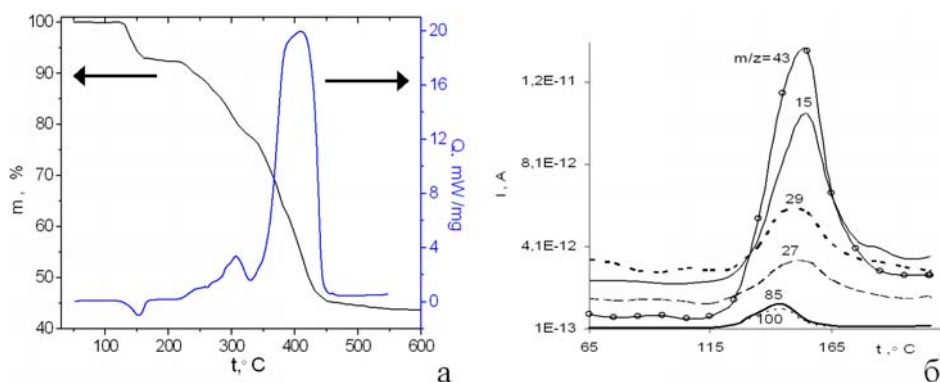


Рис. 9. ДСК и ТГ кривые при нагревании в потоке воздуха (а) и масс-спектр газовой фазы первой стадии (б) для комплекса **12** (Ho).

На первой стадии термолитиза моноядерных ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов **14**, **15**, **16а-18а** также происходит гидролитическое отщепление молекул ацетилацетона (рис. 10а); термолитиз моноядерных бенхротренкарбоксилатных комплексов начинается при более низкой температуре по сравнению с 1D-полимерами **16б-18б**, **19-22**, однако характер термолитиза

моноядерных и 1D-полимерных ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов в целом подобен.

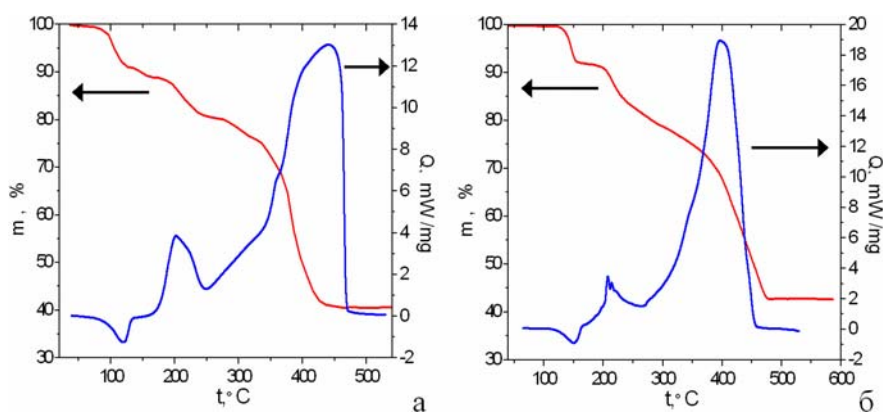


Рис. 10. ДСК и ТГ кривые при нагревании в потоке воздуха для моноядерного комплекса 15 (а) и 1D-полимерного комплекса 19 (б).

При дальнейшем нагревании всех исследованных комплексов на воздухе имеет место декарбонилирование $\text{C}_{\text{ум}}/\text{Всг}$ фрагментов соответствующих кислотных остатков, в сочетании с последующей окислительной деструкцией металлостова. Конечными продуктами термолита комплексов являются соответствующие сложные оксиды – манганиты LnMn_2O_5 и LnMnO_3 в случае цимантренкарбоксилатных комплексов **1-7** и **8-13**, соответственно, и хромиты LnCrO_3 в случае бенхротренкарбоксилатов **14-22** (подтверждено РФА).

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

Синтез и исследование сложных оксидов

Проведение подробных исследований твердофазного термолита новых комплексов (см. выше) позволили оптимизировать условия получения хорошо закристаллизованных однофазных (РФА) образцов сложных оксидов; перечень полученных оксидов и условия термолита представлены в табл. 5.

Были проведены исследования магнитного поведения полученных оксидов.

