

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.02

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА ЦИНКА И НИТРАТОВ ЛАНТАНИДОВ С МОЧЕВИНОЙ В СООТНОШЕНИИ 1 : 2

© 2023 г. И. А. Караваев^а, Е. В. Савинкина^{а, *}, С. С. Понкрашина^а, М. С. Григорьев^б

^аИнститут тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: savinkina@mirea.ru

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

Взаимодействием нитратов цинка или редкоземельных элементов с мочевиной (Ur) в водном растворе получены координационные соединения $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Nd}$) и $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$. С помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа определен их состав и установлены особенности строения. Для комплекса цинка обнаружен полиморфный переход при 181 К.

Ключевые слова: нитраты редкоземельных элементов, мочевины, рентгеноструктурный анализ, полиморфизм

DOI: 10.31857/S0044457X22601948, **EDN:** RHLQQD

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соединения цинка с мочевиной (карбамидом, Ur), другими амидами и их производными привлекают все большее внимание исследователей. Интерес к взаимодействию солей цинка с мочевиной и ее аналогами вызван использованием этих реагентов для синтеза оксида цинка – важного функционального материала, применяемого во многих областях техники [1, 2]. Так, например, используют осаждение основного карбоната цинка за счет медленного гидролиза мочевины и его последующее прокаливании [3, 4]. Другим подходом является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и его вариация – метод горения растворов (solution combustion synthesis, SCS) [5–7]. В последнем случае для получения оксида цинка проводят нагревание раствора, содержащего окислитель (нитрат цинка) и топливо (мочевина). Поскольку мочевины является лигандом, способным координироваться многими катионами металлов, очевидно, что в условиях SCS происходит образование комплексных соединений. Описаны способы получения и кристаллические структуры комплексных соединений нитрата цинка с мочевиной состава $[\text{Zn}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$ [8] и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_2$ [9, 10]. Для $[\text{Zn}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$ [8] и $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_2\text{NCHO})_2\text{I}_2]$ [11] было отмечено изменение структуры при изменении температуры. Для соединения

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_2$, структура которого была также изучена при разных температурах, подобных изменений при изменении температуры выявлено. При изучении тройной системы $\text{Ur}–\text{Zn}(\text{NO}_3)_2–\text{H}_2\text{O}$ было обнаружено соединение с соотношением цинк : мочевины = 1 : 2, однако оно не было охарактеризовано [12].

Комплексные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) с мочевиной также представляют большой интерес, поскольку могут служить предшественниками при получении соответствующих оксидов для создания светоизлучающих диодов, лазерных материалов, катализаторов и других материалов [13, 14]. В системах нитрат РЗЭ–мочевина–вода было зафиксировано множество комплексных соединений с соотношением РЗЭ : мочевины от 1 : 1 до 1 : 8 [15]. Соединения состава 1 : 4 были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа [16–21]. Что касается соединений других составов, то структурные данные имеются лишь для двух соединений: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$, где $\text{M} = \text{Nd}$ [22] и Pr [21], причем структуры оказались разными.

Цель настоящей работы – синтез и изучение структуры соединений нитратов цинка и некоторых РЗЭ с низким содержанием мочевины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)_2$ (I) осуществляли путем смешивания навесок гексагидрата нитрата цинка (х. ч., 1.00 г, 3.4 ммоль) с карбамидом (ос. ч., 0.41 г, 6.8 ммоль). При смешивании реагентов из кристаллогидрата нитрата цинка начинает выделяться вода вследствие замещения координированных молекул воды молекулами мочевины. Для гомогенизации реакционной смеси добавляли 5 мл дистиллированной воды. Полученный раствор оставляли при температуре 23–25°C до начала кристаллизации. Кристаллизацию комплекса наблюдали через 30–40 сут. Выход целевого продукта составил 75%.

Ниже представлены результаты элементного анализа соединения I.

Соединение I.

