

Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах
Институт проблем химической физики РАН

ПРОГРАММА И ТЕЗИСЫ
IX Национальной
кристаллохимической конференции

Суздаль, 4-8 июня 2018 г.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Алдошин Сергей Михайлович — председатель, ИПХФ РАН, академик
Хромова Елена Сергеевна — ученый секретарь, ИПХФ РАН
Антипов Евгений Викторович, МГУ, член-корреспондент РАН
Асланов Леонид Александрович, МГУ, профессор
Балагуров Анатолий Михайлович, ОИЯИ, профессор
Бельский Виталий Константинович, НИФХИ им. Карпова, профессор
Болдырева Елена Владимировна, НГУ, профессор
Дьяченко Олег Анатольевич, ИПХФ РАН, профессор
Еременко Игорь Леонидович, ИОНХ РАН, академик
Кривовичев Сергей Владимирович, СПбГУ, член-корреспондент РАН
Кукушкин Вадим Юрьевич, СПбГУ, член-корреспондент РАН
Литвинов Игорь Анатольевич, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, профессор
Лысенко Константин Александрович, ИНЭОС РАН, д.х.н.
Минкин Владимир Исаакович, ЮНЦ, академик
Овчаренко Виктор Иванович, МТЦ СО РАН, академик
Пушаровский Дмитрий Юрьевич, МГУ, академик
Сережкин Виктор Николаевич, СамГУ, профессор
Филатов Станислав Константинович, СПбГУ, профессор
Цирельсон Владимир Григорьевич, РХТУ им. Д.И. Менделеева, профессор

ПРОГРАММА

Конференция проводится при финансовой поддержке:



Российской академии наук



Института проблем химической физики РАН



Российского фонда фундаментальных исследований, Проект №18-03-20015



ООО «Брукер», Bruker AXS



TechnoInfo Ltd

IX Национальная кристаллохимическая конференция

Суздаль, 3 —8 июня 2018 года

Программа

воскресенье, 3 июня 2018 года	
с 14:00	Заезд и регистрация участников
20:00-21:00	ПРИВЕТСТВЕННЫЙ ФУРШЕТ
понедельник, 4 июня 2018 года	
КИНОКОНЦЕРТНЫЙ ЗАЛ	
9:30—9:45	ОТКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ
Председатель: С.М. Алдошин	
9:45—10:30	Кукушкин Вадим Юрьевич, Санкт-Петербургский государственный университет, ИМЕННЫЕ НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: КЛОНДАЙК ДЛЯ КРИСТАЛЛОГРАФОВ
10:30—11:15	Якубович Ольга Всеволодовна, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ МИНЕРАЛЬНЫХ ОКСОСОЛЕЙ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОГНОЗЫ И ПРИЛОЖЕНИЯ
11:15—11:30	Кофе—брейк
Председатель: И.Л. Еременко	
11:30—11:55	Воронина Юлия Константиновна, Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова РАН ИЗОИНДИГО: СТЕКИНГ, КРОСС-СОПРЯЖЕНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
11:55—12:20	Чураков Андрей Викторович, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Н-СВЯЗАННЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛЕКУЛ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПЕРОКСОСОЛЬВАТАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
12:20—12:40	Федотов Станислав Сергеевич, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Сколковский институт науки и технологий ВЗАИМОСВЯЗЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРИДОФОСФАТОВ $AxMPO_4F$ КАК КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
12:40—13:00	Луценко Ирина Александровна, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН НОВЫЕ ПОЛЯДЕРНЫЕ АРХИТЕКТУРЫ В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ Fe(III)
13:00—13:30	Кузьмина Людмила Георгиевна, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН НОВАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ПРИРОДА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ С УЧАСТИЕМ МЕЗОФАЗЫ
13:30-14:30	Перерыв на обед

КИНОКОНЦЕРТНЫЙ ЗАЛ	
Председатель: В.Ю. Кукушкин	
14:30—15:15	Алдошин Сергей Михайлович , Институт проблем химической физики РАН СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНО-ИОННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Со. ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ
15.15—16.00	Бубнова Римма Сергеевна , Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ПРИМЕРЕ БОРАТОВ
16.00—16.20	Пересыпкина Евгения Владимировна , Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН ПЕНТАФОСФАФЕРРОЦЕН: ГИГАНТСКИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ
16:20—16:35	Кофе—брейк
Председатель: Ю.Г. Горбунова	
16:35—17:05	Лодочникова Ольга Александровна , Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова РАН СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИНТОНЫ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ В РАЗЛИЧНОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ОКРУЖЕНИИ
17:05—17:30	Шевченко Александр Петрович , Самарский Национальный Исследовательский Университет имени академика С.П. Королева ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ О ЛИГАНДАХ СНИМОК В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
17:30—17:45	Самигулина Аида Ильдусовна , Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова РАН ПОЛИМОРФИЗМ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДОКСИНА, СПОСОБНЫХ К ГЕНЕРАЦИИ ВТОРИЧНЫХ ГАРМОНИК, ПО ДАННЫМ МОНОКРИСТАЛЛЬНОЙ И ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ
17:45—18:10	Александров Евгений Викторович , Самарский Национальный Исследовательский Университет имени академика С.П. Королева ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ И ДИЗАЙН КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ
18:10—18:35	Долгушин Федор Михайлович , Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АРХИТЕКТУРЫ «ГОСТЬ-ХОЗЯИН» НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРАЗОЛАТОВ МЕДИ(I) И СЕРЕБРА(I)
19:40	КРУГЛЫЙ СТОЛ <i>Приоритетные направления химии и наук о материалах в рамках реализации стратегии научно-технического развития РФ</i> Модераторы – Лутовинов А.А. Горбунова Ю.Г.

вторник, 5 июня 2018 года	
КИНОКОНЦЕРТНЫЙ ЗАЛ	
Председатель: К.А. Лысенко	
9:30—10:15	Горбунова Юлия Германовна , Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: КЛЮЧЕВАЯ РОЛЬ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВАИМОДЕЙСТВИЙ
10:15—11:05	Кривовичев Сергей Владимирович , Кольский Научный Центр Российской академии наук КРИСТАЛЛОХИМИЯ И «НОВАЯ МИНЕРАЛОГИЯ»: МИНЕРАЛЬНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ И ЕЕ ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ
11:05—11:35	Фукин Георгий Константинович , Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ: ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, НЕЛОКАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
11:35—11:50	Кофе—брейк
Председатель: С.В. Кривовичев	
11:50—12:15	Цымбаренко Дмитрий Михайлович , Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ КАРБОКСИЛАТОВ И БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
12:15—12:40	Сидоров Алексей Анатольевич , Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН КАРБОКСИЛАТЫ КАДМИЯ И 3d-МЕТАЛЛОВ
12:45—13:10	Кискин Михаил Александрович , Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА
13:10—13:35	Палий Андрей Владимирович , Институт проблем химической физики РАН ЭЛЕКТРОПОВОЙ КОНТРОЛЬ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КВАНТОВОЙ ЗАПУТАННОСТИ В ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ КЛАСТЕРАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ: АНАЛИЗ СЛУЧАЕВ ЛИНЕЙНОГО ТРИФЕРРОЦЕНА FeIII2FeII и ПОЛИОКСОВАНАДАТА [GeV14O40]8-
13:35-14-30	Перерыв на обед
Секция 1	
Председатель: Г.К. Фукин	
14:30—15:05	Корлюков Александр Александрович , Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН МЕТАЛЛОСИЛОКСАНЫ И МЕТАЛЛОГЕРМОКСАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ: СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЯ
15:05—15:30	Нефедов Сергей Евгеньевич , Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН ХИМИЯ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

15:25—15:50	Гринева Ольга Витальевна, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова СРАВНЕНИЕ РАЗНЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭНЕРГИЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ
15:50—16:10	Бакакин Владимир Васильевич, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН КАК АНИОНЫ (ВОЗ)3– И (F,Cl,Br)1– ВЗАИМООБУСТРАИВАЮТСЯ В РАЗЛИЧНЫХ КАТИОННЫХ МАТРИЦАХ (НА ПРИМЕРЕ СЕРИИ БОРАТО-ГАЛОГЕНИДОВ M2+: nM3(ВОЗ)2·mMX2)
16:10—16:25	Кофе—брейк
Председатель: А.А. Корлюков	
16:25—16:50	Боженко Константин Викторович, Институт проблем химической физики РАН КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ СТРУКТУРА – СВОЙСТВА В ОКСИДАХ ХРОМА
16:50—17:10	Утенышев Андрей Николаевич, Институт проблем химической физики РАН СТРУКТУРНЫЙ ДИЗАЙН НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ – ДОНОРАМИ МОНООКСИДА АЗОТА (NO)
17:10—17:35	Политова Екатерина Дмитриевна, Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ И ТИТАНАТА НАТРИЯ-ВИСМУТА
Секция 2	
14:30—17:20	Семинар для пользователей оборудования компании Bruker AXS Ведущий: Д. Голованов
17:35—19:00	СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ
19:40	КРУГЛЫЙ СТОЛ "Геном материалов": есть ли место для кристаллохимии? Модератор: В.Г. Цирельсон

среда, 6 июня 2018 года	
КИНОКОНЦЕРТНЫЙ ЗАЛ	
Председатель: Е.А. Антипов	
9:30—10:15	Абакумов Артем Михайлович , Сколковский институт науки и технологий КРИСТАЛЛОХИМИЯ АНИОННЫХ РЕДОКС-РЕАКЦИЙ В КАТОДАХ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
10:15—10:45	Асланов Леонид Александрович , Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова ИНЖИНИРИНГ 2D НАНОКРИСТАЛЛОВ
10:45—11:15	Блатов Владислав Анатольевич , Самарский Национальный Исследовательский Университет имени академика С.П. Королева КРИСТАЛЛОХИМИЯ ЦЕОЛИТОВ: НОВЫЕ МОДЕЛИ И МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ
11:15—11:45	Федянин Иван Иванович , Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН ОТ ТРАДИЦИОННОЙ К СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ: КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ И ТАУТОМЕРНЫЕ ФОРМЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТОНОВ
11:45—12:00	Кофе—брейк
Председатель: В.А. Блатов	
12:00—12:30	Антипов Евгений Викторович , Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОФОСФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В NA- И K-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ
12:30—12:50	Голубь Александр Семенович , Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН ФАКТОРЫ СТАБИЛИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ СЛОИСТЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОСБОРКИ
12:50—13:10	Шилов Геннадий Викторович , Институт проблем химической физики РАН КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ 2,4,6,8,10,12-ГЕКСАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРТЦИТАНА С СОЛЯМИ ДИНИТРАМИДА ТРИЭТИЛ- И ДИЭТИЛАММОНИЯ
13:10—13:30	Супоницкий Кирилл Юрьевич , Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ МОЛЕКУЛЫ В КРИСТАЛЛ КАК МЕРА ЭФФЕКТИВНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКИ
13:30-14:20	Перерыв на обед
Секция 1	
Председатель: Г.В. Шилов	
14:20—14:40	Летягин Глеб Андреевич , Институт "Международный томографический центр" СО РАН КОМПЛЕКС Cu(hfac)₂ С НИТРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ: НЕПОВТОРЯЮЩИЕСЯ МАГНИТНО-СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
14:40—15:00	Дмитриенко Владимир Евгеньевич , Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

	СЕМЕЙСТВО РОДСТВЕННЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СТРУКТУР В КРЕМНИИ
15:00—15:20	Шестимерова Татьяна Алексеевна , Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ИОДИДОВ ВИСМУТА(III)
15:20—15:40	Назарчук Евгений Васильевич , Санкт-Петербургский государственный университет МИКРОПОРИСТЫЕ И МЕЗОПОРИСТЫЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ УРАНА С КОМПЛЕКСАМИ T6+O4 (T = S, Cr, Se) ТЕТРАЭДРОВ
15:40—15:55	Манин Алексей Николаевич , Институт химии растворов РАН ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ И СОКРИСТАЛЛОВ С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ
Секция 2	
Председатель: А.М. Абакумов	
14:20—14:40	Зорина Леокадия Вениаминовна , Институт физики твердого тела РАН НОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ M(DAPSC) И ИХ АНАЛОГОВ
14:40—15:00	Гребенюк Дмитрий Ильич , Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПРИМЕНЕНИЕ В МОСДС
15:00—15:20	Макарова Ирина Павловна , Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН ПРИРОДА ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ-СУПЕРПРОТОНИКАХ
15:20—15:40	Бардин Андрей Александрович , Институт проблем химической физики РАН РАЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОВОДНИКОВ. ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ.
15:40—16:00	Леонидов Иван Ильич , Институт химии твердого тела УрО РАН КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ GERMANATOV СИСТЕМЫ SAO-GeO2-Y2O3
16:00—16:15	Кофе—брейк
Секция 1	
Председатель: М.Г. Хренова	
16:15—16:40	Ананьев Иван Вячеславович , Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ
16:40—16:55	Синельщикова Анна Александровна , Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН НЕОБЫЧНАЯ ТОПОЛОГИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА НА ОСНОВЕ ПОФИРИНИЛФОСФОНАТА НИКЕЛЯ(II)
16:55—17:15	Дмитриенко Артем Олегович , Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ БЕЗ УЧИТЕЛЯ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ И ПОИСКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТОНОВ
17:15—17:35	Толстихина Алла Леонидовна , Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

	СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПОСЛОЙНО ВВЕДЕННОЙ ПРИМЕСЬЮ ХРОМА
17:35—17:50	Володин Александр Дмитриевич , Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ «КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ»
17:50—18:05	Карноухова Валентина Александровна , Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНТАКТЫ N...N, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ
Секция 2	
Председатель: С.В. Симонов	
16:15—16:35	Гуржий Владислав Владимирович , Санкт-Петербургский государственный университет КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА В СЕШАННЫХ СУЛЬФАТО-СЕЛЕНАТАХ УРАНИЛА И НЕПТУНИЛА
16:35—16:55	Бритвин Сергей Николаевич , Санкт-Петербургский государственный университет СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ПРИРОДНЫХ ЗЕМНЫХ ФОСФИДОВ
16:55—17:15	Чаркин Дмитрий Олегович , Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова СЛОИСТЫЕ ФТОРИДЫ СВИНЦА И ОКСИДЫ ВИСМУТА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ АНИОНАМИ: СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИИ, РАЗЛИЧИЯ И ТЕНДЕНЦИИ
17:15—17:35	Лазоряк Богдан Иосипович , Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ И ВАНАДАТОВ КАЛЬЦИЯ
17:35—17:55	Кабанова Наталья Александровна , Самарский Национальный Исследовательский Университет имени академика С.П. Королева МОДЕЛИРОВАНИЕ КИСЛОРОД-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СОЕДИНЕНИЯХ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ ПОМОЩИ ГИБРИДНОГО ТОПОЛОГО-КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОГО МЕТОДА
19:40	Обзорная лекция о возможностях использования ПО Кембриджского центра структурных данных (CCDC) в учебной и научной работе. Докладчик Вологжанина Анна Владимировна

четверг, 7 июня 2018 года

КИНОКОНЦЕРТНЫЙ ЗАЛ

Председатель: О.А. Лодочникова

9:30—10:15 Хренова Мария Григорьевна, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И СОВРЕМЕННАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ: КОМПЛЕМЕНТАРНОСТЬ И СИНЕРГИЯ

10:15—10:45 Барташевич Екатерина Владимировна, Южно-Уральский государственный университет
КЛАССИФИКАЦИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ – ПРИНЦИП ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО САЙТА

10:45—11:10 Вологжанина Анна Владимировна, Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН
МАЛОНАТЫ ЦИНКА В РЕАКЦИЯХ С 4,4'-БИПИРИДИНОМ И ЕГО АНАЛОГАМИ: ПРОГНОЗ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ, ТВЕРДОФАЗНЫЕ ФОТОИНИЦИИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ

11:10—11:35 Кржижановская Мария Георгиевна, Санкт-Петербургский государственный университет
ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ С ПОНИЖЕНИЕМ СИММЕТРИИ ПРИ НАГРЕВАНИИ

11:35—11:50 Кофе—брейк

Председатель: Р.С. Бубнова

11:50—12:15 Захаров Борис Александрович, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ОТКЛЕНА КРИСТАЛЛОВ ПРИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССАХ

12:15—12:35 Корчагин Денис Владимирович, Институт проблем химической физики РАН
УНИКАЛЬНЫЙ ПРИМЕР ОКТАЭДРИЧЕСКОГО ВЫСОКОСПИНОВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(III) СО S = 2

12:35—12:55 Клечковская Вера Всеволодовна Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
МНОГООБРАЗИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕПЕЙ ХИТОЗАНА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

12:55—13:20 Симонов Сергей Владимирович, Институт физики твердого тела РАН
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ, СОЧЕТАЮЩИХ ПРОВОДИМОСТЬ С ЭФФЕКТОМ СПИН-КРОССОВЕРА

13:20-14:10 Перерыв на обед

Председатель: В.Г. Цирельсон

14:10—14:25 Горелова Людмила Александровна, Санкт-Петербургский государственный университет
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПАРАЦЕЛЬЗИАНЕ BaAl₂Si₂O₈ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

14:25—14:45 Шванская Лариса Викторовна, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ

	ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
14:45—15:05	Ахметшина Татьяна Геннадиевна , Самарский Национальный Исследовательский Университет имени академика С.П. Королева ПРОГНОЗ И СИНТЕЗ НОВОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА В СИСТЕМЕ SC-PD
15:05—15:20	Светогоров Роман Дмитриевич , Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" ПОРОШКОВАЯ ДИФРАКЦИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ НА СТАНЦИИ «РСА» КУРЧАТОВСКОГО ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
15:20—15:45	Залого Александр Николаевич , Сибирский федеральный университет ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИФРАКЦИОННОГО СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО АНАЛИЗА
15:45—16:00	Кофе—брейк
	Председатель: С.К. Филатов
16:00—16:15	Колышкин Николай Александрович , Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНОМАЛЬНОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДА $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$
16:15—16:30	Исламов Даут Ринатович , Казанский (Приволжский) федеральный университет ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ: ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ
16:30—16:45	Вилкова Анна Евгеньевна , Владимирский государственный университет ГАРМОНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВНЕШНЕЙ ФОРМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ
16:45—17:45	<i>Последние достижения компании RIGAKU OXFORD DIFFRACTION. Новое поколение монокристалльных дифрактометров</i> Докладчик Корнейчик Олег Евгеньевич
19:00-21:00	БАНКЕТ

<u>пятница, 8 июня 2018 года</u>	
Председатель: Л.А. Асланов	
10:20–10:45	Дзябченко Александр Валентинович , Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МОЛЕКУЛ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР
10:45—11:15	Талис Александр Леонидович , Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН ТЕТРАБЛОК - БАЗИСНАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ ЕДИНИЦА СТРУКТУР, ДОПУСКАЮЩИХ АППРОКСИМАЦИЮ ЦЕПЯМИ ПРАВИЛЬНЫХ ТЕТРАЭДРОВ
11.15-11:35	Венер Михаил Владимирович Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ НИЗКОЧАСТОТНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ И ПОДВИЖНОСТЬЮ ЗАРЯДОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНА (ТСNQ) И ЕГО ФТОР ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
11:15—11:30	ЗАКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ АНИОННЫХ РЕДОКС-РЕАКЦИЙ В КАТОДАХ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.

Абакумов А.М.

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия, a.abakumov@skoltech.ru

Исследования катодных материалов в последние несколько лет создали новую систему представлений о роли катионной редокс-пары $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ (M – переходный металл) в компенсации заряда при (де)интеркаляции щелочного металла и продемонстрировали, что анионная редокс-пара $O_2^{n-}/2O^{2-}$ ($3 > n > 1$) может также вносить существенный вклад в общую удельную емкость катодного материала. Экспериментально обнаружено и теоретически обосновано, что решеточный кислород может принимать непосредственное участие в редокс-реакции и что обратимое окисление кислорода способно участвовать в компенсации заряда и обеспечивать дополнительную емкость, что может дать возможность получить новое поколение катодных материалов. В докладе на примере слоистых и каркасных сложных оксидов 4d и 5d переходных металлов будут рассмотрены структурные трансформации, сопровождающие обратимое окисление кислорода в катодных материалах и идентифицированы условия, при которых этот процесс приводит к появлению дополнительной электрохимической емкости. При помощи просвечивающей электронной микроскопии с коррекцией аберраций показано образование ковалентной связи O-O при деинтеркаляции катионов щелочного металла из слоистого оксида Li_2IrO_3 . В $LiRhO_2$, изоструктурном и изоэлектронном $LiCoO_2$, окисление кислородной подрешетки приводит к переходу слоистой структуры типа хлорида натрия к туннельной структуре срастания рутила и рамделлита. В полианионных катодных материалах вовлечение кислородной подрешетки в редокс-реакции может быть непосредственно связано с наличием концевых кислородов групп XO_4^{n-} , не связанных с катионами переходного металла. Детальное структурное исследование деинтеркаляции Li и Na из материалов, содержащих такие атомы кислорода позволяет определить их роль в компенсации заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-00370-а).

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНО-ИОННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Co. ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

С.М. Алдошин¹, Д.В. Корчагин¹, А.В. Палий^{1,2}, Б.С. Цукерблат³

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия;

² Институт прикладной физики, Кишинев, Moldova;

³ Университет Бен-Гуриона в Негеве, Беэр-Шева, Израиль

Email: sma@icp.ac.ru

В докладе на основе литературных данных обсуждается строение и магнитные свойства моно-ионных магнитов (SIM) на основе комплексных соединений Co(I), Co(II), Co(III). Рассматриваются особенности строения и магнитной анизотропии комплексов Co с координационным числом 2, 4, 5, 6, 7 и 8, влияние лигандного окружения на искажение координационного узла Co и медленную магнитную релаксацию молекул.

Особое внимание уделено результатам экспериментальных исследований и теоретического моделирования гексакоординированных комплексов Co(II) и Co(III), с отрицательной и положительной магнитной анизотропией, полученных в последние годы авторами с сотрудниками [1,2]. Анализ магнитной анизотропии этих комплексов базировался на использовании дополнительных экспериментальных методик, таких как СКВИД магнитометрия и ЭПР спектроскопия, а также на теоретическом моделировании с использованием параметризованного гамильтониана Гриффитса с набором параметров, полученных из *ab initio* расчетов. Проведенный анализ свидетельствует о преимущественно триаксиальном характере магнитной анизотропии этих комплексов с различными знаками аксиальных компонентов. Обнаруженные АС сигналы магнитной восприимчивости, зависящие от частоты осцилирующего поля, показывают, что независимо от знака аксиальной анизотропии, комплексы Co(II) проявляют медленную парамагнитную релаксацию в постоянном магнитном (DC) поле, то есть, принадлежат к классу неодноосевых моноионных магнитов, индуцированных полем (FI-SIMs). Такой тип поведения SIM объясняется Крамерсовым характером Co(II) иона [1, 2].

Литература

- [1] A. V. Paliy, D. V. Korchagin, E. A. Yureva, A. V. Akimov, E. Ya. Misochko, G. V. Shilov, A. D. Talantsev, R. B. Morgunov, S. M. Aldoshin, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 9696-9706.
- [2] D. V. Korchagin, A. V. Paliy, E. A. Yureva, A. V. Akimov, E. Ya. Misochko, G. V. Shilov, A. D. Talantsev, R. B. Morgunov, A. A. Shakin, S. M. Aldoshin, B. S. Tsukerblat, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 7540-7548.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Договор № 14.W03.31.0001-Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка).

ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ И ДИЗАЙН КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Александров Е.В.

Самарский университет, г. Самара, Россия.

*Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия.
aleksandrov_ev1@mail.ru*

За последние несколько десятков лет накоплен большой объем кристаллоструктурной информации, которая хранится в базах данных расшифрованных структур (CSD, ICSD и теоретически сгенерированных цеолитов и металл-органических каркасов MOF. Как показывает практика эти базы содержат много повторяющейся и несистематизированной информации, что затрудняет поиск кристаллохимических закономерностей для дизайна новых материалов. Поэтому развитие систематической методологии для распознавания структур является не только важным фундаментальным вопросом, но и имеет практическое значение. В рамках решения этой задачи мы разработали и представили несколько подходов реализованных в пакете программ TorosPro [1].

1. Алгоритм идентификации уникальных структур и структурных изомеров. Он основан на сравнении набора дескрипторов, который рассчитываются для сеток связей в структуре. Алгоритм рассмотрен на примере анализа известной базы данных CoRE-MOF, содержащей 502 оптимизированные структуры металл-органических каркасов и обнаружили 78 дублированных записей и 52 изомеров различного типа [2].

2. Систематика типов переплетений полимерных сеток. С помощью ранее предложенного нами метода построения кольцевых сеток проанализирована топология переплетения 1281 2D координационных полимеров [3]. Показано, что каждому типу переплетения, может быть сопоставлен свой набор структурных характеристик переплетающихся мотивов: топологический тип сетки, тип переплетения, степень взаимопроникновения, степень катенации, ориентация сеток. Описаны случаи изомерии переплетения.

3. Поиск корреляций между локальными и глобальными топологическими характеристиками структур. Выполнен анализ 794 координационных полимеров, построенных на основе комплексов малоновой кислоты, ее анионов и производных [4]. Обнаруженные взаимосвязи приведены в общую схему дизайна, учитывающую способы связывания строительных единиц и топологические мотивы полимерных сеток.

4. Алгоритм выделения и анализа координационных полимеров, построенных на основе бесконечных цепочечных строительных единиц (ЦСЕ). Обнаружен и проанализирован первый пример металл-органического каркаса в котором средние линии ЦСЕ пересекаются. Выявлены и предложены способы дизайна подобных структур [5].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №16-13-10158), Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-37-00147) и Министерства образования и науки РФ (ГЗ №1.6101.2017/9.10).

1. V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 3576.

2. S. Barthel, E. V. Alexandrov, D. M. Proserpio, B. Smit *Distinguishing metal-organic frameworks. Cryst. Growth Des.*, 2018, отправлена в редакцию.

3. E. V. Alexandrov, V. A. Blatov, D. M. Proserpio. *CrystEngComm*, 2017, 19, 1993.

4. N. V. Gogoleva, E. N. Zorina-Tikhonova, A. S. Bogomyakov, N. N. Efimov, E. V. Alexandrov, E. A. Ugolkova, M. A. Kiskin, V. V. Minin, A. A. Sidorov, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 3, 547.

5. E. V. Alexandrov, A. V. Goltsev, M. O'Keeffe, and D. M. Proserpio. *Cryst. Growth Des.*, 2017, 17, 2941.

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ.

Ананьев И.В., Лысенко К.А.

Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва, Россия.

На основе результатов квантово-химических расчетов, проведенных в приближении Борна-Оппенгеймера, и последующего топологического анализа статической функции электронной плотности в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в Молекулах» формулируются и обсуждаются следующие свойства атомно-молекулярных систем: «размываемость» (устойчивость) взаимодействий относительно колебательных сдвигов атомных ядер, меры пластической и эластичной деформаций межатомных взаимодействий (прочность химического связывания), энергия колебаний атомных ядер.

В частности, предлагается новый метод анализа свойств взаимодействий между бейдеровскими атомными бассейнами, основанный на феноменологии теории катастроф и заключающийся в анализе «облаков» критических точек статической функции электронной плотности, получаемых при сдвигах атомных ядер. Для функции электронной плотности, получаемой в седловой точке поверхности потенциальной энергии системы, рассматриваются и обосновываются новые корреляционные зависимости между интегралами по межатомным поверхностям и мерами прочности связывания – энергией связывания и двухатомной силовой постоянной. Наконец, демонстрируется возможность аналитического расчета энергии нулевых колебаний атомных ядер из свойств распределения электронной плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 16-33-60133).

Перспективы фторидо-фосфатов щелочных и переходных металлов для их использования в качестве катодных материалов в металл-ионных аккумуляторах

Е.В. Антипов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991,
Москва, Россия

Для значительного расширения области использования накопителей электрической энергии необходимо достигнуть существенного улучшения их удельной энергии и мощности, срока службы и безопасности. Эти характеристики аккумулятора в значительной степени определяются типом катодного материала. Фторидо-фосфаты переходных металлов состава A_xMPO_4F ($A = Li, Na, K, M = V, Fe, Co$) имеют ряд преимуществ по сравнению с существующими оксидными катодными материалами: существенное увеличение рабочих напряжений и значительно более быстрая кинетика [1].

Отличительной структурной особенностью A_2MPO_4F материалов является наличие «болтающихся» атомов кислорода, связанных только с атомами фосфора и щелочных металлов, но не включенных в координационную сферу переходных металлов. Эти атомы кислорода определяют механизм трансформации структуры катодного материала при деинтеркаляции катиона щелочного металла. Различные активности позиций катионов щелочного металла, окруженных разным количеством подобных атомов кислорода, объясняют различие в механизмах деинтеркаляции катионов щелочного металла в слоистом материале Na_2FePO_4F в Na- или в Li-ионных ячейках. В каркасной структуре Li_2FePO_4F происходит значимое катионное перемешивание (лития и железа) при зарядке (деинтеркаляции лития) в электрохимической ячейке для компенсации BVS «болтающихся» атомов кислорода, вследствие удаления катионов Li из их координационной сферы [2].

Нами получен новый материал на основе ванадия $AVPO_4F$ ($A = Li, K$) со структурой типа $KTiOPO_4$, который демонстрирует очень высокие мощностные характеристики [3]. В каркасе VPO_4F могут обратимо интеркалироваться катионы лития, натрия, калия и рубидия, что делает $AVPO_4F$ перспективным катодным материалом для металл-ионных аккумуляторов [4].

В докладе будут представлены наши результаты по катодным материалам на основе фторидо-фосфатов с особым вниманием на анализ взаимосвязей между особенностями кристаллической структуры и электрохимическими свойствами.

Литература:

- [1] E.V. Antipov *et al.* IUCrJ 2 (2015) 85-94.
- [2] O.M. Karakulina *et al.* Chem. Mater. 28 (2016) 7578-7581.
- [3] S.S. Fedotov *et al.* Chem. Mater., 28 (2016) 411-415.
- [4] V.A. Nikitina *et al.* JES, 164 (2017) A6373-A6380.

Инжениринг 2D нанокристаллов

Асланов Л.А., Пасешниченко К.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химфак, Москва, РФ, aslanov@struct.chem.msu.ru

Область возможного использования 2D нанокристаллов (нанолистов) простирается от солнечных панелей до медицины, где гидрозоли, содержащие 2D нанокристаллы гидрофосфата магния, могут использоваться при лечении переломов костей благодаря их уникальным тиксотропным свойствам. Из 2D нанокристаллов сделаны уникальные сенсоры, катализаторы, в частности фотокатализаторы, материалы для биоимиджинга и электродов электрических аккумуляторов или суперконденсаторов, смазочные материалы, чернила для печати электронных схем, фотодетекторы и многое другое.

Существуют две принципиально разных группы методов получения 2D нанокристаллов: эксфолиация кристаллов и темплатный синтез. Нами разрабатывается метод синтеза 2D нанокристаллов с помощью перфторфенильных ПАВов. Из водного раствора были получены монокристалльные наноллисты CaS монокристалльной толщины с латеральными размерами 2x3 мкм, что подтвердило возможность получения 2D нанокристаллов перфторфенильным методом.

Были исследованы условия получения нанокристаллов PbS при комнатной температуре при разных pH среды. При pH=10-12 были получены хорошо оформленные мезокристаллы. Перфтортиофенильные лиганды не входят в поверхностный слой нанокристаллов при синтезе в щелочной среде. Латеральные размеры нанокристаллов достигали 40 нм. Изменение основности водного раствора до pH=9 способствует получению плоских нанокристаллов без включения в них фторированных лигандов. Однако, если в реакционную среду добавить Na₂H₂EDTA, где EDTA этилендиаминтетраацетат ион, то при pH=9 образуются два вида конкреций нанокристаллов PbS, одна из них состоит из мелких нанокристаллов PbS с большим количеством фтора. Максимально кислая среда, которую мы использовали в этой серии экспериментов, имела pH=5-6. При концентрации Pb(NO₃)₂ 2.10⁻³ М. есть обширные области, идентичные тем, что наблюдались в присутствии EDTA, а при увеличении концентрации Pb(NO₃)₂ на три порядка в среде ацетатного буфера (pH=5) образовались наностержни и нанотрубки, которые не содержали фтора, а дифракционная картина свидетельствовала о поликристалличности трубок.

Аналогично были получены 2D наномезокристаллы CdS. При pH=3-5 они образуют наноленты длиной несколько микронов и шириной около 50 нм. Наноленты содержали значительное количество фторированных лигандов. О роли перфторотиофенола в кристаллообразовании при pH=3-5 можно догадываться, учитывая мотив кристаллической структуры [Cd(SC₆F₅)₂DMF]_n. Она полимерная; атомы серы тиофенольных групп являются мостиковыми лигандами. Такой монослой может располагаться на поверхности нанокристаллов CdS, если на поверхности нет гидроксид ионов. Однако синтезированные при pH=11 мезокристаллы CdS пластинчатые (Fig. 21, 22), а не ленточные, и они не содержат фторированных лигандов. По-видимому, в щелочной среде гидроксильные группы на поверхности нанокристаллов CdS мешают самосборке квантовых точек в кристалл в отличие от PbS. В щелочном растворе гидроксид ионы, судя по результатам экспериментов, покрывают поверхность кристалла из-за меньшей растворимости дигидроксида кадмия в сравнении с растворимостью [CD(SC₆F₅)₂DMF]_n.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 15-03-06948) и Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

ПРОГНОЗ И СИНТЕЗ НОВОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА В СИСТЕМЕ Sc-Pd.

Ахметшина Т.Г.,¹ Солоха П.Г.,² Блатов В.А.,¹ Прозерпио Д.М.,^{1,3} Сакконе А.²
Akhmetshina.tanya@yandex.ru

1. Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
2. Università degli Studi di Genova, Genova, Italy
3. Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano, Milano, Italy

С помощью нанокластерного анализа (комплекс программ ToposPro; <http://topospro.com>) и DFT расчетов осуществлен прогноз и проведена успешная экспериментальная проверка существования нового интерметаллида в системе Sc-Pd. При изучении класса интерметаллидов, содержащих кластеры Маккея [1] в качестве строительных единиц, была обнаружена группа соединений, принадлежащих структурному типу Sc_7M_{13} ($M=Rh, Pt, Fe, Ir, Ru$) [2]. Нанокластерный анализ [3] показал, что данные структуры могут быть построены из нанокластеров двух типов: кластера Маккея и икосаэдра [4]. Согласно проведенным нами DFT расчетам, должно существовать соединение схожего строения и стехиометрического состава в системе Sc-Pd, также содержащее кластеры Маккея. Отметим, что система Sc-Pd изучена давно, но соединения, содержащие кластер Маккея, ранее в ней обнаружены не были. Синтез нового интерметаллида был осуществлен сплавлением металлов в атомном соотношении Sc:Pd 4:1 в электродуговой печи в атмосфере аргона. В результате была получена частично разупорядоченная фаза состава $Sc_{56}Pd_{15}$, пространственная группа *Immm*. В полном соответствии с прогнозом в структуре обнаружены кластеры Маккея ($Pd@Sc_{12}@Sc_{30}Pd_{12}$), причем атомное разупорядочение их не затронуло. Согласно нанокластерному анализу, кроме кластеров Маккея в структуре $Sc_{56}Pd_{15}$ также имеются два неэквивалентных икосаэдра ($Pd@Pd_2Sc_{10}$ и $Pd_{0.3}Sc_{0.7}@Pd_2Sc_{10}$), один из которых разупорядочен. Центры кластеров Маккея образуют объемно-центрированную упаковку, пустоты в которой заполняют икосаэдрические кластеры. Нами также получена изоструктурная тернарная фаза состава $Sc_{54}Pd_{13.74}Al_{2.91}$, в которой кластеры Маккея, как базовые строительные блоки структуры, остаются упорядоченными и геометрически неискаженными. Полученные результаты свидетельствуют, что структурно-топологические корреляции в комбинации с квантово-химическим моделированием могут успешно использоваться для прогноза состава и структуры новых интерметаллических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (проекты № 14.B25.31.0005 и 05.Y09.21.0011).

- [1] A. L. Mackay, A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Cryst.* **1962**, *Q15*, 916.
- [2] K. Cenzual, B. Chabot, E. Parthé, Cubic Sc_7Rh_{13} and orthorhombic Hf_5Os_{17} , two geometrically related crystal structures with rhodium- and osmium-centred icosahedra. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 313.
- [3] V. A. Blatov, Nanocluster analysis of intermetallic structures with the program package TOPOS. *Struct. Chem.* **2012**, *23*, 955.
- [4] T. G. Akhmetshina, V. A. Blatov, A fascinating building unit: Mackay cluster in intermetallics. *Struct. Chem.* **2017**, *28*, 133.

**КАК АНИОНЫ (BO₃)³⁻ И (F,Cl,Br)¹⁻
ВЗАИМОБУСТРАИВАЮТСЯ В РАЗЛИЧНЫХ КАТИОННЫХ МАТРИЦАХ
(НА ПРИМЕРЕ СЕРИИ БОРАТО-ГАЛОГЕНИДОВ M²⁺: nM₃(BO₃)₂·mMX₂)**

Бакакин В.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
bakakin@niic.nsc.ru*

Анализируются в катионно-каркасном аспекте структуры боратогалогенидов серии nM₃(BO₃)₂·mMX₂, где M = Mg, Cd, Ca, Sr, Ba, Pb; X = F, Cl, Br и n/m в интервале от 1/3 до 5/1 (Таблица). Сопоставлено также строение «исходных» боратов M₃(BO₃)₂ и галогенидов MX₂. Согласно современным представлениям [1] катионные каркасы (катионные подрешётки) формируются таким образом, чтобы создать для анионов полости соответствующей топологии – с учетом их конфигурационной жесткости и размеров. Тип полости, то есть координационное окружение анионов, определяется зарядом и координацией катионов M – с их комбинацией валентных усилий.

Для стерически жестких треугольников (BO₃)³⁻ установлены несколько характерных катионных полиэдров. В отличие от них координация анионов X⁻ и их ассоциированность очень разнообразны. Описаны любопытные твердые растворы с эффектом сложного анионного замещения (BO₃)³⁻ и F¹⁻ и его особенности в разноразмерных катионных матрицах. Выявлена двойственность функции анионов в кристаллогенезисе этих соединений: структурно-направляющая (темплаты) и стабилизирующая (компенсаторы заряда) [1, 2]. Выделяются соединения с Pb²⁺ – из-за влияния стереоэффектов неподеленных электронных пар.

Таблица. Ортоборато-галогениды nM₃(BO₃)₂·mMX₂ (M = M²⁺; X = F, Cl, Br)

M ²⁺	M ₃ (BO ₃) ₂ /MX ₂				
	1 : 3	1 : 1	2 : 1	3 : 1	5 : 1
Mg	Mg ₃ (BO ₃)F ₃	Mg ₂ (BO ₃)F-α ^{o)} Mg ₂ (BO ₃)F-β	–	Mg ₅ (BO ₃) ₃ F	–
Cd	–	–	–	Cd ₅ (BO ₃) ₃ F	Cd ₈ (BO ₃) ₅ F
Ca	–	Ca ₂ (BO ₃)Cl	–	Ca ₅ (BO ₃) ₃ F	–
Ca,Ba	–	BaCa(BO ₃)F	–	–	–
Sr	–	–	Sr ₇ (BO ₃) ₄ F ₂	Sr ₅ (BO ₃) ₃ F Sr ₅ (BO ₃) ₃ Cl Sr ₅ (BO ₃) ₃ Br	–
Sr, Ba	–	–	(Sr,Ba) ₇ (BO ₃) ₄ F ₂	–	–
Ba	Ba ₃ (BO ₃)Br ₃	Ba ₂ (BO ₃)F ^{o)} Ba ₂ (BO ₃)Cl ^{o)} Ba ₂ (BO ₃)Br	Ba ₇ (BO ₃) ₄ F ₂	Ba ₅ (BO ₃) ₃ F	–
Ba,Pb	–	–	–	Pb ₂ Ba ₃ (BO ₃) ₃ Cl Pb ₂ Ba ₃ (BO ₃) ₃ Br	Pb ₄ Ba ₂ (BO ₃) ₃ Cl Pb ₆ Ba ₂ (BO ₃) ₃ Br
Pb	–	Pb ₂ (BO ₃)F	–	–	–

^{o)} Как крайний член твердого раствора Mg₂(BO₃)_{1+x}F_{1-3x} (x ≤ 0,14). ^{o)} Как член твердого раствора Ba₃(BO₃)_{2-x}F_{3x} (x = 0.5). ^{o)} Борато-карбонат Ba₂(BO₃)_{0,9}(CO₃)_{0,1}Cl_{1,1}.

Работа частично поддержана грантом РФФИ (№ 16-05-00401).

1. Blatov V.A. // Struct. Bond. (2011). – **138**, P. 31–66.
2. Бакакин В.В. // Журнал структурной химии (2017). – **58**, С. 986–991.
3. Бакакин В.В., Серёткин Ю.В. Журнал структурной химии (2016). – **57**, С. 736–741.

RATIONAL DESIGN OF MOLECULAR CONDUCTORS. THE CASE OF STRAIN.

Andrey A. Bardin^{1,2}, Genta Kawaguchi¹, and Hiroshi M. Yamamoto¹

¹*Institute for Molecular Science Research Center of Integrative Molecular Systems, Okazaki, Japan.*

²*Institute of Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia.*

Email: dr.abardin@gmail.com

Strain caused by anisotropic thermal contraction is usually regarded as an inevitable drawback for low temperature electric measurements. Indeed, nonuniform strain often results in cracking of crystals and detaching terminals making conductivity measurements very challenging in some specific cases.

However, the same effect may benefit a researcher by an invaluable tool that allows one tuning physical properties of the crystals by the way that scarcely available using other techniques.

Namely, planar strain casted onto the organic-inorganic interface due to a large difference of the thermal expansion coefficients between inorganic and organic materials turns metallic or even superconductive entities into semiconductive state thus allowing one using these as an active components of organic microelectronic devices.

Particular case of BEDT-TTF strongly correlated kappa-salts demonstrates exceptional versatility of such approach [1]. Using different BEDT-TTF salts as well as different inorganic supporting materials together with other components can supply this multicomponent system a positive or negative pressure in a smooth and reversible way. This provides an investigator by an elegant opportunity of scanning through universal phase diagram to find the best matches in terms of target functionalities of final devices or questioning physical states [2].

By a fine tuning of a tensile stress in the aforementioned materials it is possible to arrange their electronic state in a close proximity to the phase boundary on the universal phase diagram. This, in turn, allows switching between a rich variety of physical states, like: superconductor, bad metal, Pauli metal, paramagnetic insulator, antiferromagnetic insulator, etc., thus, proposing an extreme flexibility in functionality of end-up applications [3].

Recent progress in high mobility single crystalline transistors based on BEDT-TTF kappa-salts demonstrating exceptional performance at low temperatures posed the latter as very promising materials that potentially may constitute essential parts of the devices for future quantum supercomputing applications.

The work is supported by the Russian Foundation for the Basic Research (RFBR grant # 18-03-01076).

References

- [1] Yamamoto, H. M., Nakano, M., Suda, M., Iwasa, Y., Kawasaki, M., Kato, R., *Nature Commun.* **4**, 2379 (2013).
- [2] Kawasugi, Y., Seki, K., Edagawa, Y., Sato, Y., Pu, J., Takenobu, T., Yunoki, S., Yamamoto, H. M., Kato, R., *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 233301 (2016).
- [3] Sato, Y., Kawasugi, Y., Suda, M., Yamamoto, H. M., Kato, R., *Nano Lett.*, **17**, 708-714 (2017).

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ – ПРИНЦИП ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО САЙТА

Барташевич Е.В.^а, Цирельсон В.Г.^б

^аЮжно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия,

bartashevich@susu.ru

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

Интерес к множественным нековалентным взаимодействиям в кристаллах, классификации и влиянию их организации на физико-химические свойства кристаллических материалов в наши дни бьет рекорды. Созрела и укореняется терминология, лежащая в основе классификации нековалентных взаимодействий с выраженной электростатической компонентой; она опирается на сорт электрофильный сайт которого формирует направленное взаимодействие с нуклеофильными фрагментами. Зная сорт такого нековалентного взаимодействия, можно выявлять и характеризовать особенности галогенных, пниктогенных, халькогенных или тетрельных связей. Поэтому разработка и верификация надежных критериев типа нековалентного связывания в кристаллах, в особенности, в условиях множественных и разнообразных атомных взаимодействий, важна.

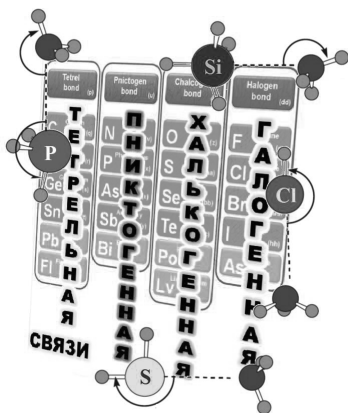
При сложной и не всегда предсказуемой взаимной ориентации молекул в кристаллах возникает риск не разобраться, какая именно связь играет ключевую структурообразующую роль. В халькогенгалогенидах, например, часто необходимо понять, с какой связью мы имеем дело: бифуркатной галогенной или сочетанием галогенной и халькогенной связей? Поэтому разработка критериев, позволяющих давать простую и

однозначную сортировку типов нековалентных взаимодействий, чрезвычайно важна.

В последние годы механизм формирования специфических нековалентных взаимодействий, а также их визуализация, опираются на понятия «σ-дырка» или «π-дырка» – областей повышенных значений электростатического потенциала (ЭСП) в разделенных молекулах, формирующихся на продолжении ковалентной связи атома и вне плоскости молекулы и влекущие в данном направлении пониженное экранирование ядра электронной плотностью. Однако анализ свойств таких «дырок» в кристаллах, где взаимодействия атомов уже состоялись, не дает такой же яркий и наглядный критерий, каким он известен в модели изолированных молекул.

