**Колоссальное анизотропное тепловое расширение в слоистых пропионатах РЗЭ: взаимосвязь катионного состава и термомеханических свойств**

***Ануреева М.О., Кендин М.П.***

*Студент, 2 курс бакалавриата*

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

*E-mail:* *anureevamo@gmail**.com*

Материалы с аномальным тепловым расширением представляют интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с практической, например, для разработки термомеханических устройств. В работах Лаборатории химии координационных соединений был описан слоистый координационный полимер на основе моногидрата пропионата церия, который демонстрирует аномальное тепловое расширение с колоссальными отрицательным (–427 МК–1) и положительным (+899 МК–1) линейными КТР, входящими в десятку рекордных [1]. В связи с этим была поставлена цель исследовать аналогичные соединения прочих РЗЭ на предмет аномального теплового расширения.

В рамках работы синтезированы монометаллические соединения состава [Ln2(H2O)2Prop6]∞ (Ln = La, Pr), а также твердые растворы состава [La2–хPrх(H2O)2Prop6]∞ и [Pr2–хNdх(H2O)2Prop6]∞ (х = 1.02(2)). Фазовый и химический состав продуктов синтеза подтверждены совокупностью методов РФА, ИК-спектроскопии и ТГА, а соотношение РЗЭ в твердых растворах – методом РСМА. Показано, что все продукты синтеза изоморфны описанному ранее соединению церия.

Согласно данным политермической дифракции, соединения [Ln2(H2O)2Prop6]∞ (Ln = La, Pr) демонстрируют колоссальное анизотропное тепловое расширение, аналогичное таковому для родственного соединения церия, причем для РЗЭ меньшего радиуса наблюдается более резкий термомеханический отклик, который дополнительно смещается в область более низких температур (таблица 1). Вопреки ожиданиям, твердый раствор [La0.98(2)Pr1.02(2)(H2O)2Prop6]∞ обнаруживает значимо меньшие термические деформации относительно монометаллических составов, что, предположительно, связано с частичными корреляциями между заселенностями ионов РЗЭ в соседних позициях. Более того, структурный тип [Ln2(H2O)2Prop6]∞ удается стабилизировать и для состава [Pr0.98(2)Nd1.02(2)(H2O)2Prop6]∞, причем в данном случае регион колоссального теплового расширения смещен в более низкотемпературную область относительно такового для прочих соединений изоморфного ряда и располагается в окрестности 150 К.

Таблица 1. Пиковые значения линейных КТР вдоль главный осей (α1–α3) и объемного КТР (αV) для соединений состава [Ln2(H2O)2Prop6]∞

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | $α\_{1}$, MK–1 | $α\_{2}$, MK–1 | $α\_{3}$, MK–1 | $α\_{v}$, MK–1 | Температура пикового значения КТР, K |
| [La2(H2O)2Prop6]∞  | –430(14) | +92(7) | +960(6) | +582(8) | 204(2) |
| [Pr2(H2O)2Prop6]∞ | –837(32) | +112(13) | +1295(22) | +580(25) | 165(2) |
| [LaPr(H2O)2Prop6]∞ | –320(3) | +70(2) | +817(12) | +544(11) | 185(2) |

Таким образом, в работе синтезированы слоистые координационные полимеры на основе пропионатов лантана и легких лантаноидов и исследованы особенности их теплового поведения. Выявлено, что данные соединения демонстрируют колоссальное анизотропное тепловое расширение, численными характеристиками которого можно управлять посредством варьирования иона-комплексообразователя, а также путем формирования смешаннокатионных твердых растворов.

*Работа выполнена при 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(3). P. 1474–1484.