	C	H	N
Вычислено, %:	6.29;	4.23;	22.01;
Найдено, %:	6.50;	4.23;	21.79;

Для синтеза координационного соединения нитрата церия с мочевиной использовали коммерчески доступный гексагидрат соответствующего нитрата (х. ч.), состав которого был подтвержден методом комплексонометрического титрования. Синтез кристаллогидратов нитратов неодима и диспрозия осуществляли путем растворения соответствующих оксидов либо карбонатов РЗЭ (х. ч.) в концентрированной азотной кислоте (х. ч.). Полученные растворы выпаривали в термостойких химических стаканах до начала кристаллизации. Состав кристаллогидратов установлен на основе данных комплексонометрического титрования и отвечает формулам $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Комплексы $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (II), $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (III) и $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV) были получены путем смешивания навесок гексагидрата нитрата церия, тетрагидрата нитрата неодима или гексагидрата нитрата диспрозия (0.43–0.44 г, 1.0 ммоль) с мочевиной (ос. ч., 0.12 г, 2.0 ммоль). Кристаллизацию комплексов проводили из водных и ацетонитрильных растворов при комнатной температуре 23–25°C и при охлаждении (5°C). Во всех случаях были получены комплексы одинакового состава. Выход составил 70–75%.

Ниже представлены результаты элементного анализа соединений II–IV.

Соединение II.

	C	H	N	Ce
Вычислено, %:	4.98;	2.51;	20.32;	29.05.
Найдено, %:	4.97;	2.50;	20.44;	29.15.

Соединение III.

	C	H	N	Nd
Вычислено, %:	4.94;	2.50;	20.15;	29.66.
Найдено, %:	4.97;	2.50;	21.55;	29.70.

Соединение IV.

	C	H	N	Dy
Вычислено, %:	4.94;	2.07;	20.14;	33.40.
Найдено, %:	5.00;	2.20;	20.14;	33.56.

Содержание C, H, N в полученных соединениях определяли на приборе CHNS Flash EA 1112 (Thermo Finnigan, Italy). Содержание металлов определяли методом комплексонометрического титрования с помощью ЭДТА: цинка — при pH 10.0–10.2 (аммиачный буфер, индикатор эриохром черный Т), редкоземельных элементов — при pH 5.2–5.5 (ацетатный буфер, индикатор ксиленоловый оранжевый) [23].

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (ООО “Инфраспек”) в области 4000–500 cm^{-1} . Образцы для съемки готовили в виде таблеток с бромидом калия. Температура съемки составляла 25°C. Ошибка измерения частот максимумов поглощения не превышала 3–4 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный эксперимент для монокристаллов соединений цинка и диспрозия выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Apex II (излучение MoK_α). Параметры элементарной ячейки уточняли по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности были введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS-2016/2 [24]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [25]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [26]) по F^2 по всем данным. Атомы Н молекул мочевины размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропным температурным фактором $U(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{N})$. Атомы Н молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены с $U(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{O})$, при уточнении структуры IV вводили ограничения расстояний Н–О и Н...Н. Для соединений церия и неодима (II, III) по данным неполного рентгеноструктурного эксперимента были определены параметры элементарной ячейки.

Кристаллографические характеристики комплексов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структур I и IV

Соединение	[Zn(H ₂ O) ₄ (Ur) ₂](NO ₃) ₂ (I)		[Dy(H ₂ O)(Ur) ₂ (NO ₃) ₃] (IV)
<i>M</i>	381.58		486.67
<i>T</i> , К	296	100	100
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	5.0927(5)	6.9687(3)	11.9815(7)
<i>b</i> , Å	7.1254(6)	10.0745(4)	8.8752(6)
<i>c</i> , Å	9.8431(9)	10.5021(4)	13.6939(7)
α , град	80.634(4)	67.718(1)	90
β , град	82.996(4)	88.475(1)	114.418(3)
γ , град	69.889(4)	70.787(1)	90
<i>V</i> , Å ³	330.09(5)	640.18(5)	1445.37(17)
<i>Z</i>	1	2	4
ρ , г/см ³	1.920	1.980	2.438
Число независимых отражений	2901	5616	5838
GooF	1.045	1.045	1.035
<i>R</i> _I / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0325/0.0755	0.0255/0.0580	0.0181/0.0350