В качестве альтернативного классифицирующего признака предлагается критерий на основе суперпозиции границ атомных бассейнов в электронной плотности (ЭП) и ЭСП. Такой подход позволяет однозначно определить, какой из двух взаимодействующих атомов является акцептором ЭП и, соответственно, предоставляет свой электрофильный сайт для участия в парном взаимодействии. Связь будет отнесена к галогенной, если акцептор электронов – галоген, к халькогенной, если акцептор – халькоген, к пниктогенной, если акцептор – пниктоген и т.д. Наглядное представление об этом подходе можно получить, анализируя изменение величин ЭП и ЭСП вдоль линии, соединяющей пары взаимодействующих атома. В докладе мы демонстрируем информативность этого критерия на примере моделей, полученных с помощью квантово-химических методов для молекулярных органических кристаллов с галогенными, пниктогенными, халькогенными и тетрельными связями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 17-03-00961 и 16-03-0057.



КРИСТАЛЛОХИМИЯ ЦЕОЛИТОВ: НОВЫЕ МОДЕЛИ И МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ.

Блатов В.А.

*Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ), Самарский университет, Самара, Россия,
E-mail: blatov@topospro.com.*

Рассмотрены как традиционные способы описания, классификации и моделирования цеолитных каркасов, так и новые подходы, основанные на комплексном анализе и учете геометрико-топологических свойств структуры цеолитов. Каркасы цеолитов имеют простой идеализированный химический состав TO_2 , где Т – тетраэдрически координированный атом, однако различные способы соединения тетраэдров могут сформировать огромное количество топологически различных структур, многие из которых формально являются энергетически выгодными. Для генерирования этих структур предложен ряд методов, позволивших смоделировать миллионы гипотетических цеолитных каркасов, информация по которым хранится в специализированных базах данных. Тем не менее, только некоторые из этих структур могут быть синтезированы, и только 235 каркасов были получены до сих пор [1]. Были предложены различные критерии для выбора гипотетических каркасов, которые могут быть перспективными для синтеза, однако эти критерии не являются ни достаточными, ни необходимыми. Кроме того, все они учитывают только термодинамическую устойчивость каркаса.

Мы предлагаем новый метод выбора перспективных гипотетических цеолитных каркасов, который, в отличие от всех известных «термодинамических» подходов, учитывает возможность наиболее простой и быстрой сборки каркаса из набора строительных единиц, то есть принимает во внимание кинетические факторы формирования каркаса. В основе метода лежит модель структуры цеолитного каркаса в виде натурального тайлинга – разбиения пространства на элементарные полости (тайлы), представляющие собой обобщенные полиэдры. Построение тайлинга для каждого цеолитного каркаса является строгой и однозначной процедурой, которая реализована нами в комплексе компьютерных программ *TorosPro* [2]. Нами предложен ряд топологических критериев, указывающих на то, что сборка каркаса кинетически выгодна. Разработанный подход был использован для скрининга баз данных гипотетических цеолитных каркасов, в результате чего был получен список наиболее перспективных для синтеза каркасов. Для поиска структуро-направляющих агентов (органических темплатных молекул), которые могут быть использованы для синтеза найденных каркасов, был разработан геометрический подход, основанный на концепции молекулярного полиэдра Вороного.

Модель натурального тайлинга была также успешно применена нами для моделирования процессов роста кристаллов цеолитов, включая прогнозирование габитуса кристаллов, а также наличие и тип дефектов [3].

Обсуждены перспективы и возможности дальнейшего развития предложенных топологических моделей и подходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 16-13-10158).

1. IZA Database of Zeolite Structures; <http://www.iza-structure.org/databases/>.

2. V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, D.M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* 2014, 14, 3576; <http://topospro.com>.

3. M. Anderson, J. Gebbie, A. Hill, N. Farida, M. Attfield, P. Cubillas, V.A. Blatov, D.M. Proserpio, D. Akporiaye, B. Arstad, J. Gale, *Nature*, 2017, 544, 456.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ СТРУКТУРА – СВОЙСТВА В ОКСИДАХ ХРОМА

К.В. Боженко¹, Г.Л. Гуцев², С.М. Алдошин¹, Л.Г. Гуцев³, А.Н. Утеньшев¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия.*

²*Department of Physics, Florida A&M University, Tallahassee, Florida 32307, USA*

³*Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State University, Tallahassee 32306, USA*

Объектом исследования являются новые комплексы оксидов хрома. Целью работы являлось определение критериев устойчивости данных комплексов, условия наличия у них ферромагнитных или антиферромагнитных свойств. С целью ответа на данные вопросы выполнены квантово-химические расчеты геометрических и электронных структур кластеров Cr_2O_n и Cr_2O_n^- в рамках метода DFT с потенциалом GGA в диапазоне $1 \leq n \leq 14$. Для каждого значения n рассчитаны наиболее вероятные структуры кластеров со всеми возможными для них значениями спиновой мультиплетности. Затем среди них выбиралась структура с наименьшей полной энергией, которая и считалась основным состоянием кластера для данного значения n . Таким образом, было рассчитано более 500 структур кластеров Cr_2O_n и Cr_2O_n^- . Показано, что в основном состоянии кластеров Cr_2O_2 , Cr_2O_3 , Cr_2O_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{14}$, Cr_2O_3^- , Cr_2O_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_4^{14-}$ атомы Cr имеют довольно большие магнитные моменты и связаны антиферромагнитно. В остальных кластерах, по крайней мере, один из атомов Cr не имеет спинового магнитного момента. Вычисленные вертикальные энергии отрыва электрона Cr_2O_n^- хорошо согласуются с экспериментальными значениями в диапазоне $1 \leq n \leq 7$. Все нейтральные Cr_2O_n обладают электронным сродством большим, чем сродство к электрону атомов галогенов при $n > 6$ и являются, таким образом, супергалогенами. Установлено, что нейтральные кластеры и их анионы устойчивы к отрыву атома O во всем диапазоне рассмотренных n , и нестабильны к отрыву молекулы O_2 при $n > 7$. Поляризуемость каждого атома резко уменьшается при изменении n от одного до четырех, и почти не меняется при $n > 7$ в обеих сериях.

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ПРИРОДНЫХ ЗЕМНЫХ ФОСФИДОВ.

Бритвин С.Н.,^{1,2} Мурашко М.Н.,¹ Вапник Е.,³ Полевский Ю.С.,¹ Кривовичев С.В.^{2,1}
¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия,
sergei.britvin@spbu.ru.

²Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, Россия.

³ Университет им. Бен-Гуриона, Беэр-Шева, Израиль.

Фосфиды являются обычными минералами в метеоритах и, в меньшей степени, в лунных породах. В то же время до сих пор фосфиды практически не были известны в горных породах Земли. В предлагаемом докладе приводятся данные о первых существенных находках и кристаллохимии земных фосфидов, относящихся к космохимически важной системе Fe-Ni-P (Табл. 1).

Таблица 1. Природные фосфиды системы Fe-Ni-P.

Минерал *	Mineral	Формула	Структурный тип
<i>Негевит</i>	<i>Negevite</i>	NiP ₂	Пирит
<i>Зуктамрурит</i>	<i>Zuktamrurite</i>	FeP ₂	Марказит
<i>Мурашкоит</i>	<i>Murashkoite</i>	FeP	FeP
<i>Халамишит</i>	<i>Halamishite</i>	Ni ₅ P ₄	Ni ₅ P ₄
<i>Трансиорданит</i>	<i>Transjordanite</i>	Ni ₂ P	Fe ₂ P
Баррингерит	Barringerite	Fe ₂ P	Fe ₂ P
Аллабоданит	Allabogdanite	(Fe,Ni) ₂ P	Co ₂ Si
Никельфосфид	Nickelphosphide	(Ni,Fe) ₃ P	Ni ₃ P
Шрейберзит	Schreibersite	Fe ₃ P	Ni ₃ P
Меллиниит	Melliniite	(Ni,Fe) ₄ P	Cr ₄ Si

* Курсивом выделены новые фосфиды, ранее неизвестные в природе.

Описываемые фосфиды выявлены в пирометаморфических породах, пространственно приуроченных к окрестностям Мёртвого моря: северной части пустыни Негев (Израиль) и Трансиорданского плато (Иордания). В процессе исследований нами обнаружены и исследованы семь фосфидов, относящихся к системе Fe-Ni-P, из которых пять являются новыми минералами, ранее неизвестными в природе (Табл. 1). По химическому составу и кристаллической структуре изученные фосфиды существенно отличаются как от ранее опубликованных земных находок, так и от метеоритных фосфидов. Результаты исследований могут представлять интерес с точки зрения возможных источников активного пребиотического фосфора, который был необходим для формирования простейших фосфоорганических соединений, необходимых для зарождения жизни на нашей планете.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 18-17-00079. Авторы выражают благодарность Ресурсному центру рентгено-дифракционных методов исследования СПбГУ за инструментальную поддержку.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ПРИМЕРЕ БОРАТОВ

Бубнова Р.С.^{1,2}, Филатов С.К.², Шаблинский А.П.^{1,2}, Волков С.Н.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный университет, ИИОЗ, Россия, Санкт-Петербург

На основании анализа боратов, проявляющих люминесцентные и нелинейно-оптические свойства, предлагаются кристаллохимические критерии поиска и дизайна новых оптических функциональных материалов для лазерных, нелинейно-оптических (НЛО) и люминесцентных систем. Выбор неорганической матрицы для люминофоров предполагается осуществлять среди соединений, структуры которых и формируемых на их основе люминофоров склонны проявлять разупорядочение структурных позиций и расщепление этих позиций, и на основе кристаллических структур с разупорядочением и расщеплением позиций в перспективе создавать новые эффективные люминофоры. Проявлению высокоэффективных нелинейно-оптических свойств способствует резкая анизотропия термического расширения и ангармонизм атомных смещений, что впервые было обнаружено в [1]. Идеологией поиска является развиваемый авторами подход, учитывающий вклад термических вибраций атомов и жестких анионных комплексов в формирование структуры и свойств боратов.

Критерий выбора матрицы для эффективных люминофоров демонстрируется на двух Vi^{3+} -содержащих семействах $M_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, $M = \text{Sr}$ [2], Ba [3], и $M\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Ca}$ и Sr [4], Ba [5]). Наличие стереохимически активной неподеленной электронной пары у Vi^{3+} приводит к асимметричному искажению координационного полиэдра; при замещении катиону Vi^{3+} сложно занимать центросимметричную позицию в структуре – позиции склонны к расщеплению.

Впервые выявленные корреляции между степенью ангармоничности колебаний атома Li и величиной коэффициентов, определяющих НЛО свойства в нелинейно-оптических боратах LiB_3O_5 [1] и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, нашли развитие в новых примерах в [6].

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00679. Рентгенография выполнена в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

1. Shepelev Yu.F., Bubnova R.S., Filatov S.K., Sennova N.A., Pilneva N.A. LiB_3O_5 crystal structure at 20, 227 and 377 °C // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. 2987–2997.
2. Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I E., Krzhizhanovskaya M.G., Povolotskiy A.V., Ugolkov V.L., Filatov S.K. Novel $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor: synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties // Solid St. Sci. 2017. Vol. 70. P. 93–100.
3. Volkov S.N., Bubnova R.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ // Z. Kristallogr. Crystalline Materials. 2013. Vol. 228. P. 436–443.
4. Barbier J., Cranswick L.M.D. The non-centrosymmetric borate oxides, $M\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. P. 3958–3964.
5. Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Уголков В.Л. Кристаллические структуры и термическое расширение твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ // Физика и химия стекла, 2016. Т. 42. С. 469–482.
6. Bubnova R.S., Volkov S.N., Albert B., Filatov S.K. Borates – Crystal structures of Prospective Nonlinear Optical Materials: High Anisotropy of the Thermal Expansion Caused by Anharmonic Atomic Vibrations // Crystals. 2017. Vol. 7. P. 93–124.

Inhibiting Low-Frequency Vibrations Explains Exceptionally High Electron Mobility in 2,5-Difluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₂-TCNQ) Single Crystals.

Vener M.V.,¹ Chernyshov I.Yu.,¹ Feldman E.V.,² Paraschuk D.Yu.,² Sosorev A.Yu.²

¹*Department of Quantum Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya Square 9, Moscow 125047, Russia*

²*Faculty of Physics and International Laser Center, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia*

Organic electronics requires materials with high charge mobility. Despite decades of intensive research, charge transport in high-mobility organic semiconductors has not been well understood. In this Letter, we address the physical mechanism underlying the exceptionally high band-like electron mobility in F₂-TCNQ (2,5-difluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) single crystals among a crystal family of similar compounds F_n-TCNQ ($n = 0, 2, 4$) using a combined experimental and theoretical approach. While electron transfer integrals and reorganization energies did not show outstanding features for F₂-TCNQ, Raman spectroscopy and solid-state DFT indicated that the frequency of the lowest vibrational mode is nearly twice higher in F₂-TCNQ crystal than in TCNQ and F₄-TCNQ ones [1]. This phenomenon is explained by specific packing motif of F₂-TCNQ with only one molecule per primitive cell so that electron-phonon interaction decreases and the electron mobility increases. We anticipate that our findings will encourage investigators for the search and design of organic semiconductors with one molecule per primitive cell and/or the poor low-frequency vibrational spectrum.

The authors acknowledge funding from Russian Foundation for Basic Research (projects #16-32-60204, 17-02-00841).

[1] I.Yu. Chernyshov, M.V. Vener, E.V. Feldman, D.Yu. Paraschuk, A.Yu. Sosorev, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, pp 2875–2880.

ГАРМОНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВНЕШНЕЙ ФОРМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Вилкова А.Е., Малеев А.В., Шутов А.В.

Владимирский государственный университет, г. Владимир, Россия.

Одним из основных принципов современной структурной кристаллографии молекулярных кристаллов является принцип плотной упаковки, впервые предложенный А.И. Китайгородским. Практическое применение данного принципа приводит к необходимости построения геометрических моделей молекул и изучения упаковок получаемых моделей. При этом представляют интерес не только плотнейшие, но и близкие к ним упаковки. Кроме того, геометрические модели могут быть использованы для описания и изучения других особенностей отдельных молекул или их взаимного расположения (например, оценка степени симметричности/диссимметричности молекул, выявление выступов и впадин, сравнение различных молекул и т.д.).

Классический подход к геометрическому моделированию внешней формы органических молекул основан на представлении молекул в виде объединения шаров, центры которых совпадают с атомами молекулы, а радиусы отвечают возможным кратчайшим межмолекулярным контактам этих атомов. Данное описание зависит от выбора системы координат, громоздко и не всегда отражает интегральную форму всей молекулы.

В случае молекулярных циклов и молекулярных цепей в рамках конформационного анализа был предложен альтернативный подход к описанию внешней формы молекул, основанный на разложении в ряд Фурье функций дискретного переменного, описывающих расположение атомов. Данный подход развивался в работах Кремера, Попла, Палюлина, Зефинова, Малеева и др.

В случае произвольных молекул подход, основанный на использовании рядов Фурье, оказывается не применимым, поскольку отсутствует естественное упорядочение атомов в молекуле. В качестве альтернативы приходится использовать разложения по более сложным базисам в пространстве функций двух переменных. К сожалению, эти разложения оказываются не универсальными и накладывают ограничения на рассматриваемые молекулы. В настоящей работе рассматривается задача описания формы молекулы, достаточно близкой к звездным телам. Звездность означает наличие точки, для которой все выходящие лучи пересекают границу тела ровно один раз.

В этом случае границу молекулы можно описать как задающую радиус-вектор функцию $r = r(\theta, \varphi)$ в сферической системе координат, определяемой центром тяжести молекулы и направлением ее осей инерции. Данная функция раскладывается на сферические гармоники, представляющие собой многочлены и присоединенные функции Лежандра:

$$r(\theta, \varphi) = a_0^{(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \{a_0^{(n)} P_n(\cos \theta) + \sum_{m=1}^n (a_m^{(n)} \cos m\varphi + b_m^{(n)} \sin m\varphi) P_{n,m}(\cos \theta)\}$$

Симметрия этих гармоник определяется индексами n и m . Форма определяется интегральной амплитудой $C_m^{(n)} = \sqrt{(a_m^{(n)})^2 + (b_m^{(n)})^2}$, а ориентация соотношением $a_m^{(n)}$ и $b_m^{(n)}$. При моделировании формы реальной молекулы, в разложении оставляются только гармоники, интегральные амплитуды которых превосходят некоторую наперед заданную величину. Полученное описание инвариантно, содержит существенно меньше параметров, чем координатное описание геометрической модели и отражает все наиболее существенные черты формы молекулы.

Нами разработан комплекс компьютерных программ, позволяющий находить и визуализировать представление внешней формы молекул в виде сумм сферических гармоник и проведено исследование внешней формы ряда органических молекул, содержащих две или несколько циклических π -систем и исследованных ранее методом РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 17-02-00835-а и 17-42-330787).

МАЛОНАТЫ ЦИНКА В РЕАКЦИЯХ С 4,4'-БИПИРИДИНОМ И ЕГО АНАЛОГАМИ: ПРОГНОЗ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ, ТВЕРДОФАЗНЫЕ ФОТОИНИЦИИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ

Вологжанина А. В.,^a Корлюков А. А.,^a Воронова Е. Д.,^a Зорина-Тихонова Е. Н.^b

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва, РФ, e-mail: vologzhanina@mail.ru. ^bИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, РФ.

Известно, что фотоиницируемые твердофазные реакции влияют на физические свойства координационных полимеров и позволяют получить уникальные архитектуры (например, полианионы с трехмерной периодичностью). Однако создание новых фоточувствительных координационных полимеров требует понимания факторов, определяющих взаимное расположение фоточувствительных фрагментов. На основании имеющихся структурных данных о строении координационных соединений цинка(II) нами был сделан прогноз о возможном составе и строении координационных комплексов цинка(II), содержащих в качестве лигандов малонат-анион и N,N'-содержащие линкеры. Для проверки сделанных предположений был синтезирован ряд комплексов цинка(II) с замещенными малоновыми кислотами, 4,4'-бипиридином, 1,2-бис(пиридин-4-ил)этиленом и 1,2-бис(пиридин-4-ил)этаном, методом рентгеноструктурного анализа установлено их строение [1]. Установлено, что большинство впервые синтезированных соединений не только реализуют один из наиболее вероятных составов, но и образуют сетки с одной из предложенных топологий. Обнаружены несколько изоретикулярных серий. Выявлено, что вероятность получения 2D и 3D координационных полимеров выше при использовании в качестве исходного реагента ацетата цинка(II), чем нитрата цинка(II), сделаны предположения о возможных причинах данного явления.

Большинство комплексов, содержащих 1,2-бис(пиридин-4-ил)этилен, характеризуются близким расположением этиленовых фрагментов (< 4.2 Å). Это позволило провести для них фотоиницируемые реакции [2+2] циклоприсоединения без разрушения монокристаллов. Были обнаружены реакции типа 3D→3D (с изменением и без изменения топологии сетки координационного полимера) и 0D→1D. Обнаружена двухстадийная реакция, сопровождающаяся потерей некоординированной молекулы воды. Продукты реакции охарактеризованы методами РСТА, РФА и ¹H ЯМР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант N 17-13-01442). Синтез соединений поддержан Российским фондом фундаментальных исследований (проект 16-33-60179).

[1] Zorina-Tikhonova, E. N., Chistyakov, A. S., Kiskin, M. A., Sidorov, A. A., Dorovatovskii, P. V., Zubavichus, Ya. V., Voronova, E. V., Godovikov, I. A., Korlyukov, A. A., Eremenko, I. L., Vologzhanina, A. V. Exploitation of knowledge databases in the synthesis of zinc(II) malonates with photo-sensitive and photo-insensitive N,N'-containing linkers // IUCrJ 2018, in press DOI: 10.1107/S2052252518001641

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ «КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ»

Володин А. Д., Корлюков А.А., Смольяков А.Ф.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия.

Методом монокристалльной рентгеновской дифракции было установлено строение кристаллических фаз ряда силанов и силоксанов (кремнийорганических жидкостей). Изученные соединения представлены на рисунке 1. Для трех из них (1, 2, 6) были обнаружены фазовые переходы и установлено строение всех кристаллических фаз (от 100К до $T_{пл}$). Для этих целей нами была разработана методика кристаллизации жидкостей *in situ* и собрана установка для роста кристалла в капилляре.

Для всех изученных кристаллических структур проведены квантовохимические исследования, и на основе рассчитанного распределения электронной плотности выявлены структурообразующие межмолекулярные взаимодействия. Показано, что основной вклад в энергию кристаллической упаковки вносят взаимодействия типа $N \dots H$.

Для кристаллических ячеек соединения 1 были рассчитаны фононные спектры и проведены расчеты молекулярной динамики. Из этих данных были получены зависимости основных физико-химических параметров (F , S , C_V) от температуры и рассчитаны тепловые эллипсоиды. Было проведено сравнение полученных из эксперимента эллипсоидов с рассчитанными.

Среди результатов следует особо отметить установление характера фазового перехода в октаметилциклотетrasilоксане (соединение 1). Для этих целей был проведен ряд рентгеноструктурных исследований при более чем 10 различных температурах. Зависимость объема элементарной ячейки от температуры представлена на рисунке 2. Фазовый переход в соединении 1 связан с изменением конформации молекулы («кресло» – «ванна») и относится к типу «сдвига». С целью установления переходного состояния были произведены квантовохимические расчеты данной молекулы в вакууме и ряд расчетов на основе молекулярной динамики в кристалле. По результатам расчетов молекулы переходного состояния находятся в конформации «твист», энергия которой всего на 1 ккал/моль выше энергии «ванны».



Рисунок 1

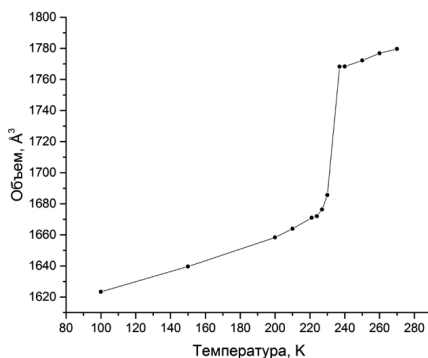


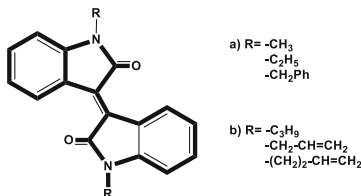
Рисунок 2

ИЗОИНДИГО: СТЕКИНГ, КРОСС-СОПРЯЖЕНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

Ю.К. Воронина

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, Обособленное структурное подразделение ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН", г. Казань, Россия

Проанализирована кристаллическая структура производных изоиндиго и обнаружено, что молекулы производных этого ряда в кристаллах могут иметь как плоскую, так и неплоскую конформации.



Кристаллы соединений этого ряда образованы за счет стекинг-взаимодействий между плоскими ароматическими фрагментами, однако более подробное изучение мотивов $\pi \dots \pi$ перекрывания показало, что в «неплоских» кристаллах перекрываются индольные бициклы взаимодействующих молекул, а в «плоских» — индольные бициклы одной молекулы и центральный фрагмент двойной связи между бициклами другой.

Так как молекулы представляют собой два сопряженных индольных фрагмента, связанных двойной связью, кристаллизация их в изогнутом виде на первый взгляд показалась необычной. Подробное исследование молекулярной структуры по данным квантовой химии показало, что молекулы изоиндиго в свободном состоянии неплоские. По-видимому, это обусловлено эффектом кросс-сопряжения.

В рамках данной работы исследована молекулярная, кристаллическая и электронная структура производных изоиндиго, проанализированы нековалентные взаимодействия, как внутри-, так и межмолекулярные. С целью проверки возможности получения полиморфных образцов с разной геометрией молекул, был проведен ряд экспериментов по перекристаллизации 1,1'-диметилизоиндиго из разных растворителей. Таким образом получены кристаллы с «более плоскими» молекулами, что свидетельствует о возможности направленного получения кристаллов, сформированных молекулами в нужной конформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-13-01209).

Современное рентгеновское аналитическое оборудование фирмы Bruker AXS

Голованов Д.Г.

ООО “Брукер”, Москва, Россия

e-mail: denis.golovanov@bruker.com

Компания ООО “Брукер” на протяжении долгих лет официально представляет группу компаний Bruker на территории России и стран СНГ. Одним из направлений работы компании является подразделение Bruker AXS, производящее и разрабатывающее современные рентгеновские аналитические системы.

Спектр продукции Bruker AXS достаточно широк: рентгеновские дифрактометры для фазового анализа и исследования тонкой структуры многослойных покрытий, монокристалльные дифрактометры, компактные настольные дифрактометрические системы, а также рентгенофлуоресцентные спектрометры, позволяющие решать любые задачи как в лаборатории, так и на производстве.

Дифрактометры Bruker AXS установлены в ведущих научных центрах России и всего мира, что позволяет компании реагировать даже на малейшие изменения в направлении исследований и вносить конструктивные изменения, а также адаптировать и постоянно совершенствовать программное обеспечение.

В настоящее время, для обычного фазового анализа при стандартных условиях, оптимальным выбором будет настольный дифрактометр D2 Phaser. Данный прибор позволяет проводить количественный фазовый анализ в геометрии Брегг-Брентано, но сильно ограничен в области изменения условий анализа, таких как температура. Дифрактометр сочетает компактные размеры с твердотельным многоканальным детектором и стандартной рентгеновской трубкой. При этом рентгеновская трубка работает в пониженном режиме и не требует внешнего водяного охлаждения. Сочетание многоканального детектора и рентгеновской трубки позволяет получить ускорение съемки в 20 – 30 раз по сравнению с обычным дифрактометром, работающим с точечным детектором. В комплект поставки входит полный набор программного обеспечения для количественного фазового анализа и полнопрофильного уточнения по методу Ритвельда.

Для решения более сложных задач фазового анализа, компания производит профессиональный дифрактометр широкого назначения D8 Advance. Удобная конструкция рабочей зоны прибора позволяет легко размещать различные держатели образцов, включая подвеску Эйлера, а также устанавливать температурные и реакционные камеры. В зависимости от задач, прибор конфигурируется различной рентгеновской оптикой: классическая щелевая геометрия; фокусирующий $K_{\alpha 1}$ монохроматор; зеркало Гёбеля для работы в геометрии параллельного пучка; а также ряд других приспособлений. Помимо рентгеновской оптики, компания предлагает широкий выбор детекторов: классический сцинтилляционный счетчик, линейные твердотельный и газонаполненный детекторы, а также энергодисперсионный счетчик, избавляющий от необходимости использования вторичного монохроматора. Отдельно стоит отметить, что в большинстве случаев смена конфигурации происходит без перенастройки прибора, а современное оснащение позволяет распознавать тип модуля, установленный в дифрактометре.

Помимо продажи оборудования, компания ООО “Брукер” осуществляет полную техническую поддержку оборудования: установка и введение приборов в эксплуатацию, методическую поддержку пользователей, а также все виды гарантийного и пост-гарантийного обслуживания.

ФАКТОРЫ СТАБИЛИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ СЛОИСТЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОСБОРКИ

Голубь А.С., Бушмаринов И.С., Головешкин А.С., Корлюков А.А., Лененко Н.Д.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

При взаимодействии отрицательнозаряженных слоев дисульфида молибдена с органическими катионами в растворе в результате процессов самоорганизации формируются стабильные гетерослоистые соединения, которые представляют интерес для нанoeлектроники и электрокатализа. Во многих подобных реакционных системах, особенно, в случае органических катионов анизотропной формы, существует возможность образования разных по строению фаз, которые отличаются составом, упаковкой катионов между слоями MoS_2 и, соответственно, толщиной органических гетерослоев. Получение монофазных соединений в таких системах, как правило, достигается подбором реакционных условий (соотношения реагентов, кислотности среды и др.), однако в ряде случаев потенциально возможные фазы оказываются нестабильными и выделить их не удается ни при каких условиях. В этой связи, важной проблемой является оценка стабильности слоистых соединений MoS_2 (в том числе, планируемых к получению), которая учитывала бы суммарный эффект стабилизации структур за счет кулоновских и специфических взаимодействий между органическими катионами и слоями $(\text{MoS}_2)^x$.

В сообщении на примере серии соединений MoS_2 с протонированными формами аминафталинов (1-аминафталина, (1-аминометил)нафталина, 1,8-бис(диметиламино)нафталина) обсуждается новый подход к оценке стабильности подобных соединений. Он основан на установлении особенностей их структуры с использованием данных порошковой рентгеновской дифракции и последующей оценке энергии когезии слоев в этих системах с помощью DFT расчетов соответствующих гетероструктур и их “расслоенных” моделей. Показано, что сопоставление энергий когезии для серии разных соединений с аминафталинами, дает возможность не только определить наиболее стабильные структуры для каждого органического катиона, но и выявить роль различных факторов (например, зарядовых взаимодействий, водородных связей, степени протонирования катионов в органическом слое и др.) в стабилизации структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-29-06184).

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: КЛЮЧЕВАЯ РОЛЬ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВАИМОДЕЙСТВИЙ

Горбунова Ю.Г.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия*

Создание материалов, свойствами которых можно обратимо управлять с помощью внешних воздействий является весьма актуальной задачей. Эти материалы принято называть умными или интеллектуальными, так как они подобно природным объектам могут подстраиваться под окружающую среду изменяя свои физико-химические характеристики. В то же время отдельные молекулы или их ансамбли играют основополагающую роль в динамике движения и функционирования биологических систем.

С точки зрения аналогии разрабатываемых новых материалов и устройств с природными «переключателями» одними из наиболее перспективных соединений, безусловно, являются порфирины и их аналоги, которые уже давно нашли широкое применение в различных сферах науки, техники, молекулярной электроники и медицины.

Уникальная комбинация химических и фотофизических свойств синтетических тетрапиррольных макроциклических молекул позволяет разрабатывать новые типы молекулярных переключателей, управление которыми возможно как химически, так и под воздействием света. В докладе будет проведен обзор современных данных по основным подходам к дизайну и синтезу различных типов молекулярных переключателей на основе тетрапиррольных соединений. Особое внимание будет уделено роли нековалентных взаимодействий в формировании таких интеллектуальных материалов на основе тетрапиррольных соединений. В докладе будут использованы данные, полученные в научной группе автора доклада [1 – 10].

Работа выполнена в рамках проекта совета Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (грант № НШ-3867.2018.3).

- [1] Martynov, A.G., Gorbunova, Yu.G., Nefedov, S.E., Tsvivadze, A.Yu. and Sauvage J-P. *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, A.G. 35, p. 6888-6894.
- [2] Gorbunova, Y.G., Grishina, A.D., Martynov, A.G. et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 6692-6700.
- [3] Safonova, E.A., Martynov, A.G., Nefedov, S. E. et al., *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, p. 2450-2459.
- [4] Meshkov, I.N., Bulach, V., Gorbunova, Yu.G. et al., *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, p. 10774-10782.
- [5] Oluwole, D. O., Yagodin, A. V., Mkhize, C. et al., *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 2820-2830.
- [6] Oluwole, D. O., Yagodin, A. V., Britton, J., et al., *Dalt. Trans.* **2017**, 46, 16190-16198.
- [7] Meshkov, I.N., Bulach V., Gorbunova, Yu.G. et al. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 9918-9921.
- [8] Gorbunova, Y.G., Martynov, A.G., Stuzhin, P.A., Koifman O.I. *Macroheterocycles*, **2017**, 10, 400-409.
- [9] Lapkina, L.A., Larchenko, V.E., Kirakosyan, G.A., et al. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 82-85.
- [10] Meshkov, I.N., Bulach V., Gorbunova, Yu.G. et al. *New J. Chem.*, **2018**, 42,
DOI: 10.1039/C8NJ01219A.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПАРАЦЕЛЬЗИАНЕ $BaAl_2Si_2O_8$ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Горелова Л.А.¹, Пахомова А.С.², Кривовичев С.В.^{1,3}, Дубровинский Л.С.⁴, Касаткин А.В.⁵

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Немецкий электронный синхротрон (DESY), Гамбург, Германия

³Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

⁴Университет г. Байройт, Байройт, Германия

⁵Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, Москва, Россия

Минералы группы полевого шпата являются наиболее распространенными минералами в Земной коре. Их поведению при экстремальных условиях (повышенных температурах и / или давлениях) было посвящено большое количество исследований. Большинство из них с давлением аморфизуются, не меняя координационного числа катионов. Несмотря на то, что парацельзиан $BaAl_2Si_2O_8$ относят к группе полевых шпатов, топология его алюмосиликатного каркаса отлична. Как и в полевых шпатах *sensu stricto*, она состоит из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , образующих четырех- и восьмерные кольца, но топология их сочленения другая (Smith, Brown, 1988). Структура парацельзиана впервые была определена в пр.гр. *Pna* (Smith, 1953), а позже уточнена в пр.гр. *P2₁/a* (Bakakin, Belov, 1960).

Ранее авторами настоящего исследования было изучено поведение минерала данбурита $CaB_2Si_2O_8$ (Pakhomova et al., 2017), топологически идентичного парацельзиану, в структуре которого при повышенных давлениях впервые для минералов и неорганических соединений был обнаружен кремний в исключительно пятерной (SiO_5) координации. В связи с аналогией топологического строения тетраэдрического каркаса в парацельзиане и данбурите, нами было предпринято исследование первого при повышенных давлениях. Результаты эксперимента оказались достаточно неожиданны.

Для исследования парацельзиана при высоких давлениях (0–32 ГПа) был использован метод монокристалльного рентгеноструктурного анализа *in situ* с использованием алмазной наковальни на линии Extreme Conditions Beamline P02.2, PETRA III (DESY, Hamburg), длина волны 0.2896 Å. Образец парацельзиана для изучения был предоставлен А.В. Касаткиным.

Исследования показали, что в интервале давлений 0–32 ГПа кристаллическая структура парацельзиана претерпевает три фазовых превращения. Первый переход является изосимметричным и происходит между 3 и 6 ГПа. В структуре парацельзиана-II меняется координационное число алюминия – образуются тригональные дипирамиды AlO_5 , причем переход сопровождается резким сжатием вдоль оси *c* и аномальным растяжением вдоль оси *a*. При последующем увеличении давления до 25 ГПа деформации кристаллической структуры приводят к образованию полиэдров SiO_5 в одной из двух позиций кремния. В интервале давлений 25–28 ГПа происходит второй реконструктивный фазовый переход, сопровождающийся повышением симметрии от моноклинной (*P2₁/c*) до ромбической (*Pna2₁*). Новая структура содержит кремний исключительно в октаэдрической координации, а алюминий – в тетраэдрической и октаэдрической. При данном переходе также происходит увеличение одного из параметров (*c*), что не характерно для поведения структур в условиях повышенных давлений. Последний фазовый переход между 28 и 32 ГПа является переходом смещения и сопровождается понижением симметрии от *Pna2₁* до *Pn*, в результате чего увеличивается количество независимых позиций при сохранении топологии каркаса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Баканин В.В., Белов Н.В. Кристаллическая структура парацельзиана // Кристаллография. 1960. Т. 5. С. 864–868.
Pakhomova A., Bykova E., Bykov M., Glazyrin K., Gasharova B., Liermann H.-P., Mezouar M., Gorelova L., Krivovichev S., Dubrovinsky L. Closer look into close packing: pentacoordinated silicon in the high-pressure polymorph of danburite // IUCrJ. Vol. 4. P. 671–677.
Smith J.V. The crystal structure of paracelsian, $BaAl_2Si_2O_8$ // Acta Crystallographica. 1953. Vol. 6. P. 613–620.

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПРИМЕНЕНИЕ В МОСДС

Гребенюк Д. И., Цымбаренко Д. М.

Московский государственный университет, химический факультет, г. Москва, Россия.
E-mail: dimitrygrebenyuk@gmail.com

В настоящее время широкий спектр функциональных материалов имеет в качестве прекурсоров метал-органические соединения. Карбоксилаты редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются для синтеза материалов на основе тонких пленок и наночастиц оксидов и фторидов РЗЭ методом химического осаждения из раствора метал-органических прекурсоров (МОСДС). Такие материалы находят применение в различных областях электроники, оптики, нанотехнологии. При этом важными задачами становятся как разработка новых метал-органических прекурсоров, так и изучение процессов разнолигандного комплексобразования в их растворах. Объектом этого исследования являются разнолигандные комплексы трифторацетатов, пентафторпропионатов и пивалатов РЗЭ (Htfa — трифторуксусная кислота, Hpfp — пентафторпропионовая кислота, Hpriv — пивалева кислота) с диэтилентриамином (deta).

Все синтезы разнолигандных комплексов проводили на воздухе или в атмосфере сухого аргона. Для трифторацетатов и пентафторпропионатов легких РЗЭ получены либо гели, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров фторидов РЗЭ, либо кристаллические полиядерные гидроксокластеры $[La_4(OH)_4(tfa)_9(deta)_2(detaH)_2]^+ [La_4(OH)_4(tfa)_9(deta)_3(H_2O)]^- \cdot H_2O \cdot CH_3CN$ и $La_9(tfa)_{15}(deta)_6(OH)_{12} \cdot H_2O$, что говорит о протекании ступенчатого гидролиза в растворе.

Трифторацетаты и пентафторпропионаты тяжелых РЗЭ взаимодействуют с deta без гидролиза, образуя разнолигандные комплексы $[Ln(tfa)_2(deta)_2](tfa)$ ($Ln = Y, Dy-Lu$), $[Ln(pfp)_2(deta)_2](pfp)$ ($Ln = Er-Lu$), $Ln(pfp)_3(deta)$ ($Ln = Y, Ho$), $Ln(pfp)_3(deta)_2(H_2O)$ ($Ln = Tb, Dy$). Комплексы воспроизводимо синтезированы и охарактеризованы с помощью комплекса методов: порошковая и монокристаллическая рентгеновская дифракция, ИК-, ЯМР-спектроскопия, ТГА, элементный анализ. Стабильность структурного фрагмента $[Ln(tfa)_2(deta)_2](tfa)$ ($Ln = Y, Dy-Lu$) получила объяснение за счет квантовохимических DFT-расчетов (B3LYP/TZVP). Раствор $[Y(tfa)_2(deta)_2](tfa)$ был успешно использован в качестве прекурсора для осаждения гексагонального β - $NaYF_4$ [1].

В синтезах разнолигандных комплексов пивалатов с deta в атмосфере аргона и на воздухе удалось воспроизводимо выделить негидролизованные $La(priv)_3(deta)_2$ и $[Ln(priv)_2(deta)_2](priv)$ ($Ln = Tm, Yb$) и установить их кристаллическую структуру. В определенных условиях для элементов середины ряда были выделены кристаллические $Ce_6O_8(priv)_8(deta)_4$, $Pr_6(OH)_8(priv)_{10}(deta)_4 \cdot C_6H_6$ и $Gd_6(OH)_8O(priv)_{10}(deta)_4 \cdot 2CH_3CN$, содержащие флюоритоподобный октаэдрический фрагмент Ln_6O_8 . Устойчивость таких октаэдрических кластеров для элементов середины ряда РЗЭ была предсказана квантовохимическими расчетами (PBE96/4-31).

[1] D. Grebenyuk, N. Ryzhkov and D. Tsybarenko, *J. Fluorine Chem.*, 202 (2017) 82–90.

Квантовохимические расчеты проводились с использованием мощностей суперкомпьютерного комплекса МГУ; работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 16-03-00923).

СРАВНЕНИЕ РАЗНЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭНЕРГИЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ

Гринева О.В.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Одной из важных задач при обсуждении строения и свойств молекулярных фаз является корректная оценка энергий межмолекулярных взаимодействий (E_{m-m}). В настоящее время наиболее широко распространены подходы, являющиеся разновидностями метода атом-атомных потенциалов, предложенного А.И. Китайгородским [1–3], при этом в последние годы появляются работы, в которых для расчета E_{m-m} используются квантово-химические методы, в том числе весьма высокого уровня (например, [4]). Однако само по себе применение квантово-химических методов даже очень высокого уровня не означает высокую точность оценки E_{m-m} хотя бы потому, что с их помощью вначале можно получить лишь энергию всей системы (обычно на несколько порядков превосходящую E_{m-m}), из которой потом с учетом разных соображений (в частности, поправки на перекрывание базисных функций) находят E_{m-m} .

Два обстоятельства затрудняют сопоставление разных способов оценки E_{m-m} . Во-первых, экспериментально определяемые параметры, связанные с E_{m-m} (для кристаллов это теплоты сублимации), интегральны, т.е. из эксперимента нельзя однозначно определить энергии отдельных E_{m-m} . Во-вторых, для многих веществ, кристаллическое строение которых известно, теплоты сублимации не определены, или точность их определения не очень высока.

В настоящей работе проведено сравнение расчетов отдельных E_{m-m} при использовании атом-атомных потенциалов [5–6] и различных квантово-химических методов для трех групп кристаллических веществ, для которых известны строение и теплоты сублимации. Вещества первой группы (бензойная кислота и нафталин) являются стандартными при определении теплот сублимации. Молекулы, образующие вещества второй группы (бензол, 1- и 2-бензойные кислоты), близки по своему строению к молекулам веществ первой группы. Третью группу составили вещества, интересующие автора (диолы, хлорбензол и др.). Квантово-химические методы включали DFT с разными функционалами (B3PW91, B3LYP, B3PW91+GD3 [поправка Гримме], B3LYP+GD3, B97D3) и MP2. Для обоих методов был использован ряд базисов.

Для веществ первой и второй групп наилучшее согласие между экспериментальными и рассчитанными (как сумма отдельных E_{m-m}) значениями теплот сублимации в большинстве случаев получено методом MP2/6-31++G(d,p), для бензойной кислоты методом MP2/aug-cc-pVDZ. Для веществ третьей группы набор методов, дающих хорошее согласие, оказался шире с преобладанием различных комбинаций функционал/базис для DFT.

1. А.И. Китайгородский. *Докл. АН СССР*, **1961**, 137(3), 116–119.
2. А.И. Kitaygorodsky. *Tetrahedron*, **1961**, 14(3/4), 230–236.
3. А.И. Китайгородский, Мирская К.В. *Кристаллография*, **1961**, 6(4), 507–514.
4. O.V. Shishkin, R.I. Zubatyuk, A.V. Maleev, R. Boese. *Struct. Chem.*, **2014**, 25(5), 1547–1552.
5. A. Gavezzotti. *Acc. Chem. Res.*, **1994**, 27(10), 309–314.
6. A. Gavezzotti, G. Filippini. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98(18), 4831–4837.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА В СЕШАННЫХ СУЛЬФАТО-СЕЛЕНАТАХ УРАНИЛА И НЕПТУНИЛА.

Гуржий В.В.¹, Корняков И.В.¹, Тюменцева О.С.¹, Кривовичев С.В.^{1,2}, Бёрнс П.К.³

¹ *Каф. Кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия*

² *Кольский Научный Центр, г. Апатиты, Россия*

³ *Университет Нотр-Дам, г. Саут-Бенд, США*

В течение последних двадцати лет структурная химия актинид-содержащих соединений претерпевала непрерывное развитие. Несмотря на глубокую изученность, на кристаллохимической карте соединений урана, не говоря уже о трансурановых элементах, осталось довольно много белых пятен. Особое внимание в эти годы уделялось соединениям уранила, содержащим оксоанионы шестивалентных катионов (S, Mo, Cr, Se), в связи с их важностью с точки зрения минералогии и природопользования. Интересным является тот факт, что химия этих природных и синтетических соединений довольно сильно отличается. На сегодняшний день известны всего несколько изоструктурных сульфатов и селенатов уранила, считая природные и синтетические соединения, что указывает на возможность изоморфного Se^{6+} - S^{6+} замещения. Тем самым, исследование фазообразования в смешанных уранил сульфато-селенатных системах является перспективным как с химической, так и с геохимической (минералогической) точек зрения. В рамках данной работы были исследованы водные уранил-содержащие системы с переменным содержанием сульфат- и селенат-ионов, а также с добавлением одновалентных и двухвалентных (K, Cs, Mg) катионов.

В результате исследования фазообразования в смешанных сульфато-селенатных системах уранила, содержащих ионы K^+ , было обнаружено отсутствие непрерывного твердого раствора наряду с отсутствием изоструктурных сульфатных и селенатных фаз, что явно указывает на наличие кристаллохимических ограничений вхождения Se в структуры сульфатов уранила.

В продолжение работ по изучению структур смешанных сульфато-селенатов уранила, была исследована система с другим щелочным металлом – Cs. Исследование Cs^+ -содержащей системы выявило единственный структурный тип $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]$. При этом наблюдается значительное ухудшение качества кристаллов с увеличением содержания Se, а также обнаружено селективное Se-S замещение, зависящее от координации сульфатного комплекса с четкой предрасположенностью атомов серы к тетраэдрическим TO_4 тетраэдрам. В дальнейшем, нами были получены нептуниевые аналоги уран-содержащего твердого раствора и исследованы комплексом методов, включая рентгенографию при различных температурах.

Уточнение структур смешанных сульфато-селенатов уранила с двухвалентными катионами Mg^{2+} показало присутствие кристаллических фаз схожих по строению. Однако, с изменением состава происходит образование сверхструктуры и политипов вследствие разворота тетраэдрических группировок в структурах $\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$.

В целом, результаты данного исследования показывают весьма неожиданную эволюцию состава и структурных комплексов в соединениях уранила смешанного сульфат-селенатного состава.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для ведущих научных школ (НШ-3079.2018.5) и для молодых кандидатов наук (МК-4810.2018.5). Рентгеновские исследования и анализ состава кристаллических веществ проведены в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Микроскопии и микроанализа» и «Геомодель» СПбГУ.

МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МОЛЕКУЛ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Дзябченко А.В.