Во внешнем магнитном поле для DyMn_2O_5 и ErMn_2O_5 при $T = 4 \text{ K}$ и в диапазоне температур $T = 6-12 \text{ K}$, соответственно, реализуется магнитный переход в подрешетке Ln^{3+} с появлением дальнего магнитного порядка (рис. 11). Полевые зависимости намагниченности для образцов DyMn_2O_5 и ErMn_2O_5 , имеют вид, характерный для метамагнетиков.

Таблица 5. Условия получения поликристаллических образцов сложных оксидов методом термолиза на воздухе.

Комплекс	Продукт	Условия термолиза		
		$V_{\text{нагр}}$, °/мин	$T_{\text{кон}}$, °С	$t_{\text{отж}}$, ч
$[\text{Dy}(\mu_3, \eta^2 \eta^2\text{-OAc})(\mu_2\text{-OOCСyM})(\eta^2\text{-OOCСyM})(\text{MeOH})]_n$ (3a)	DyMn_2O_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)	ErMn_2O_5			
$[\text{Eu}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCСyM})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (8)	EuMnO_3	3	900	7
$[\text{Gd}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCСyM})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (9)	GdMnO_3			
$[\text{Tb}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCСyM})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (10)	TbMnO_3			
$[\text{Dy}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCСyM})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (11)	DyMnO_3			
$[\text{Er}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCBcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (19)	ErCrO_3	3	900	7
$[\text{Tm}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCBcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (20)	TmCrO_3			

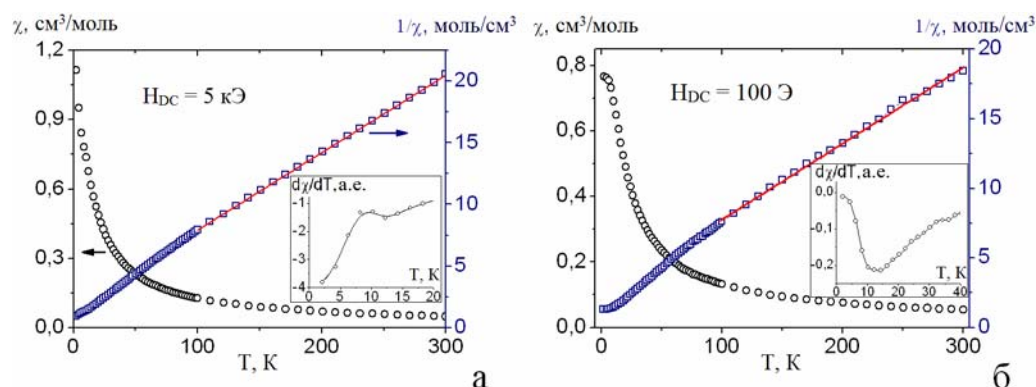


Рис. 11. Зависимости $\chi(T)$ и $1/\chi(T)$ в магнитном поле $H = 5$ кЭ для ErMn_2O_5 (а) и в магнитном поле $H = 100$ Э для DyMn_2O_5 (б). На вставках: соответствующие температурные зависимости производных магнитной восприимчивости.

Для 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+} (рис. 12).

Для ErCrO_3 и TmCrO_3 в области 120–140 К фиксируется переход (T_{N1}), отвечающий АФ упорядочению в подрешетке Cr^{3+} (рис. 13). 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 $\approx 1\text{--}2$ К (т.е.,

меньшей нижней границы температурного диапазона работы используемого оборудования).

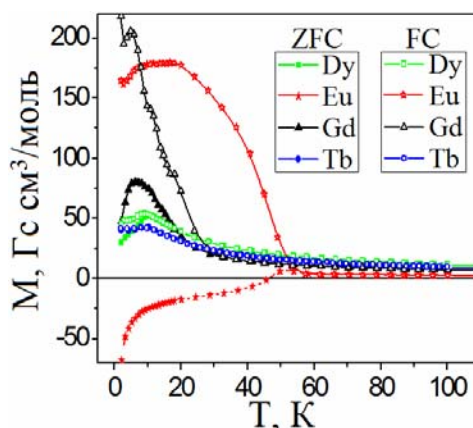


Рис. 12. Температурные зависимости ZFC- (заполненные символы) и FC- намагниченности (не заполненные символы) для образцов LnMnO_3 ($H = 100$ Э).