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексных соединений нитратов цинка и РЗЭ с мочевиной осуществляли при мольном соотношении металл : лиганд = 1 : 2. Выбор соотношения реагентов был сделан на основе данных диаграмм растворимости систем нитрат металла—Ur—H₂O [12, 15]. В результате кристаллизации были получены комплексные соединения [Zn(H₂O)₄(Ur)₂](NO₃)₂ (I), [Ce(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃] (II), [Nd(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃] (III) и [Dy(H₂O)(Ur)₂(NO₃)₃] (IV).

Исследование методом ИК-спектроскопии (табл. S1) показало наличие координированных молекул воды в соединениях I—IV (широкие полосы в интервале 3625—3100 см^{−1}). Уширение данных полос поглощения объясняется образованием развитой системы водородных связей. Смещение полосы ν(CO) в сторону меньших частот по сравнению с ее положением в спектре свободной мочевины свидетельствует о координации мочевины через атом кислорода. Полосы в ИК-спектре I при 1370, 1024, 826 и 690 см^{−1} обусловлены колебаниями ν_s(NO), ν_{as}(NO), π(NO₃) и δ(ONO) некоординированного нитрат-иона [27]. В ИК-спектрах II—IV происходит расщепление полосы ν_s(NO) на две полосы при 1463—1482 и 1329—1384 см^{−1}; полосы ν_{as}(NO), π(NO₃) и δ(ONO) наблюдаются при 1036—1041, 810—818 и 732—748 см^{−1} соответственно, что характерно для бидентатно-координированных нитратных групп.

Методом рентгеноструктурного анализа определена молекулярная и кристаллическая структура I при комнатной температуре и 100 К. При комнатной температуре соединение I изоструктурно соединению кобальта аналогичного состава [Co(H₂O)₄(Ur)₂](NO₃)₂ [28]. Элементарная ячейка структуры I при температуре 296 К изображена на рис. 1.

При понижении температуры до 181(2) К происходит изменение элементарной ячейки — ее удвоение (табл. 1, рис. 2). Матрица преобразования удвоенной ячейки в исходную:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0.5 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & -1 \end{pmatrix}$$

Кристаллы I при температурах 296 и 100 К содержат centrosymmetrichные катионные комплексы, в которых координационное число цинка (КЧ) равно 6; координационный полиэдр — слегка искаженный октаэдр. Внутреннюю сферу составляют две монодентатные молекулы карбамида и четыре молекулы воды. Параметры структур приведены в табл. S2—S9. Нитрат-ионы внешнесферные. При температуре 296 К атом O(3) внешнесферного нитрат-иона имеет увеличенный по сравнению с другими атомами эллипсоид температурных смещений, а при 100 К две ориентации нитрат-иона неэквивалентны, что и приводит к удвоению ячейки. Как видно из рис. 2, не-

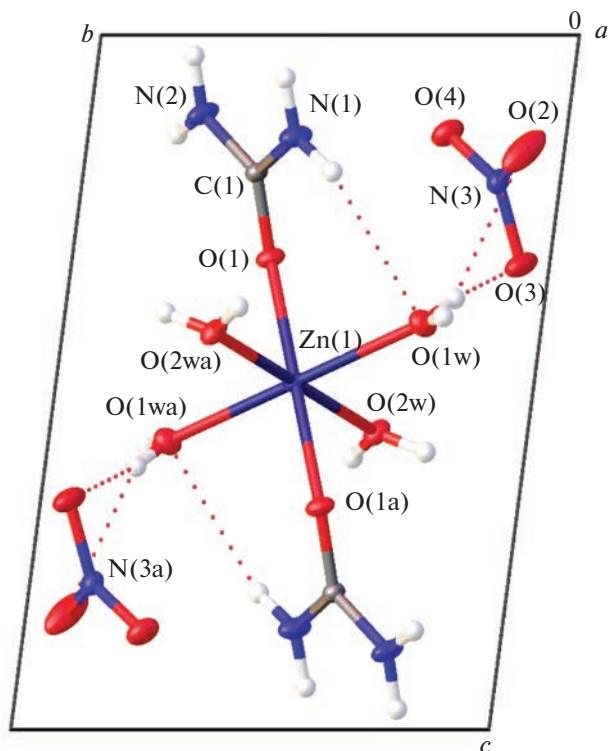


Рис. 1. Элементарная ячейка структуры I при температуре 296 К. Пунктиром изображены Н-связи. Преобразование симметрии: $a - (1 - x, 1 - y, 1 - z)$.