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва, Россия, adz@cc.nifhi.ac.ru
ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия

В теоретических моделях межмолекулярного взаимодействия для описания электростатического взаимодействия многоатомных молекул используют эффективные заряды атомов и/или вспомогательных силовых центров, полученные аппроксимацией трехмерного распределения квантовомеханического молекулярного электростатического потенциала (МЭП). Ранее нами был развит метод аппроксимации МЭП (FitMER [1]), в котором реализована возможность оптимизировать расположение модельных зарядов в объеме молекулы (модель *смещенных зарядов*), что резко повышает качество модели. В докладе обобщен опыт применения метода FitMER на примере многих молекул органических и неорганических соединений разных химических классов, где он показал универсальную применимость. Последнее подтверждается как очень низкими значениями среднеквадратичного отклонения модельного потенциала от квантовомеханического (RRMSD менее 1%), так и исключительно хорошим согласием мультипольных моментов молекул, рассчитанных классически на основе оптимизированных зарядов, с вычисленными интегрированием волновой функции.

Опыт применения моделей смещенных зарядов (СЗ) для решения задачи предсказания органических кристаллических структур показал их высокую эффективность и надежность как в плане воспроизведения параметров кристаллической упаковки, так и ранжирования альтернативных структур по уровням энергии. Так, применение модели СЗ позволило нам добиться успеха в предсказании одной из тестовых структур в рамках участия в 6-м Кембриджском слепом тесте [2].

В докладе представлена модель *физических мультиполей* атомов (АФМ), в рамках которой диполь каждого атома аппроксимирован парой зарядов противоположного знака, а квадруполь - квартетом зарядов. Показано на ряде примеров, что модель АФМ не уступает по качеству обычной модели точечных мультиполей (DMA), при том, что ее применение в расчетах потенциальной энергии не требует никакой модификации программного кода.

Один из выводов настоящей работы состоит в том, что весьма близкие по уровню точности модели эффективных зарядов могут кардинально различаться как числом центров, так и их численными характеристиками (величина и знак заряда, его координаты). Далее, в приложении к молекулам, конформация которых зависит от молекулярного окружения (что довольно типично для органических кристаллов), проблемой является учет этого влияния на МЭП и, соответственно, на модель эффективных зарядов без потери ее точности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-03-01091).

1. Дзябченко А.В. Мультипольная аппроксимация электростатического потенциала молекул. *Ж. физической химии*. 2008, **82**, 875–884.
2. Reilly A.M., *et al.* Report on the sixth blind test of organic crystal-structure prediction methods. *Acta crystallogr.* 2016. **B72**. 439-459.

СЕМЕЙСТВО РОДСТВЕННЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СТРУКТУР В КРЕМНИИ.

Дмитриенко В.Е., Чижиков В.А.

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия.*

В докладе представлены результаты исследования структуры и свойств недавно открытых [1] метастабильных при нормальных условиях кристаллических фаз кремния, получаемых при импульсных сверхвысоких температурах ($T \sim 10^3$ К) и давлениях ($P \sim 1$ ТПа). Эти фазы возникают в виде микрокристаллов при фокусировке мощных сверхкоротких (~ 100 фс) импульсов лазерного излучения, которые дают изменения температуры $\sim 10^{14}$ К/с и давления 10^{15} ГПа/с, приводящие к фиксации метастабильных фаз.

Проведённый нами анализ атомных структур фаз кремния из [1] показал, что все фазы с 8, 16 и 32 атомами в элементарной ячейке получаются из известной кубической фазы кремния BC8 (с 16 атомами в оцк ячейке) путём разных переключений атомных цепочек (фазонных прыжков). Такой механизм получения новых структур из BC8 был предложен нами в работах [2-4] и подтвержден расчётами из первых принципов. В настоящем докладе будут представлены результаты первопринципных DFT расчётов с помощью пакета QUANTUM ESPRESSO параметров элементарных ячеек, атомных координат, энергий и электронных свойств всех фаз с 8, 16 и 32 атомами, как обнаруженных в [1], так и новых. Исследованы структурные и симметричные связи между фазами, т.е. показано какие именно фазонные прыжки связывают разные фазы. Рассчитаны структурные факторы рефлексов с учётом вычисленного распределения электронной плотности валентных электронов. Энергии всех фаз очень близки, так что не исключено, что на основе наших предсказаний будут идентифицированы новые метастабильные фазы в кремнии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Физика конденсированных сред и материалы нового поколения».

1. L. Rapp, B. Haberl, C. J. Pickard, J. E. Bradby, E. G. Gamaly, J. S. Williams & A. V. Rode. Experimental evidence of new tetragonal polymorphs of silicon formed through ultrafast laser-induced confined microexplosion. *Nat. Commun.* **6**, 7555 (2015).
2. V. E. Dmitrienko, M. Kléman and F. Mauri. Quasicrystal-related phases in tetrahedral semiconductors: Structure, disorder, and ab initio calculations. *Physical Review B.* (1999). **60**, 9383—9389.
3. V. E. Dmitrienko, M. Kléman and F. Mauri. Silicon and carbon structures with icosahedral order, phason jumps, and disorder. *Ferroelectrics.* (2001). **250**, 213—218.
4. В. Е. Дмитриенко, М. Клеман. Тетраэдрические структуры с икосаэдрическим упорядочением и их связь с квазикристаллами. *Кристаллография.* (2001). **46**, 591—597.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ БЕЗ УЧИТЕЛЯ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ И ПОИСКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТОНОВ.

Дмитриенко А.О.

*Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия.*

Инженерия кристаллов — это изучение межмолекулярных взаимодействий в контексте кристаллической упаковки и использование полученных знаний для синтеза кристаллов с желаемыми свойствами.

Любое исследование в области инженерии кристаллов начинается с распознавания образов: просматривая множество кристаллических структур, учёный замечает закономерность. Эта закономерность, подкреплённая статистикой кристаллографических баз данных и квантовохимическими расчетами, становится новым знанием о строении и формировании кристаллов, а нередко — ключом к предсказанию и дизайну структур с заданными свойствами.

Сейчас эта первая и самая важная стадия исследования — формулировка гипотезы о наличие закономерности в кристаллической упаковке — затруднена двумя обстоятельствами. Во-первых, десятилетия исследований в области инженерии кристаллов к настоящему времени позволили обнаружить все наиболее очевидные (сильные, присущие распространенным функциональным группам, соответствующие химической интуиции) направленные взаимодействия, и, как следствие, «месторождение идей» серьёзно обеднело. Во-вторых, количество записей в Кембриджской Базе Структурных Данных недавно превысило 1 000 000, что находится далеко за пределами возможностей единичного исследователя к визуальному анализу структур.

Как и в случае месторождения полезных ископаемых, приоритет смещается в сторону использования более технически совершенных методов. Тем более, что с взрывным развитием технологий машинного обучения и обработки больших данных такие методы стали доступны не только специалистам в области компьютерных наук, но и самому широкому кругу исследователей. Новейшие достижения в машинном обучении с учителем — прежде всего, основанные на нейронных сетях — уже нашли широкое применение в химических науках и активно используются в множестве задач от предсказания биологической активности малых молекул до создания функционалов для расчетов в рамках теории функционала плотности. Методы машинного обучения без учителя, также значительно развившиеся за последние годы, тем не менее, не нашли столь широкого применения в химических науках и кристаллографии. Современные алгоритмы кластеризации и визуализации могут значительно облегчить поиск закономерностей в большом объёме сложно организованных данных, подтверждением чему является, например, впечатляющий прогресс в области обработки естественного языка, где подобные методы применяются особенно широко.

Мы предлагаем метод визуализации наборов структурных фрагментов, основанный на вычислении и нелинейном анализе матрицы расстояний, позволяющий автоматизировать поиск устойчивых трёхмерных систем — конформеров и их супрамолекулярных аналогов — в кристаллографических базах данных.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АРХИТЕКТУРЫ «ГОСТЬ-ХОЗЯИН» НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРАЗОЛАТОВ МЕДИ(I) И СЕРЕБРА(I)

Долгушин Ф.М.

*Институт Элементоорганических Соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, г. Москва, Россия
fedyu@ineos.ac.ru*

Макроциклические пиразолаты металлов 11-й группы состава $[(Pz)M]_n$, где n зависит от типа заместителей в пиразольном кольце и атома металла, обладают широким спектром химических и фотофизических свойств, представляющих интерес для дизайна перспективных молекулярных материалов. В докладе представлены результаты структурного исследования координирующие свойства тримерных макроциклических пиразолатов $\{[3,5-(CF_3)_2Pz]M\}_3$, где $M = Cu(I) \{Cu_3\}$ или $Ag(I) \{Ag_3\}$, по отношению к разнообразным гостевым молекулам, обладающим льюисовоосновными центрами координации (карбонильные соединения, борогидриды, ароматические молекулы и π -лиганды в металлоорганических соединениях). При комплексообразовании макроциклов $\{Cu_3\}$ и $\{Ag_3\}$ с карбонильными соединениями основным типом координации является кооперативное η^3 -связывание атома кислорода гостевой молекулы со всеми тремя атомами металла макроцикла с образованием пирамидальных или бипирамидальных структур, а при координации с π -системой гостевой молекулы образуются сэндвичевые или стопочные структуры за счет многочисленных М- π взаимодействий.

Установлено, что в присутствии нескольких конкурирующих центров координации в бензофеноне, ацетилферроцене и фенилацетилферроцене (карбонильная группа, π -системы фенильных колец и Sr лигандов ферроцена), координация с атомом кислорода карбонильной группы является структурообразующим взаимодействием при формировании супрамолекулярных комплексов «гость-хозяин». Стэкинг взаимодействия макроциклов с π -системой ароматических заместителей в гостевой молекуле влияет на ассоциацию комплексов в кристаллических структурах, причем соседние макроциклы объединяются за счет металлофильных взаимодействий, тогда как стэкинг контакты с участием π -систем пиразольных циклов затруднены из-за стерического влияния трифторметильных групп.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ NO-ДОНОРНОЙ АКТИВНОСТИ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА .

Емельянова Н.С., Санина Н.А, Алдошин С.М.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия.

Нитрозильные комплексы железа, которые являются донорами монооксида азота, начали находить свое применение в противоопухолевой терапии, так как выделяют NO в необходимой терапевтической концентрации. В то же время, механизм выделения NO, промежуточные и конечные продукты данной реакции до сих пор неизвестны, хотя NO-донорная активность нитрозильных комплексов железа интенсивно изучается различными методами. Целью данной работы является изучение NO-донорной активности серосодержащих нитрозильных комплексов железа различного строения с помощью квантово-химического моделирования, установление связи между структурой комплекса и его способностью выделять монооксид азота.

Исследована NO-донорная активность моноядерного динитрозильного водорастворимого комплекса $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{NO})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в щелочной и нейтральной среде. Экспериментально показано, что комплекс является NO-донором, причем характер этого донирования зависит от pH среды. В нейтральной среде образуются аквакомплексы, ответственные за NO-донирование, тогда как в щелочной среде происходит замещение NO-лиганда гидроксидом. С помощью квантовой химии были смоделированы некоторые реакции, вероятно протекающие в водном растворе данного нитрозильного комплекса – замещение тиомочевинного и нитрозильного лиганда на аква лиганд и димеризация . В целом можно сделать вывод, что процесс NO-донирования в нитрозильных серосодержащих комплексах железа является достаточно сложным. Он может протекать через различные промежуточные комплексы с более слабой Fe-NO связью - аква-комплексы и димеры различного состава, которые являются непосредственными NO-донорами в водных растворах исследуемого комплекса.

С помощью квантово-химического моделирования были рассмотрены возможные реакции водонерастворимых красных эфиров Руссена состава $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{R})_2(\text{NO})_4]$, где $\text{R}=\text{H}, \text{o-NH}_2, \text{m-NO}_2, \text{m-OH}, \text{m-NH}_2$, в растворах ДМСО. Показано, что в данных системах возможно протекание целого ряда реакций – NO-донирование, замещение лиганда и распад на моноядерные железонитрозильные комплексы. Всем этим процессам предшествует координация молекулы ДМСО на атом железа нитрозильного комплекса, причем такая координация значительно ослабляет Fe-NO связь. Таким образом, ДМСО выступает не только в качестве растворителя в данном случае, но и как реагент, образуя новые NO-донорные частицы различных типов.

Проведены квантово-химические расчеты геометрии и электронный структуры нейтральных парамагнитных биядерных нитрозильных комплексов железа с азагетероциклическими тиолами с "μ-SCN" мостиковыми лигандами $[\text{Fe}_2(\text{SCN}_4\text{Ph})_2(\text{NO})_4]$ and $[\text{Fe}_2(\text{SCN}_4\text{Me})_2(\text{NO})_4]$. Данные расчеты проводились с целью объяснения существенных (в 100 раз) различий в NO-донорной активности этих двух комплексов. Очевидно, что фенильный заместитель в тетразольном кольце является более сильным донором электронов, чем метильный, что будет влиять на свойства нитрозильного комплекса в целом и смещение электронной плотности от тетразольного лиганда на атом железа приведет к уменьшению положительного заряда на нем. Все эти факторы обуславливают более легкий отрыв NO. Таким образом, можно однозначно утверждать, что нитрозильные комплексы железа выделяют NO по разным механизмам и это зависит от строения комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N17-03-00837).

ПО ДИФРАКЦИОННОГО СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Залого А.Н., Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Соловьев Л.А., Якимов И.С.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия.

Рентгеновская порошковая дифракция является одним из наиболее востребованных экспериментальных методов анализа поликристаллических и нанокристаллических веществ и материалов и широко применяется в научных исследованиях и производственном аналитическом контроле. Полнопрофильная дифрактограмма интегрирует информацию о качественном и количественном фазовом составе, кристаллической решетке, микроструктуре и атомно-кристаллической структуре фаз-компонентов. Обычно исследование начинается с идентификации фазового состава изучаемого материала по его дифрактограмме с помощью баз рентгенографических данных (БД PDF ICDD и др.). Проблемой являются частые несоответствия дифрактограммы с рентгенофазовыми стандартами БД, обусловленные реальной кристаллической структурой фаз материала, что приводит к неоднозначным результатам идентификации. В случае отсутствия интересующей исследователя фазы в БД идентификация сводится к задаче определения ее решетки и кристаллической структуры. При отсутствии совершенного монокристалла для определения структуры используются порошковые методы в прямом, обратном или дуальном пространстве. Их общей проблемой является быстрое снижение эффективности с ростом сложности определяемых структур (начиная от ~30 степеней свободы атомных координат). Преимуществом методов прямого пространства (имитация отжига, генетические алгоритмы) является относительная простота их применения и малая чувствительность к наличию идентифицированных примесей других фаз, которые легко учитываются при моделировании структуры по дифрактограмме.

После идентификации фаз многофазного материала выполняется количественный рентгенофазовый анализ (КРФА). Наиболее эффективным для этого является полнопрофильный анализ по методу Ритвельда, т.к. он позволяет уточнять микроструктуру и атомно-кристаллическую структуру фаз. Этот метод используется и для уточнения структур неизвестных фаз, найденных порошковыми методами. Проблемой метода Ритвельда является плохая сходимость при отсутствии достаточно точных исходных приближений уточняемых параметров, что затрудняет его применение, особенно, для производственного контроля. Интегральный характер дифрактограммы и наличие указанных проблем делает актуальным развитие программного обеспечения (ПО) для комплексного структурно-фазового анализа.

В данной работе представлены результаты разработки оригинального пакета ПО для решения описанных задач структурно-фазового анализа. Пакет ПО содержит Информационно-поисковую систему рентгенофазового анализа (ИПС РФА), метод полнопрофильного анализа «Минимизации производной разности» (МПР) и Мультипопуляционный генетический алгоритм (МППА) определения кристаллической структуры, дополненный программами индирования, визуализации структур и т.п. ИПС РФА предназначена для селективной идентификации многофазных материалов методом кластерного фазового анализа с использованием БД PDF2 и COD и КРФА по мультирефлексионному методу «корундовых чисел фаз» [1]. МПР [2] является аналогом метода Ритвельда, но основанном на минимизации производных между экспериментальной и расчетной дифрактограммами и не требующем моделировании фона. МППА [3] предназначен для поиска и уточнения структуры по полнопрофильной дифрактограмме с использованием параллельных вычислений на многоядерных ПК и суперкомпьютерных кластерах. Обсуждаются направления дальнейшего развития указанных дифракционных методов и ПО.

[1] Якимов И.С., Дубинин П.С., Залого А.Н. и др. / Журн. структур. химии. 2011. №2. С. 329-335.

[2] Solovyov L.A. / Chapter 10. Powder Diffraction Theory and Practice. Royal Society of Chemistry. 2008.

[3] A. N. Zaloga et al / Crystal Research and Technology. Volume 50, Issue 9-10. 2015. pp 724–728.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ОТКЛИКА КРИСТАЛЛОВ ПРИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССАХ

Захаров Б.А.

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия
b.zakharov@yahoo.com*

В настоящее время в научной литературе наблюдается рост числа публикаций, связанных с изучением преобразования энергии излучения, тепловой и химической энергии в механическую работу. Твердофазные процессы в кристаллических веществах имеют прямое отношение к таким явлениям, так как их протекание в большинстве случаев сопровождается возникновением и релаксацией механических напряжений в кристалле. Особый интерес для исследования представляют гомогенные и гетерогенные химические реакции, а также фазовые переходы первого рода, протекающие с сохранением монокристалла. Некоторые из таких превращений сопровождаются термо- или фотомеханическими эффектами, такими, как прыжки, вращение, изгиб и закручивание кристалла. Кроме того, при сохранении целостности монокристалла появляется возможность изучить не только изменения кристаллической структуры вещества при протекании процесса *in situ* с точностью до координат атомов методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа, но и проследить за изменением формы кристалла визуально с помощью оптической микроскопии. Как механизмы фото- и термоиндуцированных процессов, так и механический отклик, напрямую связаны с анизотропией механических свойств кристалла, которые можно изучить достаточно хорошо при варьировании температуры кристалла или величины гидростатического давления в ячейках с алмазными наковальнями.

В настоящей работе представлены данные о кристаллических структурах при гидростатическом сжатии для трех классов веществ, в которых наблюдаются фото- или термомеханические эффекты при протекании твердофазных процессов:

1. Комплексные соединения Co(III) общего состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$ (X, Y = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻), претерпевающие связевую изомеризацию под воздействием видимого или УФ излучения с образованием продукта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{XY}$.
2. Гидратированные оксалаты редкоземельных элементов общего состава $(\text{REE})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (REE = Sm, Y), претерпевающие дегидратацию при нагревании с образованием продукта $(\text{REE})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
3. Органические вещества, 1,2,4,5-тетрабромбензол и бромид окситропия, претерпевающие фазовый переход при нагревании.

Данные кристаллические структуры были исследованы при гидростатическом сжатии вплоть до давлений 5-6 ГПа, определены объемная сжимаемость, анизотропия деформации, координаты атомов при различных давлениях. Выявлены фазовые переходы для веществ из класса 1 с XY = Br₂, показано сходство кристаллических структур продуктов реакции фотоизомеризации и фазы высокого давления. На примере объектов класса 2 проанализировано влияние размера катиона металла на механические свойства кристалла, для Y-содержащей соли показана возможность инициирования дегидратации гидростатическим сжатием. Для объектов класса 3 было показано, что они могут подвергаться значительным деформациям без фазовых переходов и разрушения, а для наиболее жестких направлений кристалла наблюдались аномалии в зависимостях деформации от давления. Полученные дифракционные данные проанализированы во взаимосвязи с наблюдаемым механическим откликом кристаллов при соответствующих процессах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-60093 мол_а_дк).

КРИСТАЛЛЫ СЕМЕЙСТВА $(BEDT-TTF)_4A^+[M^{3+}(C_2O_4)_3]SOLVENT$:
ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИКИ СТРУКТУРЫ НА СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Л.В. Зорина¹, С.В. Симонов¹, С.С. Хасанов¹, Р.П. Шиббаева¹, В.Н. Зверев¹,
Т.Г. Прохорова², Э.Б. Ягубский²

¹ *Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка*

² *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

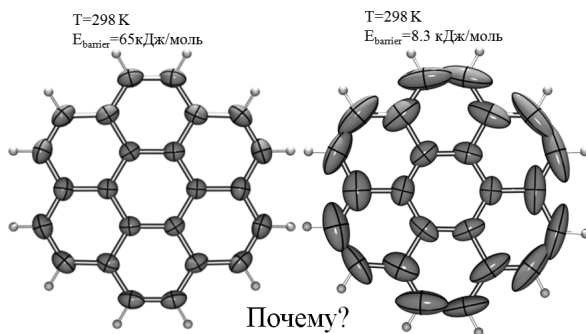
Семейство органических проводников общего состава $(BEDT-TTF)_4A^+[M^{3+}(C_2O_4)_3]Solvent$ включает 4 серии соединений с разными типами упаковки проводящего слоя BEDT-TTF: однослойные β'' и 'pseudo- κ ' и двуслойные с чередованием слоев α и β'' или α и 'pseudo- κ '. Свойства кристаллов варьируются от диэлектрических до металлических и сверхпроводящих. Кристаллы семейства представляют большой интерес с кристаллохимической точки зрения, т.к. в них наблюдается целый ряд необычных структурных явлений: вариации пространственного расположения хирального металлоксалатного аниона в бесконечной гексагональной решетке, возможность образования двуслойных солей с разным строением и проводимостью чередующихся слоев, сильное влияние гостевой молекулы растворителя на проводящие свойства, структурные фазовые переходы с изменением симметрии, возникновение структурной модуляции при низкой температуре в связи со спецификой структуры анионного слоя. В докладе рассмотрены особенности строения этих соединений и их воздействие на проводящие свойства кристаллов.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ: ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ

Исламов Д.Р.,[†] Штырлин В.Г.,[†] Серов Н.Ю.,[†] Федянин И.В.,[§] Лысенко К.А.[§]

[†] Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,
Казань, Россия

[§] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия



Химические, физические и биологические свойства соединений, безусловно, зависят от их внутреннего строения. Отчасти благодаря этому структурные данные, полученные методом РСА, составляют важную часть в научных публикациях. Тем не менее, вопрос: "Каким образом свойства соединений зависят от их строения?" является нетривиальным, а во многих случаях, в настоящее

время, на него нет ответа. В этом плане особое внимание исследователей по-прежнему привлекают закономерности строения веществ. В наших исследованиях на основе структур соединений, установленных с помощью РСА, обнаружена закономерность влияния кристаллографической симметрии на высоту барьера вращения молекул в кристаллах [1, 2].

По расположению молекулы относительно элементов кристаллографической симметрии возможны три случая: **1** – расположение молекулы в общем положении; **2** – расположение молекулы в частном положении без разупорядочивания симметрией; **3** – расположение молекулы в частном положении с разупорядочиванием симметрией. На основе экспериментальных данных и теоретического анализа показано, что при расположении молекулы в случаях **1** и **3** высота барьера ее вращения ниже, чем в случае **2**. Причиной этого феномена являются сдвиг амплитуд и фаз энергетических профилей вращения двух частей молекулы в случае **1** и увеличение числа минимумов на профиле барьера вращения при разупорядочивании молекул симметрией в случае **3**.

Основываясь на описанной закономерности, в определенных пределах можно управлять высотой барьера вращения молекул, ионов или их частей. В свою очередь, управление вращательными способностями молекул является ключевым параметром к созданию молекулярных машин. В этой связи необходимо отметить, что в 2016 году Нобелевской премии по химии удостоены Жан-Пьер Саваж (Jean-Pierre Sauvage), сэр Джеймс Фрезер Стoddарт (Fraser Stoddart) и Бернард Лукас Феринга (Bernard L. Feringa) за дизайн и синтез молекулярных машин.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ (проект № 16-33-00641) и средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Литература

- [1] Kataeva, O. Crystal Growth, Dynamic and Charge Transfer Properties of New Coronene Charge Transfer Complexes / O. Kataeva, M. Khrizanforov, Y. Budnikova, D. Islamov, T. Burganov, A. Vandyukov, K. Lyssenko, B. Mahns, M. Nohr, S. Hampel, M. Knupfer // Cryst. Growth Des. – 2015. – V. 16, N 1. – P. 331-338.
[2] Islamov, D. R. Symmetry Influence on the Rotation of Molecules in Crystals / D. R. Islamov, V. G. Shtyrin, N. Y. Serov, I. V. Fedyanin, K. A. Lyssenko // Cryst. Growth Des. – 2017. – V. 17, N 9. – P. 4703-4709.

Моделирование кислород-ионной проводимости в соединениях с перовскитоподобной структурой при помощи гибридного тополого-квантовомеханического метода

Кабанова Н.А.

Межевзювский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ), г. Самара, Самарская область, Россия, weterrster@gmail.com

Большинство кислородпроводящих твердых электролитов имеют высокую ионную проводимость только при повышенных температурах. Вследствие этого наблюдается увеличение интереса к поиску новых типов кислород-ионных проводников. Среди признаков, благоприятствующих высокой ионной проводимости, главными являются: наличие открытых каналов в кристаллической структуре, достаточное количество вакансий и низкий потенциальный барьер между занятыми и свободными позициями. Одним из перспективных методов поиска соединений с оптимальными структурными и энергетическими характеристиками является гибридный тополого-квантовомеханический подход, включающий геометрико-топологический анализ, реализованный в программном пакете ToposPro [1] и DFT-моделирование. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при исследовании путей миграции в Li^+ , Na^+ и K^+ -проводящих твердых электролитах [2-4]. Миграционная карта, построенная с помощью геометрико-топологического анализа, основанного на теории разбиения Вороного, описывает все возможные пути перехода ионов, в том числе через вакансии. DFT-моделирование позволяет оценить разницу между энергиями образования вакансий для позиций атомов в структуре.

Семейство перовскитов и перовскитоподобных структур (фазы Ауривиллиуса, фазы браунмиллерита) является большой группой кислородпроводящих твердых электролитов, показывающих хорошие транспортные характеристики для кислород-ионной проводимости. Данная работа посвящена исследованию соединений данного семейства, содержащих Bi, Hf, In, Cd, Zr или Sc. В результате анализа известных кислородпроводящих соединений, определены геометрический (радиус каналов миграции $>2.2 \text{ \AA}$) и энергетический (разность между энергиями образования вакансий смежных положений ионных переходов $\Delta E_{VF} < 0.10 \text{ эВ}$) критерии наличия в структуре доступной для диффузии карты миграции. Далее, при помощи полученных критериев, проведен скрининг кристаллоструктурной базы данных ICSD (версия 2017/2) и отобраны структуры, которые содержат Bi, Hf, In, Cd, Zr или Sc и обладают 1D, 2D или 3D картой миграции анионов кислорода. В результате среди примерно 6000 соединений обнаружено 10 соединений, которые не рассматривались ранее в качестве кислород-ионных проводников. Эти соединения являются новыми потенциальными твердыми электролитами и могут быть использованы для создания перспективных кислородпроводящих материалов.

- [1] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576-3586.
- [2] Anurova N.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Blatova O.A., Ivanov-Schitz A.K., Dem'yanets L.N. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 2248-2254.
- [3] Fedotov S.S., Kabanov A.A., Kabanova N.A., Blatov V.A., Zhugayevych A., Abakumov A.M., Khasanova N.R., Antipov E.V. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. N. 6. P. 3194-3202.
- [4] Proskurnina N.V., Voronin V.I., Shekhtman G.S., Maskaeva L.N., Kabanova N.A., Kabanov A.A., Blatov V.A. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. Is. 39. P. 21128-21135.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНТАКТЫ Н...Н, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ.

Карноухова В.А., Федянин И.В., Лысенко К.А.

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия,
v_a_k_h_h@mail.ru*

Внутри- и межмолекулярные взаимодействия Н...Н могут играть существенную роль в формировании кристаллической упаковки и стабилизации или дестабилизации определенной конформации молекулы, несмотря на их невысокую энергию. Классическим дискуссионным примером является молекула бифенила в плоской конформации: хотя эта конформация не соответствует минимуму поверхностной потенциальной энергии, возникающие в ней Н...Н взаимодействия между атомами водорода в орто-положениях являются связывающими и в целом стабилизируют систему.

В рассматриваемых в данной работе тетрациклических производных гликольурилов при отсутствии стерических затруднений заместители при атомах азота всегда расположены в аксиальном положении. Это обуславливает возможность наличия в структурах укороченных внутримолекулярных контактов Н...Н (до 1.827 Å)

Несмотря на то, что согласно прецизионному рентгенодифракционному исследованию 2-гидроксиэтильного производного (Н...Н 2.171 Å) (рис. 1) это взаимодействие является связывающим в терминах теорий Атомы в Молекулах (AIM) и приведённого градиента плотности (RDG), возникает вопрос о его природе и возможно вынужденном характере. Действительно, наличие в структуре атомов азота с неподелёнными электронными парами приводит к возможности реализации множества стереоэлектронных взаимодействий, которые могут как стабилизировать наблюдаемое расположение заместителей, так и компенсировать в целом энергетически невыгодные Н...Н взаимодействия.

Для более детального исследования природы и энергетических характеристик невалентных взаимодействий в молекулах рассматриваемого класса был проведён ряд квантовохимических расчётов, который показал, что взаимодействия неподелённых электронных пар атомов азота с разрыхляющими орбиталями связей С-Н и С-О приводят к большей выгодности аксиального расположения заместителей, а конформация с внутримолекулярными контактами Н...Н соответствует минимуму поверхности потенциальной энергии. При этом контакт Н...Н является связывающим и дополнительно стабилизирует наблюдаемую конформацию, как в рамках теорий AIM и RDG, так и в рамках теории взаимодействующих квантовых атомов (IQA).

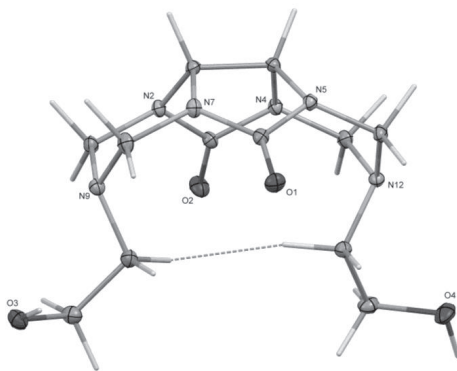


Рис. 1. Пример тетрациклического производного гликольурила, рассматриваемого в работе.

МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА.

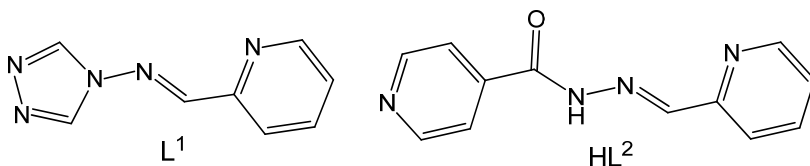
Кискин М.А.,^а Тюкачева Е.А.,^а Бовкунова А.А.,^а Вараксина Е.А.,^б Бажина Е.С.,^а
Зорина-Тихонова Е.Н.,^а Ефимов Н.Н.,^а Еременко И.Л.^{а,б}

^а *Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, Россия.*

^б *Институт элементарных органических соединений РАН, г. Москва, Россия.*

Комплексы лантанидов являются одними из активно исследуемых координационных соединений в современной химии, поскольку они проявляют интересные и полезные с практической точки зрения физико-химические свойства: люминесцентные, магнитные, каталитические. Варьируя окружением иона металла, природой лиганда(ов), упаковкой молекул комплекса в кристалле можно усиливать их фотолюминесцентные характеристики, «включать/выключать» эффекты характерные для мономолекулярных/моноионных магнетиков.

В настоящей работе изучена химическая активность двух органических лигандов, оснований Шиффа, 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол (L^1) и N'-(пиридин-2-илметил)изоникотинидазид (HL^2), по отношению к солям редкоземельных ионов металлов.



В докладе будут осуждены аспекты синтеза комплексов на основе L^1 и HL^2 , в зависимости от условий реакции было выделено несколько типов комплексов различного состава, их молекулярное и кристаллическое строение, фотолюминесцентные и магнитные свойства и корреляции «структура-свойство».

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 16-13-10537).

МНОГООБРАЗИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕПЕЙ ХИТОЗАНА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ.

В. В. Клечковская¹, Ю. Г. Баклагина², С. В. Кононова², В. А. Петрова²,

Ю.А. Скорик^{2,3}

¹*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия.*

²*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия.*

³*Национальный медицинский исследовательский центр имени В. А. Алмазова, Санкт-Петербург, Россия.*

E-mails: klechvv@crys.ras.ru, yury_skorik@mail.ru

Хитозан представляет собой линейный полимер, макромолекулы которого состоят из β -(1 \rightarrow 4) D-глюкозаминных и N-ацетил-D-глюкозаминных звеньев. Хитозан вызывает интерес специалистов в области разработки новых функциональных материалов, так как обладает комплексом ценных свойств. Рассмотрены кристаллические структуры комплексов (солей) хитозана с кислотами и их структурные превращения.

На основании изучения рентгеновской структуры комплексов, полученных при выдерживании хитозана в растворах различных кислот, было выделено две конформационные группы – типы I и II. Расположение молекулы хитозана в комплексе с HNO₃, HBr, HI и ряде органических кислот (тип I) соответствовало конформации исходного хитозана, то есть спиральной структуре 2/1 с периодом идентичности 1.040–1.045 нм. Данные элементного анализа показали, что 68–90 % (в зависимости от кислоты) аминогрупп хитозана участвовало в реакции образования солей.

Волокна солей, полученных с использованием растворов HF, HCl или H₂SO₄ (тип II), давали одинаковые дифракционные картины, из анализ которых следует, что анионы этих солей не располагаются в цепях регулярно и поэтому не участвуют в формировании кристаллической упаковки комплексов. Однако после дополнительной обработки удалось получить 43 четких рефлекса. Период идентичности вдоль оси *c* соответствовал 8 глюкозаминным звеньям в вытянутой восьмикратной спиральной конформации (8/5 или 8/3). Новый полиморф был назван скрученным (*twisted*) хитозаном.

Соли типа III были получены для ароматических кислот – салициловой и дигидроксibenзойной. Период идентичности солей типа III составляет 2.55 нм, что означает, что хитозан принимает конформацию 5-шаговой спирали с асимметричным звеном остатка глюкозамина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10536).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНОМАЛЬНОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДА $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$

Кольшкнн Н.А.¹, Велигжанин А.А.¹, Зубавичус Я.В.¹, Попов В.В.^{1,2}

¹НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

²НИЯУ МИФИ, Москва, Россия

$\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ принадлежит широкому классу сложных оксидов с химической формулой $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$. Он может обладать структурой типа флюорит (Fm-3m) или типа пирохлор (Fd-3m) в зависимости от температуры синтеза соединения. Структурный переход флюорит-пирохлор, происходящий при повышении температуры синтеза, сопровождается катионным и анионным упорядочением. Однако, обычная рентгеновская дифракция является недостаточно чувствительным методом для наблюдения данного структурного перехода, в связи с относительной близостью атомных факторов рассеяния европия ($Z=63$) и гафния ($Z=72$).

Аномальная (или резонансная) рентгеновская дифракция (AXRD) – метод рентгеновской дифракции, в котором энергия падающего излучения близка к краю поглощения одного из атомов в составе исследуемого вещества. Атомный фактор рассеяния этого атома испытывает значительные изменения, так что интенсивности дифракционных рефлексов в некоторых случаях могут увеличиться. Кроме того, спектры интенсивности отдельных дифракционных рефлексов по энергии $I(E, hkl)$ чувствительны к расположению атомов в веществе.

В работе была написана программа для автоматического расчёта эффекта аномальной дифракции $I(E, hkl)$ в кристаллических соединениях. Данная программа была проверена на тестовом соединении Nb_3Sn , а затем использовалась в расчёте аномальной дифракции для соединения $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ около L3-края гафния. При этом программа позволяет варьировать структурные параметры – такие как позиции и концентрации ионов, эффекты антисайтинга. Рассчитанные $I(E, hkl)$ спектры сравнивались с экспериментально измеренными на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения и показали качественное соответствие. В оксиде $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ оценка структурных параметров показала смещение фазы типа флюорит и типа пирохлор.

МЕТАЛЛОСИЛОКСАНЫ И МЕТАЛЛОГЕРМОКСАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ: СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЯ

Корлюков А.А.¹, Вологжанина А.В.¹, А.Н. Биляченко^{1,2}, Хрусталева В.Н.^{1,2}, Белякова О.А.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва, Россия. E-mail: alex@xrlab.ineos.ac.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов»

Металлосилоксаны – соединения каркасного строения, включающие несколько переходных и силоксанолятных лигандов различного состава. Оптимизация синтетических методик позволила не только получать металлосилоксаны, различающиеся типом каркаса и природой силоксанолятных лигандов, но и конструировать на их основе 1D, 2D и 3D гибридные органо-неорганические системы. Применение существующих синтетических методик для получения металлогермоксанов было связано с определенными трудностями. Тем не менее, были получены представители нового класса каркасных соединений – металлогермоксаны, содержащие переходные и щелочные металлы. Как оказалось, их строение не является аналогичным металлосилоксанам, за исключением двух комплексов, содержащих атомы меди и органические N,N-хелатные лиганды. Следует отметить, что строение гермоксанолятных лигандов оказалось несколько иным, чем в большинстве металлосилоксанов. В ряде случаев, нами установлена зависимость типа каркасной структуры от особенностей процесса кристаллизации. В докладе обсуждаются факторы, способствующие образованию каркасной структуры определенного типа, а именно: различия между кремнием и германием, природа органических N,N-хелатных лигандов и переходных металлов. Сравнение каркасных фрагментов металлосилоксанов и металлогермоксанов проведено с использованием топологического анализа.

Работа выполнена в при финансовой поддержке РФФИ (проекты 16-29-05180 и 16-03-00206).

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ КОМПАНИЙ RIGAKU OXFORD DIFFRACTION. НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЬНЫХ ДИФРАКТОМЕТРОВ.

Корнейчик О.Е.,
Technoinfo Ltd., Москва, Россия.

После объединения компаний Oxford Diffraction и Rigaku (подразделения SCXRD) прошло уже больше четырех лет. Можно делать выводы о том, что изменилось в плане приборов, основных используемых технологий, как эволюционировал метод в плане приборного исполнения.

Будут рассмотрены 4 основных компонента дифрактометров – источники рентгеновского излучения, детекторы, гониометр и программное обеспечение. Однако прежде необходимо отметить наметившуюся тенденцию по предельному упрощению многих узлов и систем. С инженерной точки зрения машины становятся все более отказоустойчивыми и содержат все меньше узлов, требующих замены даже в интервалах 5-10 лет. Корпуса для большинства систем унифицированы.

Источники рентгеновского излучения эволюционировали достаточно сильно. От классических трубок LFF компания де-факто полностью отказалась, даже машины начального уровня комплектуются микрофокусными источниками. Вращающиеся аноды теперь занимают нишу для специализированных экспериментов, т.к. для большинства задач исследовательских и сервисных лабораторий возможностей микрофокусных источников 3-4 поколений вполне достаточно.

Детекторы на сегодняшний день полностью перешли на технологию HPAD, при это стоимость при «домашнем» производстве подобных детекторов остается низкой. Более простые требования к охлаждению, возможность работы без заслонки при все возрастающих потоках излучения приводит к росту производительности на порядок за последние 4 года, многие эксперименты занимают 3-6 минут.

Этому помогают и гониометры – на сегодняшний день скорость была повышена в два раза относительно моделей 2013 года, добавлена телескопическая «рука» на оси детектора. При этом сохраняется надежная и проверенная каппа-геометрия.

Развитие программного обеспечения продолжается, причем необходимо отметить, что речь идет не только о хорошо известном и бесплатном пакет CrysAlis. На все системы на данный момент мы предлагаем систему автоматической расшифровки структуры и управления экспериментом Autochem 3.0, что также повышает эффективность работы.

Таким образом, главный итог последних четырех лет – существенное снижение стоимости систем (особенно начального уровня) и рост их возможностей.

На конференции будут представлены результаты сравнения эффективности систем прошлых и нового поколений, проведенные российскими научными группами в 2017-2018 годах (Zakharov B.A., Galc Z., Cruickshank D., Boldyreva E.V., Studying weak interactions in crystals at high pressures: When hardware matters, Acta Cryst., E, 2018, E74, <https://doi.org/10.1107/S205698901800470X>).

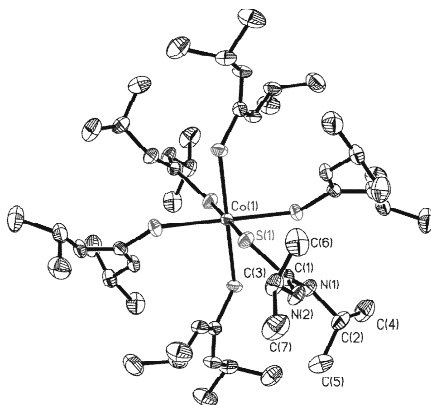
УНИКАЛЬНЫЙ ПРИМЕР ОКТАЭДРИЧЕСКОГО ВЫСОКОСПИНОВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(III) СО $S = 2$

Д.В. Корчагин, А.В. Акимов, Г.В. Шилов, С.М. Алдошин, А.В. Палий

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия.

Квазиоктаэдрические комплексы Co(III) могут существовать как в диамагнитном низкоспиновом (t_{2g}^6), так и парамагнитном высокоспиновом ($t_{2g}^4 e_g^2$) состоянии. В большинстве случаев соединения Co(III) диамагнитны за исключением хорошо известных фторидов CoF_3 , $[\text{CoF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

Известно ограниченное число гексакоординированных комплексов переходных металлов с шестью тиомочевинами или ее производными в качестве лигандов. Главным образом, это комплексы 4d и 5d металлов, таких как Rh, Os, Ru, Re, Tc, Cd, 3d-металлокомплексы такого типа известны лишь с Ni и Fe.



В настоящей работе нами был впервые получен и детально исследован комплекс Co(III) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DiPTU})_6(\text{NO}_3)_3]$ (DiPTU=N,N'-диизопропилтиомочевина). Согласно данным рентгеноструктурного анализа соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа $P-3$ $a = b = 13.751(5)$, $c = 10.440(5)$ Å. Центральный ион Co(III) имеет близкое к идеальному октаэдрическое окружение с одинаковыми длинами связями Co(1)-S(1), равными 2.5135(9) Å, что на ~0.2 Å длиннее связей в диамагнитных комплексах Co(III). Совокупный анализ данных СКВИД-магнетометрии, ЭПР-спектроскопии (X-диапазон), квантовой химии и теоретического моделирования магнитных свойств показал, что исследуемый комплекс находится в основном высокоспиновом состоянии со $S = 2$ и непотушенным орбитальным моментом $L = 1$ (терм ${}^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$), что уникально для молекулярных комплексов Co(III). Одной из возможных причин такого необычного основного высокоспинового состояния является малый отрицательный заряд на атоме серы в целом нейтрального лиганда DiPTU, что проявляется в ослаблении кристаллического поля иона Co(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.W03.31.0001-Институт проблем химической физики, Черноголовка).

ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ С ПОНИЖЕНИЕМ СИММЕТРИИ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Кржижановская М.Г.¹⁾, Филатов С.К.¹⁾, Бубнова Р.С.^{1,2)}

¹⁾ Санкт-Петербургский государственный университет, институт наук о Земле, кафедра кристаллографии, Санкт-Петербург, Россия

²⁾ Институт химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

Полиморфизм – распространенное явление в кристаллах органических и неорганических соединений. Как правило, при повышении температуры происходят переходы с повышением симметрии. Переходы с понижением симметрии в неорганических соединениях редки; их число, по-видимому, не превышает 5 %, хотя реальная статистика отсутствует. При исследовании боросиликатных систем нами были обнаружены подобные превращения для соединений KBSi_2O_6 (боролейцит) и $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ (окаямлит). Изменение дифракционной картины в ходе обратимых полиморфных переходов характеризуется исключительно расщеплением рефлексов при нагревании и их слиянием при охлаждении (рис. 1).

Слоистый боросиликат $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$, полученный гидратацией датолита, $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, имеет тетрагональную симметрию при комнатной температуре. Кристаллическая структура высокотемпературной модификации решена на поликристаллах при 900 °С в ромбической группе $P2_12_12$ (Krzhizhanovskaya et al., Phys Chem Miner 2017).

Каркасный боросиликат KBSi_2O_6 , кристаллизуется с различной симметрией в зависимости от метода синтеза: моноклинная фаза $P2_1/a$ появляется в гидротермальных условиях; при твердофазном способе синтеза кристаллизуется кубическая $I\bar{4}3d$ фаза. Последняя испытывает серию полиморфных переходов при нагревании: $I\bar{4}3d \leftrightarrow$ (при 300 °С) $P2_1/a \leftrightarrow$ (при 550 °С) $Ia\bar{3}d$. Первое превращение происходит с понижением симметрии из кубической в моноклинную, затем структура становится снова кубической с максимально возможной симметрией $Ia\bar{3}d$ (Krzhizhanovskaya et al., Eur J Mineral 2015).

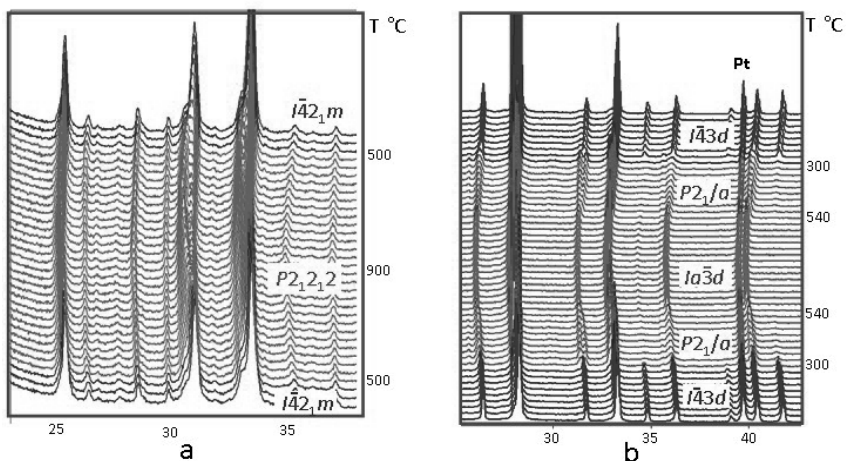


Рис. 1. Обратимые полиморфные превращения $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ (а) и KBSi_2O_6 (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 17-03-00887).

