**Синтез полиядерных карбоксилатов церия, содержащих флюоритоподобные фрагменты.**

***Волконовский Г.Г.1, Никандров Н.М.2, Цымбаренко Д.М.1***

*Студент, 2 курс специалитета*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

*2Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: gvolkonovskij@gmail.com*

Полиядерные карбоксилаты церия с флюоритоподобными остовами, которые изоструктурны диоксиду церия привлекают интерес, как прекурсоры для получения наночастиц диоксида церия, широко применяемых в области катализа за счёт высокой активности в реакциях окисления. При этом необходимо контролировать размеры получаемых наночастиц. Перспективным методом получения нанодисперсного CeO2 является синтез из полиядерных оксо- и гидроксокарбоксилатов церия с различными кислотами, например: Ce6O4(OH)4(piv)12, Ce24O27(OH)9(Benz)30(py)4 (Hpiv – пивалевая кислота, HBenz – бензойная кислота, Py – пиридин) [1], [2]. Данные соединения имеют флюоритоподобные остовы, изоструктурные диоксиду церия, и, поэтому могут рассматриваться в качестве монодисперсных наночастиц CeO2 ультрамалого размера, стабилизированных органическими лигандами. Синтез из полиядерных комплексов позволяет контролировать размер синтезируемых наночастиц диоксида церия с атомарной точностью за счет выбора прекурсора с необходимым размером остова. Наименьшим размером остова обладают гексаядерные карбоксилаты церия, например Ce6O8(piv)8(deta)4 для комплексов с бензойной кислотой известны осто-вы, содержащие большее количество атомов церия: Ce16O17(OH)6(O2CPh)24(HO2CPh)4, Ce24O27(OH)9(O2CPh)30(py)4 [2]. Вероятно, больший размер остова в случае комплексов с бензойной кислотой объясняется тем, что данная кислота меньше экранирует остов по сравнению с пивалевой кислотой, имеющей объёмную трет-бутильную группу. В работе [3] сообщается о получении шестиядерного [Ce6O8(Benz)8], однако данная методика не позволяет воспроизводимо получать целевой продукт, основным продуктом является диоксид церия.

В настоящей работе была изучена система гексанитратоцеррат (IV) аммония – бензойная кислота – диметиламин/диэтилентриамин в ацетонитриле и диметилформами-де. При этом было исследовано влияние соотношения реагентов, температуры и скорости добавления амина в систему. В результате были синтезированы соединения с ранее неизвестными структурами, содержащие различное число атомов церия: Ce6, Ce10, Ce12, Ce14, Ce16, Ce19, Ce23. В ходе работы удалось установить структуру остовов данных соединений и частично локализовать органические лиганды. Кристаллы данных соединений содержат молекулы растворителя в пустотах между полиядерными молекулами, которые легко выветриваются, что приводит к нарушению дальнего порядка.

*Работа была поддержана грантом РНФ 22-73-10089*

**Литература**

1. Grebenyuk D., Martynova I., Tsymbarenko D. Self‐Assembly of Hexanuclear Lanthanide Carboxylate Clusters of Three Architectures // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. №. 26. P. 3103-3111.

2. Mitchell K. J. et al. Expansion of the family of molecular nanoparticles of cerium dioxide and their catalytic scavenging of hydroxyl radicals // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60. №. 3. P. 1641-1653.

3. Mathey L. et al. Cerium (IV) hexanuclear clusters from cerium (III) precursors: Molecular models for oxidative growth of ceria nanoparticles // Chem. Eur. J. 2015. Vol. 21. №. 38. P.13454-13461.