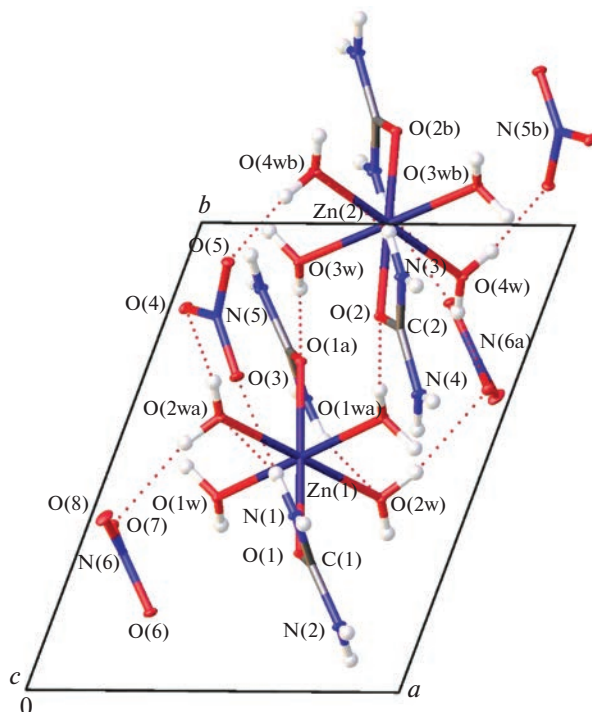


Рис. 2. Элементарная ячейка структуры I при температуре 100 К. Пунктиром изображены Н-связи. Преобразования симметрии: $a - (1 - x, 1 - y, 1 - z)$; $b - (1 - x, 2 - y, 1 - z)$.

сколько изменяется и ориентация молекул мочевины.

В структуре I при комнатной температуре присутствуют многочисленные связи типа $O-H\cdots O$ и $N-H\cdots O$ как внутрикомплексные, так и связывающие комплексные катионы с соседними катионами и нитрат-ионами (табл. S4). При фазовом переходе система Н-связей несколько изменяется (табл. S8). Главное отличие – при понижении температуры бифуркатная водородная связь координированной молекулы воды с внешнесферным нитрат-ионом $O(1w)-H(1D)\cdots O(2), O(3)$ становится обычной; длина связи при этом уменьшается от $3.132(3)-3.237(2)$ до $2.8544(12)$ Å, а угол $O-H\cdots O$ увеличивается от $151(3)^\circ-155(3)^\circ$ до $167.3(15)^\circ$. Кроме того, в одном из двух независимых комплексных катионов появляются внутримолекулярные водородные связи типа $N-H\cdots O$ между координированными молекулами мочевины и воды.

Комплекс празеодима состава $[Pr(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ описан в [21], а комплекс неодима $[Nd(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ – в [22]. Они различаются по строению. Соединение неодима, охарактеризованное в нашей работе, имеет такой же состав, но строение, отличное от описанного в [22]. Как и соединение церия, оно оказалось

изоструктурным ранее описанному соединению празеодима (табл. 2). Об этом свидетельствуют близость параметров ячейки и одинаковая симметрия.