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И «НОВАЯ МИНЕРАЛОГИЯ»: МИНЕРАЛЬНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ И ЕЕ ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

Кривовичев С.В.

*Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия.
Кафедра кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7/9, 199034 Санкт-Петербург, Россия.*

Одним из наиболее заметных направлений развития современной минералогии является использование современных средств визуализации и обработки данных для анализа накопленного за почти столетний период материала по химическому, структурному и генетическому разнообразию мира минералов и механизмов его развития в течении геологического времени. За последние годы это привело к появлению «новой минералогии» как нового направления в науке. Главным проponentом этого направления является профессор Института Карнеги (Carnegie Institution for Science) Роберт Хейзен, известный отечественному читателю по его недавно переведенной книге «История Земли» [1]. Благодаря его активности и энтузиазму, «новая минералогия» оформляется как отдельная дисциплина в ряду геологических и биологических наук, имеющих дело с эволюционной динамикой развития глобальных природных систем. Следует, правда, заметить, что подобного рода вопросы неоднократно поднимались в российской научной литературе, - наиболее заметными фигурами в этом отношении были В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, В.С. Урусов, Н.П. Юшкин [2-5]. Рассмотрение минералов как кристаллических соединений вносит дополнительный кристаллохимический элемент в расшифровку основных механизмов эволюции минерального мира. Важным параметром минералов, развивающимся во времени, является их сложность, которая может быть определена как для минеральных систем в целом, так и для отдельных минеральных видов. Для оценки химической и структурной сложности минералов и неорганических соединений вообще удобно использовать количество информации по К. Шеннону [6]. Численные информационные характеристики кристаллохимической сложности позволяют по-новому взглянуть как на процессы кристаллизации минералов, так и на общие особенности эволюции минерального мира. В частности, можно убедительно показать, что химическая и структурная сложность минералов взаимосвязаны и развиваются с течением времени развития Вселенной, начинаясь от стадии первых кристаллических веществ и заканчивая современным периодом. Таким образом, основной движущей силой в истории кристаллического вещества является химическая дифференциация, приводящая к усложнению природных систем [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-33178).

1. Хейзен Р. История Земли. От звездной пыли к живой планете. Первые 4 500 000 лет. М., Альпина нон-фикшн, 2017.
2. Вернадский В.И. История минералов земной коры. Т. 1. Вып. 1. Пг., Научн. хим.-техн. изд-во, 1923.
3. Ферсман А.Е. О числе минеральных видов // Докл. АН СССР. - 1938. - Т. XIX. - С. 271-274.
4. Урусов В.С. Почему их только две тысячи? // Природа. - 1983. - № 10. - С. 82-88.
5. Юшкин Н.П. Теория и методы минералогии. Избранные проблемы. Л.: Наука, 1977.
6. Krivovichev, S.V. Structural complexity of minerals: Information storage and processing in the mineral world // Mineral. Mag. - 2013. - Vol. 77. - P. 275-326.
7. Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M. Structural and chemical complexity of minerals: correlations and time evolution // Eur. J. Mineral. - 2018. В печати.

НОВАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ПРИРОДА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ С УЧАСТИЕМ МЕЗОФАЗЫ.

Д. Г. Кузьмина

Институт общей и неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова, Москва, Российская Федерация, e-mail: kuzmina@igic.ras.ru

Предложена модель, объясняющая как строение мезофазы, так и природу фазовых переходов с участием мезофазы – кристалл–мезофаза–изотроп. Модель основана на предположении о том, что предшествующая мезофазе кристаллическая структура и мезофаза имеют аналогичную схему связности молекул. Поэтому, о структуре мезофазы можно судить по тому, какой вид имеет кристаллическая упаковка соответствующего кристалла, то есть на основании данных рентгеноструктурного анализа.

Кристаллическая упаковка мезогенных соединений характеризуется двумя особенностями. Во-первых, она построена из чередующихся алифатических и ароматических областей. Во-вторых, алифатические области являются очень рыхлыми, тогда как ароматические области характеризуются плотной упаковкой.

Плотная упаковка ароматических областей обусловлена существованием в них слабых направленных взаимодействий (вторичных связей) разной природы – обычные водородные связи, слабые водородные связи типа C-H...X, C-H...π-система, взаимодействия X...Y (X и Y - гетероатомы). Рыхлость алифатических областей определяется высокой конформационной подвижностью длинных алифатических цепей, приводящей к увеличению эффективных размеров составляющих их атомов углерода.

Такая особенность кристаллической упаковки мезогенных кристаллов приводит к аномалии их плавления. При повышении температуры вначале кристалл начинает плавиться по алифатическим областям, тогда как ароматические области некоторое время сохраняют свою структурированность за счет имеющихся в них вторичных связей. Образующийся структурированный расплав (гель) является мезофазой. Этот этап соответствует первому фазовому переходу кристалл–мезофаза. При дальнейшем повышении температуры начинают разрушаться вторичные связи. Поскольку разные вторичные связи имеют различную природу, то есть характеризуются разной энергией, их разрушение происходит при разных температурах. Последующие фазовые переходы в мезофазе это мезофаза1–мезофаза2 –... – мезофазаN– изотроп. Число фазовых переходов в соединении чаще всего совпадает с числом вторичных связей.

Отсутствие энантиомерного мезоморфизма у потенциально мезоморфного кристалла может быть обусловлено тем, что разрушение слабых вторичных связей в его ароматических областях происходит при более низких температурах, чем его плавление. Возникновение монотропного мезоморфизма, то есть образование мезофазы только при остывании изотропного расплава, возможно по двум механизмам. Во-первых, мезофаза формируется из переохлажденного расплава, то есть при более низкой температуре, чем температура плавления. В этом случае возникает ситуация, когда температура разрушения вторичных связей оказывается меньше, чем температура плавления, но выше, чем температура переохлаждения. Во-вторых, в исходных кристаллах не выполняется как минимум одна из двух особенностей строения кристаллической упаковки мезогенных соединений, а при остывании расплава возникают условия для формирования кристалла иной кристаллической модификации данного

Предложен способ упрощенного единообразного описания мезофазы, полученной из разных кристаллов с использованием системы графов.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (грант № 16-13-10273).

ИМЕННЫЕ НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: КЛОНДАЙК ДЛЯ КРИСТАЛЛОГРАФОВ

В.Ю. Кукущкин

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет
v.kukushkin@spbu.ru*

В последние несколько лет наблюдается лавинообразный рост количества публикаций, связанных с тематикой межмолекулярных взаимодействий. По сравнению с ковалентными связями, внутри- и межмолекулярные нековалентные взаимодействия являются слабыми. Они обладают значительно меньшей энергией – колеблющейся в интервале от нескольких единиц до нескольких десятков ккал/моль, а также менее жёсткой направленностью.

Исходя из конкретных химических элементов или строительных блоков на основе этих элементов, именные (то есть носящие название элемента или группы элементов; аналогия с именными реакциями) нековалентные взаимодействия классифицируются на водородные, галогенные, халькогенные, пниктогенные, тетрельные, металлофильные, и ряд других; эта классификация постоянно расширяется и уточняется. На явлении образования множественных слабых нековалентных связей основан ряд подходов кристаллохимического дизайна или, другими словами, инженерии кристаллов. Как результат образования слабых коротких контактов могут быть получены ассоциаты, кластеры, протяжённые супрамолекулярные системы и, в конечном итоге, функциональные материалы.

Несмотря на невысокую энергию нековалентных взаимодействий во многих случаях они действуют коллективно и сумма их действий может играть значимую роль в разнообразных превращениях химических соединений, синтезе и катализе, включая органокатализ.

В представляемом докладе будет проведён анализ накапливающихся в последнее время данных о слабых взаимодействиях с металлом (например, галогенных, халькогенных, пниктогенных взаимодействий, а также семикоординационной связи), а также рассмотрены следующие результаты, полученные в научной группе докладчика:

- Идентификация новых типов галогенных и халькогенных связей [*Crystal Growth & Design*, **16** (2016) 2979; *CrystEngComm*, **19** (2017) 2517; **18** (2016) 1987; *J. Mater. Chem. C*, **2** (2014) 8285];
- Эффект халькогенной связи и металлофильных взаимодействий на региоизомеризацию и димеризацию карбеновых комплексов в растворах [*J. Am. Chem. Soc.*, **138** (2016) 14129; *Inorg. Chem.*, **57** (2018) 3420];
- Галогенная связь с металлом, включая уникальные бифуркатные галогенные связи $\text{H}_2\text{C}-\text{I}\cdots\eta^2_{(\text{Pt}-\text{Cl})}$ [*Chem. Commun.*, **52** (2016) 5565];
- Галометаны как перспективные доноры галогенной связи [*Crystal Growth & Design*, **17** (2017) 1353; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016) 14104];
- Создание нового семейства супрамолекулярных гетеротетрамерных кластеров со структурным звеном $(\text{R}-\text{Cl})_2 \cdot \{\mu_{\text{H},\text{Cl}}-\text{CHR}'\text{X}_2\}_2$, составляющие которых объединены двумя галогенными и двумя водородными связями. Кристаллохимический дизайн на основе этих кластеров [*CrystEngComm*, **18** (2016) 5278; *Crystal Growth & Design*, **10** (2010) 4839];
- Новые типы семикоординационной связи [*Inorg. Chem.*, **56** (2017) 13562].

Особый акцент будет сделан на достижениях Международной научной группы, созданной в СПбГУ под эгидой Российского научного фонда (грант 14-43-00017П), которому докладчик и его сотрудники выражают глубокую признательность.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ И ВАНАДАТОВ КАЛЬЦИЯ.

Лазорьяк Б.И., Барышникова О.В., Морозов В.А., Стефанович С.Ю.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, bilazoryak@gmail.com

В последние десятилетия наблюдается заметный рост интереса к материалам с нелинейно-оптическими, сегнетоэлектрическими, ион-проводящими, лазерными и люминесцентными свойствами. Особенно привлекательны материалы для удвоения частоты, когда излучающее лазерное излучение удваивает свою частоту в одном и тот же кристалле. Необходимым условием для удвоения частоты излучения является отсутствие центра симметрии в кристалле, его хорошее оптическое качество и сочетание высокой оптической нелинейности со свойствами фазового согласования. Перечисленные выше свойства могут реализовываться и в одном и том же кристалле, например, со структурой типа β -Ca₃(PO₄)₂, который в этом случае будет обладать полифункциональными свойствами. В структурах β -Ca₃(PO₄)₂ и Ca₃(VO₄)₂ имеется пять позиций M1-M5 в которых размещаются катионы кальция или катионы заместителей (Me⁺, Me²⁺ или R³⁺). В этих структурах позиции M1-M3 и M5 всегда полностью заселены, а заселенность позиции M4 меняется от 0 до 1. В эти позиции могут входить катионы с радиусом от 0.55 до 1.4Å. С точки зрения поиска новых нелинейно-оптических материалов наиболее перспективными являются ванадаты кальция, содержащие высокополяризуемые катионы Pb²⁺ и Vi³⁺. Новые лазерные материалы и люминофоры ищут среди фосфатов со структурой типа β -Ca₃(PO₄)₂ при замещении кальция на редкоземельные катионы. До настоящего времени не полностью изучено влияние положения активных катионов в структуре типа β -Ca₃(PO₄)₂ на физико-химические свойства.

В работе представлен анализ результатов по закономерностям изменения нелинейно-оптических, люминесцентных, диэлектрических характеристик, проводимости и температур фазовых переходов в зависимости от концентрации катионов заместителей и их размещения в полиэдрах структуры. Предложен способ оценки влияния стереохимически-активной пары несвязанных электронов высокополяризуемых катионов на сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства. Показано, что замещение кальция на свинец в Ca₃(VO₄)₂ сопровождается образованием протяженных твердых растворов и заметным увеличением ионной проводимости σ_i по Ca²⁺ особенно в области средних и низких температур. Введение катиона свинца в структуру ванадата кальция увеличивает ионную проводимость с 10⁻⁷ См·см⁻¹ до 10⁻⁴ См·см⁻¹ и существенно усиливает сигнал нелинейно-оптической активности. Установлено, что увеличение заселенности позиции M3 катионами Pb²⁺, а также размещение катионов Pb²⁺ и Vi³⁺ в позициях M1 и M2 сопровождается значительным ростом оптической нелинейности вплоть до 600 ед. кварцевого эталона (Ca_{10.5-x}Pb_x(VO₄)₇, x = 4.5) и снижением температуры фазового перехода с T_c = 1368 K у Ca₃(VO₄)₂ до T_c = 723 K у Ca₇Pb₂Vi(VO₄)₇. Установлено влияние катионов-заместителей на ион-проводящие свойства твердых растворов Ca_{10.5-x}Pb_x(VO₄)₇ и Ca_{8-x}Pb_xMVi(VO₄)₇ (M = Mg²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺). На базе структурных данных предложены пути транспорта катионов кальция, обеспечивающие изменение ионной проводимости при 800 K от 10⁻⁷ См·см⁻¹ до 10⁻⁴ См·см⁻¹.

Люминесцентные свойства соединений со структурой типа β -Ca₃(PO₄)₂ активированных Eu³⁺ заметно меняются при введении катионов заместителей. Например, замещение Ca²⁺ на Zn²⁺ в Ca₉Eu(PO₄)₇ с образованием Ca₈ZnEu(PO₄)₇ приводит к увеличению интенсивности люминесценции примерно в 1.5 раза. Подобная зависимость наблюдается при замещении Ca²⁺ на Pb²⁺. Для перехода ⁵D₀ → ⁷F₀ наблюдается перераспределение интенсивности люминесценции. В работе показано, что существует корреляция между положением катионов в структуре и люминесцентными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10340).

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНАТОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO-GeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Леонидов И.И.

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
ivanleonidov@ihim.uran.ru

Допирование германатов системы $\text{CaO-GeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ионами редкоземельных и переходных металлов позволяет получать перспективные функциональные материалы с различными свойствами: магнитными, фотокаталитическими, термоэлектрическими, нелинейно-оптическими, люминесцентными и лазерными, ряд которых может сочетаться в одном и том же соединении.

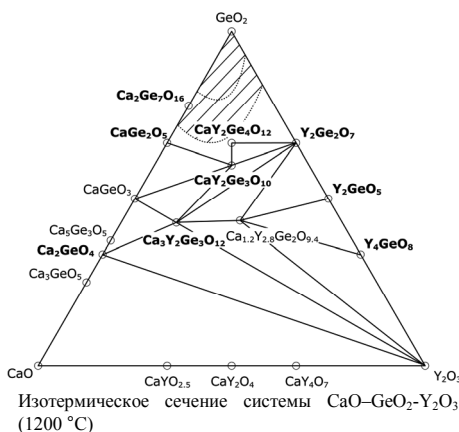
Кристаллы системы $\text{CaO-GeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ разнообразны по своим структурным типам, которые подобно силикатам можно разделить на два больших семейства.

I. Германаты с конечными германекислородными мотивами:

- оксиортогерманаты (Y_2GeO_5);
- ортогерманаты (Ca_2GeO_4 , $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$);
- пирогерманаты ($\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$);
- триортогерманаты ($\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$);
- кольцевые (циклогерманаты) германаты ($\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$).

II. Германаты с бесконечными германекислородными мотивами:

- цепочечные германаты (CaGeO_3);
- слоистые (CaGe_2O_5);
- каркасные (GeO_2).



В докладе акцентируется внимание на особенностях синтеза, строения и спектрально-люминесцентных свойств германатов системы $\text{CaO-GeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с конечными германекислородными мотивами. Детально рассмотрена динамика решетки кристаллов различных структурных типов по результатам колебательной ИК-спектроскопии и спектроскопии КР. Продемонстрировано, как ионы лантаноидов (Eu^{3+} , Dy^{3+}) с характерными сверхчувствительными к симметрии окружения электродипольными переходами могут быть использованы в качестве спектроскопического зонда для выявления локальных искажений в

кристаллических структурах. Приведен краткий обзор наиболее перспективных структурных типов активированных ионами лантаноидов германатов, с целью создания низкопороговых лазеров, ИК люминофоров в основе биометок, кристаллофосфоров с длительным послесвечением.

Работа выполнена в ЦКП ИХТТ, ИОС и ИВТЭ УрО РАН при финансовой поддержке ФАНО (программа № А16–116122810218–7–8). Исследования светонакопительных характеристик ортогерманатов осуществлены в соответствии с планом работ по гранту РНФ № 17–73–10314.

КОМПЛЕКС Cu(hfac)₂ С НИТРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ: НЕПОВТОРЯЮЩИЕСЯ МАГНИТНО-СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Летягин Г.А.,^{a,б} Романенко Г.В.,^a Толстиков С.Е.,^a Туманов С.В.,^{a,б} Богомяков А.С.,^a
Овчаренко В.И.^a

^aМеждународный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

^бНовосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.

Комплексы Cu(II) с нитроксильными радикалами, в структуре которых присутствуют гетероспиновые обменные кластеры {Cu–O•–N<}, могут проявлять термо- и/или компрессионно-индуцируемые магнитно-структурные фазовые переходы. Причиной переходов служит перестройка окружения ян-теллеровского иона Cu(II), в результате которой координация нитроксильной N–O• группы радикала изменяется с аксиальной на экваториальную (изменение расстояний Cu–O_{NO} при этом достигает 0,4 Å). Это приводит к смене характера обменных взаимодействий между неспаренными электронами в обменном кластере со слабого ферромагнитного на сильный антиферромагнитный и, соответственно, уменьшению величины эффективного магнитного момента μ_{eff} [1-2].

Впервые для комплекса Cu(hfac)₂ с нитроксильным радикалом [Cu(hfac)₂L^{Et1}]₂ (рис. 1а) обнаружено уширение петли гистерезиса при повторении циклов охлаждение/нагревание (рис. 1б), что является результатом значительных трансформаций структуры, приводящих также к разрушению кристаллов.

Полученные данные РСА по структуре комплекса в ходе 1-го цикла (295, 150 К) подтверждают изменение расстояний Cu–O_{NO} 2.490(3) при 295 К до 1.994(4) Å при 150 К.

Показано, что низкотемпературная фаза, полученная после охлаждения кристаллов в жидком азоте, может сохраняться некоторое время, достаточное для проведения рентгеноструктурного эксперимента.

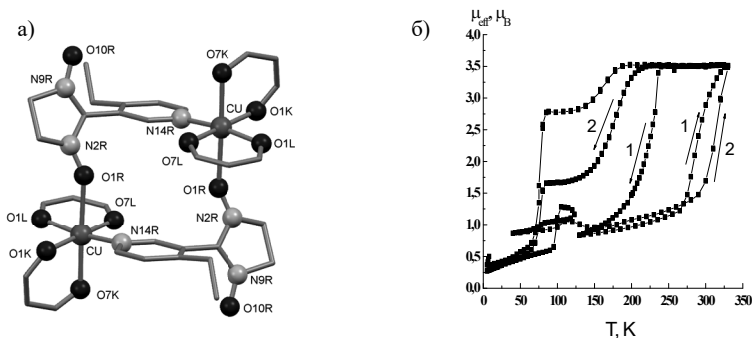


Рис. 1. (а) Структуры [Cu(hfac)₂L^{Et1}]₂ (CH₃, CF₃ группы и атомы Н не показаны); (б) зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$, цифры указывают порядок циклов охлаждения/нагревания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (17-13-01022), РФФИ (18-03-00362), ФАНО (0333-2015-0005).

1. V. I. Ovcharenko. *Metal–Nitroxide Complexes: Synthesis and Magnetostructural Correlations* / In: "Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds", R.G. Hicks, ed., John Wiley & Sons, Ltd.: Wiltshire, 2010, 606 p. P. 461-506.
2. V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya. *Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes* / In: *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, M. A. Halcrow, ed., Wiley-VCH, New York, 2013, 546 p. P. 239-280.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИНТОНЫ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ В РАЗЛИЧНОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ОКРУЖЕНИИ

Лодочникова О.А.

Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр Российской академии наук, Казань, Россия.

Исследованы особенности воспроизведения ряда известных и новых супрамолекулярных синтонов в различном кристаллическом окружении. Под особенностями воспроизведения подразумеваются геометрические параметры сильных «синтонообразующих» нековалентных взаимодействий, конформация синтона и возможность его дополнительной стабилизации посредством вторичных, более слабых, межмолекулярных взаимодействий, которые могут оказаться разными в разных кристаллических формах. Так, исследовано влияние кристаллического окружения на строение и устойчивость классических для супрамолекулярной химии синтонов: карбоксильного, амидного, тиаамидного, сульфонамидного, и некоторых других, в разных полиморфных формах и в парах рацемат-конгломерат. Для получения данных о поведении синтонов в разном окружении, ключевые серии соединений исследованы на предмет полиморфизма и на предмет склонности к спонтанному разделению энантиомеров, получены экспериментальные данные о кристаллическом строении полиморфных пар и пар рацемат-конгломерат соответственно. Выдвигается концепция «вторичного сшивания» водородно-связанного супрамолекулярного синтона посредством неклассических межмолекулярных взаимодействий, которые могут различаться при переходе от рацемического окружения к гомохиральному, от одной полиморфной модификации к другой. Такой подход является новым, поскольку в предыдущих работах по кристаллической инженерии акцент делался на «внутренние» свойства синтонов – а именно, устойчивость (robustness), воспроизводимость (reproducibility) и взаимозаменяемость (interchangeability), в общем случае не зависящие от того, в каком именно кристаллическом окружении они реализуются.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01209)

НОВЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ АРХИТЕКТУРЫ В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ Fe(III)

Луценко И.А., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН г. Москва, Россия
irinalu05@rambler.ru

Сочетание ионов железа(III) с карбоксилатными и оксо-лигандами в реакционной смеси уже дало множество полиядерных комплексов, в состав которых входят линейные Fe_2O , треугольные Fe_3O , тетраэдрические Fe_4O фрагменты, являющиеся основой для полиядерных молекул и координационных полимеров. Так же в последнее время возрос интерес к гетерометаллическим комплексам. Следует отметить, что сочетание двух типов ионов металлов различной природы, отличающихся электронным строением, степенью окисления, координационными возможностями и др., подразумевает получение новых типов соединений, отличных от гомометаллических не только структурно, но и физико-химическими свойствами, магнитными, оптическими, каталитическими и др. В настоящей работе мы исследовали систему $Fe(III)$ - $M(II/III)$ - O -Piv, где $M = Li, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$, Piv⁻ анион пивалиновой кислоты, которая обладает большим потенциалом для поиска новых типов гетерометаллических комплексов и может быть модельной для развития химии гетерометаллических оксокарбоксилатов.

Нами показана возможность образования разнообразных типов молекулярных структур с использованием в качестве стартового комплекса $[Fe_3O(Piv)_6L_3]^+$ (где $L = H_2O, HPiv$). В зависимости от природы гетерометалла, условий реакции и выделения продуктов реакции были получены новые молекулярные соединения различного строения (рис. 1): **тетра-** $[Fe_2Ni_2(Piv)_8(OH)_2L_2]$ ($L = 1,10$ -phen (1), 2,2-bpy (2)); **пента-** $[Fe_3Zn_2(O)_2(Piv)_9phen]$ (3); **гекса-** $[Fe_2Zn_4(O)_2(Piv)_{10}]^+$ (4) (рис. 1а), $[Fe^{III}_2Mn^{II}_4(O)_2(Piv)_{10}(HPiv)_4]$ (5) (рис. 1б), $[Fe^{III}_4Mn^{III}_2(O)_2(Piv)_{12}(CH_2O)_2(HPiv)_2]^2$ (6) (рис. 1в), $[Fe_4Li_2(O)_2(Piv)_{10}(HPiv)_2(H_2O)_2]$ (7) (рис. 1г); **зента-** $[Fe_4Zn_3(O)_3(Piv)_{12}(H_2O)]$ (8); **окта-** $[Fe_8(OH)_4(Piv)_8(C_6H_5O)_8(C_6H_5COO)_4]$ (9); **нона-** $[Fe_8Cd(Piv)_2(OH)_8(Piv)_{16}]$ (10); **додeca-**ядерные- $[Fe_8Co_4(O)_6(OH)_4(Piv)_{16}]$ (11).

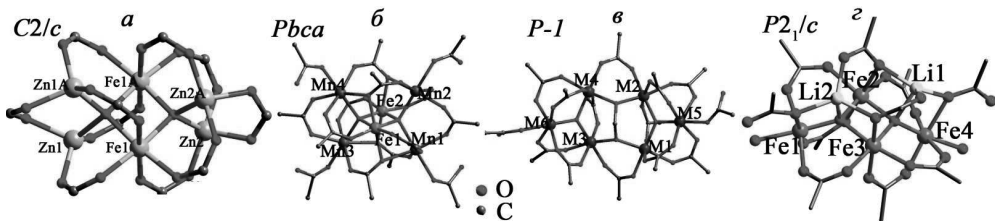


Рисунок 1 – Различные типы гексаядерных полиэдров

Для выделенных комплексов определены оптимальные условия синтеза, изучены молекулярные и кристаллические структуры, магнитные и оптические свойства, термическая стабильность и продукты разложения. В докладе будут обсуждены аспекты этого исследования и приведены корреляции «структура-свойство».

¹ I.A. Lutsenko, M.A. Kiskin, N.N. Efimov, *et. al. Polyhedron*, 2017, **137**, 165.

² И.А. Луценко, М.А. Кискин, В.К. Имшенник и др. *Коорд. химия*, 2017, **43**, 323.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-23-00176).

ПРИРОДА ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ-СУПЕРПРОТОНИКАХ

Макарова И.П.¹, Селезнева Е.В.¹, Гребенев В.В.¹, Коморников В.А.¹,
Малышклина И.А.², Гаврилова Н.Д.², Chitra R.³, Choudhury R.R.³

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИИЦ «Кристаллография и фотоника»
РАН, Москва, Россия

² МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Bhabha Atomic Research Center, Mumbai, India
makarova@crys.ras.ru

Кристаллы-суперпротоны являются представителями обширного класса соединений с водородными связями. Выделение в кристаллической структуре водородных связей как особого типа и уделяемое им не одно десятилетие внимание связаны с влиянием, которое эти связи оказывают на свойства материалов самого широкого спектра, от неорганических до биоорганических, и стремлением выявить взаимосвязь структуры и свойств. Статистика в базе Web of Science наглядно демонстрирует возрастание исследовательской активности в этой области, что обусловлено и совершенствованием оборудования и методик, и увеличением числа водородсодержащих материалов и процессов, в которых водородные связи играют значительную роль. Изменение термодинамических условий может приводить к изменению взаимодействий, а значит структуры и свойств материала. Понимание структурных механизмов необходимо для создания новых функциональных материалов, модификации веществ и их свойств, для прогнозирования свойств в различных условиях.

Суперпротонная проводимость кристаллов $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $XO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$) связана с их структурными особенностями и изменениями систем водородных связей и не зависит от легирующих добавок или дефектов реальной структуры. Полученные данные об этих кристаллах позволяют сделать вывод о возможности различных структурных механизмов изменений их физических свойств: формирование динамически разупорядоченной системы водородных связей [1], диффузия воды, формирование частично разупорядоченной системы водородных связей, формирование каналов для движения ионов M [2, 3], образование многофазного состояния [4, 5], статистическое замещение в катионной подрешетке, что обуславливает появление высокой проводимости, а также возможность стабилизации суперпротонных фаз [6, 7].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-53-45107).

1. Макарова И.П. // Физика твердого тела (2015), **57(3)**, 432-439.
2. Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E., Dolbinina V., Chernyshov D. // Acta Cryst. B (2014), **70(2)**, 218-226.
3. Dmitricheva E.V., Makarova I.P., Grebenev V.V., Dolbinina V.V., Verin I.A. // Solid State Ionics (2014), **268**, 68-75.
4. Makarova I., Selezneva E., Grebenev V., Komornikov V., Vasil'ev A. // Ferroelectrics (2016), **500**, 54-66.
5. Mikheykin A.S., Chernyshov D.Yu., Makarova I.P., Grebenev V.V., Komornikov V.A., Selezneva E.V., Dmitriev V.P. // Solid State Ionics (2017), **305**, 30-35.
6. Макарова И.П., Гребенев В.В., Коморников В.А., Селезнева Е.В. // Кристаллография (2016), **61(6)**, 883-887.
7. Selezneva E.V., Makarova I.P., Malyskhina I.A., Gavrilova N.D., Grebenev V.V., Novik V.K., Komornikov V.A. // Acta Cryst. B (2017), **73(6)**, 1-9.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ И СОКРИСТАЛЛОВ С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ.

Манин А.Н., Дрозд К.В., Перлович Г.Л.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия.
alexnmanin@gmail.com

Исторически наиболее популярным методом повышения растворимости является солеобразование, и сегодня порядка 50% всех твердых ЛС представляют собой соли. В то же время в 2007 году было подсчитано, что самым распространенным противоионом в фармацевтике для образования солей является хлорид-ион. [1] Прежде всего, это связано с относительной простотой и дешевизной получения гидрохлоридов, а также высокой толерантностью организма человека к данным противоионам. Однако в последнее время существует тенденция к замещению хлорид – ионов различными органическими противоионами, вследствие целого ряда недостатков гидрохлоридов (одна из которых склонность солей к гигроскопичности). Дикарбоновые кислоты все чаще используются для получения фармацевтических сокристаллов и солей, потому что большинство этих кислот считаются фармацевтически приемлемыми и безопасными. [2]

Целью нашей работы является исследование особенностей образования сокристаллов и солей лекарственных соединений противовоспалительного, антибактериального действия и ноотропов с малеиновой, янтарной и фумаровой кислотами.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, перемолы с добавлением растворителя и кристаллизацией из раствора проведен скрининг 15 двойных систем. Подтверждено образования 8 новых многокомпонентных кристаллов. Выращены монокристаллы и расшифрованы кристаллические структуры 5 новых сокристаллов и солей. Обнаружено, что существенную роль в упаковке молекул, а также способности к образованию сокристаллов и солей играет наличие внутримолекулярной водородной связи в малеиновой кислоте. Исследованы термофизические свойства полученных многокомпонентных кристаллов. Доказано, что в отличие от солей с хлорид-ионом соли дикарбоновых кислот менее склонны к гигроскопичности. Подтверждено, что образование солей и сокристаллов с дикарбоновыми кислотами повышает растворимость лекарственных соединений более чем в 10 раз.

Список литературы:

1. Paulekuhn, G.S.; Dressman, J.B.; Saal, C. Trends in Active Pharmaceutical Ingredient Salt Selection based on Analysis of the Orange Book Database, *J. Med. Chem.* 2007, 50, 6665–6672
2. Childs, S. L.; Hardcastle, K. I. Cocrystals of piroxicam with carboxylic acids. *Cryst. Growth Des.*, 2007, 7, 1291-1304

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант N 17-73-10351).

МИКРОПОРИСТЫЕ И МЕЗОПОРИСТЫЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ УРАНА С КОМПЛЕКСАМИ $T^{6+}O_4$ ($T = S, Cr, Se$) ТЕТРАЭДРОВ.

Е.В. Назарчук¹, О.И. Сийдра^{1,2}, Д.О. Чаркин³, В. Деммайер⁴

¹ Кафедра кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9

² Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Апатиты, Россия

³ Кафедра неорганической химии, Химический факультет, Московский государственный университет, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

⁴ Институт Наук о Земле, Университет г. Киль, ул. Олсхаузен, 40, D-24118, Германия

Микро- и мезопористые соединения на основе шестивалентного урана с каркасными архитектурами, характеризующимися наличием систем крупных каналов, являются потенциально важными материалами для использования в процессах сорбции, разделения и катализа радионуклидов. Каркасные структуры не являются характерными для соединений урана с комплексами тетраэдров $T^{6+}O_4$ ($T = S, Cr, Se$). Большинство кристаллических структур уранила с комплексами тетраэдров $T^{6+}O_4$ имеют цепочечный или слоистый мотив, являющийся результатом особенностей распределения валентных усилий в урановом полиэдре. Используя метод испарения из водных растворов, нам удалось получить ряд новых микро- и мезопористых уранил-хроматов, -селенатов и -сульфатов в различных системах.

Кристаллические структуры $Rb_2[(UO_2)_2(CrO_4)_3(H_2O)_2](H_2O)_3$ (**1**) и $Rb_2[(UO_2)_2(CrO_4)_3(H_2O)](H_2O)$ (**2**) являются первыми примерами мезопористых каркасов, построенных из полиэдров урана и хрома. В каркасе **1** выделяется трехмерная система каналов, с размером в поперечнике $8.0 \times 14 \text{ \AA}$, а в **2** - двумерная, с каналами $7.0 \times 10.5 \text{ \AA}$. В полостях располагаются полностью и частично заселенные атомы рубидия и молекулы воды. Соединение **2** образуется при частичной дегидратации **1** в условиях повышения кислотности раствора.

Новый уранил-сульфат, темплатированный молекулами пиридиния, $(pyrH^+)_2[(UO_2)_6(SO_4)_7(H_2O)_2]$ (**3**) получен в результате испарения раствора уранил-нитрата, серной кислоты и пиридина. В течение двух недель кристаллы соединения **3** в маточном растворе постепенно распались с последующей кристаллизацией каркасного $(pyrH^+)(H_3O)[(UO_2)_3(SO_4)_4(H_2O)_2](H_2O)$ (**4**) и слоистого $(pyrH^+)_2[(UO_2)_2(SO_4)_3]$ (**5**) уранил-сульфатов. Каркасы, в структурах **3** и **4**, содержат системы каналов размерами 12.4×10.2 и $12.9 \times 10.8 \text{ \AA}$, соответственно. Рассмотрено изменение плотности и сложности структур в процессах перекристаллизации.

В соединениях $Na_2(SO_3OH)(mfaH_2^+)[(UO_2)(SO_4)_2]$ (**6**) и $Na(mfaH_2^+)[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)](H_2O)_2$ (**7**) с морфолинкусусной кислотой полиэдры натрия сшивают уранильные постройки с сульфатными или селенатными тетраэдрами в мезопористые металлоорганические каркасы. Оба каркаса пронизывают каналы с эффективным размером 10.2×9.8 и $12.8 \times 5.4 \text{ \AA}$ для **6** и **7**, соответственно. Кристаллические структуры уранильных соединений, содержащих неорганические нанотрубулены, были известны до недавнего времени только для уранил-селенатных систем. Описано три топологических типа таких трубок, с внутренним диаметров 7 \AA и 15 \AA . Нами получен первый уранил-сульфат $Na(phgH^+)_7[(UO_2)_6(SO_4)_{10}](H_2O)_{3.5}$ (**8**), построенный из нанотрубок $[(UO_2)_6(SO_4)_{10}]^{8-}$. Внутренний диаметр трубок 13.5 \AA . Топология трубок близка к топологии ранее известных слоев $[(UO_2)_3(TO_4)_3]^{4-}$ ($T = Cr, Se$).

В докладе будет представлен сравнительный кристаллохимический анализ новых и ранее описанных микро- и мезопористых каркасных соединений уранила.

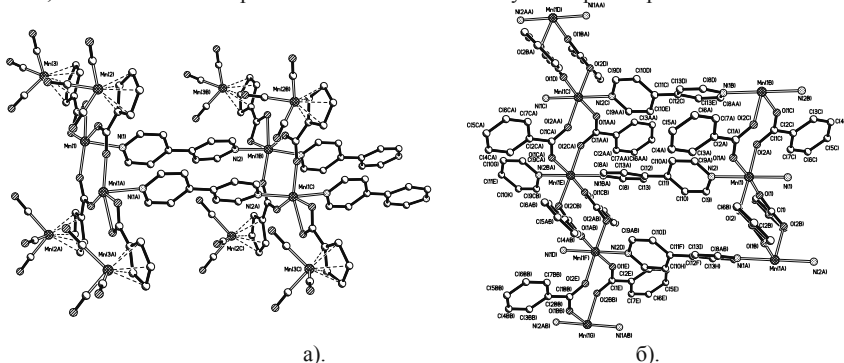
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 16-17-10085. Рентгеноструктурные исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

ХИМИЯ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

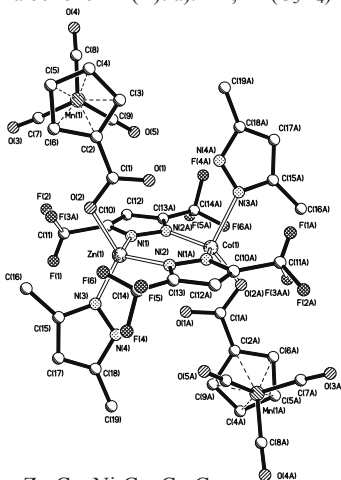
Нефедов С.Е.

Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, Россия.

На основании данных рентгеноструктурного исследования более 70 соединений, полученных в результате аналогичных реакций изоструктурных аддуктов переходных металлов, содержащих лабильный координированный метанол $M(OOCR)_2[O(H)Me]_4$ ($M=Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), R=Ph, Bu^t, (C_5H_4)Mn(CO)_3$), с N-, O-, P=O- донорными молекулами, рассматривается влияние на их состав и строение природы переходного металла, заместителя R-в карбоксилат анионе и используемого растворителя.



Координационные полимеры на основе Mn(II): а) 1-D, R=(C₅H₄)Mn(CO)₃; б) 2-D, R=Ph



Пиразолат-мостиковые димеры Zn-Co, Ni-Co, Co-Co

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального Агентства Научных Организаций (ФАНО), Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-4896.2016.3, Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук (программы «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов»)

ЭЛЕКТРОПОЛЕВОЙ КОНТРОЛЬ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КВАНТОВОЙ ЗАПУТАННОСТИ В ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ КЛАСТЕРАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ: АНАЛИЗ СЛУЧАЕВ ЛИНЕЙНОГО ТРИФЕРРОЦЕНА $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}$ И ПОЛИОКСОВАНАДАТА $[\text{GeV}_{14}\text{O}_{40}]^{8-}$

Палий А.В.^{1,2}, Алдошин С.М.¹, Цукерблат Б.С.³, Клементе-Хуан Х.-М.⁴, Коронадо Е.⁴

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия.

²Институт прикладной физики АНМ, г. Кишинев, Молдова.

³Университет им. Бен-Гуриона в Негеве, Беэр-Шева, Израиль.

⁴Институт молекулярных исследований университета Валенсии, Валенсия, Испания

Исследована возможность молекулярной реализации квантовых логических вентилей на основе двухэлектронных кластеров смешанной валентности (СВ). Ранее для создания таких вентилей предлагалось использовать линейные тройные квантовые точки с двумя неспаренными электронами. В данной работе рассматриваются молекулярные аналоги таких тройных квантовых точек, представляющие собой двухэлектронные кластеры СВ. В докладе обсуждаются две такие системы СВ.

Первая из рассмотренных систем представляет собой комплекс триферроцена СВ обладающий тремя изомерными формами $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ с различными степенями окисления ионов железа, соответствующими трем возможным распределениям двух дырок по трем ионам железа. Для описания дальнедействующего обменного взаимодействия между дырками, локализованными на крайних центрах в тримере использован гамилтониан хаббардовского типа, который учитывает перенос дырок, межцентровое и внутрицентровое кулоновское отталкивание между дырками, а также различия в энергиях орбиталей ионов Fe^{III} и Fe^{II} . Также учтено взаимодействие дырок с приложенным электрическим полем. Показано, что дальнедействующее обменное взаимодействие антиферромагнитно, так что основным состоянием триферроцена всегда является спиновый синглет, а первым возбужденным уровнем – спиновый триплет. Электрическое поле приводит к резкому усилению антиферромагнитного обменного взаимодействия вследствие перехода системы из изомерной формы $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ в форму $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$. Анализ эффективности электрополевого контроля квантовой запутанности показал, что триферроценовый комплекс обладает необходимыми характеристиками логического вентиля и может быть использован для квантовых вычислений.

Наряду с триферроценовым комплексом был исследован парамагнитный полиоксометаллат СВ $\text{K}_2\text{Na}_6[\text{GeV}_{14}\text{O}_{40}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, содержащий пару «лишних» электронов делокализованных по четырнадцати ионам ванадия. Показано, что с помощью однородного электрического поля можно индуцировать антиферромагнитное взаимодействие между спинами двух электронов, которые в отсутствие поля ведут себя как полностью независимые. На основе предложенной теоретической модели мы показали, что электрическое поле может быть использовано для создания контролируемой квантовой запутанности между двумя электронными спинами (двумя кубитами) в полиоксоанионе $[\text{GeV}_{14}\text{O}_{40}]^{8-}$. В рамках упрощенной двухуровневой модели электронной пары, основанной на результатах квантово-химического анализа методом *ab initio*, было показано, что запутанность в данной системе можно контролировать как с помощью изменения температуры, так и путем изменения абсолютной величины напряженности электрического поля и его ориентации относительно молекулярных осей. Проведенный анализ показал, что данный полиоксометаллат также является перспективной системой для создания квантового логического вентиля.

Работа была выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 14.W03.31.0001-Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка).

ПЕНТАФОСФАФЕРРОЦЕН: ГИГАНТСКИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Пересыпкина Е.В.^{1,2}, Вировец А.В.^{1,2}, Крэмер Б.¹, Шеер М.¹

¹ Институт неорганической химии университета Регенсбурга, Регенсбург, Германия.

² Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

Неорганический аналог ферроцена, пентафосфаферроцен $[\text{Cr}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (R = алкильный или арильный заместитель) является удобным строительным блоком для целенаправленного получения гигантских квазисферических супрамолекул [1-6]. Координация катионов Cu^+ к атомам фосфора пятичленных циклов P_5 , дополнительными атомами галогена [2-4] или мостиковыми полидентатными лигандами [6] с образованием тетраэдрического или теугольного окружения приводит к образованию квазисферических молекул, достигающих 4.6 нм в диаметре [3].

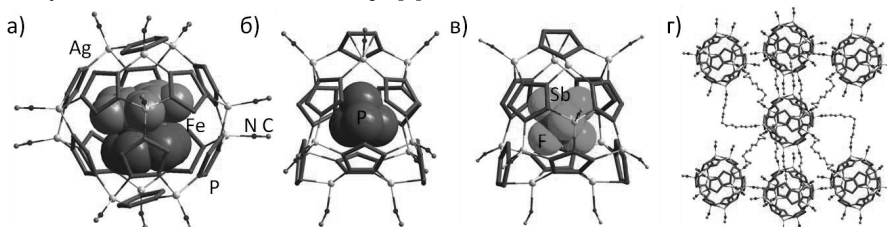


Рис. Включение гостевых молекул а) Cr^*FeP_5 в полость $[(\text{Cr}^*\text{FeP}_5)_{12}\text{Ag}_{12}]^{12+}$; б) P_4 в полость $[\text{Ag}_9(\text{Cr}^*\text{FeP}_5)_9]^{9+}$; в) аниона SbF_6^- в полость $[\text{Ag}_{11}(\text{Cr}^*\text{FeP}_5)_9]^{11+}$. г) 3D координационный полимер $(\text{Cr}^*\text{FeP}_5)_n @ [(\text{Cr}^*\text{FeP}_5)_{12}\text{Ag}_{12}\text{L}^{10}_6(\text{SbF}_6)_{12}]$. Фрагменты $\{\text{Cr}^*\text{Fe}\}$, атомы Н лигандов и противоионы SbF_6^- не показаны.

В последнее время нами развивается новое направление: переход от $\text{Cu}(\text{I})$ к $\text{Ag}(\text{I})$ и от изолированных супрамолекул к координационным полимерам на основе супрамолекул, связанных органическими лигандами-спейсерами. Впервые показано, что координация катионов Ag^+ к атомам фосфора молекул пентафосфаферроценов приводит к образованию супрамолекул, в то время как за счет дополнительной координации атомов азота бидентатных динитрилов $\text{N}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{N}$ (L^n , $n=5\div 10$) образуются 1D, 2D и 3D-координационные полимеры, структурно охарактеризованные методом РСТА с использованием как лабораторных диффрактометров, так и станции синхротронного излучения P11 на ускорителе PETRA III (DESY, Гамбург, Германия) [7]. Состав и строение супрамолекул контролируются изменением разбавления и стехиометрии реакции, а также наличием или введением в систему молекул или ионов гостя (рис. 1а-в). В ряде случаев наблюдаются такие необычные структурные эффекты, как сверхструктурное упорядочение в $[(\text{Cr}^*\text{FeP}_5)_{12}\text{Ag}_{12}\text{L}^{10}_6(\text{SbF}_6)_{12}]$. (рис. 1г) с утроением оси c моноклинной ячейки, или образование несоразмерных фаз в полимерах на основе спейсеров L^7 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского исследовательского совета (European Research Council), грант AdG339072-SELFPHOS.

[1] E. Peresyphkina, C. Heindl, A. Virovets, M. Scheer (2016) *Structure and Bonding* **174**, 321.

[2] F. Dielmann, M. Fleischmann, C. Heindl et al (2015) *Chem.-A Eur. J.*, **21**, 6208.

[3] C. Heindl, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets et al (2015) *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 10938.

[4] E. Peresyphkina, C. Heindl, E. Mädl et al (2018) *Chem.-A Eur. J.*, **24**, 2503.

[5] E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets, M. Scheer (2016) *Cryst. Growth Des.*, **16**, 2335.

[6] C. Heindl, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets et al (2017) *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 13237.