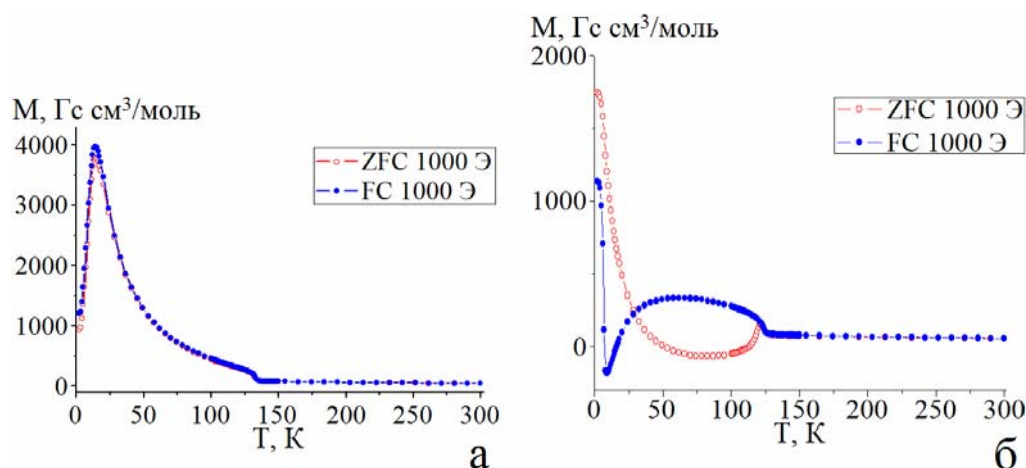


Рис. 13. Зависимости $M(T)$ в магнитном поле $H = 1$ кЭ для ErCrO_3 (а) и TmCrO_3 (б).

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

5. Основные результаты и выводы

1. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 28 новых комплексов РЗЭ: биядерные и 1D-полимерные ацетаты-цимантренкарбоксилаты; гетеролептические 1D-полимерные ацетилацетонаты-цимантренкарбоксилаты; моноядерные и 1D-полимерные ацетилацетонаты-бенхротренкарбоксилаты.
2. Показано определяющее влияние природы РЗЭ и, в меньшей степени, состава сольвосистемы, на структуру кристаллизующихся комплексов продуктов.
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.

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 магнитов: 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 (Dy^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+}). Установлено, что все комплексы Dy проявляют свойства SMM, однако наличие нескольких атомов диспрозия в одной молекуле негативно сказывается на свойствах молекулярного магнита.

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 $\text{Ln}:\text{CymCOO}$ (т.е., $\text{Ln}:\text{Mn}$) или $\text{Ln}:\text{VcrCOO}$ (т.е., $\text{Ln}:\text{Cr}$): манганитов LnMn_2O_5 и LnMnO_3 в случае цимантренкарбоксилатных комплексов и ортохромитов 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.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Коротеев П.С. Особенности строения, реакционной способности, термолиза и магнетизма цимантренкарбоксилатных комплексов лантанидов / Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Гавриков А.В., Новоторцев В.М. // Координационная химия. 2016. Т. 42. № 9. С. 550-562.