Комплексы $[M(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ ($M = Ce, Pr, Nd$) имеют молекулярное строение; с центральным ионом связаны две молекулы воды, две молекулы мочевины и три нитрат-иона. Молекулы воды и молекулы карбамида играют роль монодентатных лигандов и координируются к центральному атому через донорные атомы кислорода. Нитратные группы играют роль бидентатных хелатирующих лигандов. Таким образом, КЧ центрального иона равно 10. Координационный полиэдр может быть описан как искаженный 10-вершинник. Однако, если представить все нитрат-ионы в виде точек [29], то такой полиэдр можно описать как искаженную пентагональную бипирамиду [21]. Комплексы $[M(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$, кристаллизующиеся в пр. гр. $C2/c$ и $P2_1/c$, различаются взаимным расположением лигандов. Так, в комплексе, описанном в [22], плоские молекулы мочевины повернуты друг относительно друга на 78° , а в представленных в данной работе комплексах аналогичного состава – почти на 90° .

Мочевинный комплекс диспрозия $[Dy(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$ (IV) имеет несколько иное кристаллическое и молекулярное строение. Центральный ион диспрозия координирует вокруг

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек $[M(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ ($M = Ce, Pr, Nd$)

Параметр	$[Ce(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$	$[Pr(Ur)_2(H_2O)_2(NO_3)_3]$ [21]	$[Nd(Ur)_2(H_2O)_2(NO_3)_3]$	$[Nd(Ur)_2(H_2O)_2(NO_3)_3]$ [22]
Пр. гр.	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$	$P2_1/c$
$a, \text{\AA}$	10.90(1)	10.7720(7)	10.81(1)	11.096(2)
$b, \text{\AA}$	8.99(1)	8.7877(6)	8.91(1)	6.620(1)
$c, \text{\AA}$	15.62(1)	15.3795(11)	15.54(1)	20.405(3)
β , град	97.35	96.876(2)	97.55	105.62(2)
Z	4	4	4	4

себя одну молекулу воды, две монодентатные молекулы мочевины и три бидентатных хелатирующих нитрат-иона (рис. 3). КЧ центрального иона диспрозия равно 9. Тип координационного полиэдра — искаженная одношапочная квадратная антипризма (рис. 4). Параметры структуры для представленного комплекса приведены в табл. S10–S13.

Интересным представляется сравнительный анализ длин связей валентных и торсионных углов в двух молекулярных комплексах: $[Pr(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ и $[Dy(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$. Можно отметить, что длины связей металл–кислород молекул карбамида в комплексе $[Dy(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$ на 0.064–0.121 Å меньше, чем в комплексе $[Pr(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$. Это вызвано уменьшением радиуса центрального атома.

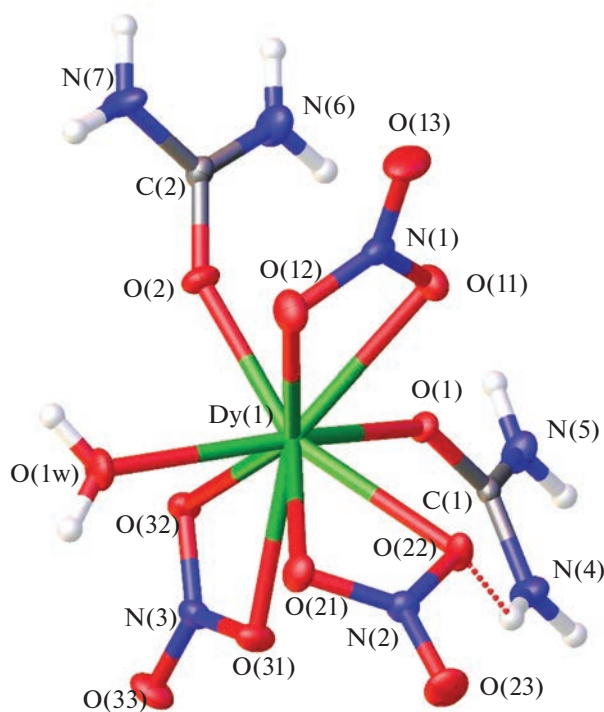


Рис. 3. Молекулярная структура $[Dy(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$ (IV). Пунктиром изображена H-связь.