[7] A. Burkhardt, T. Pakendorf, B. Reime, et al (2016) *Eur. Phys. J. Plus*, **131**, 56.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ И ТИТАНАТА НАТРИЯ-ВИСМУТА

Политова Е.Д.¹, Голубко Н.В.¹, Калева Г.М.¹, Мосунов А.В.¹, Фортальнова Е.А.¹, Стефанович С.Ю.¹, Panda P.K.²

¹АО «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, ул. Воронцово поле, д.10, Москва, Россия

²National Aerospace Laboratories, Kodihalli, Bangalore-560017 India

E-mail: politova@nifhi.ru

Оксидные материалы со структурой перовскита на основе ниобата натрия-калия ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) и титаната висмута-натрия ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) интенсивно исследуют с целью замены широко используемых свинецосодержащих материалов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (ЦТС) [1-3]. При создании новых бессвинцовых пьезоэлектрических материалов основным подходом является модифицирование составов твердых растворов в многокомпонентных системах с полиморфными фазовыми переходами и морфотропными фазовыми границами (МФГ), разделяющими концентрационные области с разными кристаллическими структурами. Используют также установленную для составов KNN и ЦТС связь между отношением атомных весов А и В-катионов решетки перовскита и величиной пьезомодуля d_{33} и корреляции между отношением параметров решетки c/a и величинами диэлектрической проницаемости и d_{33} [4, 5].

Нами изучены особенности структуры и сегнетоэлектрических (СЭ) свойств твердых растворов на основе ниобата натрия-калия KNN и титаната висмута-натрия BNT, модифицированных гетеровалентными катионными замещениями в А- (Li^{1+} , Ba^{2+}) и В-позициях (Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{3+}) решетки перовскита.

Определены параметры структуры, микроструктура, изучены температуры фазовых переходов в синтезированных образцах составов на основе KNN и BNT с использованием методов рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа и сканирующей электронной микроскопии. Определены области фазовой гомогенности и температурной стабильности фаз различной симметрии. Исследовано температурное поведение спонтанной поляризации керамик на основе KNN и BNT методом генерации второй гармоники лазерного излучения. Изучены фазовые переходы, диэлектрические свойства и эффекты диэлектрической релаксации в керамиках методом диэлектрической спектроскопии в диапазоне температур 300 - 1200 К и частот 100 Гц – 1 МГц. Установлены корреляции между изменениями соотношения фаз составов из областей МФГ, параметрами структуры и функциональными свойствами изученных керамик на основе KNN и NBT.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 16-53-48009).

Литература

- [1]. K. Wang, F.-Z. Yao, W. Jo, D. Gobeljic, V.V. Shvartsman, D.C. Lupascu, J.-F. Li, J. Rödel, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 4079–4086 (2013).
- [2]. P.K. Panda and B. Sahoo, *Ferroelectrics.* **474**, 128–143 (2015).
- [3]. J.G. Wu, D.Q. Xiao, J.G. Zhu, *Chem. Rev.* **115**, 2559–2595 (2015).
- [4]. C.W. Ahn, D. Maurya, C.S. Park, S. Nahm, S. Priya, *J. Appl. Phys.* **105**, 114108 (2009).
- [5]. А.Г. Сегалла, С.С. Нерсесов, Г.М. Калева, Е.Д. Политова. *Неорганические материалы.* **50**, 655–660 (2014).

ПОЛИМОРФИЗМ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДОКСИНА, СПОСОБНЫХ К ГЕНЕРАЦИИ ВТОРИЧНЫХ ГАРМОНИК, ПО ДАННЫМ МОНОКРИСТАЛЬНОЙ И ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Самигуллина А.И., Лодочникова О.А., Губайдуллин А.Т.

Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр Российской академии наук, Казань, Россия.

Различные гетероциклические соединения, в частности производные пиридина, широко используются для разработки новых материалов с нелинейно-оптическими свойствами. В рамках данной работы нами исследована кристаллизация нового класса НЛО-активных соединений - 2,4-динитрофенильных производных пиридоксина. Выявлен основной структурный мотив, ответственный за формирование нецентросимметричных кристаллов четырёх из исследованных образцов, структура трёх из них установлена методом монокристалльного РСА, четвертого – расшифрована по данным порошкового рентгендифракционного анализа. Установлены особенности их кристаллизации из различных растворителей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01209)

Порошковая дифракция высокого разрешения на станции «РСА» Курчатовского источника синхротронного излучения.

Светогоров Р.Д., Сульянов С.Н

НИИ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия.

ФНИИЦ «Кристаллография и фотоника», г. Москва, Россия

Для высокого углового разрешения на рентгенограмме от образца стандартного размера (200-300 мкм) при двумерной регистрации дифракционной картины необходимо использование достаточно большого расстояния образец-детектор. Применение стационарного детектора, покрывающего большой телесный угол, затруднительно. На станции Структурного анализа (РСА), установленной на пучке из поворотного магнита, использован принцип сканирующего двумерного детектора. Оптическая схема стандартна и включает зеркало-конденсор, монохроматор с сагиттальным изгибом второго кристалла и фокусирующее зеркало. Гониометр обеспечивает независимое вращение исследуемого образца вокруг двух горизонтальных осей (ω , φ) и двумерного детектора вокруг оси 2θ , которая коаксиальна ω . Вращение детектора в вертикальной плоскости позволяет получить высокое качество данных до больших величин $\sin\theta/\lambda$. При двумерной регистрации не только сокращается время съемки, но и устраняются систематические погрешности, связанные с конусностью, а также уменьшается влияние зернистости и преимущественной ориентации.

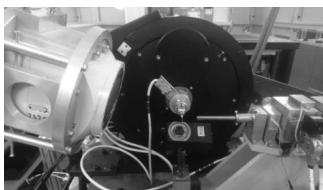


Рис. 1. Дифрактометр станции РСА

Для станции разработано специализированное программное обеспечение, учитывающее поправку интенсивности дифракционного пучка на поглощение в цилиндрическом образце и поляризацию. Для эталона LaV_6 получены данные по уточнению структуры методом Ритфелда. Брэгговский R-фактор составил около 1%

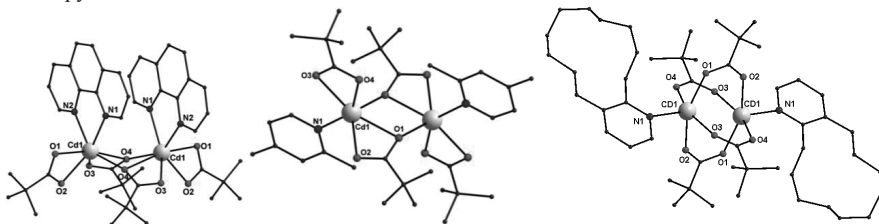
КАРБОКСИЛАТЫ КАДМИЯ И 3d-МЕТАЛЛОВ

Сидоров А.А., Еременко И.Л.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия.

Синтез и исследование карбоксилатных комплексов кадмия сразу же планировалось проводить как работу, опирающаяся на ранее полученные результаты для аналогичных соединений 3d-металлов. Привлекательность кадмия заключается в том, что в случае химии карбоксилатов его можно рассматривать как достаточно близкий аналог Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} и Zn^{II} . Свойства соединений кадмия существенно расширяют возможности синтеза карбоксилатных комплексов по сравнению с использованием соединений 3d-металлами. Так заметно большая устойчивость комплексов кадмия позволяет осуществлять ряд синтезов его карбоксилатных комплексов в водных средах.

Главные отличия в составе и строении комплексов кадмия и 3d-металлов (Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} и Zn^{II}) связаны с тем, что заметно большая длина связей кадмий-элемент приводит к существенному уменьшению стерических затруднений, а способность кадмия проявлять большие координационные числа может проявляться в том, что с лигандами близкой природы он может в отличие от 3d-элементов образовывать комплексы разного строения. Так с α -замещенными пиридинами при одинаковом составе получены комплексы разного строения. А способность проявлять координационное число больше 6 может приводить к формированию одинаковых типов металлоостова с монодентатными и хелатирующими лигандами.



$[Cd_2(phen)_2(piv)_4]$

$[Cd_2(Lut)_2(piv)_4]$

$[Cd_2(Cdp)_2(piv)_4]$

В случае соединений кадмия значительно сильнее наблюдается влияние природы карбоксилатного аниона. Большая устойчивость комплексов кадмия отражается и в образовании устойчивых промежуточных соединений с координированными молекулами растворителя, что в случае 3d-металлов наблюдается гораздо реже.

Поскольку при рентгеноструктурном исследовании гетерометаллических 3d-Cd комплексов проблем с идентификацией атомов металлов не возникает, то такие соединения рассматриваются как удобные модели для разработки способов синтеза гетерометаллических 3d-3d соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 17-03-00743).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ, СОЧЕТАЮЩИХ ПРОВОДИМОСТЬ С ЭФФЕКТОМ СПИН-КРОССОВЕРА

Симонов С.В.¹, Зорина Л.В.¹, Котов А.И.², Стариченко Д.В.³, Швачко Ю.Н.³, Шибаева Р.П.¹, Ягубский Э.Б.²

1) *Институт физики твердого тела РАН, г.Черноголовка, Россия.*

2) *Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка, Россия.*

3) *Институт физики металлов УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия.*

Органические проводники на основе ион-радикальных солей представляют огромный интерес, как с точки зрения фундаментальной науки, так и в прикладном значении. Привлекательность этих объектов не угасает на протяжении, уже, полувека, открывая новые направления исследований. Так использование спин-кроссовер катионов, спиновое состояние которых можно контролировать посредством внешних воздействий, является новой идеей в области органических проводников, перспективной для создания компонентов электроники и спинтроники.

В данной работе мы провели исследования анион-радикальных солей содержащих в качестве катионов металлорганические комплексы со спин-кроссовером. Методом РСА в широком температурном диапазоне были показаны качественные и количественные изменения, которые происходят в проводящей (анионной) подсистеме в соответствии с изменениями в результате спин-кроссовер перехода катиона. Так, TCNQ анион-радикальные соли с катионами на основе Fe показали синергизм активационной проводимости с магнитным переходом, в них найдена самая высокая проводимость для таких систем на сегодняшний день.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы РАН.

Y.N. Shvachko et al. Inorg. Chem. 2016, 55, 9121

Y.N. Shvachko et al., Magnetochemistry 2017, 3, 9

НЕОБЫЧНАЯ ТОПОЛОГИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА НА ОСНОВЕ ПОФИРИНИЛФОСФОНАТА НИКЕЛЯ(II)

Енакиева Ю.Ю.¹, Синельщикова А.А.¹, Григорьев М.С.¹, Горбунова Ю.Г.^{1,2}, Цивадзе А.Ю.^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва, Россия
asinelhchikova@gmail.com.

В работе структурно охарактеризован новый металл-органический каркас (МОК) **IPCE-1(Ni)** состава $[\text{Zn}(\text{Ni}-\text{H}_3\text{TPPP})\cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\cdot \text{DMF}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, полученный при взаимодействии 5,10,15,20-тетракис(пара-фосфонатофенил)порфирина никеля(II) с $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии кислот в условиях сольвотермальной реакции. По данным РСА **IPCE-1(Ni)** кристаллизуется в моноклинной сингонии ($a=31.250(3)$, $b=24.893(2)$, $c=18.6983(15)\text{\AA}$, $\beta=118.081(4)^\circ$, $V=12833(2)\text{\AA}^3$ при 100 К), пр. гр. $C2/c$, $Z=8$, $R_1=0.0575$. Частично депротонированные фосфонатные группы порфирина связывают ионы цинка(II), образуя трехмерный каркас с системой одномерных каналов вдоль кристаллографического направления $[001]$ (Рис.1). В каналах содержатся разупорядоченные молекулы воды, диметилформаида и катионы диметиламмония $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, которые образуются в процессе термического разложения диметилформаида. Катионы $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ компенсируют заряд анионного каркаса $[\text{Zn}(\text{Ni}-\text{H}_3\text{TPP})]^{3-}$. Свободный объем кристаллической структуры **IPCE-1Ni**, рассчитанный в программе Platon, составил 44% после удаления разупорядоченных молекул растворителя с использованием процедуры SQUEEZE.

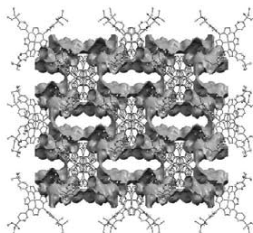


Рис. 1 Система одномерных каналов **IPCE-1(Ni)** вдоль направления $[001]$.

В работе проведены упрощение и топологический анализ структуры **IPCE-1(Ni)** с использованием программного пакета ToposPro. Были использованы два метода упрощения: стандартный и кластерный. Стандартным упрощением получен топологический тип **umc** $\{4^3.6^2.8\}$, кластерным - **flu-3,6-C2/c** $\{4^2.6\}2\{4^4.6^2.8^7.10^2\}$. Такая комбинация топологических типов ранее не встречалась для структур на основе порфиринов и является редкой, что было выявлено с помощью базы данных ToposPro. На сегодняшний день известно всего 12 кристаллических структур с аналогичным сочетанием топологических типов. Топологические аналоги представляют собой комплексные соединения органических лигандов, которые содержат три карбоксильные группы, с катионами РЗЭ. Редкий топологический тип объясняется необычным типом связывания остатков фосфоновых кислот в металл-органическом координационном полимере **IPCE-1(Ni)**. Из четырех фосфонатных групп порфирина никеля(II) только три задействованы в образовании связей с катионами цинка(II). Четвертая фосфонатная группа остается свободной и стабилизирует каркас за счет формирования водородных связей с молекулой соседнего порфирина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Изменение плотности при переходе молекулы в кристалл как мера эффективности кристаллической упаковки

К.Ю. Супоницкий, И.Л. Далингер

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия

Предложен подход к анализу плотности кристаллических упаковок на основе величин d_{mol} и Δ_{OED} . Подход базируется на предположении, что при переходе изолированной молекулы в кристалл ее объем уменьшается вследствие взаимодействия молекул, которое осуществляется за счет перекрывания их электронных плотностей. Таким образом объем молекулы в кристалле меньше, а ее плотность (d_{cryst}) выше по сравнению с изолированным состоянием (d_{mol}). Очевидно, что степень перекрывания электронных плотностей (overlap of electron density) молекул при образовании кристалла Δ_{OED} может быть оценена как разность $\Delta_{\text{OED}} = d_{\text{cryst}} - d_{\text{mol}}$, и эта величина показывает насколько плотно упакованы молекулы. Величина d_{cryst} – это плотность кристалла, получаемая из РСА. Для оценки молекулярной плотности (d_{mol}) проводили топологический анализ в рамках теории Р. Бэйдера "Атомы в молекулах" для электронной плотности, полученной при оптимизации изолированной молекулы в приближение M052X/6-311G(df,pd). Топологический анализ позволяет рассчитать объемы атомов и самой молекулы, а отношение массы молекулы к ее объему дает величину d_{mol} . При расчете объема атомов и молекулы, ее размеры ограничивали изоповерхностью величиной $0.0004 e/a_0^3$.

Совместный анализ величин d_{mol} и Δ_{OED} оказался весьма полезен при исследовании кристаллических упаковок в рядах соединений с небольшими различиями в функциональных группах.

В докладе будут рассмотрены различные полинитросоединения с такими группами, как $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$, NH_2 , NHOH и азасидноновый цикл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 16-13-10404) и РФФИ (№ 16-29-01094).

ТЕТРАБЛОК - БАЗИСНАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ ЕДИНИЦА СТРУКТУР, ДОПУСКАЮЩИХ АППРОКСИМАЦИЮ ЦЕПЯМИ ПРАВИЛЬНЫХ ТЕТРАЭДРОВ.

Талис А.Л.¹, Рабинович А.Л.²

¹Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва, Россия;

²Институт биологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск, Россия;

Расположение атомов в кристалле определяется достижением системой минимума энергии. Это же расположение определяется инвариантностью системы относительно одной из 230 федоровских групп – набора матриц, полученного строго из математических соображений и не предполагающего существования атомов и их взаимодействий. Универсальность федоровских групп связана с их определением как дискретных групп движений 3-мерного евклидова пространства E^3 . Согласно [1], существует евклидово пространство, соприкасающееся с данным римановым пространством вдоль любой данной кривой, т.е. отображение риманова пространства на соприкасающееся евклидово сохраняет (с точностью до бесконечно малых второго порядка) все расстояния, измеренные в соседстве с заданной кривой. Последнее означает, что если подструктура упорядоченной (кристаллической или некристаллической) структуры в E^3 является линейной, то расположение атомов в ней может определяться симметриями римановых (неевклидовых) математических конструкций; которые, подобно федоровским группам, не предполагают существования атомов. Минимальная часть E^3 – это тетраэдр; любой многогранник может быть разбит на тетраэдры. В связи с этим возможно сведение упорядоченной структуры к комбинации структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров. Выявление симметрии последних требует определения базовой структурной единицы, позволяющей использовать симметрию неевклидовой подструктуры для установления симметрии цепи тетраэдров. Решение этой задачи для кристаллов означало бы определение их некристаллографических (нефедоровских) симметрий, что позволило бы, в частности, для данной федоровской группы определять различные кристаллографические разбиения E^3 , соответствующие различным структурным типам.

Варианты цепи из правильных тетраэдров должны включать и максимально плотные объединения правильных тетраэдров, которые реализуются только в 4-мерном многограннике, расположенном на 3-мерной сфере - политопе $\{3,3,5\}$ [2]. При отображении цепи из $\{3,3,5\}$ в E^3 число вершин объединения правильных тетраэдров, составляющих искомую базовую единицу, не должно меняться. Нами показано, что базовой единицей является 7-вершинное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров – тетраблок. Связь тетраблока с неевклидовой подструктурой реализуется изоморфизмом его группы симметрии с проективной специальной линейной группой $PSL(2,7)$, отображающей на себя объединение 56 треугольников гиперболической плоскости [2]. Строение $PSL(2,7)$ определяет наличие энантиоморфных (левого и правого) вариантов тетраблока, которые взаимно трансформируются друг в друга через неэнантиоморфный (плоский) вариант тетраблока при сохранении 7 вершин, 15 ребер и 10 треугольных граней во всех вариантах.

Введение тетраблока позволяет априори определить спиральные упаковки тетраблоков с некристаллографическими винтовыми осями, которые реализуются в кристаллах, спиральных биополимерах, углеводородных цепях - компонентах липидов. В частности, спиральная упаковка тетраблоков с винтовой осью 40/11 (вращение на угол $99^{\circ}=360^{\circ}\cdot 11/40$) определяет экспериментальные параметры α - спирали с точностью до 2%. Оси 30/13 и 30/7 являются осями скрученной β - структуры и π - спирали. Кристаллографическое объединение спиралей из тетраблоков с осями 30/11 (и деформация тетраэдров на 2%, трансформирующая ось 30/11 в ось 8/3) приводит к кубическому кристаллу β -Mn [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке средств гос. зад. № 0221-2014-0033.

1. Cartan E. Geometry of Riemannian spaces. Math Sci. Press, Brookline, 1983, P.99.
2. Samoylovich M.I., Talis A.L. Acta Cryst., 2014, A.70, P.186-198.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПОСЛОЙНО ВВЕДЕННОЙ ПРИМЕСЬЮ ХРОМА

Толстихина А.Л. *, Белугина Н.В. *, Гайнутдинов Р.В. *, Рошин Б.С. *, Асадчиков В.Е. *,
Лашкова А.К. *, Шут В.Н. ***, Кашевич И.Ф. **, Мозжаров С.Е. ***

* *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова*
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

***ВГУ им. П.М. Машерова, Витебск, Беларусь*

****Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь*

Модификация свойств сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата (TGS) $(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO})\cdot\text{SO}_4^{2-}$ осуществляется путем введения примесей в растущий кристалл. Дополнительным инструментом для влияния на свойства служит закономерно неоднородное введение примеси. Путем периодического доращивания затравки в растворах разного состава – из номинально чистого и содержащего легирующую примесь хрома (Cr^{3+} – примесь внедрения) были получены полосчатые монокристаллы TGS – TGS+Cr. Концентрация ионов хрома в растворе 5–6 мас. %. Полосчатые кристаллы характеризуются высокими значениями спонтанной поляризации и смещающих полей и имеют стабильные характеристики по объему. Для установления взаимосвязи реальной структуры, дефектности образцов с их физическими свойствами нами проведено комплексное исследование кристаллов TGS – TGS+Cr методами сканирующей электронной и зондовой микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Установлено, что примесные периодические слои формируются не по всему объему кристалла, а только в отдельных пирамидах роста на участках, вектор поляризации в которых имеет ненулевую составляющую на направлении нормали к граням роста. Методом РФА был показан периодический характер распределения примеси Cr в пирамиде роста грани m по направлению от затравки к естественной грани $\{110\}$ кристалла и дана ее оценка с помощью тестовой структуры. Концентрация хрома в примесной и чистой полосе может различаться в 10 раз согласно данным электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа. Для получения разносторонней информации о структурных дефектах и доменных стенках в примесной и чистой полосах кристалла TGS – TGS+Cr была использована группа электрических модификаций атомно-силовой микроскопии (АСМ). Методом микроскопии пьезоэлектрического отклика в сочетании с панорамным анализом изображений установлено, что регулярное введение примеси хрома в растущий кристалл приводит к образованию полос со специфической мелкодисперсной доменной структурой с повышенной плотностью доменных границ (примерно 2,5 – 7 раз выше, чем в слоях без примеси). Статическая униполярность в примесной и чистой полосах примерно одинаковая. Метод сканирующей микроскопии Кельвина позволил определить знак доменов в исследуемых участках поверхности. Нами показано, что метод сканирующей емкостной микроскопии, который в основном используется для решения прикладных задач микро- и нанoeлектроники (например, для изучения вариации емкости МДП-структур), применим для аналитической диагностики сегнетоэлектрических кристаллов. Метод дает возможность одновременно исследовать характер распределения примеси Cr^{3+} и конфигурацию доменных границ. Установлено, что даже на монодоменных участках исследуемых образцов он позволяет получать контрастные изображения периодической примесной структуры. Продемонстрирована эффективность использованного комплекса электрических методик АСМ и РФА для получения количественной информации о распределении электрически активной примеси, доменной структуре и составе водородсодержащих сегнетоэлектрических кристаллов с профильным распределением примеси.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования и частично при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Наноструктуры, физика, химия, биология, основы технологий».

СТРУКТУРНЫЙ ДИЗАЙН НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ – ДОНОРАМИ МОНООКСИДА АЗОТА (NO)

Утенышев А.Н., Санина Н.А., С.М. Алдошин

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия.

В настоящей работе представлены данные по дизайну миметиков нитрозильных комплексов железа с функциональными тиолилами различных структурных типов (рис.1) - новых доноров NO с различными фармакологическими (антибактериальными, противовоспалительными, кардиотропными, противоопухолевыми и др.) свойствами. Экспериментальные данные о природе связей Fe-S, Fe-N и N-O в синтетических моделях активных центров нитрозильных негемовых белков, содержащих в своем составе NO донорный фрагмент $\{S_2Fe(NO)_2\}$, необходимы для исследования молекулярно-генетических механизмов их действия и практического применения в медицине [1].

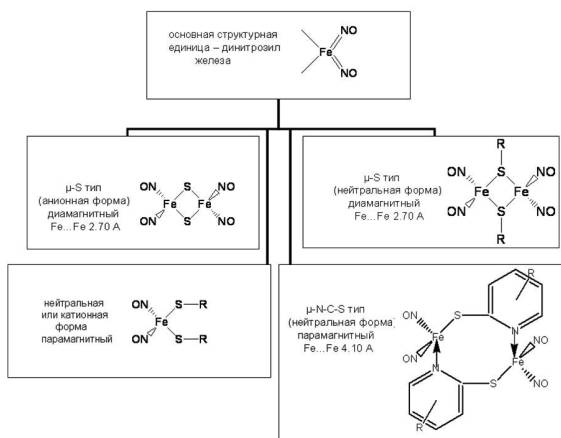


Рис.1.

Структурные принципы формирования синтетических моделей [Fe-S] нитрозилов.

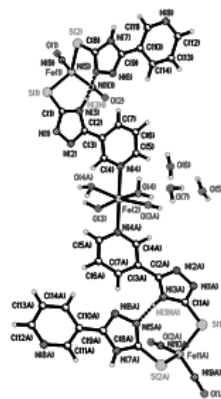


Рис.2.

Молекулярная структура нитрозильного комплекса железа с (4-амино-5-(4-пиридил)-4H-1,2,4-триазол-3-тиолилом.

В настоящей работе также представлены данные РСА монокристаллов трехядерного нитрозильного комплекса железа с (4-амино-5-(4-пиридил)-4H-1,2,4-триазол-3-тиолилом - первого представителя нового класса динитрозильных комплексов железа (рис.2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 17-03-00837).

[1] S.M. Aldoshin, N.A. Sanina. "Fundamental sciences for medicine: Biophysical medical technologies", Moscow, MAKS Press (2015) 72-102.

ВЗАИМОСВЯЗЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРИДОФОСФАТОВ A_xMPO_4F КАК КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С. С. Федотов^{1,2}, А. Ш. Самарин², Н. Д. Лучинин², Н. Р. Хасанова², А. М. Абакумов¹, Е. В. Антипов²

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва, 143026, Россия

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

Основным компонентом, лимитирующим удельную энергоёмкость металл-ионного аккумулятора (МИА), является катодный материал. В связи с этим, актуальной задачей является поиск новых катодных материалов с более привлекательными энергетическими характеристиками. Фторидофосфаты с общей формулой A_xMPO_4F ($x = 1, 2$; А – щелочной, М – 3d переходный металл) позиционируются как перспективный класс высокоэнергетических катодных материалов [1, 2, 3], обладающих высокой теоретической удельной емкостью (до 300 мАч/г, при условии реализации двухэлектронного редокс-перехода) и высоким потенциалом (до 5 В), который объясняется синергизмом индуктивного эффекта фосфатной группы и высокой электроотрицательности фтора. В зависимости от природы металлов во фторидофосфатах реализуются различные структурные типы, варьирование и модификация которых предоставляет широкие возможности для поиска и дизайна катодных материалов, а также тонкой настройки их электрохимических характеристик.

Целью настоящей работы является создание новых перспективных катодных материалов для МИА на основе фторидофосфатов A_xMPO_4F и изучение взаимосвязи кристаллическая структура – электрохимические свойства.

В ходе данной работы впервые получены и охарактеризованы катодные материалы на основе фторидофосфатов A_xMPO_4F , относящихся к различным структурным типам: $LiNaCoPO_4F$ и $LiNaCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4F$ (структурный тип Li_2NiPO_4F), $AVPO_4F$ (A = Li, K, Rb; структурный тип $KTiOPO_4$, КТФ), выявлены закономерности процесса фазообразования, установлена взаимосвязь химического состава, кристаллической структуры и электрохимических свойств. В докладе будут освещены текущие результаты, а также перспективы дальнейшего развития и практического применения данного класса материалов.

Литература:

1. E.V. Antipov *et al.* IUCrJ 2 (2015) 85-94.
2. C. Masquelier *et al.* Chem. Rev. 113 (2013) 6552-6591.
3. N. Yabuuchi *et al.* Chem. Rev. 114 (2014) 11636-11682.

От традиционной к супрамолекулярной химии: конформационный анализ и таутомерные формы супрамолекулярных синтонов

И.В. Федянин, В.А. Карноухова, К.А. Лысенко

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия, octy@xrlab.ineos.ac.ru

Супрамолекулярная химия как область науки возникла как обобщение традиционной химии. При этом естественным образом некоторые понятия были адаптированы с одинаковым или близким по значению смыслом. Одним из успешных примеров такого заимствования является концепция супрамолекулярного синтона — структурной части супрамолекулы, образуемой предсказуемой синтетической операцией с формированием межмолекулярных нековалентных связей. В особенности широкое распространение эта концепция получила в кристаллохимии и инженерии кристаллов, где под супрамолекулярными синтонами подразумеваются ассоциаты, повторяющиеся в кристаллах соединений со сходными функциональными группами. Обычно при описании синтона указывается только его размерность (димер, цепь, слой или каркас), а также тип и количество межмолекулярных связей в нём, но не рассматриваются геометрические характеристики.

Данная работа посвящена обобщению двух понятий традиционной химии: конформации и таутомерной формы — при рассмотрении супрамолекулярных синтонов различной размерности в кристаллах. Возможность такого обобщения показана на примере молекулярных кристаллов органических соединений с водородными связями различной прочности.

В частности, конформационный анализ Н-связанного димера, присутствующего в кристаллах производных 8-гидроксихинолина, показал, что скрученная конформация димера лишь ненамного выгоднее по энергии, чем копланарное расположение циклов; при этом конформация синтона непосредственно связана с кристаллической упаковкой. Динитропроизводное 8-гидроксихинолина в кристалле присутствует в другой таутомерной форме, однако супрамолекулярным синтоном при этом остаётся центросимметричный димер, сходный по геометрии с наблюдаемым для незамещённой молекулы. Двухкомпонентные кристаллы, полученные из 8-гидроксихинолина и производных пиридин-2-она, в зависимости от заместителей в молекулах представляют собой или сокристаллы, или соли, однако перенос атома водорода при образовании соли фактически не влияет на тип и геометрические характеристики образующегося супрамолекулярного синтона — Н-связанных цепей. Конформационный анализ цепей в этих сокристаллах и солях, а также полиморфах производных пиридин-2-она, показывает, что несмотря на близость по энергии, различные конформации цепей могут оказывать существенное влияние на тип образующейся кристаллической упаковки.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ: ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, НЕЛОКАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Фукин Г.К.¹, Самсонов М.А.¹, Сташ А.И.²

1. Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, Россия, e-mail: gera@iomc.ras.ru.

2. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

Наш интерес к этому классу соединений был вызван реализацией п...л взаимодействий между двойными связями в акрилатных и метакрилатных фрагментах соседних молекул, которые приводят к стопочным мотивам в упаковке $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ и $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ комплексов. Для $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ комплекса удалось провести реакцию [2+2]-циклоприсоединения (выход ~80%) без разрушения кристалла, что подтверждается спектром твердотельного ^{13}C ЯМР. После реакции образец становится рентгеноаморфным. В свою очередь, кристаллы комплекса $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ при нагревании до начала термополимеризации разрушаются. Это обусловлено выделением сольватных молекул бензола из кристаллов. Для кристаллов $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ обнаружены фазовые переходы, протекающие без их разрушения. Согласно прецизионным рентгенодифракционным исследованиям эти фазовые переходы обусловлены недостаточной энергией меж- и внутримолекулярных взаимодействий соответствующих фрагментов молекулы.

Впервые проведено экспериментальное исследование распределения электронной плотности в карбоксилатных комплексах трифенилсурьмы(V) ($\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh-}m\text{-NO}_2)_2$). Исследована природа химических связей, заряды на атомах, а также энергия внутри и межмолекулярных взаимодействий в этих комплексах. Обнаружено, что систематически отсутствуют критические точки (3,-1) и связевые пути между атомом Sb(V) и карбонильным кислородом (Рис.1). Для детектирования таких взаимодействий предложено совместное использование индекса нековалентных взаимодействий (для поиска точек сравнения) и функции источника.

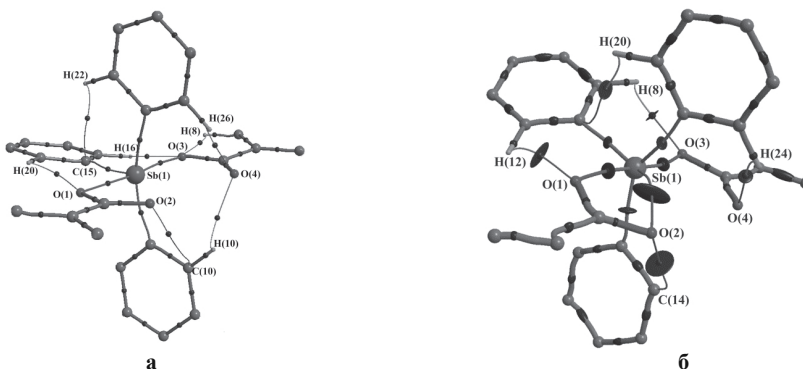


Рис.1. Экспериментальные молекулярные графы и КТ(3,-1) для $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (а) и $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (б) комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-01257).

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И СОВРЕМЕННАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ: КОМПЛЕМЕНТАРНОСТЬ И СИНЕРГИЯ

Хренова М.Г.

МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия,

ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН г. Москва, Россия.

В докладе рассматривается перспективность совместного применения методов молекулярного моделирования, в частности, комбинированного метода квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ), и современной кристаллохимии для решения задач биохимии, в том числе её биомедицинских приложений. При молекулярном моделировании биохимических процессов в качестве начального приближения при построении трехмерной полноатомной модельной системы выступают данные рентгеноструктурного анализа соответствующего белка. Наличие структур комплексов ферментов с ингибиторами или аналогами интермедиатов дает важные подсказки при изучении механизма химической реакции в активном центре. Развитие методов рентгеноструктурного анализа с временным разрешением делает возможным непосредственное сравнение структур интермедиатов реакции, которые можно зафиксировать в низкотемпературном эксперименте, с рассчитанными полнотомными трехмерными моделями соответствующих комплексов. Совершенно новым на сегодняшний день подходом применительно к большим биологическим системам является использование информации, полученной методами современной кристаллохимии, а именно отбор зависящих от электронной плотности дескрипторов для описания ключевых взаимодействий в активном центре фермента, отвечающих за проявление тех или иных свойств. В качестве таких дескрипторов могут применяться параметры критических точек (КТ) электронной плотности, полученные для водородных связей и нековалентных взаимодействий в стационарных точках ППЭ (минимумах или переходных состояниях). Эту информацию дают прецизионный рентгеноструктурный анализ и точные расчеты электронной плотности.

В докладе рассматриваются два сложных для описания цинк-зависимых фермента – матриксная металлопротеиназа и металло-бета-лактамаза. Матриксные металлопротеиназы (ММП) – ферменты человека, поддерживающие постоянство состава внеклеточного матрикса. Их чрезмерная активация приводит к развитию ряда заболеваний, в частности процессам метастазирования. Поэтому важной прикладной задачей является поиск ингибиторов этих ферментов. Знание механизма реакции в активном центре фермента позволило разработать новый класс ингибиторов на основе псевдоолигопептидов, содержащих кетометиленовый фрагмент вместо разрываемого пептидного фрагмента. Кетоны инертны в водных растворах, однако в результате связывания с активным центром каталитическая молекула воды проводит реакцию гидратации. Образованный таким образом кеталь координирует катион цинка активного центра, что приводит к блокировке каталитической функции. Для решения такой задачи достаточно минимальной структурной информации. Другой пример относится к изучению резистентности бактерий к ряду антибиотиков, и здесь нужны новые подходы. Будут представлены результаты анализа электронной плотности комплексов бактериального фермента металло-бета-лактамазы с антибиотиками цефалоспоринового ряда и продемонстрированы возможности методов, связанных с анализом ее характеристик для описания небольших различий в каталитических константах реакции гидролиза выбранных субстратов. Важно отметить, что рассматриваемые различия в константах скоростей соответствуют примерно 1.5 ккал/моль на энергетической шкале. Такая точность не достижима в рамках метода КМ/ММ, поэтому применение дескрипторов, основанных на электронной плотности, является перспективной альтернативой для ранжирования соединений, обладающих слабо различающимися свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 18-03-00605).

Программа «Геном материалов»: есть ли место для кристаллохимии?

В.Г. Цирельсон

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Инициатива «Геном материалов» (Materials Genome Initiative, MGI), была выдвинута в 2011 г., чтобы обеспечить прорыв в инновационной сфере, см. <https://www.mgi.gov>. Инициатива направлена на углубление понимания того, как взаимодействуют между собой элементарные атомно-молекулярные блоки, чтобы получить набор веществ и материалов, обладающих свойствами, необходимыми в практической сфере. Цель инициативы – в два раза сократить время на разработку новых материалов и в два раза снизить объемы необходимых для этого инвестиций.

Слово «геном» в небиологическом контексте означает совокупность взаимосвязанных атомно-молекулярных блоков, используемых для создания новых материалов путем их комбинации. В рамках MGI моделируют известные и неизвестные вещества методами вычислительной и квантовой химии, исключают неперспективные объекты, а затем исследуют полученные данные в поисках кристаллических и некристаллических веществ (hard and soft matter), для которых имеется перспектива получения новых материалов. Особое внимание MGI уделяет прорывным исследованиям в теории, моделировании свойств материалов и data mining как средств достижения реального прогресса в материаловедении. Примеры успеха в рамках инициативы - «Проект материалов» (Массачусетский технологический институт) и «Проект чистой энергии» (Гарвардский ун-т).

Свойства материалов зависят от большого количества факторов, таких как состав, структура и форма молекулярных систем и кристаллов, их геометрические, динамические и электронные характеристики, способность реагировать на внешние воздействия (температура, давление, электромагнитные поля) и т.д. Сбор, хранение, поиск и обработка соответствующей информации и их представление в удобной для материаловедов форме (Imaging, понимаемый в широком смысле) уже дали огромный массив расчетных и эмпирических данных о разнообразных материалах и их свойствах. Существуют специализированные банки данных, однако актуально расширение спектра хранимой информации о материалах, разработка новых экспериментальных и вычислительных инструментов для материаловедов, выход на новый уровень обработки данных с использованием методов интеллектуального анализа, создание специализированных онлайн-баз данных для идентификации материалов заданного состава с конкретными геометрическими, электронными и другими характеристиками (см. mgi.nist.gov/OnlineResource).

Цель данного доклада – стимулировать дискуссию, призванную определить место современной кристаллохимии в глобальной задаче получения, аккумуляции и трансфера новых фундаментальных знаний в области химии кристаллических и некристаллических веществ и материалов, их междисциплинарного обобщения (big data и data mining) и реализации способов их максимального эффективного практического применения.

Работа поддержана РФФИ, грант 16-03-00057а.

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ КАРБОКСИЛАТОВ И БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Гребенюк Д.И., Аносов А.А.,
Гашигуллин Р.А, Кендин М.П.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия.

Координационные соединения редкоземельных (РЗЭ), щелочноземельных (ЩЗЭ) и щелочных (ЩЭ) элементов находят широкое применение как самостоятельные объекты (например в фотонике, медицине, электротехнике), так и в качестве прекурсоров для получения из них неорганических или гибридных наноразмерных материалов (тонких пленок и наночастиц). Катионы РЗЭ, ЩЗЭ и ЩЭ образуют соединения с преимущественно ионным типом связи, проявляют высокие и переменные координационные числа, отличаются высокой структурной гибкостью, что в конечном итоге приводит в большому разнообразию строения и физико-химических свойств их соединений. Карбоксилат- и бета-дикетонат-анионы и прием разнолигандного комплексообразования с дополнительными нейтральными лигандами представляют широкие возможности для направленного синтеза соединений с заданным типом кристаллической структуры — островным, цепочечным, слоистым или каркасным, и реакционной способностью в зависимости от конкретных применений. Так, пример, для нанесения тонких пленок на основе оксидов и фторидов РЗЭ, ЩЗЭ и ЩЭ методом химического осаждения из растворов (МОСД) исходные координационные соединения — прекурсоры должны иметь островную структуру и легко подвергаться частичному гидролизу в растворе.

В настоящей работе проведены систематические исследования координационных соединений РЗЭ, ЩЗЭ и ЩЭ с бета-дикетонат- (ацетилацетонат-, дипивалоилметанат-, гексафторацетилацетонат-) и карбоксилат- (ацетат-, пропионат-, пивалат-, изо-валерат, лактат-, трифторацетат- и пентафторпропионат-) анионами и разнолигандных комплексов с нейтральными лигандами (полиглинами и полиаминами). Выявлены взаимосвязи между условиями синтеза, составом, строением и физико-химическими свойствами соединений. Проведены квантово-химические расчеты для объяснения наблюдаемых взаимосвязей и прогнозирования еще не известных соединений.

Впервые для всего ряда РЗЭ проведены систематические исследования безводных трискарбоксилатов $[\text{Ln}(\text{Carb})_3]_n$ цепочечного строения, выявлены области кристаллохимической неустойчивости, которые согласуются с данными по реакционной способности соединений. Введение дополнительных нейтральных лигандов — моноэтаноламина (mea) и диэтилентриамина (deta), в зависимости от условий синтеза и радиуса иона РЗЭ приводит к разнолигандным комплексам $[\text{Ln}(\text{Carb})_3(\text{meaH})]$, $[\text{Ln}_2(\text{Carb})_6(\text{mea})_2]$, $[\text{Ln}(\text{Carb})_3(\text{deta})_2]$ островного или гидроксокомплексам $[\text{Ln}_n(\text{OH})_m(\text{Carb})_{3n-m}(\text{deta})_x(\text{H}_2\text{O})_y]$ кластерного строения.

Бета-дикетонаты ЩЭ и ЩЗЭ в отсутствие дополнительных нейтральных лигандов имеют цепочечное или полиядерное строение. Введение лигандов полидентаных О-донорных лигандов — диметилвых эфиров ди-, три- и тетраэтиленгликоля позволяет управлять ядерностью и устойчивостью молекул разнолигандных комплексов.

Синтезированные в настоящей работе координационные соединения успешно использованы нами для нанесения тонких пленок La_2O_3 , CeO_2 , Y_2O_3 , LaF_3 , YF_3 и $\beta\text{-NaYF}_4$ методом МОСД.

Авторы выражают искреннюю благодарность Центру Рентгеноструктурных Исследований ИНЭОС РАН за возможность выполнения структурного анализа. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант N 16-03-00923). Квантово-химические расчеты выполнены с использованием суперкомпьютерного комплекса МГУ.

СЛОИСТЫЕ ФТОРИДЫ СВИНЦА И ОКСИДЫ ВИСМУТА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ АНИОНАМИ: СТРУКТУРНЫЕ РАЗЛИЧИЯ, АНАЛОГИИ И ТЕНДЕНЦИИ

Чаркин Д.О.,¹ Кузнецова П.Л.,¹ Самсонов И.С.,¹ Казаков С.М.,¹ Плохих И.В.,^{1,2}
Задоя А.И.,^{3,4} Депмайер В.,⁵ Сийдра О.И.^{3,6}

¹ Химический факультет МГУ имени И.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт неорганической химии Университета г. Резенсбурга, Германия

³ Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт неорганической химии Университета г. Лиля, Франция

⁵ Институт наук о Земле Университета г. Киль, Германия

⁶ Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Апатиты, Россия

Использование кристаллохимических аналогий является одним из основных инструментов структурного дизайна и поиска новых представителей известных перспективных структурных типов. Эти аналогии обычно основаны на близости радиусов, изоэлектронности и/или изолобальности, а также сходстве координационных полиэдров атомов (ионов) [1], хотя известны и экзотические варианты, еще не нашедшие объяснения [2]. Настоящее сообщение посвящено слоистым структурам, содержащим глётотиподобные фрагменты. Наиболее полно они представлены оксидными соединениями висмута и в меньшей степени РЗЭ [1, 3], распространены как в минеральном, так и в синтетическом мире и в последние десятилетия активно исследуются в связи с широким набором важных прикладных свойств. В структурах так называемых силленовских фаз слои, производные от глэта, чередуются со слоями галогенид- (реже халькогенид-) анионов, неожиданными аналогами которых являются молекулярные анионы, в частности, CO_3^{2-} и NO_3^- .

Нами проведено сопоставление слоистых оксогалогенидов (оксонитратов) висмута и изоэлектронных фторид-галогенидов (нитратов) свинца на примере двух структурных мотивов: **1** – производного от структуры бейерита $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ и **2** – производного от структуры перита PbBiO_2Cl . По аналогии с полученным ранее $[\text{K}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_2][\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_2]$ (**1**) синтезирована серия изоструктурных нестехиометрических оксонитратов висмута состава $\text{M}^{I}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{M}^{II}_{0.6}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M}^I = \text{Na}, \text{K}; \text{M}^{II} = \text{Rb}, \text{Cs}$). Изоструктурные соединения свинца получены нами впервые и обладают несколько иным составом: $[\text{Pb}_2\text{O}_{0.8}\text{F}_{1.2}][\text{M}_{0.8}(\text{NO}_3)_2]$, где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{Cs}, \text{NH}_4$. В то время как в соединениях висмута зарядовый баланс обеспечивается только частичным замещением Bi^{3+} на щелочные катионы, в структурах соединений свинца реализуется другой, также строго индивидуальный механизм – замещение в анионной подрешетке F^- на более высокозарядный O^{2-} . Более широкий набор катионов в металл-нитратных слоях в соединениях свинца связан с заметно более низкой температурой их синтеза ($\leq 300^\circ\text{C}$) по сравнению с соединениями висмута ($\leq 450^\circ\text{C}$).

Семейство оксонитратов висмута $\text{M}^{II}\text{BiO}_2\text{NO}_3$ (**2**) дополнено предсказанным нами ранее соединением $\text{CdBiO}_2\text{NO}_3$. В отличие от соединений типа **1**, найденные нами фторид-нитраты Pb_2OFNO_3 и $\text{NaPbF}_2\text{NO}_3$ (**2**) не являются прямыми структурными аналогами соединений висмута. Замещение в подрешетке Pb^{2+} возможно исключительно на Na^+ .

В то время как слоистые оксонитраты висмута являются полными композиционными и структурными аналогами его оксогалогенидов, подобные аналогии для соединений свинца проявляются лишь для состава Pb_2OFX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ и NO_3). Галогениды $[\text{Pb}_2(\text{O},\text{F})_2][\text{M}_{1-x}\text{X}_x]$ и NaPbF_2X , вероятно, не существуют, что подтверждают расчеты валентных сумм. Таким образом, структурные аналогии между оксидными соединениями висмута и фторидными соединениям свинца простираются достаточно далеко только в химии нитратов, но приводят к композиционно различным соединениям.

[1] D.O. Charkin, *Russ. J. Inorg. Chem. (Suppl.)* 2008, **53**, P. 1977–1996.

[2] D.O. Charkin, X.N. Zolotova, *Crystallogr. Rev.* 2007, **13**, 201–245.

