**Координационные полимеры и полиядерные комплексы на основе пропионатов металлов: структура, фазовые переходы и аномальное тепловое расширение**

***Кендин М.П. 1, Ануреева М.О.1***

*Аспирант, 3 год обучения*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail:* *mr.kendin@mail.ru*

В противопоставление всестороннему положительному тепловому расширению, некоторые кристаллические вещества демонстрируют при нагревании отрицательные деформации в одном или нескольких направлениях. Настоящая работа посвящена исследованию структуры и особенностей термического поведения пропионатов металлов – в данном случае физической основой аномального теплового расширения является активизация ротационных степеней свободы неполярных групп в анионных лигандах.

В работе получена обширная серия моно- и биметаллических пропионатов металлов s-, d- и 4f-блоков, для которых установлены состав и строение, а также исследованы особенности теплового расширения методами рентгеновской дифракции.

Среди гидратов пропионатов РЗЭ получено семейство слоистых соединений с общей формулой [Ln2(H2O)2Prop6]∞, представленное кристаллическими структурами трех типов: **I-Ln** (Ln = La, Ce, Pr), **II-Ln** (Ln = Pr–Sm) и **III-Ln** (Ln = Ho–Lu, Y). Дополнительно для соединений типов **I-Ln** и **III-Ln** обнаружена политипия. Согласно экспериментальным данным, соединения **I-Ln** – **III-Ln** показывают разительные различия в тепловом расширении, которое в случае политипных фаз **I-Ln** и **III-Ln** оказывается также чувствительным к упаковке слоев. В частности, параметры элементарной ячейки для триклинного политипа **Iα-Ln** демонстрируют аномальный температурный ход при
160–210 К, соответствующий анизотропному тепловому расширению с колоссальными отрицательными (–390 ÷ –840 MK–1) и положительными (+880 ÷ +1300 MK–1) линейными КТР [1], численные значения которых возрастают при уменьшении ионного радиуса РЗЭ.

Вторую группу соединений, исследованных в работе, составляют биметаллические пропионаты меди-ЩЭ, меди-ЩЗЭ и меди-РЗЭ, большинство из которых содержат структурные блоки типа «китайский фонарик» [Cu2Prop4], сочлененные через катионы ЩЭ/ЩЗЭ/РЗЭ в координационный полимер. Показано, что в зависимости от радиуса и координационного предпочтения «сшивающего» катиона, в данных системах возможно образование структур различной размерности, а в отдельных случаях – даже разрушение «китайских фонариков» и внедрение в кристалл моноядерных комплексных частиц [CuProp4]2–. Наибольший интерес представляют каркасные соединения [HMCu2Prop6]∞
(M = K+, Rb+, NH4+), демонстрирующие знакопеременное тепловое расширение и низкотемпературные фазовые переходы, причем положение точки перехода (130–270 К) чувствительно к природе М-катиона. Отдельного внимания заслуживает термическое поведение исходного пропионата меди. Так, кристаллы гидратированного комплекса [Cu2(H2O)2Prop4] демонстрируют низкотемпературный фазовый переход, схожий с таковыми для смешаннокатионных соединений [HMCu2Prop6]∞. Напротив, «безводная» фаза [Cu2Prop4]∞ цепочечного строения претерпевает анизотропное расширение при повышенных (420–450 К) температурах с колоссальными отрицательным (–1000 МК–1) и положительным (+2800 МК–1) пиковыми линейными КТР.

Таким образом, в работе обнаружена большая группа соединений, демонстрирующих аномальное тепловое расширение и фазовые переходы, что представляет интерес для создания термомеханических преобразователей и прецизионных датчиков температуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10089.*

**Литература**

1. Kendin, M., Shaulskaya, M., Tsymbarenko, D. Polytypism and Packing-Dependent Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in a 2D Layered Cerium-Based Coordination Polymer // Cryst. Growth Des. 2024. Vol. 24. P. 1474–1484. doi: 10.1021/acs.cgd.3c01419