В соединении празеодима центральный атом находится на двойной оси, соответственно, комплекс имеет симметрию C_2 . В соединении диспрозия центральный атом находится в общей позиции (позиция без элементов симметрии), и комплекс не имеет элементов симметрии (симметрия C_1). В комплексе $[Pr(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ обе молекулы карбамида являются эквивалентными и отклоняются от плоской геометрии на одинаковую величину торсионного угла: $Pr(1)-O(6)-C(1)-N(3) -151.95^\circ$, $Pr(1)-O(6)-C(1)-N(3a) -151.95^\circ$, а в молекуле $[Dy(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$ два карбамидных лиганда являются неэквивалентными и имеют различные величины длин связей и торсионных углов: $Dy(1)-O(1)-C(1)-N(4) -27.43^\circ$; $Dy(1)-O(2)-C(2)-N(6) 61.00^\circ$. Валентные углы $Dy-O-C$ для двух молекул карбамида в диспрозиевом комплексе отличаются друг от друга на 8.45° ($141.99(10)^\circ$ и $150.44(10)^\circ$ соответственно). При переходе от празеодима к диспрозию наблюдается уменьшение длин связей центрального

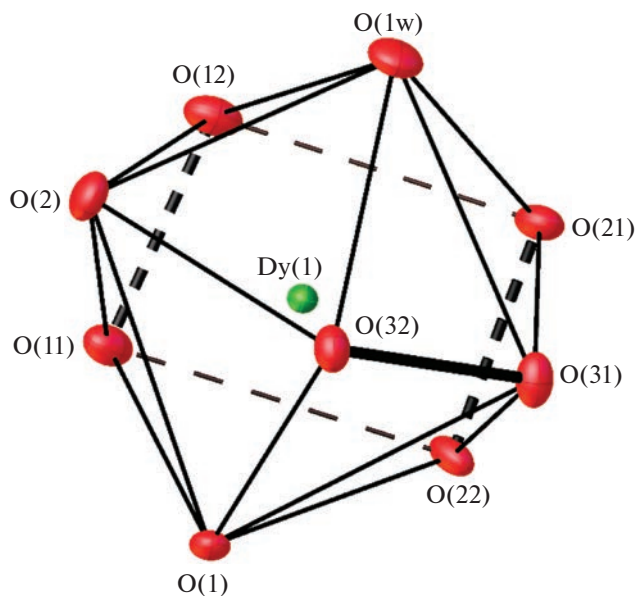


Рис. 4. Координационный полиэдр атома Dy в структуре $[Dy(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$ (IV). Ребра, занятые нитрат-ионами, показаны жирными линиями.

атома с атомами кислорода нитрат-ионов, которые в данных комплексах выполняют роль бидентатных хелатирующих лигандов (в комплексе диспрозия происходит укорочение связей на 0.181 Å).

Стоит отметить наличие в $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV) водородных связей (табл. S12). Их присутствие подтверждает и ИК-спектроскопия.

В отличие от комплекса цинка, для соединений РЗЭ не выявлено изменений структуры при изменении температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что мочевины могут образовывать с одними и теми же солями металлов, в том числе с нитратами, по несколько комплексов разного состава [15]. В настоящей работе удалось получить комплексы нитратов цинка и некоторых лантанидов с мочевиной состава 1 : 2. При этом нитрат-ионы в комплексе цинка являются внешнесферными, а в комплексах лантанидов — внутрисферными. Поскольку нитрат-ион относится к жестким основаниям, он хорошо координируется лантанидами, которые являются жесткими кислотами, но не образует связей с цинком, относящимся к промежуточным кислотам. Для достижения характерного КЧ (6 для цинка, 9 для диспрозия, 10 для церия, празеодима и неодима) центральные атомы достраивают координационную сферу молекулами воды.

Для комплекса цинка обнаружен полиморфный переход при 181 К. За счет возникновения неэквивалентности ориентации внешнесферного нитрат-иона при понижении температуры происходит удвоение элементарной ячейки.