[3] S.V. Krivovichev, O. Mentré, O.I. Siidra *et al.*, *Chem. Rev.* 2013, **113**, 6459–6535.

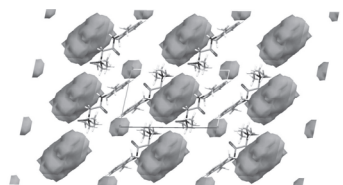
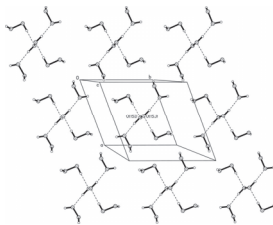
Н-СВЯЗАННЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛЕКУЛ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПЕРОКСОСОЛЬВАТАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Чураков А.В., Приходченко П.В., Медведев А.Г., Трипольская Т.А., Навасардян М.А., Гришанов Д.А.

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия. churakov@igic.ras.ru

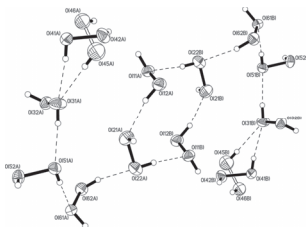
В последние годы пероксидные и водно-пероксидные кластеры являлись объектами интенсивных теоретических исследований, поскольку они являются моделями ряда важных биохимических процессов, как например, транспорта H_2O_2 в клеточных мембранах. Однако, к настоящему времени не было никаких реальных доказательств их существования.

При охлаждении насыщенного раствора лидокаина в 96% перекиси водорода получен новый пероксосолюват его N-оксида $C_{14}H_{22}N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$ (**I**). В этой структуре молекулы пероксида объединены за счет водородных связей средней силы в дискретные centrosymmetrichnye пентамерные кластеры топологии D₅. Интересно, что ранее в структурах органических пероксосолюватов (которых известно около 80-ти) наблюдались дискретные кластеры максимально лишь из трех молекул H_2O_2 .



В структуре **I** молекулы неорганических коформеров не образуют контактов друг с другом и полностью окружены полостями, занятыми кластерами $(H_2O_2)_5$ и отдельными неупорядоченными молекулами перекиси. Таким образом, данная структура может рассматриваться как «твердый раствор» органического коформера в перекиси водорода.

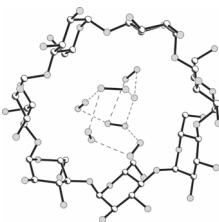
В пероксосолювате 2-аминоникотиновой кислоты состава $2C_6H_6N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$ (**II**) нами были обнаружены беспрецедентные по размеру додекамерные кластеры из молекул пероксида водорода, занимающие свыше 20% объема кристалла. Их топология не может быть описана в рамках традиционной нотации Infantes-Motherwell и никогда ранее не наблюдалась для молекул воды в гидратах.



Получен (из 98% пероксида) и структурно охарактеризован смешанный пероксосолюват-гидрат β -циклодекстрина (**III**).

В **III** обе молекулы хозяина содержат в своих полостях значительное количество молекул перекиси и воды, образующих кластерные системы состава $H_2O \cdot 4H_2O_2$ и $H_2O \cdot 6H_2O_2$.

В обоих случаях единичные атомы кислорода воды расположены практически по центру полостей циклодекстринов и играют структурообразующую роль. Наблюдается существенная разница в размерах и топологии двух кристаллографически независимых кластеров при практически идентичной геометрии молекул хозяина. Это показывает,



что водно-пероксидные кластеры могут легко перестраиваться в ходе проникновения во внутреннюю полость кавитандов.

D.A.Grishanov, M.A.Navasardyan, A.G.Medvedev, O.Lev, P.V.Prikhodchenko, A.V.Churakov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 15241.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 17-03-00762 и 18-03-00973).

НОВЫЕ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА: КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Шванская Л.В., Якубович О.В., Кирюхина Г.В., Васильев А.Н.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия.

Повышенный интерес к фосфатам и ванадатам, содержащим магнитные катионы, вызван их технологической востребованностью, ввиду потенциального использования в катализе и селективной сорбции, а также ввиду обнаружения у них уникальных магнитных свойств. В частности, из-за возможности формирования в кристаллических структурах сложных оксосолей разнообразных строительных фрагментов из магнитоактивных ионов, возможна реализация редких основных магнитных состояний, что делает соединения этого типа привлекательными, как для экспериментальных исследований физических свойств, так и для теоретических расчетов.

Методом рентгеноструктурного анализа был исследован ряд фосфатов и ванадатов, содержащих катионы марганца в степени окисления +2, а именно $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $Pn\bar{m}$, $a=16.746(8)$, $b=9.877(3)$, $c=6.4492(10)$ Å, $Z=4$, $V=1066.6(6)$ Å³), $\alpha\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ (пр.гр. $P2_1/c$, $a=8.7994(2)$, $b=11.4461(2)$, $c=6.2506(1)$, $\beta=98.970(2)^\circ$, $Z=4$, $V=621.85$ Å³), $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$ ($Pbcn$, $a=20.076(2)$, $b=9.151(1)$, $c=12.257(1)$, $Z=4$, $V=2251.8(2)$ Å³) и $\text{KMn}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ (пр.гр. $P\bar{1}$, $a=6.912(5)$, $b=6.993(5)$, $c=9.656(5)$ Å, $\alpha=101.858(5)^\circ$, $\beta=102.627(5)^\circ$, $\gamma=100.663(5)^\circ$; $Z=2$, $V=432.6(5)$ Å³). Проведенный кристаллохимический анализ позволил охарактеризовать структурные фрагменты из Mn^{2+} -центрированных полиэдров и сделать прогноз о наличии у новых соединений перспективных магнитных свойств. Основой кристаллических структур обоих фосфатов являются каркасы из связанных ребрами и вершинами марганцевых пятивершинников и октаэдров; такие 3D катионные постройки армированы тетраэдрами фосфора. Борофосфат обладает уникальной кристаллической структурой, образованной катионами двухвалентного марганца в редкой комбинации тетраэдрической и октаэдрической координаций; полиэдры марганца связаны здесь в одномерные цепочки. Для кристаллической постройки триванадата калия и марганца характерны изолированные тетрамеры из делящих ребра MnO_6 октаэдров; это второй представитель в семействе кислородсодержащих неорганических соединений со структурой, включающей подобные четырехчленные «кластеры» из октаэдров. Измерением магнитной восприимчивости, намагниченности и теплоемкости были изучены физические свойства всех описанных выше марганецсодержащих оксосолей, а также структурно изученных ранее полиморфов $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$: β , γ и δ . Их комплексное исследование позволило установить взаимосвязи кристаллическая структура – термодинамические свойства, описание которых будет представлено в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-03-00908).

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ О ЛИГАНДАХ $C_nH_mO_k$ В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Шевченко А.П., Александров Е.В., Блатов В.А.
Самарский университет, г. Самара, Россия.

Форма координационного полиэдра или, в общем случае, координационной фигуры атомов и атомных группировок в кристаллической структуре является важным дескриптором, взаимосвязанным со многими ее свойствами, такими как электронное строение, топология базисной сетки, а также габитус кристаллов. Чтобы определить форму координационной фигуры обычно используют ее визуальное представление. В сложных случаях (объемные выборки, большое разнообразие форм и их искажений) применяют компьютерные алгоритмы определения формы координационной фигуры. Принцип действия таких алгоритмов основан на итерационном совмещении исследуемого образца с эталоном из некоторой библиотеки координационных фигур. По этой причине такие расчеты являются весьма времязатратными, что неприемлемо для обработки выборок с объемом, превышающим сотни структур. Еще одна проблема таких алгоритмов - их неуниверсальность, так как выбор метода расчета зависит от рассматриваемого набора координационных фигур.

Чтобы устранить эти ограничения, мы разработали быстрый алгоритм определения формы координационной фигуры, основанный на расчете и сравнении угловых фингерпринтов, который затем был реализован в программной среде ToposPro. При использовании нового алгоритма мы получили универсальный подход и значительное сокращение времени вычислений, что позволило обрабатывать большие объемы данных.

Для апробации алгоритма выбраны координационные фигуры лигандов состава $C_nH_mO_k$ в структуре комплексных соединений. При этом рассмотрены только те из них, в которых атомы металла имели лишь σ -связи с атомами кислорода лиганда. Ограничения на природу атома металла, а также на состав некоординированных частиц не применялись. В результате была сформирована выборка из 6146 структурных исследований 5149 кристаллических структур. Для отобранных данных были рассчитаны модулем AutoCN матрица смежности, и модулем ADS TTL-коллекция из 1160 лигандов, а также стандартно упрощенные базисные сетки. Координационную фигуру определяли для узлов упрощенной сетки, отвечающих геометрическим центрам тяжести лигандов.

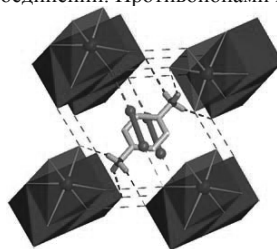
С целью определения формы координационных фигур создана библиотека их эталонов, набор которых, как показали первичные исследования, существенно выходил за рамки общепринятых случаев. Для расширения библиотеки средствами Python выполнен кластерный анализ распределений углов координационных фигур с 3 и 4 вершинами. Рассчитанные координаты центров тяжести кластеров использованы для определения параметров недостающих эталонов. Так набор эталонов с тремя вершинами помимо правильного треугольника (Т-3) и Т-формы (TS-3) содержал шесть треугольных пирамид TRУ-3_alfa, шесть веерных структур FAN-3_alfa, а также две искаженные Т-формы TS-3_alfa, где *alfa* – наименьший угол координационной фигуры. Помимо формы координационных фигур проведена классификация лигандов по их химическому составу, заряду, типу координации, объему и общей площади поверхности. С помощью методов интеллектуального анализа данных изучены взаимосвязи между этими дескрипторами.

В качестве дальнейших задач планируется поиск корреляций формы координационной фигуры, являющейся по своей сути дескриптором локального окружения, и глобальной топологии кристалла в целом, а также использование обнаруженных закономерностей и правил в дизайне новых кристаллических структур. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10158).

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ИОДИДОВ ВИСМУТА(III)

Шестимерова Т.А., Миронов А.В., Кузнецов А.Н., Шевельков А. В.
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия.

Комплексные иодиды висмута(III) отличаются необычным структурным разнообразием, среди них обнаружены ферроэлектрики и ферроэластики, термохромные и фотолуминисцирующие вещества. Для йодовисмутатов возможно образование как дискретных анионов нуклеарностью, от одного до десяти, так и протяженных структур, цепей или слоев. В подавляющем большинстве случаев основной структурной единицей являются октаэдры $\{\text{BiI}_6\}$. Наиболее распространенной особенностью кристаллических структур иодовисмутатов является наличие изолированных анионов $[\text{BiI}_6]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$, или $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, отрицательный заряд которых компенсируется различными неорганическими и органическими катионами. Одномерные цепи $\{\text{BiI}_4\}^-$ или $\{\text{BiI}_5\}^{2-}$ встречаются реже, слоистые структуры известны для нескольких неорганических соединений. Противоионами в комплексных йодовисмутатах могут быть как неорганический катионы, так и органические, чаще азотсодержащие катионы. Объединение анионов в трехмерную структуру происходит как за счет контактов $\text{I}\cdots\text{I}$ между соседними анионами, так и за счет образования водородных связей типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{I}$ и $\text{H}-\text{H}\cdots\text{I}$, которые связывают анионы в трехмерную супрамолекулярную структуру. Дополнительное связывание возможно также за счет встраивания мостиковых молекул I_2 , которые могут соединять между собой как изолированные анионы, например октаэдры BiI_6^{3-} , так и такие цепочечные анионы, как BiI_4^- .



Кристаллическая структура и стабильность бимолекулярных кристаллов 2,4,6,8,10,12-гексанитрогексаазазивортцитана с солями динитрамида триэтил- и диэтиламмония.

*Г.В. Шилов,^а Т.К. Гончаров,^а С.М. Алдошин,^а Е.Л. Игнатьева,^а Л.Н. Грачёва,^а
Д.В. Дашко,^б А.А. Гришук^а.*

^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия.

E-mail: genshil@icp.ac.ru

^бСКТБ «Технолוג», Санкт_Петербург, Россия

Впервые получены и исследованы методом рентгеноструктурного анализа и порошковой дифрактометрии бимолекулярные кристаллы (БМК) 2,4,6,8,10,12-гексанитрогекса-азазивортцитана (CL-20) с солями динитрамида триэтиламмония (БМК I) и диэтил аммония (БМК II). Кристаллическую структуру БМК I можно представить состоящей из чередующихся зигзагообразных слоев, один из которых включает молекулы С-20 и анионы, а второй только катионы и анионы. Слои вставлены друг в друга как зубья прижаты друг к другу шестерен. Во втором слое анионы участвуют в водородных связях с соседними катионами. В первом слое наблюдаются сокращенные контакты между молекулами С-20 так и между ними и анионами. Между слоями наблюдаются только слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия. По данным термических исследований кристаллы этого соединения плавятся при 126°C, после чего интенсивно разлагаются. Кристаллическую структуру БМК II можно представить состоящей из чередующихся нейтральных слоев. Один слой образован молекулами CL-20, а второй чередующимися катионами и анионами. Анионы располагаются между двумя CL-20 из соседних слоев, катионы между четырьмя CL-20. Катионы участвуют в водородных связях, как с анионами, так и с CL-20. В кристаллической структуре только вдоль одной оси элементарной ячейки наблюдается чередование катионов и анионов, тогда вдоль других осей однотипные ионы располагаются друг под другом. Это указывает на то, что только вдоль первой оси электростатические взаимодействия носят притягивающий характер, тогда как в других направлениях отталкивающий. Подобная особенность в строении кристалла должна была бы приводить к тому, что катион-анионная часть структуры начнет при определенных условиях выделяться из кристаллов, приводя к их разрушению. В результате проведенных термических исследований были выявлены интересные процессы, протекающие в кристаллах БМК II. Так кристаллы БМК II при обычных условиях постепенно разрушаются, однако при температуре 140°C, как показали порошковые исследования, в зависимости от времени выдержки, в исследуемом образце присутствуют только кристаллы БМК II, затем вдобавок к ним появляются кристаллы новой фазы и, наконец, остаются кристаллы только вновь образовавшейся. Как показали монокристалльные исследования образцов, найденных в полупрозрачной кристаллической массе, они соответствуют кристаллам чистой γ -фазы CL-20. Были проведены исследования параметров элементарной ячейки кристаллов БМК II на монокристалльном дифрактометре до нагревания и после выдержки их в течение 6 часов при 150К. Оказалось, что после нагревания образец сохраняет внешнюю форму, но из монокристалла он становится поликристаллом γ - фазы CL-20. Таким образом, из кристаллов БМК II выходят катионная и анионная составляющие, происходит конформационный переход из β -фазы в γ -фазу, и образуются кристаллы CL-20. При этом рекристаллизация происходит так, что исходный образец не разрушается. Проведенные исследования показали, что при определенной организации кристаллической структуры бимолекулярных кристаллов в них могут происходить процессы, приводящие к образованию мономолекулярных кристаллов с сохранением исходной формы кристаллического образца.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № госрегистрации 0089-2014-0009 и при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН №38.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ МИНЕРАЛЬНЫХ ОКСОСОЛЕЙ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОГНОЗЫ И ПРИЛОЖЕНИЯ

Якубович О.В.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия.

Наиболее распространенными в Царстве минералов, как в количественном отношении, так и в плане видового разнообразия, являются природные кислородсодержащие фазы с комплексными анионами: силикатными, фосфатными, ванадатными, сульфатными, боратными и др. Неослабевающий интерес научного сообщества к синтетическим аналогам и модификациям минеральных оксосолей с катионами переходных и щелочных металлов обусловлен их технологическим потенциалом; такие соединения используются в качестве катализаторов, сорбентов, молекулярных сит, ионообменников, как разнообразные магнитные материалы, материалы для энергетических технологий, в частности, как основа катодов в портативных источниках энергии, и пр. Широкая распространенность минеральных оксосолей в природе позволяет, с одной стороны, рассчитывать на успех в получении их синтетических аналогов и разновидностей, а с другой может служить гарантией невысокой стоимости и экологической безопасности функциональных материалов на их основе. Так, настоящий бум вызвало открытие в конце прошлого века способности трифилина LiFePO_4 – основного первичного фосфата пегматитов, – к обратимой интеркаляции ионов лития при потенциале 3.4 В, показавшей возможность его использования в качестве катодной матрицы для литий-ионных батарей. Научная информация о химических составах, особенностях кристаллических структур, геохимических параметрах образования и трансформации минералов в земной коре необходима для понимания и адекватной интерпретации структуры и свойств их синтетических аналогов. Данные о минеральном кристаллогенезисе содержат важные сведения об условиях, в которых конкретная структура может образоваться. Химические составы минералов – природных неорганических соединений – указывают на типы катионов (и анионов), которые могут формировать стабильную кристаллическую постройку, а результаты рентгеноструктурного анализа дают информацию о предпочтительных позициях для заселения теми или иными атомами. Экспериментальные исследования в лаборатории позволяют установить пределы смесимости твердых растворов и наметить пути контроля катионного упорядочения, концентрации дефектов и степени окисления ионов, что принципиально для создания электрохимически активных, магнитных и других материалов.

В докладе будет охарактеризовано современное состояние данной области науки, связанное с поиском путей получения технологически значимых минеральных аналогов оксосолей и анализу деталей их кристаллохимии. Основная часть презентации будет посвящена обзору наших оригинальных работ последнего времени в сфере гидротермального синтеза и кристаллохимического исследования топологических или полных аналогов минералов: аллюодита, манертита, элленбергерита, триплоидита и др., включая выделение морфотропных рядов и полисоматических серий фосфатов и ванадатов переходных металлов первого ряда.

Благодарю Российский фонд фундаментальных исследований (грант №18-03-00908) за финансовую поддержку.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ ГИДРАТИРОВАННЫХ СУЛЬФАТНЫХ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ НИЗКИХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Абдулина В.Р., Задоя А.И., Сийдра О.И.

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Кафедра кристаллографии,
Санкт-Петербург, Россия, abdnik@yandex.ru*

Водосодержащие сульфатные минералы железа, такие как кокимбит $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, копиапит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и рёмерит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ образуются в аридных зонах выветривания и окисления железосульфидных месторождений. В последнее десятилетие экспериментальная минералогия сульфатов переживает новый этап развития в связи с получением данных первоначально со спутников, а затем и прямыми определениями значительного содержания подобных минералов на поверхности Марса. В некоторых точках отбора на поверхности данной планеты содержание сульфатов достигает 30%. Причем многие из сульфатных минералов являются гидратированными, что свидетельствует о наличии воды на Марсе в прошлом [1].

Исследование изменений минералов с температурой актуально с точки зрения восстановления условий их формирования и моделирования геологических и геохимических процессов на Марсе, а также процессов в условиях аридного климата на Земле.

Целью данной работы является изучение изменений кристаллических структур минералов в зависимости от температуры. Для этого выполнено терморентгенографическое исследование каждого минерала при температуре до 700°C в вакууме с помощью дифрактометра Rigaku «Ultima IV» с высокотемпературной приставкой Rigaku «SHT-1500».

Полученные данные уточнены методом Ритвелда и определены параметры элементарных ячеек каждого минерала до температуры распада, что позволило также рассчитать тензоры термического расширения и сопоставить их с кристаллическими структурами. Интерпретация высокотемпературных съёмок и расчёт параметров элементарной ячейки производились в программе TOPAS 4 (Bruker), тензоры термического расширения построены при помощи программ TEV и ThetaToTensor. Также при помощи метода Мессбауэровской спектроскопии установлена валентность железа в промежуточных фазах. В дополнение проведены исследования по гидратированию микасаита, полученного в результате нагревания каждого из трёх исходных минералов.

Получены данные об устойчивости и преобразовании изучаемых минералов. Наименее стабильным является копиапит, который аморфизуется при 14°C. Пики рёмерита угасают при температуре 60°C. Наиболее устойчивым минералом является кокимбит, который распадается при 160°C. После аморфизации всех трёх минералов при температуре около 300°C появляются пики минерала микасаита $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Мотивы кристаллических структур изучаемых минералов и микасаита имеют общие фрагменты. Микасаит стабилен до 550°C. При дальнейшем нагревании до 700°C конечным продуктом минералов рёмерита и копиапита, в структурах которых содержатся разновалентные катионы железа, являются магнетит и гематит. Кокимбит, содержащий только трёхвалентное железо, переходит в гематит.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 16-17-10085).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Vaniman D.T., Bish D.L., Chipera S.J., Fialips C.I., Carey J.W., Feldman W.G. Magnesium sulphate salts and the history of water on Mars // Nature, 2004, 431, 663-665

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ РИОТИНТОИТА Al(SO₄(OH)·3H₂O - НОВОГО МИНЕРАЛА ИЗ ЧИЛИ

Аксенов С.М.¹, Расцветаева Р.К.¹, Чуканов Н.В.², Мён Г.³

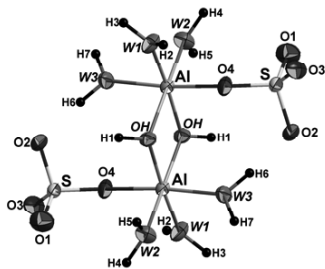
¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия, rast.crys@gmail.com

²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

³Dr J. Wittenmannstrasse 5, 65527 Niederrhausen, Germany

Новый минерал риотинтоит [1] найден на месторождении Ля Вендидо (до 1990 года Рио Тинто), которое находится в 3 км от города Сьерра Горда (Чили). Риотинтоит - третий минеральный вид (после беллоита Cu(OH)Cl и вендиданита Al₂(SO₄)(OH)₃Cl·3H₂O), открытый на этом месторождении.

Эмпирическая формула риотинтоита, определенная методом микронзондового анализа, имеет вид: Al_{0.93}(SO₄)_{0.99}(OH)_{0.81}·3.25H₂O. Кристаллическая структура изучена методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристалльного дифрактометра Bruker Smart Apex II. Параметры триклинной ячейки: $a = 5.600(2) \text{ \AA}$, $b = 7.450(3) \text{ \AA}$, $c = 6.761(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.785(7)^\circ$, $\beta = 86.042(8)^\circ$, $\gamma = 75.810(7)^\circ$, пр. гр. $P\bar{1}$. Структура определена методом "charge flipping" и уточнена до итогового $R_1 = 3.98\%$ с использованием $1402 I > 2\sigma(I)$.



Риотинтоит кристаллизуется в новом структурном типе, основу которого составляют нейтральные по заряду изолированные кластеры состава {Al₂(SO₄)₂(OH)₂(H₂O)₆}, образованные димерами из реберно связанных AlO₆-октаэдров, обрاملенными двумя SO₄-тетраэдрами. Соседние кластеры объединяются за счет сильных водородных связей (расстояние $d_{H-A} < 1.8 \text{ \AA}$) между молекулами воды и висячими кислородами SO₄-тетраэдров, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (полоса при 2480 см⁻¹).

Риотинтоит - 11-ый природный сульфат алюминия, который к тому же не имеет аналогов. Гетерополиэдрические кластеры довольно распространены в структурах природных и синтетических сульфатов [2,3]. Однако кластер такого типа встречен впервые в структуре риотинтоита.

Наиболее близкими к риотинтоиту по химическому составу и отношению Al:(SO₄) = 1:1 являются минералы журбанит Al(SO₄)(OH)·5H₂O [4] и ростит Al(SO₄)(OH,F)·5H₂O [5]. Однако они характеризуются другими структурными мотивами. В частности, в структуре журбанита димеры из реберно связанных AlO₆-октаэдров не объединяются с SO₄-тетраэдрами. Несмотря на то, что структура ростита к настоящему времени не расшифрована, основываясь на количестве молекул воды, мы можем предполагать его структурную близость с журбанитом.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00691_a.

Литература

1. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K. et al. // Can. Mineral. 2016. V. 54. P. 1293.
2. Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Burns P.C. // Rev. Mineral. Geochem. 2000. V. 40. P. 1.
3. Расцветаева Р.К., Пуцаровский Д.Ю. Кристаллохимия сульфатов. ВИНТИ «Итоги науки и техники, серия кристаллохимия». 1989. Т. 23. 172 с.
4. Sabelli C. // Z. Kristallogr. 1985. V. 173. P. 33.
5. Cech F. // Neues Jahr. Mineral. Monatsheft. 1979. P. 193.

СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗ В СИСТЕМАХ (Zn, Cd) – (P, As, Sb).

Алейникова К.Б., Занин И.Е.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия, xenale@mail.ru

Полупроводниковые соединения типа $A^{II}B^V$ всегда привлекали внимание ученых удивительным разнообразием соединений разного химического состава, обладающих широким диапазоном свойств. На основе этих соединений были созданы анизотропные термоэлементы, уникальные барьеры Шоттки, в которых эпитаксиально сращивают черную моноклинную и красную тетрагональную модификации дифосфида цинка. Большая подвижность электронов в нормальном арсениде кадмия, даже при наличии дефектной структуры, позволила использовать его в качестве датчиков Холла. Многие из этих соединений нашли применение в других устройствах твердотельной электроники. Двойные фосфиды цинка и кадмия относятся к фотоупругим средам, что позволяет использовать их в управлении лазерным лучом. На диаграммах состояния (Zn, Cd)-(P, As) всегда присутствуют соединения, образованные как по правилам нормальной валентности A_3B_2 , так и по правилам четырехэлектронности AB_2 . Замена фосфора и мышьяка на сурьму приводит к образованию соединений, состав которых правилу четырехэлектронности не подчиняется. На диаграммах состояния (Zn, Cd)-Sb самыми устойчивыми соединениями являются моноклинные, состав других соединений по данным структурного анализа должен быть Zn_6Sb_5 (Cd_6Sb_5), но известны они больше как Zn_4Sb_3 (Cd_4Sb_3), т.е. являются классическими бертоллидами. Нормальные антимиониды существуют, но соединение Cd_3Sb_2 распадается уже при комнатной температуре. Аналогичное соединение с цинком более устойчиво, но имеет только высокотемпературную модификацию. Атомная структура этих соединений неизвестна, скорее всего, их монокристаллы являются сложными мероздрическими микродвойниками или даже микротройниками, как соединение Cd_6P_7 . Наибольшее разнообразие структур встречается в системе Cd – P. Наряду с классическими, образованными по правилам валентности, встречаются соединения Cd_7P_{10} , CdP_4 . Их легко получают из газовой фазы. Как было сказано выше, дифосфиды цинка имеют две модификации тетрагональную, изоморфную дифосфиду кадмия, и моноклинную. Моноклинный дифосфид кадмия отсутствует. Отсутствие изоморфизма при изоморфном замещении – характерная особенность этого класса соединений.

У большинства соединений атомные структуры были известны, но расшифрованы в разное время и с разной степенью точности. Для выявления влияния металлизации химической связи на состав и атомное строение II-V полупроводников требовалось их уточнение. Экспериментальные данные были получены в Центре рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН. Расшифровка и уточнение атомных структур проводили по программам SHELXTL PLUS. Для разных структур в зависимости от качества кристаллов R-фактор колебался от ~2% до ~6%. Для классических полупроводниковых соединений характерны тетраэдрические алмазоподобные структуры, у которых в первой координационной сфере четыре атома, а во второй шесть. Металлизация связи при переходе от «легких» элементов к «тяжелым» приводит к увеличению координационных чисел (переход от кремния к свинцу через белое олово). Для характеристики металлизации связи у

разных атомов в II-V соединениях предложена величина $\delta = \frac{R_2 - R_1}{R_1}$, где R_1 – среднее

межатомное расстояние для 4-х атомов первой координационной сферы, а R_2 – среднее межатомное расстояние для следующих шести. У «тяжелых» атомов эта величина маленькая, координационные сферы сближаются, структура локально сгущается, а у «легких», в данном случае у фосфора, она самая большая. Структура становится неустойчивой, если при изоморфном замещении у «легкого» и «тяжелого» атома эта величина оказывается почти одинаковой.

АНАЛИЗ СТЕПЕНИ ПОДОБИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЛОТНОСТЕЙ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ Sb(V) и Bi(V) В КРИСТАЛЛАХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Андреев П.В., Сомов Н.В., Чупрунов Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород,
Россия, andreev@phys.unn.ru

Для количественного сравнения двух координационных полиэдров (КП) удобно использовать величину степени схождения функций электронных плотностей эталонного $\rho_s(\mathbf{r})$ и сравниваемого $\rho_T(\mathbf{r})$ КП, определяемую максимальным значением функционала:

$$\eta[\rho_T(\mathbf{r}), \rho_s(\mathbf{r})] = \max_{\alpha, \beta} \left(K^{-1} \int_V \rho_T(\mathbf{r}) \cdot \rho_s(\mathbf{r}) dV \right), \quad (1)$$

где

$$K = \int_V \rho_T^2(\mathbf{r}) dV = \int_V \rho_s^2(\mathbf{r}) dV. \quad (2)$$

Интегрирование в (1) и (2) ведется по всему объему элементарной ячейки.

Были получены расчетные данные для 428 структур металлоорганических комплексов Sb(V) и Bi(V). На рис. каждый исследуемый КП обозначен одной точкой, соответствующей степени схождения электронной плотности эталонному полиэдру – тригональной бипирамиде η_Δ . Функции электронных плотностей КП задавались в сферическом приближении. По вертикальной оси отложена степень подобия КП тригональной бипирамиде $\Phi_\Delta[1]$.

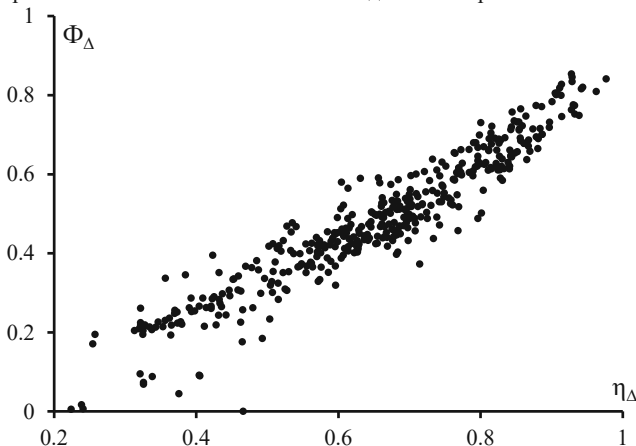


Рис. Расчет степени подобия и степени схождения электронных плотностей правильной тригональной бипирамиде КП Sb(V) и Bi(V) кристаллов металлоорганических комплексов.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности, проект №3.6502.2017/БЧ.

[1] Н. В. Сомов, П. В. Андреев. О количественной оценке степени подобия координационных полиэдров // КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2018, том 63, № 1, с. 38–42.

DOI: 10.1134/S1063774518010170

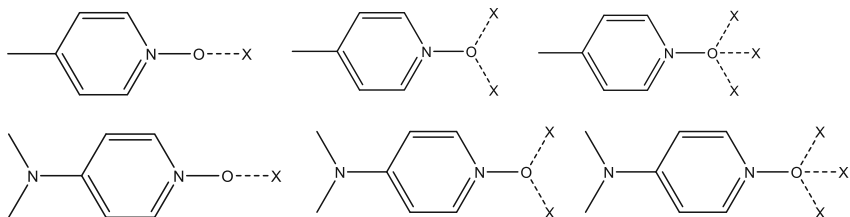
КОМПЛЕКСЫ П-МЕ-ПИРИДИН-N-ОКСИДА И П-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИДИН-N-ОКСИДА С ГАЛОГЕНАМИ

Анисимов А.А.¹, Супоницкий К.Ю.¹, Михайлов В.А.²

¹ Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва, Россия, Москва, Россия.

² Институт физико-органической химии и углейхимии им.Л.М.Литвиненко, Донецк, Украина.
anisimov.alex.a@gmail.com.

С целью изучения взаимодействия пиридин-N-оксидов с галогенами проведены рентгеноструктурные исследования комплексов пара-метилпиридин-N-оксида с молекулами I₂, IBr и ICl. В отличие от взаимодействия с кетонами (например, ацетоном), строение экспериментально исследованных соединений неплоское и торсионный угол C_{пир}-N-O-I близок к 90 градусам. Для объяснения экспериментальных данных, а также для всестороннего исследования особенностей взаимодействия N-оксидной группы с различными акцепторами электронной пары, нами были смоделированы и проведены квантовомеханические расчёты комплексов пара-метилпиридин-N-оксида (MePyNO) и парадиметиламинопиридин-N-оксида (Me₂NPyNO) с молекулами галогенов (MePyNO...Hal₂ и Me₂NPyNO...Hal₂), где между атомами кислорода и йода образуется галогеновая связь, а также водородносвязанные комплексы с молекулами HF и метанолом.



где X = I₂, ICl, HF, HOМе

В результате выполненной работы показано, что не только при взаимодействии с галогенами, но и при образовании водородносвязанных комплексов наиболее прочное взаимодействие образуется при значении торсионного угла C_{пир}-N-O-H, близкого к 90 градусам.

ААА и КЮС благодарят Российский научный фонд (грант N 14-13-00884) за финансовую поддержку.

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$, ЛЕГИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМОМ

Антипин А.М.^{1,2}, Сорокина Н.И.¹, Алексеева О.А.¹, Сорокин Т.А.¹, Зубавичус Я.В.², Харитоновна Е.П.³, Орлова Е.И.³, Воронкова В.И.³

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
antipin@physics.msu.ru

С конца 60-х годов и по настоящее время молибдаты и вольфраматы редкоземельных элементов привлекают внимание исследователей как материалы, обладающие полифункциональными свойствами: люминесцентными, сегнетоэлектрическими, проводящими с высокой кислородной или смешанной электронно-ионной проводимостью. Соединения $Ln_5Mo_3O_{16}$ были впервые получены Хубертом [1, 2] в восстановительных условиях для $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$. Особенность этих соединений состояла в том, что их обжиг на воздухе не приводил к изменению флюоритоподобной структуры, однако состав соединений по кислороду изменялся и составлял $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$, где δ меняется от 0 до 0.5. В последнее время опубликован ряд работ [3, 4], по исследованию легированных соединений на основе $Ln_5Mo_3O_{16}$. Замещение атомов молибдена и редкоземельного элемента изо- и гетеровалентными примесями приводит к структурным изменениям и может оказывать существенное влияние на физические свойства кристаллов.

В настоящей работе впервые были получены монокристаллы $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ с частичным замещением атомов молибдена атомами вольфрама. Химический состав кристаллов определен методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа. Прецизионные структурные данные получены на лабораторном дифрактометре Xcalibur S. Данные о локальном окружении атомов Nd, Mo и W получены методом EXAFS спектроскопии на станции «СТМ» в НИЦ «Курчатовский Институт».

Методом энергодисперсионного элементного анализа получена химическая формула, определена стехиометрия соединения и показано, что образец не содержит инородных примесей. В качестве исходной модели для уточнения строения монокристалла $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:W$ использованы координаты атомов незамещенного молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ [5]. Анализ карт разностных синтезов электронной плотности позволил выявить разупорядочение атомов и значимые остаточные пики в полостях флюоритоподобной структуры. Установлено, что атом вольфрама, частично замещающий атом молибдена, находится вблизи позиции атома Mo на расстоянии ≈ 0.57 нм. Атомы молибдена в структуре окружены четырьмя атомами кислорода, а атомы вольфрама - шестью, два из которых межузельные атомы кислорода O3. В структуре $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:W$ наблюдается смещение атомов O3 из кристаллографической позиции с координатами $x = 0.5, y = 0.5, z = 0$ [3,4] в позицию с координатами $x = 0.43, y = 0.48, z = 0.04$. Октаэдрическая координация вольфрама подтверждается данными EXAFS спектроскопии. Показано, что уменьшение параметра элементарной ячейки и проводимости при увеличении концентрации вольфрама в образце связано с участием межузельного атома кислорода в координации атома вольфрама.

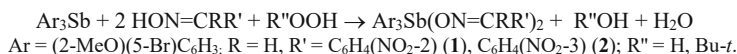
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки и в рамках выполнения госзадания ФНИЦ.

1. Hubert P.H., Michel P., Thozet A. // Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. 1973. V. 276. P. 1779.
2. Hubert P.H. // Bull. Soc. Chim. France. 1975. № 3–4. P. 475.
3. Antipin A., Sorokina N., Alekseeva O. et al. // Acta Cryst. B. 2015. V. 71. № 2. P. 186.
4. Voronkova V, Kharitonova E., Orlova E. // J. of Alloys and Comp. V. 673, 2016, P. 314.
5. Alekseeva O.A., Gagor A.B., Pietraszko A.P. et al. // Z. Kristallogr. 2013. B. 227. S. 869.

THE PECULIARITIES OF *TRIS*(5-BROMO-2-METHOXYPHENYL)ANTIMONY INTERACTION WITH 2- AND 3-NITROBENZALDOXIMES IN THE PRESENCE OF PEROXIDES. THE STRUCTURE OF SOLVATES OF [(2-MeO)(5-Br)C₆H₃]₃Sb[ON=CHC₆H₄(NO₂-2)]₂ AND [(2-MeO)(5-Br)C₆H₃]₃Sb[ON=CHC₆H₄(NO₂-3)]₂ WITH BENZENE.

*Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K.
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
"South Ural State University (NRU)", Chelyabinsk, Russia.*

It has been found out that the reactions of *tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony with 2-nitrobenzaloxime and 3-nitrobenzaloxime in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide or hydrogen peroxide in benzene at the molar ratio of the reactants 1:2:1 lead to the formation of *tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony *bis*(nitrobenzaloximates) [(2-MeO)(5-Br)C₆H₃]₃Sb[ON=CHC₆H₄(NO₂)]₂:



The actual reaction yields are close to theoretical ones, the melting point is 119 °C (**1**), 120 °C (**2**).

The structures of the compounds obtained have been determined by X-ray diffraction analysis. The analysis has showed that antimony atoms in molecules **1**, **2** have trigonal-bipyramidal coordination with oxygen atoms of iminoxy-groups in axial positions.

The axial angles OSbO are equal to 170.7(1)° (**1**), 173.5(2)° (**2**). The sum of bond angles CSbC in the equatorial plane for all compounds is practically equal to 360°, while the angle values differ from the ideal value of 120° by not more than 8°. Antimony atoms lie in the equatorial plane. The OSbC angles range between 86.2(2)°–95.1(2)° (**1**), 81.31(13)°–94.35(12)° (**2**).

The average distances Sb–C_{eq} are 2.097(5) Å (**1**) and 2.137(4) Å (**2**). The average values of Sb–O bonds (2.050(5) Å (**1**), 2.093(5) Å (**2**)) are close to the sum of the covalent radii of antimony and oxygen atoms (2.07 Å) and are less than the mean values of the equatorial bonds.

The peculiarity of the structures is noticeable shortening of distances Sb···N between the central atom and the iminoxy-group nitrogen atom (2.744(6) Å (**1**) and 2.901(4) Å (**2**)), in comparison with the sum of van der Waals radii of antimony and nitrogen atoms (3.8 Å), which may indicate the presence of the intramolecular interaction.

In the molecules, there are short intramolecular contacts Sb···OMe, the distances Sb···O are 3.053(8)–3.166(8) Å (**1**), 3.078(4)–3.152(4) Å (**2**), which is much less than the sum of van der Waals radii of antimony and oxygen atoms (3.7 Å). The addition of coordinating centers to aromatic rings in molecules **1** and **2** leads to an increase in the coordination number of the antimony atoms.

The structural organization of the molecules in the crystal is due to C–H···π interactions.

Thus, it has been found that the reaction of *tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony with 2- and 3-nitrobenzaloximes in the presence of an oxidant (hydrogen peroxide or *tert*-butyl hydroperoxide) at the molar ratio of 1:2:1 leads to the formation of triarylantimony dioximates.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА Au – Cd: ОБОСНОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРЫ ФАЗ ПО МЕХАНИЗМУ ЮМ-РОЗЕРИ

Афоникова Н.С., Дегтярева В.Ф.
Институт Физики Твердого Тела РАН

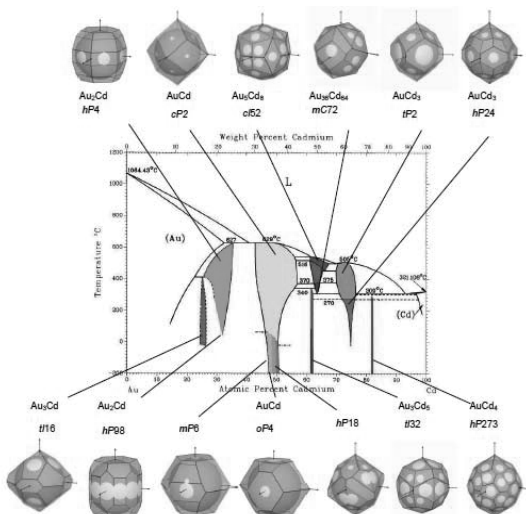
Классической системой фаз Юм-Розери является система Cu-Zn, в которой проявляется последовательность фаз ГЦК – ОЦК – сложная кубическая – ГПУ при изменении электронной концентрации (1.36 – 1.5 – 1.61 – 1.75). Система Au-Cd является изоэлектронной относительно Cu-Zn, но содержит наряду с относительно простыми структурами целый ряд сложных интерметаллических соединений с различными искажениями, сверхрешетками и вакансиями [1]. Сложная картина фаз Au-Cd по сравнению с Cu-Zn связана с переходом к более тяжелым элементам в тех же группах. Это приводит к усилению значимости электронной составляющей для формирования кристаллической структуры. Чтобы понять причины образования таких сложных структур и устойчивости таких фаз, мы проанализировали эти кристаллические структуры с помощью модели почти свободных электронов в рамках взаимодействия сферы Ферми и зоны Бриллюэна. Анализ конфигурации Бриллюэна – Джонса по отношению к сфере Ферми с почти свободными электронами обеспечивает понимание значения вклада энергии валентных электронов для устойчивости структур [2,3]. Представление сложных структур в обратном пространстве проясняет их отношение к простым базисным ячейкам. Такой подход показывает важность дополнительных плоскостей для стабильности сверхрешеток.

Показано, что сложные структуры AuCd-*hP18*, AuCd₃-*hP24* и AuCd₄-*hP273* связаны с простой структурой AuCd-*cP2* введением ромбоэдрических искажений со сверхструктурами и вакансиями. Подобный анализ позволяет понять образование сложных структур в щелочных и щелочно-земельных металлах при высоком давлении. Фазы с host – guest структурой имеют кристаллографическое родство с Au₃Cd₅-*tI32* – типичной фазой Юм-Розери.

[1] Degtyareva V.F., Afonikova N.S. // Solid State Sciences, 2015, Т. 49, p 61-67.

[2] Дегтярева В.Ф. // УФН, 2006, том 174, с 383-402.

[3] Degtyareva V.F., Smirnova I.S. // Z. Kristallogr., 2007, Т. 222, p 718-721.



О КРИТИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЛАХ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Банару А.М., Гринева О.В.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

В приближении ван-дер-ваальсовых сфер под молекулярным координационным числом (МКЧ) понимают число касаний между данной молекулой и ее соседями. Известно, что в органических кристаллах МКЧ чаще всего принимает значения 10, 12 и 14 [1]. Однако симметрически уникальной, как правило, является только некоторая часть межмолекулярных контактов, включаемых в расчет МКЧ, в то время как остальные контакты порождены симметрией потенциального поля молекулы.

Минимальное число симметрически уникальных контактов, достаточное для формирования молекулярного кристалла, называется критическим координационным числом (ККЧ) [2]. Это число зависит, в первую очередь, от числа элементов в минимальном порождающем наборе пространственной группы кристалла. В кристаллических структурах, в которых молекулы занимают единственную, и притом общую, орбиту, ККЧ может принимать значения от 2 до 6 включительно. Если молекула занимает частную орбиту, то ККЧ уменьшается на число тех закрытых порождающих элементов симметрии кристаллического класса, которые заняты молекулой и при этом входят хотя бы в один минимальный порождающий набор пространственной группы. Если же молекулы занимают несколько орбит, то ККЧ увеличивается в соответствии с числом симметрически независимых молекул.

Совсем недавно [3] было введено понятие энергетического координационного числа (ЭКЧ). В расчет ЭКЧ включаются межмолекулярные контакты, у которых разница в энергии по сравнению с самым сильным контактом не превышает 2-3%. С учетом симметрической эквивалентности контактов ЭКЧ обычно принимает значения 1, 2, 4 и 8.

В настоящей работе проведен расчет энергии межмолекулярного взаимодействия в атом-атомном приближении с использованием потенциала 6-ехр с параметрами Гавецотти-Филиппини [4] для двух серий структур, данные о которых были взяты в CSD: а) замещенные пролины не более чем с 20 атомами С; б) алифатические α,ω -диолы не более чем с 30 атомами С. В обеих выборках представлено достаточное разнообразие межмолекулярных взаимодействий. Результаты расчета показали, что ЭКЧ во всех случаях не превышает числа уникальных контактов, необходимых для формирования кристалла. Чаще всего ККЧ и ЭКЧ, несмотря на близкие значения, отвечают совершенно разным наборам межмолекулярных контактов. В результате этого даже незначительные по энергии контакты могут быть необходимы для формирования кристалла данной симметрии. Наименьшее число контактов в списке наиболее сильных (в порядке убывания энергии межмолекулярного взаимодействия), которого достаточно для формирования кристалла, названо нами критическим энергетическим координационным числом (КЭКЧ). В докладе обсуждаются значения КЭКЧ в разных сериях родственных кристаллических структур.

1. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во Акад. Наук СССР, 1955.

2. *Банару А.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 2009, **50**, с.100-103.

3. *Гринева О.В.* // Журн. структ. химии, 2017, **58**, с.390-401.

4. *Gavezzotti A., Filippini G.* // J. Phys. Chem., 1994, **98**, p.4831-4837.

МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МОЛЕКУЛЫ И ГЛОБАЛЬНЫЙ ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УПАКОВОК ФУАЗАНОТЕТРАЗИНДИОКСИДА (ФТДО)

Барабошкин Н.М.¹, Дзябченко А.В.^{1,2}, Федянин И.В.³, Зеленов В.П.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

Одним из новых направлений развития химии энергоёмких материалов является синтез и изучение гетеромолекулярных кристаллических соединений (сокристаллов), образованных органическими молекулами разного химического строения. В их числе в последние годы активно исследуются композиции на основе [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида (фуразанотетразиндиоксида, ФТДО) с различными компонентами. Мы провели расчетно-теоретическое исследование ФТДО с целью предсказания его возможного кристаллического строения и получения теоретической оценки его твердофазных физико-химических свойств, включая плотность и энгальпию сублимации. Данная задача тем более актуальна, что экспериментальная кристаллическая структура ФТДО пока не известна.

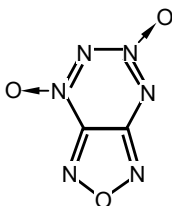


Рис.1: Химическая структура фуразанотетразиндиоксида (ФТДО).

Энергия сил Кулона вычислялась с применением эффективных зарядов, полученных аппроксимацией МЭП [1] из *ab initio* расчета молекулы. Модель *смещенных зарядов*, использованная в расчете, характеризуется относительным среднеквадратичным отклонением модельного потенциала от квантовомеханического RRMSD = 1.7% (для сравнения, аналогичный показатель для наилучшего набора зарядов, фиксированных на ядрах атомов, составляет 7.9%, а для модели зарядов

Маллиkena - 116%).

Энергия сил Ван-дер-Ваальса вычислялась на основе Атом-Атомных Потенциалов (ААП) типа 6-12.

Глобальный поиск оптимальных упаковок молекул с применением программы PMS [2] осуществлялся в предположении наиболее распространенных пространственных групп, включая $P2_1/c$, $P2_1$, $P2_12_12_1$, $Pbca$, $C2/c$, Cc , $Pna2_1$, $Pca2_1$, $P-1$, Pc , $P4_2/n$ и др.

Наилучшая по энергии структура с плотностью 1.87 г/см³ найдена в структурном классе (СК) $Pbca$, $Z=8$. Ближайшие (менее выгодные) по энергии упаковки отвечают СК $Pca2_1$, $Z=4$; $P2_1/c$, $Z=4$ и $P4_2/n$, $Z=4$. Данный результат является предварительным, т.к. метод предполагает калибровку ААП 6-12 (решение обратной задачи) по известным структурам кристаллов соединений сходного химического строения.

Работа выполнена с использованием ресурсов СВК "МВС100К" МСЦ РАН.

Частичная финансовая поддержка работы осуществлялась в рамках проектов РФФИ 14-03-01091 и РФФИ 16-29-01042-офи_м.

Литература:

1. Дзябченко А.В. Мультипольная аппроксимация электростатического потенциала молекул. *Ж. физической химии*. 2008, **82**, 875 –884.
2. Дзябченко А.В., От молекулы к твердому телу: предсказание структур органических кристаллов, *Ж. физ. химии*, 2008, **82**, 1861.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ КАРБОНИЛЬНЫХ π -КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(0).

Баранов Е.В., Фукин Г.К., Черкасов А.В., Самсонов М.А., Румянцев Р.В.
Институт металлоорганической химии РАН, г. Нижний Новгород, Россия.
bar@iomc.ras.ru

Проведены рутинные и прецизионные рентгеноструктурные исследования (прец. РСИ) двух карбонильных π -комплексов хрома(0) (η^6 -*R*-1,2-оксазолидин-5-карбонитрил)Cr(CO)₃, где *R* = 2,3-фенил (**1**) и 2-третбутил-3-фенил (**2**) соответственно. Выполнены периодические квантово-химические расчеты данных соединений с оптимизацией и без оптимизации геометрии молекул **1** и **2** в кристалле. Получены соответствующие массивы теоретических структурных факторов F_{hkl} (теор. F_{hkl} , $2\theta = 110^\circ$) и выполнено мультипольное уточнение по ним. Кроме того, проведено мультипольное уточнение структур **1** и **2** по данным рутинного ($2\theta = 60^\circ$) и прец. РСИ ($2\theta = 102^\circ$). Исследована топология распределения электронной плотности (ЭП) в кристаллах соединений **1** и **2** по различным наборам экспериментальных и теоретических данных, а также проведено сравнение полученных топологических характеристик. Молекулярные графы комплекса **1** приведены на Рис. 1.

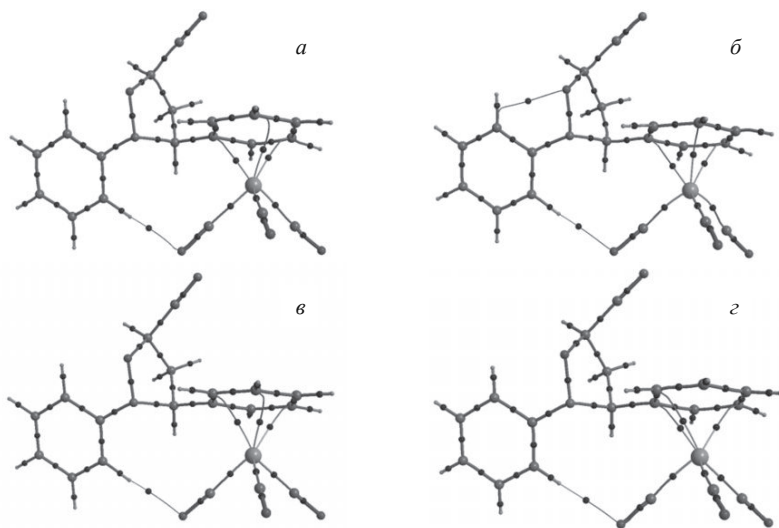


Рис. 1. Молекулярные графы комплекса **1** по данным прец. РСИ (а), рутинных РСИ (б), квантово-химических расчетов (теор. F_{hkl}) с оптимизацией геометрии (в) и без (г).

Топологический анализ ЭП показал, что в результате мультипольного уточнения в **1** и **2** по различным наборам F_{hkl} наблюдается несколько различный набор критических точек (КТ) и внутримолекулярных связевых путей (СП). В комплексе **1** между атомом Cr и η^6 -Ph фрагментом реализуются по три КТ(3,-1) и соответствующие СП, но с разными атомами η^6 -Ph кольца. Аналогичная ситуация наблюдается и в комплексе **2**. По данным теор. F_{hkl} в **2** локализуются две КТ(3,-1) между Cr и η^6 -Ph фрагментом. Топологические характеристики прец. РСИ (в частности $\nabla^2\rho(r)$) наилучшим образом воспроизводятся по оптимизированным теор. F_{hkl} . Интересно отметить, что сумма атомных бассейнов в ячейке при различных моделях уточнения воспроизводит объем элементарной ячейки с точностью 0.09-0.55%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20302).

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ca}_9\text{Bi}_{1-x}(\text{SrNa})_x(\text{VO}_4)_7$ С ВИТЛОКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Барышникова О.В., Потаенко М.А., Лазорьяк Б.И., Морозов В.А., Стефанович С.Ю.
*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет,
г. Москва*

Изучение ванадатов и фосфатов кальция со структурой минерала витлокита [1] в последнее десятилетие привело к обнаружению распространенного класса веществ с идентичной структурой и разнообразными свойствами: сегнетоэлектрическими, нелинейно-оптическими и люминесцентными. Практический интерес в этой связи могут представлять ванадаты кальция и некоторых трехвалентных катионов в связи с обнаруженной в них высокой нелинейно-оптической активностью. В частности ранее установлено, что введение в структуру ванадатов и фосфатов кальция катионов висмута значительно увеличивает сигнал нелинейно-оптической активности и снижает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода [2]. В настоящее время важным становится выявление взаимосвязи между перечисленными свойствами и распределением катионов по позициям структуры витлокита.

В рамках работы методом твердофазного синтеза получены твердые растворы состава $\text{Ca}_9\text{Bi}_{1-x}(\text{SrNa})_x(\text{VO}_4)_7$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$) в виде мелкодисперсных порошков. Методом рентгенофазового анализа показано, что твердые растворы образуются для составов с $x \leq 0,75$. При введении катионов стронция и натрия параметры элементарной ячейки меняются незначительно. Методом Ритвельда установлено, что катионы кальция и висмута располагаются в позициях М1 и М2. Катионы стронция и кальция располагаются в позиции М3. Позиция М5 заселена катионами кальция, а катионы натрия размещаются в позиции М4 структуры типа витлокит.

Для ряда составов твердых растворов были получены керамические образцы, на которых выполнены температурные измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Для всех исследованных составов твердых растворов на температурных зависимостях диэлектрических характеристик наблюдаются характерные для сегнетоэлектрического фазового перехода аномалии в виде максимума $\epsilon(T)$ и предшествующего ему по температуре максимума $\text{tg}\delta(T)$.

Методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) проведены исследования на мелкодисперсных порошкообразных образцах с размером кристаллических частиц около 3 мкм. При комнатной температуре для всех образцов обнаружен эффект ГВГ, что соответствует стабилизации в структуре типа витлокита полярного сегнетоэлектрического состояния. Показано, что уменьшение содержания высокополяризуемых катионов Bi^{3+} приводит к уменьшению ГВГ в диапазоне от 160 до ~ 110 $I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$. Следует отметить, что как для известных ранее, так и для исследуемых в рамках этой работы объектов, при уменьшении содержания высокополяризованного катиона и увеличении содержания крупного катиона Sr^{2+} температура фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик закономерно уменьшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-03-00720).

Литература.

1. Gopal R., Calvo C., Ito J., Sabine W.K. Crystal Structure of Synthetic Mg-Whitlockite, $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$. // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 1155-1164.
2. Lazoryak B.I., Baryshnikova O.V., Stefanovich S.Yu., Malakho A.P., Morozov V.A., Belik A.A., Leonidov I.A., Leonidova O.N., Van Tendeloo G. Ferroelectric and Ionic-Conductive Properties of Nonlinear-Optical Vanadate, $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 3003-3010.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В КЛАССЕ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОТИВОМАЛЯРИЙНЫХ ПЕРОКСИДОВ

Бикмухаметов К. Ш., Мещерякова Е. С., Тулябаев А. Р., Махмудиярова Н. Н., Халилов Л. М.
Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, Башкортостан, Россия,
khalilovlm@gmail.com

Малярия – это угрожающее жизни заболевание, вызываемое паразитами рода *Plasmodium*, которое передается людям в результате укусов инфицированных самок комаров вида *Anopheles*. Согласно самым последним оценкам ВОЗ, выпущенным в декабре 2016 года, в этом году произошло 212 миллионов случаев заболевания малярией и 429000 случаев смерти от нее. Несмотря на большой выбор существующих препаратов для борьбы с малярией, существует проблема в формировании устойчивости малярийного плазмодия к существующим синтетическим препаратам (хлорохин и сульфадоксин-пириметанин), так и к артемизинину. Учитывая вышеизложенное, исследование молекулярного строения перспективных противомаларийных соединений нового класса тетраоксановых производных на сегодняшний день является актуальной задачей. В связи с этим, в докладе обсуждается молекулярная структура ряда новых тетраоксановых производных 1–5 (рис.1), полученная по данным рентгеноструктурного анализа на монокристаллах.

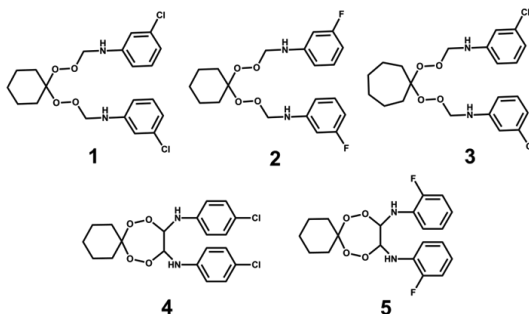


Рис.1. Структуры пероксидов.

Соединения **1** и **3** формируют кристаллы с орторомбической кристаллической решеткой, а соединений **2**, **4** и **5** – с моноклинной, стабилизированные N–H...O, C–H...O, C–H...N–C и C–H...Гал межмолекулярными взаимодействиями[1]. Результаты анализа NBO, выполненного с помощью квантово-химических расчетов на уровне теории B3LYP/6-31G(d,2p) [2], позволили определить стереоэлектронные эффекты $p_N \rightarrow \sigma^*_{C-O}$, $p_O \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ и $p_O \rightarrow \sigma^*_{C-N}$ с энергией 10–21 ккал/моль, а также $p_N \rightarrow \pi^*_{C-C}$ энергией 28–40 ккал/моль. Это предопределяет *twist* конформацию тетраоксановых циклов в соединениях **4** и **5**, а также наличие *gauche*-эффектов на участке O–O–CH₂–NH соединений **1–3**[3].

1. Desiraju G. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 52–59.
2. Frisch M. J. et al. *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
3. Кирби Э. Аномерный эффект кислородсодержащих соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. – 176 с.

Работа выполнена с использованием уникального научного оборудования Центра коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа РАН.

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$

Бирюков Я.П.¹, Бубнова Р.С.^{1,2}, Филатов С.К.², Уголков В.Л.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный университет, ИИОЗ, Россия, Санкт-Петербург

$\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр. $R\bar{6}_3/m$, структура сложена из жестких изолированных B_3O_6 групп [Duan *et al.*, 2008]. Данный борат проявляет рентгенолюминесценцию, используется как сцинтилляционный материал [Duan *et al.*, 2005; 2007; 2008].

Поликристаллические образцы были получены методом твердофазных реакций. Суммарное время выдержки при 900 °С составило 30 ч.; проводилось двукратное перетирание и выполнялся рентгенофазовый контроль. По результатам рентгенофазового анализа образец содержал $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ и в незначительном количестве (около 4%) примесные LuVO_3 и 1 пик неизвестной фазы.

Термический анализ (ТГ, ДСК) выполнялся в интервале 40–1200 °С с целью определения температуры плавления вещества (см. ниже). Методом терморентгенографии в интервале температур 20–980 °С впервые изучалось термическое поведение $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$. Обработка экспериментальных данных: вычисление параметров элементарной ячейки, определение коэффициентов термического расширения (α) и рисование их фигур выполнялась с использованием программного комплекса Theta To Tensor [Бубнова и др., 2013].

Температура начала плавления образца определена как 1048 °С с максимумом при 1080 °С. Выявлен резко анизотропный характер термического расширения, обусловленный кристаллическим строением: максимальное расширение наблюдается вдоль оси c ($\alpha_c = 32.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 25 °С), т. е. перпендикулярно плоскости жестких B_3O_6 групп, минимальное – в плоскости ab ($\alpha_a = \alpha_b = 3.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 25 °С). Анизотропия уменьшается с ростом температуры ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 9$ при 25 °С и 6 при 800 °С).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00679. Рентгенография проведена в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

1. Duan C.-J., Li W.-F., Yuan J.-L., Zhao J.-T. Synthesis, crystal structure and X-ray excited luminescent properties of $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 458. P. 536–541
2. Duan C., Yuan J., Yang X., Zhao J., Fu Y., Zhang G., Qi Z., Shi Z. Luminescent properties of $\text{REBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ (RE = Lu, Tb, Gd, Eu) under VUV excitation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. P. 3576
3. Duan C.-J., Wang X.-J., Zhao J.-T. Luminescent properties and electronic structures of rare earth and alkaline earth borates of $\text{REBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ (RE=Lu, Y) // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 023501-1–023501-5
4. Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. Software for Determining the Thermal Expansion Tensor and the Graphic Representation of Its Characteristic Surface (Theta to Tensor-TTT) // *Glass. Phys. Chem.* 2013. V. 39. P. 347–350

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТОПОЛОГИИ УПАКОВОК БЕЛКОВЫХ, ПОЛИПЕПТИДНЫХ И МАЛЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ.

Блатова О.А.

*Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению
(МНИЦТМ), Самарский университет, Самара, Россия,
E-mail: olga_blatova@mail.ru.*

Впервые белковые кристаллы были получены около 150 лет назад, однако в течение нескольких десятилетий кристаллизация белков была всего лишь методом их очистки от сложных экстрактов. Всеобщий интерес к кристаллизации белка возник позже, когда было доказано, что можно определить кристаллические структуры белков [1]. Впоследствии были получены тысячи кристаллов белка и данные по 120 000 белковых кристаллов теперь доступны в Банке данных протеинов [2].

Белковые кристаллы содержат большие полости и каналы, заполненных водным раствором, часто содержащим несколько типов органических молекул. Поэтому топология упаковки молекул в кристаллах белка может отличаться от других молекулярных твердых тел, где упаковка, как правило, оптимальна и где нет внутренних полостей, заполненных аморфным веществом. Для изучения процессов кристаллизации белковых молекул в последнее время широко используется анализ упаковок полипептидных молекул, схожих по составу с белковыми молекулами; десятки подобных структур были получены в последнее десятилетие [3, 4] Таким образом, целью данной работы было сравнить топологические свойства малых органических, полипептидных и белковых кристаллов.

Кристаллохимическая информация для белков и полипептидных молекул была отобрана из Банка данных протеинов [2], для малых органических молекул из Кембриджской базы структурных данных (версия 5.38) [5]. Соединения содержащие ошибочные, неполные данные или разупорядоченные структуры не рассматривались. Для анализа было отобрано 765 белковых, 69 полипептидных и 176537 малых органических молекул.

При проведении топологического анализа для каждой кристаллической структуры строили так называемую базовую сетку, которая состоит из центров тяжести молекул и хранит информацию о способе их соединения в масштабе всего кристалла, игнорируя информацию об их геометрических свойствах и внутренней структуре. Проведенный анализ показал, что упаковки полипептидных и малых органических молекул топологически схожи, тогда как упаковки белковые молекулы имеют ряд особенностей. В частности, было обнаружено, что координационные числа в белковых структурах значительно ниже, чем в кристаллах полипептидных и малых молекул и упаковка белковых молекул дает большее разнообразие топологических типов [6]. Вместе с тем, топологии всех трех классов соединений имеют ряд общих особенностей, что позволяет предположить общий молекулярный механизм образования молекулярных кристаллов, не зависящий от размеров молекул.

1. Kendrew J. C., Perutz M. F. *Ann. Rev. Biochem.* 1957, 26, 327-372.
2. Berman H. M., Westbrook J., Feng Z., Gilliland G., Bhat T. N., Weissig H., Shindyalov I. N., Bourne P. E. *Nucleic Acids Res* 2000, 28, 235-242.
3. Nelson R., Sawaya M. R., Balbirnie M., Rieckel A. C., Grothe R., Eisenberg D. *Nature* 2005, 435, 773-778.
4. Riek R., Eisenberg D. S. *Nature* 2016, 539, 227-235.
5. Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., Ward S.C. *Acta Crystallogr B.* 2016, 72, 171-179.
6. Carugo O., Blatova O. A., Medrish E. O., Blatov V. A., Proserpio D. M. *Sci. Rep.* V. 7, 13209.

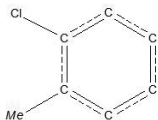
НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Cl...Me В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Алексеев Е.С., Богдан Т.В.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
chemist2014@yandex.ru*

Экспериментальные исследования растворов о-хлортолуола (оХТ) с хлорбензолом методами молекулярного светорассеяния и акустическими показали, что в растворах оХТ при малом содержании растворенного вещества проявляются аномалии физико-химических параметров. Подобные аномалии ранее были выявлены в водных растворах веществ разной природы, где их появление объясняли существованием и перестройкой трехмерной сетки водородных связей. Согласно результатам проведенного нами молекулярно-динамического моделирования, в жидком оХТ практически все молекулы в расчетной ячейке объединены в трехмерную систему контактами Cl...Me.

Известно, что специфические невалентные взаимодействия между молекулами или группами атомов, выявленные для веществ в кристаллическом состоянии, являются структурообразующими и для жидкой фазы. Однако кристаллическая структура о-ХТ никогда не исследовалась, и поэтому в настоящей работе с целью определения структурообразующих невалентных контактов в кристаллах метил-замещенных ароматических галогенсодержащих веществ был проведен анализ кристаллической структуры соединений, содержащих хлор- и метильную группы в орто-положении в бензольном кольце. В результате поиска из Кембриджского структурного банка данных было отобрано 202 соединения, содержащих искомый фрагмент (см. рис.), и проведен анализ невалентных взаимодействий в их кристаллах. Внимание уделялось прежде всего межмолекулярным контактам, в которых участвуют атомы галогена и углерода. В качестве верхней геометрической границы наличия контактов между атомом хлора и атомом углерода было установлено расстояние 4.3Å. Получено, что с участием атома хлора реализуются следующие виды контактов: между атомами хлора и метильной группой Cl...Me; между атомом хлора и ароматической системой бензольного кольца или других ароматических систем; между атомом хлора и π -электронами кратных связей, не включенных в ароматическую систему; между атомом хлора и водородом, связанным с ароматическим атомом углерода; галоген-агрегация. Предпочтительность тех или иных контактов определяется наличием/отсутствием заместителей в бензольном кольце, количеством атомов хлора/метильных групп в молекулах исследуемых веществ.



Мы выявили, что посредством контактов Cl...Me между атомом хлора и метильной группой в орто-положении преимущественно образуются centrosymmetric димерные или цепочечные мотивы, которые часто стабилизируются стопочными контактами бензольных колец. Поскольку для нас было важно определить принципиальную возможность реализации трехмерной сети контактов Cl...Me, мы обращали внимание на координацию метильной группы по атому хлора. Оказалось, что максимальное значение координационного числа метильной группы по атому хлора равно четырем. Если в исследуемых соединениях атом метильной группы в орто-положении к атому хлора не участвовал в межмолекулярных контактах, то это обычно сопровождалось тем, что соединения содержали другие метильные группы, с которыми контактировал атом хлора.

Таким образом, мы установили, что в кристаллической фазе посредством контактов Cl...Me возможно объединение молекул в трехмерную систему контактов, и это подтверждает возможность реализации подобной системы контактов в жидком оХТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 16-03-00931).

ОБРАТИМАЯ ГИДРАТАЦИЯ/ДЕГИДРАТАЦИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ ЭВХЛОРИНА $KNaCu_3(SO_4)_3O$

Борисов А.С., Сийдра О.И., Лукина Е.А., Платонова Н.В.
*Кафедра кристаллографии,
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия*

Характеристичными на фумаролах вулкана Толбачик являются высокотемпературные безводные сульфатные минеральные ассоциации с медью и щелочными металлами (Siidra et al., 2017). Большинство этих минералов весьма неустойчивы на открытом воздухе с понижением температуры и повышением влажности. Понимание и выявление механизмов трансформаций первичных эксгалационных минералов позволит установить формы переноса переходных и тяжелых металлов в водных растворах при воздействии атмосферных осадков.

В докладе будут представлены результаты экспериментов по гидратации и дегидратации, а также высокотемпературной рентгенографии одного из наиболее распространенных минералов в фумаролах – эвхлорина $KNaCu_3(SO_4)_3O$.

Процентное соотношение различных фаз, образующихся при гидратации исходной пробы эвхлорина в зависимости от времени, отражено в таблице 1.

Таблица 1

	Исходная проба	+30 минут гидратации	+30 минут	+60 минут	+120 минут	+30 минут	+14 часов
Эвхлорин	100	12	~1	-	-	-	-
Халькантит		37	28	16	18	13	-
Цианохроит		47	47	41	40	39	13
Кобяшевит		4	21	25	24	25	16
Крэнкит			3	17	14	18	1
Калиохальцит				1	4	5	70

Гидратированная многофазная проба была исследована методом высокотемпературной рентгенографии. Интерпретация высокотемпературных съемок показала, что смесь гидратированных фаз различного состава постепенно переходит к однокомпонентному и изначальному составу минерала эвхлорина.

Второй частью работы было исследование теплового расширения неизменного эвхлорина методами высокотемпературной рентгенографии. Максимальное тепловое расширение структуры эвхлорина наблюдается с увеличением температуры вдоль оси a_{11} , что при разной температуре соответствует расположению под различными углами к кристаллографическим осям. Полный распад вещества наблюдается при температуре 650 - 675°.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-17-10085. Рентгенофазовые исследования выполнены на оборудовании ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Siidra, O.I., Nazarchuk, E.V., Zaitsev, A.N. et al., Eur. J. Mineral. 2017, 29, 499-510.

ХИМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ СТРУКТУР Li-Al-ТУРМАЛИНОВ.

Бронзова Ю.М., Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., Золотарёв А.А.
 Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский Университет, Санкт-Петербург, Россия,
 paloma22@rambler.ru.

На основании оригинальных и литературных структурных данных проанализированы химические деформации Li-Al-турмалинов (эльбаита, лиддикоатита и россманита) $X^{IX}Y_3^{VI}Z_6^{VI} [T_6^{IV}O_{18}][B^{III}O_3]_3V_3W$, где (X - Na⁺, Ca²⁺, □ (вакансия) и др.; Y - Li⁺, Al³⁺, Fe²⁺ и др.; Z - Al³⁺ и др.; T - Si⁴⁺, Al³⁺, B³⁺; B - B³⁺; V + W - OH⁻, F⁻, O²⁻) (табл. 1).

При оценке химических деформаций анализировали значения параметров элементарной ячейки, средние межатомные расстояния в X, Y, Z и T – полиэдрах (d_{xy}, d_z, d_t), а также искаженность Y и Z - октаэдров и гофрировку кольца тетраэдров (Франк – Каменецкая, Рождественская, 2001). Искаженность Y и Z-октаэдров оценивали по отклонениям угла $\Psi = \arccos h/2d_{cp}$ (h-высота октаэдра) от $\Psi_{ид} = 54^\circ 44'$. Если октаэдр сжат, то $\Psi > \Psi_{ид}$, если вытянут, то наоборот. Деформацию Y-октаэдра характеризовали также по искажению дитригона, представленного рёбрами: $L_y(\text{Å}) = O6-O6^I$ (верхнее основание бора) и $L(\text{Å}) = (L_y + L_B)/2$ (длина среднего ребра дитригона). Гофрировку кольца тетраэдров, вследствие которой рёбра внутреннего гексагона O4-O5 образуют ломанную линию определяли из соотношения $\Delta z(\text{Å}) = c(z_{05} - z_{04})$, а дополнительная гофрировку, в результате которой основания тетраэдров наклонены к центру кольца, по формуле $\Delta z'(\text{Å}) = c(z_{07} - z_{04})$.

Показано, что в изоморфном ряду эльбаит-олениит происходит сближение средних размеров Y и Z-октаэдров. Величина $d_y - d_z$ уменьшается от 0.15-0.14 Å (Al/Li≈1) до 0.06 Å (Al/Li≈3). Гофрировка кольца тетраэдров $\Delta z'$ уменьшается от 0.07-0.06 Å до ≈0.01 Å, то есть практически исчезает.

Таблица 1. Характеристика химических деформаций в структурах турмалинов.

Хар-ка	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$a, \text{Å}$	15.833	15.916	15.931	15.901	15.838	15.846	15.875	15.770	15.803
$c, \text{Å}$	7.101	7.119	7.122	7.121	7.013	7.119	7.126	7.085	7.086
$d_y, \text{Å}$	2.018	2.051	2.053	2.061	2.018	1.980	2.044	1.966	1.96
$L_y, \text{Å}$	2.760	2.807	2.088	2.793	2.775	2.787	2.797	2.733	2.721
$L_B, \text{Å}$	3.252	3.296	3.287	3.309	3.283	3.277	3.274	3.214	3.239
$L, \text{Å}$	3.006	3.052	3.044	3.051	3.029	3.032	3.036	2.974	2.979
Ψ_y°	60.14	60.31	60.23	60.35	60.16	59.41	60.10	60.20	60.10
$d_z, \text{Å}$	1.907	1.909	1.908	1.907	1.905	1.895	1.908	1.904	1.898
Ψ_z°	55.01	54.84	54.68	54.47	54.45	54.61	54.43	54.91	54.41
$d_t, \text{Å}$	1.612	1.614	1.613	1.620	1.617	1.616	1.620	1.614	1.619
$l_t^b, \text{Å}$	2.617	2.625	2.627	2.628	2.619	2.620	2.622	2.613	2.619
$l_t^B, \text{Å}$	2.663	2.664	2.658	2.661	2.652	2.663	2.664	2.658	2.666
$\Delta z, \text{Å}$	0.156	0.164	0.155	0.167	0.148	0.165	0.152	0.150	0.149
$\Delta z', \text{Å}$	0.035	0.064	0.065	0.064	0.036	0.056	0.060	0.012	0.006
$d_x, \text{Å}$	2.655	2.670	2.673	2.680	2.670	2.670	2.646	2.678	2.677

Примечание. 1-3-настоящая работа (фторсодержащие эльбаиты); 4-Горская и др., 1989 (железистый эльбаит); 5-Donnay et.al., 1972 (фтор-эльбаит); 6-Grice et.al., 1993 (фтор-эльбаит); 7-Nuber et.al, 1981 (лиддикоатит); 8-Rossmann et.al., 1998 (россманит); 9-Горская и др., 1982 (алюминиевый эльбаит).

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ GaSn В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

Ваганова Е.Д., Карасев М.О.

Самарский Университет, г. Самара, Самарская область, Россия.

vaganovavkd@yandex.ru

Соединения, структуры которых содержат связи М–С, активно изучаются в последние десятилетия, поскольку такие вещества широко применяются в органическом синтезе, поэтому установление основных закономерностей стереохимии непереходных металлов в соединениях, структура которых содержит координационные полиэдры GaSn является важной задачей кристаллохимии. С помощью метода пересекающихся секторов и полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) осуществлен кристаллохимический анализ 95 соединений, содержащих в своем составе 138 кристаллографически разных атомов галлия в окружении углерода. В качестве примера на рис. 1. приведен ПВД атома галлия в структуре триметилгаллия.

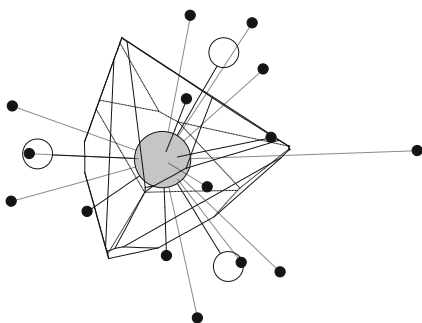


Рис. 1. ПВД атома Ga в структуре GaMe₃. Серым кружком обозначен атом Ga, белыми кружками – атомы C, а чёрными - атомы H.

Безразмерная величина второго момента инерции ПВД (G_3), характеризующая степень его сферичности в целом уменьшается при переходе от алюминия к галлию, что указывает на склонность лигандов к более сферическому расположению относительно атома комплексообразователя. Отметим, что значения параметра G_3 для всех представителей подгруппы алюминия лежат в области $G_3 > 0.082$, что указывает на сильное искажение координационной сферы и свидетельствует о значительной ковалентности связи Ga–C.

Кристаллохимический анализ проводился с использованием комплекса компьютерных топологических программ TOPOS с помощью которого были рассчитаны ПВД всех атомов и осуществлен статистический анализ полученных данных. Координационные числа (КЧ) атомов определяли, используя метод пересекающихся секторов, согласно которому, атомы галлия в изученных структурах проявляют КЧ от 1 до 18. Наиболее характерным КЧ атома галлия в углеродном окружении является три.

Объемы ПВД атома галлия в рассмотренных структурах закономерно увеличиваются с ростом атомного номера, однако практически не зависят от координационного числа атома металла.

Безразмерная величина второго момента инерции ПВД (G_3), характеризующая степень его сферичности в целом уменьшается при переходе от алюминия к галлию, что указывает на склонность лигандов к более сферическому расположению относительно атома комплексообразователя. Отметим, что значения параметра G_3 для всех представителей подгруппы алюминия лежат в области $G_3 > 0.082$, что указывает на сильное искажение координационной сферы и свидетельствует о значительной ковалентности связи Ga–C.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ГИГАНТСКИХ СУПРАМОЛЕКУЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Вировец А.В.^{1,2}, Пересыпкина Е.В.^{1,2}, Шеер М.¹

¹ Институт неорганической химии университета Регенсбурга, Регенсбург, Германия.

² Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

Один из важнейших векторов развития рентгеноструктурного анализа – стремление увеличить интенсивность дифракционной картины от монокристалла наименьшего возможного объема. Прогресс в области лабораторных источников привел к увеличению яркости на два-три порядка, что оказалось вполне достаточно для нужд большинства исследователей, работающих с кристаллами малых молекул. В тоже время дифракционные исследования биологических макромолекул немислимы без использования синхротронного излучения. Между этими двумя крайними случаями находятся структуры так называемых супрамолекул – гигантских молекул или ионов неорганических и координационных соединений.

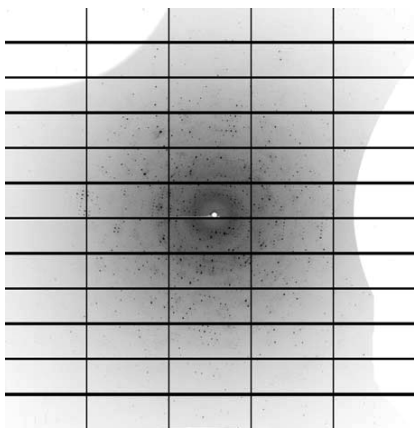


Рис. Дифракция от монокристалла $[(Cp^{10h}FeP_5)_{12}(CuBr)_{20+x}]$, пр.гр. $Ia\bar{3}d$, $a=63.33 \text{ \AA}$, DESY P11, $\lambda=0.6199 \text{ \AA}$, ϕ -сканирование 0.1°

На протяжении последних лет мы исследуем один из классов таких соединений: квазисферические супрамолекулы на основе пентафосфаферроцена $[Cp^RFe(\eta^5-P_5)]$ (R = алкильный или арильный заместитель), достигающие 4.6 нм в диаметре [1-3]. Слабая рассеивающая способность кристаллов вынуждает использовать микрофокусные источники мягкого CuK α -излучения, что ограничивает d_{\min} величиной 0.8 \AA на лабораторных дифрактометрах. Для преодоления этих ограничений мы использовали возможности станции синхротронного излучения P11 на ускорителе PETRA III (DESY, Гамбург, Германия) [4], оборудованной однокружным гониометром с горизонтальной осью вращения и детектором PILATUS 6M ($2\theta=0$). Использование излучения с энергией 20 кэВ (рис.) позволяет достичь $d_{\min} = 0.63 \text{ \AA}$, эффективно разделяя близкие рефлексы для кристаллов с большими

параметрами ячеек за счет использования узкого интервала сканирования ($0.05 - 0.20^\circ$, рис.). Высокая интенсивность излучения позволяет получать приемлемую интенсивность рефлексов от монокристаллов размером 0.05 – 0.10 мм, а также исследовать такие необычные структурные эффекты, как сверхструктурное упорядочение или образование несоразмерных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского исследовательского совета (European Research Council), грант AdG339072-SELFPHOS. Авторы благодарят DESY (член Ассоциации Гельмгольца HGF), за предоставленную возможность использования синхротронного излучения.

[1] E. Peresypkina, C. Heindl, A. Virovets, M. Scheer (2016) *Structure and Bonding* **174**, 321.

[2] E. Peresypkina, C. Heindl, E. Mädl et al (2018) *Chem.-A Eur. J.*, DOI:10.1002/chem.201705883

[3] C. Heindl, E.V. Peresypkina, A.V. Virovets et al (2017) *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 13237.

[4] A. Burkhardt, T. Pakendorf, B. Reime, et al (2016) *Eur. Phys. J. Plus*, **131**, 56.

Синтетический аналог аверьевита $[\text{Cu}^{2+}_5\text{O}_2](\text{VO}_4) \cdot \text{Cu}^+\text{Cl}_2$

Владимирова В.А.¹, Сийдра О.И.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

²Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Апатиты, Россия

На сегодняшний день изучение кристаллических структур минералов является одной из основных задач минералогии и кристаллографии. Синтетические аналоги многих минеральных видов являются материалами, используемыми в различных областях современной индустрии. Одним из таких перспективных минералов является оксованадат-хлорид меди аверьевит $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4) \cdot n\text{MCl}_x$ ($M = \text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$), открытый на вулкане Толбачик.

Кристаллы синтетического структурного аналога аверьевита без щелочных металлов были получены в ходе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций в тройной системе $\text{CuCl}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-CuO}$. Отобранный кристалл нового соединения был изучен на дифрактометре *Bruker APEX DUO*. Кристаллическая структура была уточнена в программе *SHELX* в пространственной группе $P\text{-}3m1$, $a = 6.406(4) \text{ \AA}$, $c = 8.403(5) \text{ \AA}$, $R_1 = 4.6\%$.

Кристаллическая структура аналога аверьевита построена на основе слоев $[\text{Cu}^{2+}_5\text{O}_2]^{6+}$, где ванадатные располагаются по принципу «грань-к-грань». В структуре присутствуют широкие тоннели, вытянутые вдоль оси c и имеющие свободный диаметр около 3.7 \AA . В структуре природного минерала в этих каналах располагаются комплексы хлоридные комплексы с щелочными металлами и двухвалентной медью, в то время как в синтетическом соединении располагаются комплексы Cu^+Cl .

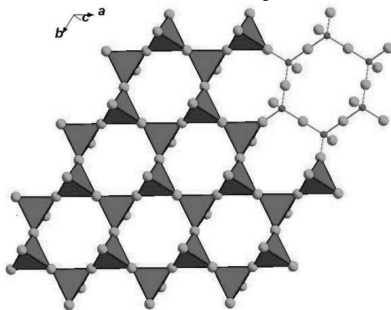


Рис. 1. Проекция слоя $[\text{Cu}^{2+}_5\text{O}_2]^{6+}$ в структуре синтетического аналога аверьевита.

Наиболее интересным аспектом кристаллической структуры является наличие широких тоннелей, что позволяет предположить возможность ионообменных реакций. Важным свойством синтетического аналога аверьевита является его нерастворимость в воде даже при кипении. Также, структура аверьевита примечательна тем, что катионы меди Cu^{2+} образуют правильные симметричные сетки *кагомэ*. Для таких структур отмечаются исключительные магнитные свойства, обусловленные образованием фрустрационных решеток, и приводящие к появлению эффекта спиновой жидкости.

Подготавливаются пробы для осуществления ионообменных реакций, а также магнитных свойств.

Работа выполняется при финансовой поддержке гранта РНФ 16-17-10085. Рентгеновские исследования выполнены на оборудовании ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В МАЛОНАТАХ ЦИНКА (II), СОДЕРЖАЩИХ 1,2-БИС(ПИРИД-4-ИЛ)ЭТИЛЕН

Воронова Е.Д., Вологжанина А.В.

Институт Элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия.

Координационные полимеры являются перспективным объектом исследований, поскольку обладают широким спектром практически важных свойств, таких как катализ, люминесценция, магнетизм, хранение, транспортировка и разделение газов, нелинейная оптика, хранение энергии и другие. Известно, что фотоиницированные твердофазные реакции влияют на физические свойства координационных полимеров, давая необычные структурные композиции. Однако для создания новых фоточувствительных координационных полимеров требуется понимание факторов, определяющих взаимное расположение реактивных фрагментов. Основным методом понимания этих факторов становится рентгеноструктурный анализ, позволяющий получить положения атомов до и после реакции.

Нами с помощью рентгеноструктурного анализа были изучены малонатные комплексы цинка (II) с 1,2-ди(пиридин-4-ил)этиленом и их отклик на облучение ультрафиолетом. Параллельная ориентация дискретных комплексов $[Zn(bpe)_2(H_2O)_4]^{2+}$ в структуре $[Zn(H_2O)_4(bpe)_2](NEt_2mal)_2$ стабилизируется межмолекулярными связями O...N (рис. 1). Плоскости азасодержащих лигандов параллельны, а расстояние между эквивалентными атомами достаточно для фотоиницированной реакции в монокристалле. При УФ-облучении происходит реакция [2+2] циклоприсоединения с образованием цепочечного координационного полимера состава $\{[Zn(H_2O)_4(bpe)_2]_{0.15}[Zn(H_2O)_4(tpcb)]_{0.85}(NEt_2mal)_4\}_n$. Взаимное расположение лигандов *bpe* позволяет получить *tcct*-тетра(пирид-4-ил)циклобутан в качестве мостикового лиганда с выходом 85% независимо от времени облучения образца. Взаимное расположение *bpe*-лигандов в $[Zn(bpe)(Me_2mal)] \cdot H_2O$ менее эффективно для реакции [2+2] циклоприсоединения (рис. 1), поскольку ближайшие лиганды некопланарны, этиленовые фрагменты непараллельны, а расстояния между атомами углерода этиленовых групп выше 4Å. Однако УФ-облучение все же влияет на данную структуру и происходит твердофазная реакция. В результате облучения на воздухе комплекс терет воду, что, вероятно, приводит к изменению взаимного расположения молекул в кристалле и способствует протеканию фотоиницированной реакции [2+2] циклоприсоединения. Нам удалось добиться максимального выхода в 50%, так что продукт реакции имеет состав $[Zn(bpe)(Me_2mal)]_2[Zn_2(tpcb)(Me_2mal)_2] \cdot H_2O$ и содержит *tcct*-изомер мостикового тетракоординированного тетра(пирид-4-ил)циклобутана. Таким образом, данная реакция протекает по типу $3D \rightarrow 3D$ с изменением топологии координационного полимера.

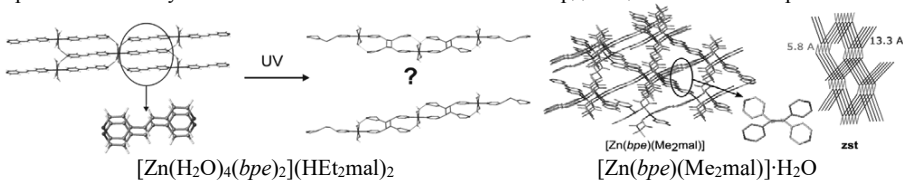


Рисунок 1. Фрагмент кристаллической упаковки изученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант N 17-13-01442).

ПОЛИТИПИЗМ И ТЕРМИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ АРАГОНИТА

Гаврюшкин П.Н., Речник А., Даню Н.

*Институт геологии и минералогии им В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия.
gavryushkin@igm.nsc.ru*

С целью изучения микроструктуры кристаллов арагонита и её эволюции при нагревании нами были проведены исследования методом просвечивающей электронной микроскопии при комнатной температуре и при нагревании, а также методом дифференцированной сканирующей калориметрии кристаллов арагонита из трех различных месторождений: Тазоута (Марокко), Куэнча (Испания), Коге-Дава (Россия). Экспериментальные исследования были дополнены расчетами в рамках теории функционала плотности.

Во всех трех случаях было обнаружено повсеместное развитие двойникования по $\{110\}$, прослеживающееся вплоть до масштабов элементарной ячейки. В отдельных участках структуры плотность двойниковых плоскостей настолько высока, что их можно рассматривать в качестве разупорядоченного политипа. На проекции $[1-10]$ были зафиксированные сверх-структурные отражения $(0.5 \ 0.5 \ 0)$. Наличие этих отражений может быть объяснено высокой плотностью двойниковых границ $\{110\}$, приводящее к локальному удвоению $d(110)$.

Проведенные расчеты в рамках теории функционала плотности свидетельствуют, что двойникование по $\{110\}$ не связано со специфичными условиями кристаллизации, а является фундаментальной особенностью структуры арагонита. Рассчитанные энтальпии образования политипов арагонита различной слоистости в пределах погрешности оказались равными энтальпии монокристалла арагонита при 0 К. Температура стабилизирует арагонит относительно других политипов, что объясняет его преобладающее распространение в природе.

При нагревании выше 375 °С на порошкообразном образце фиксируется резкое увеличение интенсивности $(0.5 \ 0.5 \ 0)$ отражений и появление вокруг них сателлитных рефлексов на электронных дифрактограммах. Это свидетельствует о генерации и упорядочивание двойниковых плоскостей $\{110\}$. Мы предполагаем, что генерация двойниковых плоскостей происходит в виде тончайших ламелл. Взаимодействие же двойниковых плоскостей приводит к установлению локального порядка. Это предположение подтверждается размытым, уплоленным характером сателлитных рефлексов.

Проведенные эксперименты по дифференцированной сканирующей калориметрии свидетельствуют, что появление сателлитных рефлексов сопровождается существенным экзотермическим эффектом. Экзотермический эффект проявляется только на не отожженных, порошковых образцах. На фрагментах кристаллов и на образцах, прошедших предварительный отжиг экзотермического эффекта не наблюдается. Это позволяет предположить, что экзотермический эффект связан с релаксацией механических напряжений, накапливающихся в результате раздробления кристалла. На основании полученных данных, мы предполагаем, что релаксация происходит за счет генерации и перераспределения двойниковых плоскостей.

При нагревании двойниковые границы не могут быть сгенерированы за счет перемещения слоев $\{110\}$ в виду высокого энергетического барьера этого процесса и отсутствия направленных напряжений. В нашей работе мы предлагаем новый структурный механизм генерации двойниковых плоскостей, более подходящий для высокотемпературных процессов.

Работы выполнены при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ, (грант № МК-3417.2017.5).

КРИСТАЛЛЫ ВИДА *AB*: СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Гажулина А.П.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия
asyagazhulina@yandex.ru*

Данная работа продолжает исследование взаимосвязи структурных характеристик кристаллов с их физическими свойствами [1-3]. В частности, исследование взаимосвязей между нелинейно-оптическими свойствами ряда групп кристаллов и их псевдосимметрическими характеристиками по отношению к операции инверсии. Результаты исследования псевдосимметрических особенностей [4] по отношению к операции инверсии кристаллов вида *AB* представлены в работе [5].