2. Gavrikov A.V. Novel polymeric heteroleptic lanthanide acetylacetonates with bridging cymantrenecarboxylate groups – synthesis, magnetism and thermolysis / Gavrikov A.V., Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Kirdyankin D.I., Ryumin M.A., Novotortsev V.M., Bykov M.A. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 48-59.
3. Koroteev P.S. Polymeric lanthanide acetates with peripheral cymantrenecarboxylate groups – synthesis, magnetism and thermolysis / Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Kirdyankin D.I., Tyurin A.V., Gavrikov A.V., Novotortsev V.M. Polyhedron. 2015. T. 85. P. 941-952.
4. Доброхотова Ж.В. Получение манганитов лантанидов LnMnO_3 и LnMn_2O_5 из индивидуальных молекулярных прекурсоров / Доброхотова Ж.В., Коротеев П.С., Кирдянкин Д.И., Кискин М.А., Ковба М.Л., Ефимов Н.Н., Гавриков А.В., Тюрин А.В., Новоторцев В.М. // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1567-1578.
5. Коротеев П.С. Биядерные и полиядерные цимантренкарбоксилатные комплексы тяжелых лантанидов / Коротеев П.С., Ефимов Н.Н., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Гавриков А.В., Новоторцев В.М. // Координационная химия. 2015. Т. 41. № 3. С. 131-143.
6. Коротеев П.С. Полимерные цимантренкарбоксилаты лантанидов / Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Гавриков А.В., Новоторцев В.М. // Координационная химия. 2015. Т. 41. № 12. С. 736-748.
7. А.В. Гавриков. Развитие методов получения манганитов РЗЭ LnMnO_3 через молекулярные прекурсоры / А.В. Гавриков, А.Б. Илюхин, Д.И. Кирдянкин, Ж.В. Доброхотова, В.М. Новоторцев. // Сборник трудов II Байкальского материаловедческого форума. Улан-Удэ. 2015. С. 49-50.
8. Гавриков А.В. Новые гетеролептические цимантренкарбоксилаты лантанидов как прекурсоры манганитов LnMnO_3 / Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Доброхотова Ж.В. // Сборник трудов V Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва. 2015. С. 38-39.
9. А. В. Гавриков. Трис-карбоксилаты $[\text{LnL}_3]_n$ лантанидов / А. В. Гавриков, П. С. Коротеев, Ж. В. Доброхотова, А. Б. Илюхин, Н. Н. Ефимов, В. М. Новоторцев. // Сборник трудов XII Международной конференции “Спектроскопия координационных соединений”. Туапсе. 2015. С. 244-245.
10. Ефимов Н.Н. Получение манганитов РЗЭ LnMnO_3 из индивидуальных молекулярных прекурсоров / Ефимов Н.Н., Гавриков А.В., Коротеев П.С., Кирдянкин Д.И., Кискин М.А., Ковба М.Л., Тюрин А.В., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М. // Сборник трудов VII Всероссийской конференции “Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2015)”. Воронеж. 2015. С. 342-343.
11. Vladimir Novotortsev. Magnetic behaviour of some heavy lanthanide carboxylates / Vladimir Novotortsev, Pavel Koroteev, Andrey Gavrikov, Nikolay Efimov, Rodolphe Clérac, Mathieu Rouzières, Andrey Ilyukhin, Zhanna Dobrokhotova. // Abstracts of The ninth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices. Japan. 2015.
12. P.S. Koroteev. Cymantrenecarboxylate complexes of rare earth and transition metals as precursors for manganites / P.S. Koroteev, A.B. Ilyukhin, N.N. Efimov, A.V. Gavrikov, D.I. Kirdyankin, A.P. Kritskaya, Z.V. Dobrokhotova. // Abstracts of 2th International Conference "Solid State Chemistry 2016". Prague. 2016. P. 104.

13. Гавриков А.В. Новые гетеролептические бенхротренкарбоксилаты лантанидов как прекурсоры хромитов LnCrO_3 / Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Кирдянкин Д.И., Ефимов Н.Н., Доброхотова Ж.В. // Сборник трудов VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва. 2016. С. 46-47.
14. Рюмин М.А. Особенности термического поведения новых гетеролептических бенхротренкарбоксилатных комплексов РЗЭ / Рюмин М.А., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М. // Сборник трудов XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016). Санкт-Петербург. 2016. С. 333-336.

Список цитируемой литературы

1. 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.
2. Glowiak, T. Absorption, luminescence and crystal structure studies of dysprosium compound with L- α -ALANINE: $[\text{Dy}(\text{L-}\alpha\text{-AlaH})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ / T. Glowiak, J. Legendziewicz, C.N. Dao, E. Huskowska // J. Less. Common. Met.-1991.-V.168.-pp. 237–248.
3. 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.
4. Wang, L.-H. Synthesis and Luminescence Properties of Novel Eu-Containing Copolymers Consisting of Eu(III)-Acrylate- β -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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

Автор искренне благодарит своего научного руководителя – г.н.с., д.х.н. 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.