CCDC номер 2216866 (I, 296 К), 2216867 (I, 100 К), 2203373 (IV, 100 К).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный анализ выполнен в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН, элементный анализ — в Центре коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. ИК-спектры мочевины (Ur) и комплексов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)_3$ (I),

$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (M = Ce (II), Nd (III)), $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV).

Таблица S2. Длины связей в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 296 К.

Таблица S3. Валентные углы в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 296 К.

Таблица S4. Водородные связи в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 296 К.

Таблица S5. Торсионные углы в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 296 К.

Таблица S6. Длины связей в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 100 К.

Таблица S7. Валентные углы в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 100 К.

Таблица S8. Водородные связи в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 100 К.

Таблица S9. Торсионные углы в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 100 К.

Таблица 10. Длины связей в $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV).

Таблица 11. Валентные углы в $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV).

Таблица 12. Водородные связи в $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV).

Таблица 13. Торсионные углы в $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borysiewicz M.A. // Crystals. 2019. Т. 9. №. 10. С. 505. <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>
2. Лыкошин Д.Д., Зайцев В.В., Костромина М.А., Есупов Р.С. // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 1. С. 36.
3. Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. // Журн. Сибирского федерального университета. Химия. 2010. Т. 3. № 2. С. 153
4. Husairi F. S., Ali S. M., Azlinda A. et al. // J. Nanomat. 2013. V. 2013. P. 163527. <https://doi.org/10.1155/2013/163527>
5. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 23. P. 14493. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
6. Pathak T.K., Kumar A., Swart C.W. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 97770. <https://doi.org/10.1039/c6ra22341a>
7. Moiseev N.V., Amosov A.P., Novikov V.A. et al. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2304. P. 020011. <https://doi.org/10.1063/5.0034761>
8. Smeets S., Lutz M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2011. V. 67. № 2. P. m50. <https://doi.org/10.1107/S0108270111000023>
9. Prior T.J., Kift R.L. // J. Chem. Crystallogr. 2009. V. 39. № 8. P. 558. <https://doi.org/10.1007/s10870-009-9517-0>
10. Koslowski N., Sanctis S., Hoffmann R.C. et al. // J. Mat. Chem. C. 2019. V. 7. № 4. P. 1048. <https://doi.org/10.1039/C8TC04660C>

11. *Edwards R.A., Easteal A.J., Gladkikh O.P. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1998. V. 54. P. 663.
<https://doi.org/10.1107/S0108768198000536>
12. *Baltrusaitis J., Sviklas A.M.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2015. V. 3. № 5. P. 950.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00067>
13. *Hussein G.A.M.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1996. V. 37. № 2. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/0165-2370\(96\)00941-2](https://doi.org/10.1016/0165-2370(96)00941-2)
14. *Zhan W., Guo Y., Gong X. et al.* // Chin. J. Catal. 2014. V. 35. № 8. P. 1238.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60189-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60189-3)
15. Solubilities Data Series. V. 13. Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates / Eds. Siekierski S., Salomon M., Mioduski T. London: Pergamon, 1983. 514 p.
16. *Кусков В.И., Треушников Е.Н., Соболева Л.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1097.
17. *Фурманова Н.Г., Сулайманкулова Д.Н., Худайбергерова Н.Б. и др.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 999.
18. *Koslowski N., Hoffmann R.C., Trouillet V. et al.* // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 31386.
<https://doi.org/10.1039/C9RA05348D>
19. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120759.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759>
20. *Караваяев И.А., Савинкина Е.В., Григорьев М.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1080.
21. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S.* // Polyhedron. 2020. V. 192. P. 114875.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875>
22. *Садиков Г.Г., Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Сулейманов Х.* // Коорд. химия. 1987. Т. 13. № 5. С. 689.
23. *Patrovsky V.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1959. V. 24. P. 3305.
24. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
26. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 714. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
27. *Накамото К.* // ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
28. *Рай Т.Ф., Куркутова Е.Н.* // Докл. Акад. наук СССР. 1972. Т. 204. № 3. С. 600.
29. *Sastri V.R., Perumareddi J.R., Rao V.R. et al.* Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes. Elsevier, 2003. P. 412.