Для ряда кристаллов вида *AB*, относящихся к структурным типам сфалерита (*B3*), вюрцита (*B4*), ϵ -FeSi (*B20*), карбида вольфрама и Na_2O_2 , проведены расчеты структурных, электронных и оптических свойств. Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности с использованием трех обменно-корреляционных приближений *LDA*, *GGA* и *mBJ+LDA* в программах *WIEN2k* [6] и *ELK* [7]. Для выявления закономерностей между степенью псевдоинверсии и нелинейной квадратичной восприимчивостью были построены диаграммы "степень псевдоинверсии – квадратичная нелинейная восприимчивость" для каждого структурного типа.

На первом этапе была проведена оптимизация структур кристаллов, в рамках которой были определены равновесные параметры элементарной ячейки, модуль сжатия B_0 , первая производная модуля сжатия по давлению B' . В рамках исследования электронных свойств получены зонные структуры, плотность электронных состояний, определена симметрия перехода между валентной зоной и зоной проводимости. Рассчитаны спектральные зависимости мнимой части и действительной части компонент тензора диэлектрической проницаемости, комплексный показатель преломления, где действительная часть есть собственно показатель преломления в кристалле, а мнимая – коэффициент экстинкции, характеризующий поглощение в веществе; коэффициент поглощения, определяющий уменьшение интенсивности световой волны с глубиной проникновения; коэффициент отражения; комплексная оптическая проводимость; функция характеристических потерь энергии электронами, мнимой и действительной части компонент тензора квадратичной нелинейной восприимчивости в интервале от 0 до 14 eV.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности, проект №3.6502.2017/БЧ.

1. А.П. Гажулина, М.О. Марычев // Кристаллография. – 2012. – Т. 57. – С. 913-926.
2. А.П. Gazhulina, M.O. Marychev // Crystal Structure Theory and Applications. – 2013. – V. 2. – P. 106-119. doi:10.4236/csta.2013.23015
3. А.П. Gazhulina, M.O. Marychev // J. Alloy. Compd. – 2015. – V. 623. – P. 413-437. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.028
4. Чупрунов, Е. В. Симметрия и псевдосимметрия кристаллов / Е. В. Чупрунов. — Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2015. — 658 с.
- 5 А.П. Gazhulina, M.O. Marychev // J. Solid State Chem. – 2016. – V. – 239. – P. – 170-177. doi:10.1016/j.jssc.2016.04.034
6. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz. – Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001. – ISBN 3-9501031-1-2
7. Dewhurst, J.K. Development of the Elk LAPW Code / J.K. Dewhurst, S. Sharma. – (http://www2.mpi-halle.mpg.de/theory_department/research/elk_code_development/)

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ЛАКТАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М*.
*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
tsymbarenko@gmail.com*

В настоящее время большое внимание уделяется α -гидроксикислотам, что связано с их использованием в золь-гель процессах, в приготовлении на их основе растворов-прекурсоров для нанесения оксидных пленок методом химического осаждения из раствора (MOCSO), а также способностью образовывать прочные комплексы с катионами тяжелых металлов, оптической изомерией, биологической и каталитической активностью. Молочная кислота характеризуется низкой себестоимостью, экологической безопасностью и устойчивостью своих солей, обладающих широким, возрастающим спектром применений: лактаты переходных металлов катализируют образование лактида, в ядерной промышленности лактаты используются для отделения лантаноидов от актиноидов, а в медицине в качестве контрастных агентов для МРТ. Тем не менее, за исключением небольшого числа переходных металлов, в литературе нет достоверных сведений с подробным описанием синтеза, кристаллического строения, термического поведения и тем более опыта применения лактатов для нанесения оксидных покрытий

Объектом исследования являются лактаты редкоземельных, щелочноземельных элементов и переходных металлов, а также их разнолигандные комплексы с N-донорными лигандами: моноэтаноламином и диэтилентриамином. Целью являлся их синтез, установление свойств и структуры.

В данной работе представлен успешный синтез в водном растворе лактатов и гликолятов Li, Mg, Ca, Sr, La-Lu, Y, VO^{2+} , Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Bi общей формулы $[\text{M}(\text{Carb})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$. Их состав, структура и термическое поведение были исследованы с помощью ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА. Несколько структурных типов обнаружены впервые. Лактат- и гликолят-анионы всегда выступают как би- и три-дентатные мостиковые лиганды, способные как образовывать 1D-полимерные цепочки, так и индивидуальные молекулы, соединенные вместе посредством водородных связей и слабо растворимые в органических растворителях.

Добавление N-донорных лигандов позволяет повысить растворимость α -гидроксикарбоксилатов металлов вследствие образования разнолигандных комплексов с насыщенной координационной сферой центрального иона. Более того, взаимодействие аминов со следами воды при термической обработке растворов-прекурсоров приводит к понижению температуры их разложения. В результате было получено большое количество аморфных и кристаллических гомогенных и однородных покрытий: планаризирующие слои (Y_2O_3 , La_2O_3), термобарьерные ($\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$) и функциональные (LaNiO_3 , LaMnO_3 , GdFeO_3) тонкие оксидные пленки.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИСПЕРСИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ.

Геворгян А.А., Малеев А.В., Игонин В.А.

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Россия

Предложен новый подход к исследованию и описанию молекулярных упаковок в кристаллах, основанный на анализе межмолекулярных парных атом-атомных потенциалов. С помощью данного подхода выявлены различные типы эффективных контактов молекула-молекула, встречающиеся в молекулярных кристаллах органических соединений. Наличие в кристалле молекулярного агломерата предполагает в нем сильного взаимодействия соседствующих молекул, которое вносит значительный вклад в общую энергию кристаллической структуры, называемое *эффективным* контактом молекула-молекула. Существование *эффективных межмолекулярных контактов* объясняется большим числом участвующих в его образования *опорных* атом-атомных контактов.

Для оценки энергии межмолекулярного взаимодействия в кристаллах, как правило, используется квантово-химические расчеты, но кроме квантово-химических методов можно использовать метод атом-атомных потенциалов, поскольку использование метода атом-атомных потенциалов "оказывается вполне обоснованным из первых принципов квантовой механики".

Рассмотрим некоторые способы использования модели атом-атомных потенциалов для анализа межмолекулярного взаимодействия в кристаллических структурах органических соединений.

Для наиболее подробной характеристики межмолекулярных атом-атомных контактов введем несколько понятий и величин. Атом-атомный контакт, потенциал которого близок к минимуму соответствующей потенциальной кривой называется контактом, соответствующим потенциальной яме (**ПЯК** – *в потенциальной яме контакт*). Контакт, попадающий в левую часть потенциальной кривой и имеющий неположительный атом-атомный потенциал назван *левым контактом* (**ЛК**), а контакт с положительным атом-атомным потенциалом – *положительным контактом* (**ПК**). Межмолекулярные атом-атомные контакты, являющиеся ПЯК, наиболее сильные энергетические контакты, поэтому количество ПЯК, возникающих между двумя соседними молекулами, можно использовать для характеристики энергоемкости и устойчивости контакта молекула – молекула. Если в молекулярном димере обнаруживаются ЛК или ПК, то это может быть, либо вынужденный контакт, который наблюдается в тех случаях, когда суммарная энергия становится существенно больше по абсолютной величине при сокращении одного из контактов, либо межмолекулярное взаимодействие имеет весьма существенное дополнительное специфическое взаимодействие (водородный связь, π -стекинг, Т-стекинг, галоген-галоген). Так как специфические взаимодействия зачастую невозможно описывать в рамках модели атом-атомных потенциалов, то мы можем говорить, что наличие ЛК или ПК позволяют выявлять такие специфические контакты.

С помощью модели атом-атомных потенциалов можно представить взаимодействие молекул в димере не как сумму атом-атомных контактов, а как совокупность более сильных взаимодействий фрагментов одной молекулы с отдельными атомами или целыми фрагментами другой молекулы этого димера. В органических кристаллах достаточно часто встречаются особенность взаимодействия молекул, где атомы фрагмента молекулы имеют множественные эффективные атом-атомные контакты с атомами двух фрагментов соседней молекулы. Будем называть такой межмолекулярный контакт «хелатной ловушкой».

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 17-02-00835-а и № 17-42-330787 р-а).

ГЕНЕРАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР С ДВУМЯ НЕЗАВИСИМЫМИ МОЛЕКУЛАМИ НА ПРИМИТИВНУЮ ЭЛЕМЕНТАРНУЮ ЯЧЕЙКУ

Григорьев А.В., Малеев А.В.

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
г. Владимир, Россия

Ранее [1, 2] исследована возможность применения метода дискретного моделирования к генерации вариантов кристаллических структур гетеромолекулярных соединений для случая, когда геометрическая модель одной из двух независимых молекул имеет форму близкую к шарообразной. В этом случае ориентация шарообразной молекулы не играет большой роли, и поэтому соответствующий ей поликуб рассчитывается как дискретная модель шара, радиус которого определяется кратчайшими расстояниями от геометрического центра этой молекулы до ближайших молекул в кристалле. В докладе рассматривается аналогичная задача, но в общем случае, когда ориентацию второй молекулы следует учитывать.

В этом случае для второй молекулы рассчитывается не один поликуб, а целое множество поликубов $\{\mathbf{m}_{n,s,k} \mid n=1,2,\dots,t; s=1,2,\dots,u; k=1,2,\dots,q_{n,i}\}$, каждый из которых определяет одну из ориентаций молекулы. Для каждого упаковочного пространства порядка N критерий упаковки в данном случае проверяется следующим образом. Сначала производится проверка для основного поликуба $\{\mathbf{1}_i \mid i=1,2,\dots,p\}$. Если критерий упаковки для него выполняется (веса всех точек этого поликуба попарно различны), проверяется критерий для каждого из $t \times q$ вариантов второго поликуба, сдвинутого на один из еще "не занятых" $N-p$ векторов фундаментальной области УП.

Одновременно с расчетом весов $g_{n,s,k} = g(\mathbf{m}_{n,s,k})$ точек n -го поликуба производится проверка критерия существования упаковки этого поликуба в рассматриваемом упаковочном пространстве. Если критерий не выполняется, для этого поликуба дальнейшая проверка не производится. Вектор сдвига имеет вид $\mathbf{x}_0 = \begin{pmatrix} u \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, поэтому веса точек "сдвинутых" на \mathbf{x}_0 поликубов рассчитываются по формуле $g(\mathbf{m}_{n,s,k} + \mathbf{x}_0) = (g_{n,s,k} + u) \bmod N$.

Каждое упаковочное пространство и вектор \mathbf{x}_0 , для которых критерий существования упаковки выполняется, определяют свой вариант упаковки поликубов $\{\mathbf{1}_i \mid i=1,2,\dots,p\}$ и $\{\mathbf{m}_{n,s,k}, k=1,2,\dots,q\}$ с коэффициентом упаковки $K = \frac{P+q}{N}$. Кроме того удовлетворяющие критерию варианты упаковки поликубов $\{\mathbf{1}_i \mid i=1,2,\dots,p\}$ и $\{\mathbf{m}_{n,s,k}, k=1,2,\dots,q\}$ определяются не только векторами сдвига \mathbf{x}_0 и ориентации \mathbf{n}_n , но и углом α поворота молекулы вокруг оси совпадающей с \mathbf{n}_n .

Литература:

[1] Малеев А.В., Житков И.К., Рау В.Г. Генерация кристаллических структур гетеромолекулярных соединений методом ДМ упаковок. // *Кристаллография*, 2005, **50**, 788-796.

[2] Житков И.К., Малеев А.В., Рау В.Г. Генерация кристаллических структур двухорбитных гетеромолекулярных соединений с тремя и четырьмя молекулами в элементарной ячейке. // *Вестник ННГУ, сер. Физика твердого тела*, 2006, вып. **1(9)**, 62-69.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 17-02-00835-а и № 17-42-330787 р-а).

Сложные оксиды титана как анодные материалы для металл-ионных аккумуляторов.

Григорьев В.В., Антипов Е.В., Дрожжин О.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Россия
vlad.alhimik@yandex.ru

С быстрым развитием источников возобновляемой энергии, таких как энергия ветра и солнца, крупномасштабные системы хранения электроэнергии становятся чрезвычайно важными для реализации плавной интеграции этих прерывистых энергий в энергосистему. Среди потенциальных способов хранения энергии аккумуляторы являются одним из наиболее перспективных способов хранения электроэнергии в большом количестве благодаря высокой эффективности преобразования энергии и простому обслуживанию. До сих пор литий-ионные аккумуляторы являются наиболее изученными в области металл-ионных аккумуляторов, они широко используются в портативных электронных устройствах и являются лучшим выбором для (гибридных) электромобилей. Такой спрос на литий-ионные аккумуляторы вызывает озабоченность по поводу возможного дефицита ресурсов лития в земной коре. Поэтому создание альтернативы литий-ионным аккумуляторам, в качестве натриевых и калий-ионных аккумуляторов вновь вызывает большой интерес, особенно для крупных стационарных хранилищ энергии из-за огромных запасов натрия и калия и их низкой стоимости [1].

Материалы на основе Ti интенсивно изучались как важные анодные материалы для металл-ионных аккумуляторов из-за их надежности и циклируемости. В настоящей работе были рассмотрены последние достижения в области создания анодных материалов на базе соединений на основе Ti, таких как $\text{Li}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, TiO_2 -В и $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$. Большой потенциал представлен структурой $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ (рис.1), она имеет протяженные каналы размером $2 * 2$ и $1 * 1$. В работах известны различные составы $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ ($x = 0,02-2$). [2] Также большой потенциал несут производные от гомологического ряда $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ (A:Li, Na, K, Cs) (рис. 1) за счет большого структурного разнообразия.

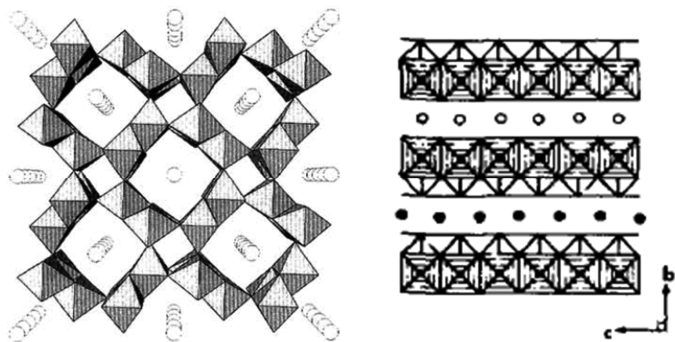


Рисунок 1. Структура голландита $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ (слева). Структура $\text{Rb}_x(\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-x})\text{O}_4$ соответствующая $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ $n \rightarrow \infty$ (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 17-73-30006.

Литература

1. Huilin P., Yong-Sheng H., Liquan C. // Energy Environ.Sci., 2010, v. 6, p. 2338.
2. Guan-Nan Z., Yong-Gang W.,Yong-Yao X. // Energy Environ., 2012, т. 5, с. 6652

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ С БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К.

Химический факультет, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия.

e-mail: ulchik_7757@mail.ru

Особенностью реакций пентафенилсурьмы с бифункциональными карбоновыми кислотами является возможность замещения как одного, так и двух подвижных атомов водорода на фрагмент Ph_4Sb . Строение продуктов реакции зависит от таких факторов, как химическое строение кислоты, условия проведения, мольное соотношение реагентов.

Нами установлено, что при взаимодействии пентафенилсурьмы с глутаровой и циклогександикарбоновой кислотами при мольном соотношении 2:1 в толуоле при нагревании происходит замещение атома водорода на фрагмент Ph_4Sb в двух карбоксильных группах с образованием глутарата (I) и циклогександикарбоксилата (II) бис(тетрафенилсурьмы) соответственно (Рис.1). Особенностью строения соединения I является сильно различающаяся степень асимметрии координации карбоксильных групп на атомы сурьмы и, как следствие, различающиеся координационные полиэдры атомов сурьмы.

Реакция пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной кислотой (толуол, нагревание) приводит к образованию аддукта 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы и 3-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы (III) (Рис. 2). Выделение аддукта свидетельствует о ступенчатом характере реакции с последовательным замещением атомов водорода, имеющих разную подвижность.

Строение синтезированных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа.

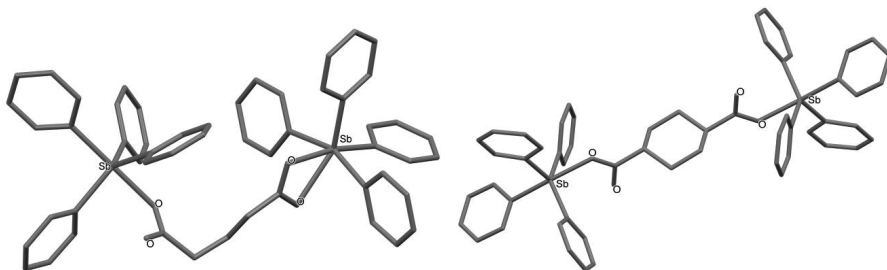


Рис. 1 Молекулярные структуры соединений I и II

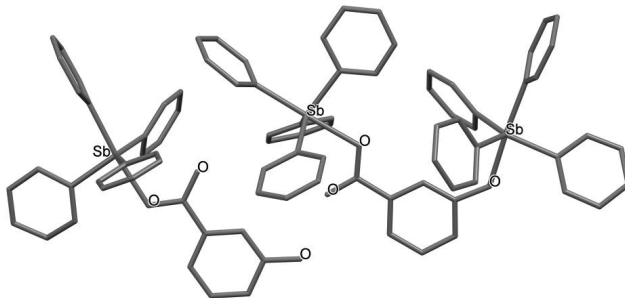


Рис. 2 Молекулярная структура соединения III

Синтез и свойства халькогенидов и пниктидов никеля со структурами, родственными FeAs-сверхпроводникам

Гурьянов К.Е.,¹ Чаркин Д. О.,¹ Плохих И. В.,^{1,2} Казаков С. М.¹

¹ МГУ имени И.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт неорганической химии Университета г. Регенсбурга, Германия
e-mail gurianovke@yandex.ru

Открытие среднетемпературной сверхпроводимости в слоистых халькогенидах железа положило начало новой эпохи исследований в этой области. Хотя первым представителем слоистых пниктидов со сверхпроводящими свойствами был оксофосфид лантана-никеля [1], температура сверхпроводящего перехода составляла лишь 5К, поэтому этим объектам уделено меньше внимания. Кристаллохимические аналогии между соединениями железа и никеля простираются достаточно далеко и указывают на возможность проявления низкотемпературной сверхпроводимости не только в пниктидах, но и в халькогенидах никеля.

Среди халькогенидов никеля описаны два соединения со структурой, производной от Cu_2Sb (Fe_2As) и близким составом: (Ni_3Te_2 и $\text{Ni}_{2.88}\text{Te}_2$ [2]). Данные об их симметрии, полиморфизме и термической устойчивости противоречивы [2, 3].

Образцы $\text{Ni}_{3-x}\text{Te}_2$ были получены твердофазным методом из простых веществ при 560 - 580^oС. Переуточнение кристаллической структуры полиморфной формы, описанной как моноклинная, указало на более высокосимметричную (тетрагональную) ячейку с параметрами $a = 7.5600(1)\text{\AA}$, $c = 6.0737(1)\text{\AA}$ (сверхструктура типа $2a \times 2a \times c$ по отношению к Cu_2Sb), пространственная группа $P4m2$ (этот тип сверхструктуры предполагался ранее, но не был доказан). В этих условиях значение x не превышает 0.1, при меньшем содержании никеля в образцах присутствует теллурид $\text{Ni}_{1.3}\text{Te}$.

Частичное замещение никеля в Ni_3Te_2 на кобальт и железо (примерно до состава Ni_2MTe_2) приводит к исчезновению сверхструктуры. По всей видимости, это соответствует стабилизации среднетемпературной формы Ni_3Te_2 , устойчивой выше 580^oС. Сверхструктура исчезает и при частичном замещении теллура в Ni_3Te_2 на селен, что согласуется с литературными данными [4].

[1] M. Tegel, D. Bichler, D. Johrendt, *Solid State Sci.* 2008, **10**, 193-197.

[2] J. Barstad, F. Gornvold, E. Røst, E. Vestersjø, *ActaChem. Scand.* 1966, **20**, 2865-2879.

[3] N.V. Philips' Gloeilampenfabriekèn, *Philips research reports supplements.* 1969, No. 9.

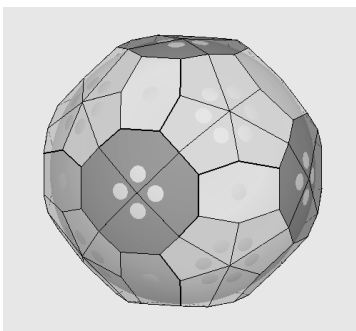
[4] E. Røst, E. Vestersjø, *ActaChem. Scand.* 1968, **22**, 2118-2134.

СЛОЖНЫЕ СТРУКТУРЫ ФАЗ ФРАНКА – КАСПЕРА И АППРОКСИМАНТОВ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ: ЭЛЕКТРОННАЯ ПРИРОДА СТАБИЛЬНОСТИ.

Дегтярева В.Ф., Афоникова Н.С.

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия.

Сложные интерметаллиды с тетраэдрической упаковкой атомов известны как фазы Франка – Каспера с большими элементарными ячейками с числом атомов более ста и более тысячи. Основными факторами образования и стабильности таких фаз является отношение атомных размеров и числа валентных электронов на атом. Важность вклада электронной энергии анализируется в рамках модели взаимодействия сферы Ферми и зоны Бриллюэна [1] на нескольких типичных примерах: Cu_4Cd_3 , $\text{Mg}_{20}\text{Al}_{45}$ с числом атомов в ячейке более тысячи и икосаэдрических аппроксимантов квазикристаллов с числом атомов в ячейке от 146 до 168. Наш анализ показывает, что для минимизации энергии кристаллической структуры является значимым, чтобы сфера Ферми находилась в контакте с зоной Бриллюэна, отвечающей сильным дифракционным пикам [2]. Важен вклад зон, которые либо вписываются в сферу Ферми, либо описываются сферой Ферми, создавая контакты с гранями, ребрами и вершинами. Характерным примером является конфигурация сферы Ферми и зоны Бриллюэна для аппроксиманта квазикристалла $\text{Al}_{30}\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{30}$ - *c*/162 для плоскостей (543), (710), (550). Общее число граней – 84. Заполнение зоны Бриллюэна электронными состояниями ~95%.



Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН «Материя при высоких давлениях»

1. Дегтярева В.Ф., Простые металлы при высоком давлении. Модель взаимодействия сферы Ферми и зоны Бриллюэна, *УФН* **174**, (2006) 383-402.
2. Degtyareva V.F., Afonikova N.S. "Structurally Complex Frank–Kasper Phases and Quasicrystal Approximants: Electronic Origin of Stability" *Crystals* **7** (2017) 359

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: КАТИОННЫЙ ДИЗАЙН И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Дейнеко Д.В., Стефанович С.Ю., Петрова Д.А., Лазорьяк Б.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия.

Ванадаты состава $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}c$ и принадлежат к семейству структурного типа виллокита. Данные соединения рассматриваются как перспективные нелинейно-оптические материалы для удвоения частоты лазерного излучения, имеющие низкий порог лазерной генерации накачки и высокую эффективность генерации. Для ряда из них выращены крупные кристаллы методом Чохральского. Одним из недостатков обсуждаемых кристаллов является рассеивание лазерного излучения из-за низкого качества кристаллов. Это может быть связано с присутствием дефектов в кристаллической структуре и нарушения стехиометрии. Присутствие катионов R^{3+} и Y^{3+} в матрице позволяет вводить большие количества активных примесей, таких как Nd^{3+} и Yb^{3+} , что является важным аспектом при использовании полупроводниковых диодов для накачки лазера.

Для кристаллов содержащих катионы нескольких типов, имеющих близкие ионные радиусы, могут произойти структурные разупорядочения. Данная ситуация часто наблюдается для кристаллов, получаемых из расплава. Это отклонение может привести к образованию центров окраски и ухудшению функциональных характеристик (эффективность генерации, второй гармоники, сопротивления излучения и т.д.).

Целью этого исследования было исследование роста кристаллов $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: M ($M = \text{Mg}^{2+}$ или Li^+) и их характеристик от структурного качества и степени стехиометричности.

В настоящей работе кристаллы $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ (1), $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}^+$ (2) и $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}^{2+}$ (3) выращены из собственного расплава, а так же из расплавов с использованием флюсов. Флюс использовали для понижения температуры выращивания кристаллов и улучшения качества кристаллов. Определение температуры фазового перехода отражает близость кристаллической структуры к стехиометрическому составу. Температура Кюри сегнетоэлектрика, как известно, имеет тесную связь с кристаллическим строением, в частности, с объемом кристаллической ячейки.

Исследованы состав и свойства монокристаллов $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: M , выращенных методом Чохральского, с целью контроля свойств кристаллов с структурой типа $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Установлено, что катионы Li^+ или Mg^{2+} не оказывают существенного влияния на температуры фазовых переходов и структуры. Тем не менее, введение катионов магния и лития в кристалл сопровождается уменьшением числа дефектов и улучшением оптического качества кристаллов. Кристалл 2 имеет максимальную плотность и минимальный свободный объем в своей кристаллической решетке, что является структурной предпосылкой минимальной подвижности катионов кальция и максимальной энергии активации. Согласно полученным данным были определены решены структуры 1, 2 и 3 ($\text{Ca}_{8.854}\text{Mg}_{0.146}\text{Y}(\text{VO}_4)_7$). Все кристаллы не имеют центра симметрии, и, согласно данным генерации второй оптической гармоники, проявляют сегнетоэлектрические свойства до ~ 1200 К. При этой и более высоких температурах симметрия кристалла изменяется согласно схеме $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$. Всестороннее исследование трех монокристаллов, полученных с использованием различных легирующих примесей, показало следующее: (1) состав кристаллов зависит от природы легирующих примесей; (2) структурно-химический анализ не всегда чувствителен к изменениям состава, хотя свойства кристаллов заметно отличаются; (3) даже небольшая примесь катионов Li^+ в структуре $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ сопровождается заметным уменьшением температуры сегнетоэлектрического-параэлектрического фазового перехода; (4) дефектность кристалла $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ уменьшается с добавлением катионов лития и магния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант N 16-13-10340) и гранта Президента Российской Федерации (проект МК-3502.2018.5).

Термическое поведение сульфатов вулканических эгсгалций ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Дмитриева Н.В.¹, Филатов С.К.², Шаблинский А.П.^{1,2},
Кржижановская М.Г.², Уголков В.Л.¹, Бубнова Р.С.^{1,2}

¹ *Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия.*

² *Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия.*

Вулканы с активным вулканизмом являются постоянно изменяющейся системой, и минералы, образованные в вулканических условиях, подвергаются воздействию температуры. Особое место среди минералов вулканических эгсгалций БТТИ и ТТИ занимают безводные и водные сульфаты [1] в связи с сульфатами Марса. Исследования термических фазовых превращений природных фаз и их термического расширения позволяют сделать вывод о том, в каком виде происходит осаждение природных фаз (минералов) в зонах активного вулканизма при разных температурах. Некоторые из этих минералов ($\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и др.) относятся к суперпротоникам согласно [2].

Объектами исследования являются синтетические аналоги ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Методом кристаллизации из концентрированного раствора серной кислоты H_2SO_4 и сульфата натрия Na_2SO_4 получены образцы мелкозернистого ивсита (содержание фазы 85% + маттеучит и NaHSO_4) и крупного монокристалла маттеучита, гидросульфат натрия NaHSO_4 образовывался в ходе экспериментов.

Термические фазовые превращения изучали методами порошковой терморентгенографии (дифрактометр Rigaku UltimaIV, $\text{CuK}\alpha_{1+2}$, 40 kV, 40 mA) и термического анализа (Netzsch STA 449-F3-Jupiter). Фазовые превращения происходили в следующем порядке в результате потери воды и, вероятно, SO_3 : маттеучит $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHSO}_4 \rightarrow$ ивсит $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow$ тенардит $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow$ метатенардит Na_2SO_4 . Для соединений определены параметры тензора термического расширения.

Ивсит $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ проявляет максимальное расширение по оси тензора a_{11} , которая близка к оси c . С этой осью сонаправлены зигзагообразные цепочки из полиэдров Na: с повышением температуры они «вытягиваются».

Расширение **маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$** максимально по осям тензора a_{22} и a_{11} . Возможно, это связано с тем, что водородная связь ослабляет взаимодействие между атомами Na—O и S—O, и с ростом температуры в этих парах атомов связи изменяются сильнее.

NaHSO_4 максимально расширяется вдоль осей тензора a_{22} и a_{33} . Вероятно, это связано с тем, что в этих же направлении расположились атомы водорода, H1 и H3, с заселенностью позиций 0,5: они ослабляют связи Na—O₆, и с повышением температуры эти связи искажаются сильнее.

Рентгендифракционные исследования были выполнены в ресурсном центре РДМИ СПбГУ.

Работа поддержана проектом РФФИ № 17-03-00887.

1. Филатов С.К., Вергасова Л.П. Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология, 2012. № 5. С. 3–12.

2. Гребнев В.В., Макарова И.П. Суперпротоники – кристаллы с изменяющимися связями. // Природа, 2013. №11. С. 10–18.

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА $\text{Ca}_3\text{Ge}_3\text{Cr}_2\text{O}_{12}$

Егорова А.Е., Андреев П.В., Симановский Д.В., Иванов В.А., Матвеев В.А.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: ae-egorova@yandex.ru

Выращивание кристаллов из расплава широко используется для получения монокристаллов, применяющихся в разных областях техники. Германатные фазы с активными ионами Cr^{4+} перспективны для использования в твердотельных лазерах диапазона 1,1 – 1,6 мкм [1].

В процессе исследования псевдотройной системы $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3 - \text{CaO} - \text{GeO}_2$ в области N_2 фазовой диаграммы, исследованной в [2], был получен сросток, изображенный на рис. 1.

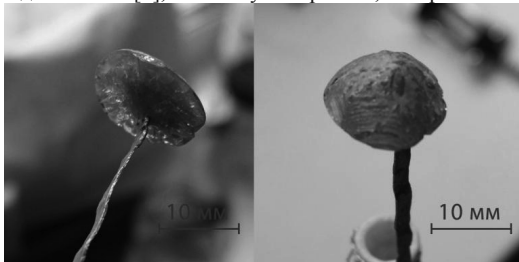


Рис. 1. Сросток с новой фазой

Выращивание производилось в двухзонной высокотемпературной печи Crysten M с программируемым термоконтроллером в течение 6 суток с нелинейным снижением температуры на 11 градусов. Так же выращивание характеризовалось повышенным количеством оксида хрома (Cr_2O_3).

В данном сростке содержались вкрапления кристаллов зеленого цвета различных размеров (рис. 2).

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа полученных на дифрактометре Oxford Diffraction GEMINI S эти кристаллы имеют структуру граната, относятся к пространственной группе $Ia\bar{3}d$ и имеют химическую формулу $\text{Ca}_3\text{Ge}_3\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ ($Z= 4$, $a=12,26413(8)\text{\AA}$).

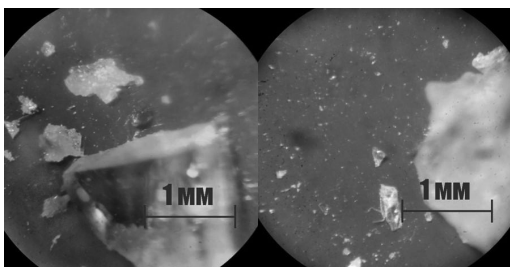


Рис.2. Кристаллы, содержащиеся в сростке

1. Meng Jian-Xin, YangChuang-Tao, ChenQing-Qing // J. Lumin. V. 130 Issue 7 (2010) 1320-1323. DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.02.
2. Ivanov V.A., Marychev M.O., Andreev P.V., Koseva I., Tzvetkov P., Nikolov V.S. Novel solvents for the single crystal growth of germanate phases by the flux method // Journal of Crystal Growth. V. 426. № Doi:10.1016/j.jcrysgro.2015.04.042. P. 25–32.

АНАЛИЗ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОГРАММЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА N-ОКСИДА 4-МЕТОКСИСТИРИЛПИРИДИНА С ДИНИТРАТОМ УРАНИЛА

Екимова Т.А., Команденко И.В.

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия

Динитрат уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ является наиболее распространенной солью урана, в реакциях с различными химическими соединениями он образует молекулярные комплексы, синтез, изучение свойств и определение кристаллической структуры которых активно проводятся. Интерес к соединениям уранила с одной стороны обусловлен важной ролью урана в атомной энергетике, поскольку для совершенствования методов переработки урансодержащих веществ и материалов необходимо знать физико-химические свойства комплексов, способных существовать в устойчивых формах. С другой стороны, урансодержащие комплексы являются объектами изучения современного структурного анализа, кристаллохимии, кристаллографии. Знание атомной структуры исследуемых материалов совместно с физическими и химическими свойствами позволит определить область их использования и предсказать типы химических реакций, в которых они могут участвовать.

Целью настоящей работы является определение кристаллической и атомно-молекулярная структуры молекулярного комплекса N-оксида (4-метоксистирил)пиридина с динитратом уранила по порошковым дифракционным данным. Молекулярный комплекс синтезирован в виде порошка ярко-желтого цвета на кафедре биомедицинской химии, иммунологии и лабораторной диагностики.

Математическая обработка результатов порошкового эксперимента включает в себя индифференцирование рентгенограмм и определение пространственной группы симметрии построение моделей молекул молекулярного комплекса и поиск положения полученной атомной группы в элементарной ячейке, уточнение полученных значений координат атомов и расчет тепловых параметров методом Ритвельда.

Дифракционные спектры исследуемого комплекса были получены на дифрактометре ARL X'TRA. Образцы рентгенографировались в симметричной геометрии на отражение в $\text{CuK}\alpha$ излучении ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$). Интенсивность брэгговских отражений измерялась в интервале углов 2θ от 3° до 100° с шагом по углу 0.02° , время экспозиции в каждой точке составляло 10-12 секунд. Дифракционная картина от каждого образца регистрировалась от 3 до 5 раз, что позволяло также оценить стабильность исследуемого вещества в условиях дифракционного эксперимента. При получении дифракционных картин использовался держатель с вращением.

Индифференцирование рентгенограммы выполнено в программе DICVOL. Показано, что структура исследуемого молекулярного комплекса может быть описана в пространственной группе P-1, периоды и углы элементарной ячейки: $a=9.981(8)\text{\AA}$, $b=13.318(3)\text{\AA}$, $c=15.225(2)\text{\AA}$, $\alpha=89.8(7)^\circ$, $\beta=73.9(8)^\circ$, $\gamma=69.9(9)^\circ$; объем элементарной ячейки $V=1819\text{\AA}^3$. Факторы достоверности составили $M_{20}=10.1$, $F_N=13.7$.

С целью проверки найденных на этапе индифференцирования кристаллографических характеристик выполнено разложение рентгенограммы на сумму интегральных интенсивностей. Достоверность полученных результатов оценивалась по общепринятым факторам недостоверности, которые составили $R_p=2.06\%$, $R_{wp}=4.28\%$, $R_{exp}=2.80\%$, $\chi^2=2.09$.

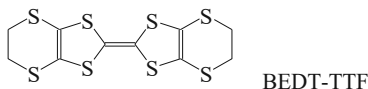
На основе кристаллохимических данных о длинах и углах связи между атомами в программах NureChem и Avogadro были построены модели молекулы исследуемого комплекса. Поиск положения молекулы в независимой части элементарной ячейки проводился методом симулированного отжига в программе DASH, В настоящий момент проводится уточнение найденных координат методом Ритвельда.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ BEDT-TTF С ЦИНКСОДЕРЖАЩИМИ АНИОНАМИ

Жиляева Е.И., Шилов Г.В., Торунцова С.А., Флакина А.М., Любовская Р.Н.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия,
E-mail: zhilya@icp.ac.ru

Органические проводники на основе бис(этилендитио)тетрагидрофульвалена (BEDT-TTF) как известно построены из катион-радикалов BEDT-TTF⁺ и анионов, компенсирующих заряд проводящих слоев BEDT-TTF⁻. В данной работе получены новые органические проводники, в которых проводящие органические слои BEDT-TTF чередуются с непроводящими неорганическими слоями из хлороцинкатных анионов и молекул мочевины.



Синтез проводили электрохимическим окислением BEDT-TTF в присутствии электролита $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{ZnCl}_4$ и мочевины. Получены кристаллы состава $(\text{BEDT-TTF})_5[\text{Zn}_2\text{Cl}_7(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_2]$ (**1**) и α -(BEDT-TTF)₂[H(N₂H₄CO)₂]ZnCl₄ (**2**). Установлена структура **1** и **2** при 100 К, измерены температурные зависимости электрической проводимости и спектры ЭПР. В структуре **1** проводящие слои, состоящие из стопок катион-радикалов BEDT-TTF смешанного ($\beta^{\text{r}^+} + \alpha^{\text{r}^+$)-типа, разделены непроводящими слоями из анионов $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и $[\text{ZnCl}_3(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})]^-$, связанных в цепочки водородными связями Cl...H-N. Расстояния Zn...Zn в цепочках равны 6.66; 6.72 и 7.89 Å. Эти цепочки и идущие параллельно им цепочки молекул мочевины формируют бесконечную сетку за счет водородных связей. В кристаллической структуре соединения **2** проводящие слои, состоящие из стопок катион-радикалов BEDT-TTF α -типа, разделены непроводящими слоями, образованными цепочками чередующихся анионов $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и катионов урона $[\text{H}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_2]^+$, связанных за счет водородных связей Cl...H-N. Расстояние между ближайшими атомами Zn в цепочке весьма велико, 8.37 Å, между атомами Zn из соседних цепочек 11.37 Å.

Проводимость **1** при комнатной температуре равна 30 См/см, проводимость **2** - 0.4 См/см. При понижении температуры соединение **1** проявляет металлический характер температурной зависимости проводимости до 65 К, соединение **2** - полупроводник с энергией активации 0.1 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-01103а) и в соответствии с госзаданием ФАНО №0089-2014-0036.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГИДРОТАЛЬКИТА, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]$

Житова Е.С., Кривовичев С.В., Пеков И.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия.

Минерал гидроталькит, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$, является прототипом большого количества материалов (Mills et al., 2012), относящихся к семейству слоистых двойных гидроксидов (СДГ). СДГ имеют широкое промышленное применение в связи с наличием у них анионообменных свойств (Evans and Slade, 2006). Несмотря на то, что минерал известен с 1842 года, его кристаллическая структура до настоящего времени не была определена. В связи с этим оставались вопросы, связанные не только с такой тонкой структурной характеристикой как политипия, но и с более широкодоступными кристаллохимическими характеристиками, например, межслоевым расстоянием (d), которое зачастую является диагностическим признаком слоистых минералов. Эти проблемы, в основном, вызваны тем фактом, что гидроталькит, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$, характеризующийся соотношением двух- и трёхвалентных катионов, $M^{2+}:M^{3+} = 3:1$ и квинтинит, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$, имеющий $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$ долгое время рассматривались как один минерал (гидроталькит). В итоге, это привело к сильной путанице в структурных данных, когда кристаллическую структуру квинтинита принимали за гидроталькитовую и необходимости повторного определения минералогической принадлежности образцов различных мест находок.

В работе впервые выполнено уточнение кристаллической структуры гидроталькита по данным монокристалльной рентгеновской дифракции. Исследование установило два политипа минерала: $3R$ ($R\text{-}3m$, $a = 3.0617(4)$, $c = 23.203(3)\text{Å}$, $V = 188.36(4)\text{Å}^3$ уточнено на основе 101 рефлекса, $R_1 = 0.029$) и $2H$ ($P6_3/mmc$, $a = 3.0521(9)$, $c = 15.439(4)\text{Å}$, $V = 124.55(8)\text{Å}^3$ на основе 142 рефлексов, $R_1 = 0.049$). Гидроталькит однозначно идентифицирован (методами электронно-зондового анализа совместно с ИК-спектроскопией и порошковой рентгенографией) в следующих местах: Снарум, Норвегия ($3R$ и $2H$); Прасковье-Евгеньевская и Зеленцовская копи, Южный Урал, Россия ($2H$); Талнах, Сибирь, Россия ($3R$); Хибинь, Кольский п-ов, Россия ($3R$) и Ст. Лоренс, Нью-Йорк, США ($3R$ и $2H$). Кристаллическая структура гидроталькита состоит из двух типов чередующихся слоев: (1) положительно заряженных металл-гидроксильных, сложенных из реберносвязанных октаэдров $M^{2+,3+}(\text{OH})_2$ и (2) отрицательно заряженных межслоев, представленных разупорядоченными карбонатными группами и молекулами воды. На сечениях обратного пространства не зарегистрировано рефлексов, свидетельствующих об упорядочении M^{2+} и M^{3+} катионов металл-гидроксильных слоев, однако, это не может напрямую свидетельствовать об отсутствии такого упорядочения, что более подробно будет рассмотрено в представленной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 17-77-10023). Исследования проведены в Ресурсных центрах СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель».

Evans, D.G. and Slade, R.C.T. (2006) Structural aspects of layered double hydroxides. Layered Double Hydroxides (Duan X. and Evans D.G., editors). Springer, Berlin, 119, 1–87.

Mills, S.J., Christy, A.G., Génin, J-M.R., Kameda, T. and Colombo, F. (2012) Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. *Mineralogical Magazine*, 76, 1289–1336.

ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Pb_2OFX - PbSbO_2X$ ($Pb_{1.5}Te_{0.5}O_2X$), $X = Cl, Br, I$

Загидуллин К.А.,¹ Чаркин Д.О.,¹ Плоких И.В.,^{1,2} Казаков С.М.¹, О.И. Сийдра^{3,4}

¹ Химический факультет МГУ имени И.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт неорганической химии Университета г. Регенсбурга, Германия

³ Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Апатиты, Россия

Структуры силленовского типа (глетоподобные слои, разделенные слоями галогенид-анионов) исключительно распространены как среди природных минералов – оксогалогенидов свинца, так и среди их синтетических аналогов. Зарядовый баланс в этих структурах осуществляется за счет модифицирования исходно нейтральных глетоподобных слоев по одному или одновременно нескольким механизмам: 1) замещение катионов Pb^{2+} на более высокозарядный катион с неподеленной парой (Sb^{3+} , Te^{4+} , I^{5+} и т.п.) или двухатомную (MoO^{4+} , WO^{4+}) группу; 2) замещение аниона O^{2-} анионом с меньшим зарядом (F^- , OH^-) или образование вакансий в анионной подрешетке; 3) образование апертур, размеры которых позволяют разместить тетраэдрические анионы (VO_4^{3-} , GeO_4^{4-} и т.п.). Гетероатомы и дефекты могут располагаться в глетоподобных слоях как упорядоченно, так и статистически [1].

Нами изучено образование твердых растворов между синтетическими аналогами рамзеита Pb_2OFX ($X = Cl, Br, I$), демонстрирующими упорядочение анионов O^{2-} и F^- , и синтетическими аналогами надорита $PbSbO_2X$, демонстрирующими упорядочение ($X = Cl, Br$) или статистическое ($X = I$) распределение Pb^{2+} и Sb^{3+} . Во всех случаях образуются неупорядоченные (и по катиону, и по аниону) твердые растворы $(Pb_2OFX)_{1-y}(PbSbO_2X)_y$, отделенные от граничных составов узкими двухфазными областями. Эти твердые растворы ($0.9 < y < 0.1$) можно рассматривать как оксофторидные синтетические аналоги минерала торикосита $Pb_3SbO_3(OH)Cl_2$. Очень похожая картина наблюдается и в системах $Pb_2OFX - Pb_{1.5}Te_{0.5}O_2X$, однако последние соединения, в отличие от природного теллуроперита [2], получаются в неупорядоченной модификации. Во всех случаях наблюдается почти полная кристаллохимическая аналогия с родственной системой $Pb_2OFNO_3 - PbNaF_2NO_3$, где между структурами, упорядоченными, соответственно, по анионам и катионам, также образуется неупорядоченный твердый раствор [3]. Структуры соединений $Pb_3SbO_3FX_2$ ($X = Cl, Br, I$) уточнены по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Интересно отметить, что синтетические аналоги перита $PbBiO_2X$ не образуют твердых растворов ни с Pb_2OFX , ни с $Pb_{1.5}Te_{0.5}O_2X$.

1. S.V. Krivovichev, O. Mentré, O.I. Siidra *et al.*, *Chem. Rev.* 2013, **113**, 6459-6535.

2. A.R. Kampf, S.J. Mills, R.M. Housley *et al.*, *Am. Miner.* 2010, **95**, 1569–1573.

3. D.O. Charkin, I.V. Plokhikh, A.N. Zaloga *et al.*, *Solid State Sci.* 2017, **71**, 111-116.

Компьютерное моделирование гетерофазной границы катодного материала GDC|Pr₂CuO₄

Р.М. Закалюкин^{1,2}, А.К. Иванов-Шиц², Г.Д. Илюшин²

¹⁾ *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Московский технологический университет, Москва, Россия*

²⁾ *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

Рассмотрена гетерофазная граница двух структурных фрагментов Ce_{0,7}Gd_{0,3}O_{1,85} (gadolinium doped ceria – GDC) и Pr₂CuO₄. В работе были изучены два варианта «сопряжения» слоев Ce_{0,7}Gd_{0,3}O_{1,85} (gadolinium doped ceria – GDC) и Pr₂CuO₄: вариант I - интерфейс типа (001)GDC|(001)Pr₂CuO₄ и вариант II - интерфейс типа (001)GDC|(110)Pr₂CuO₄. Для создания интерфейса типа (001)GDC|(001)Pr₂CuO₄ в обеих структурах были выделены плоскости (001), «организованные» атомами кислорода. Геометрическая площадь участка гетерофазной границы, составляет 89,64×89,64 Å. При этом плоскость будет содержать 1156 атомов кислорода на гетерофазной границе (для базовой фазы GDC), либо 1089 атомов кислорода для базовой фазы Pr₂CuO₄. Для варианта II в структуре GDC были выделены плоскости (001), а для тетрагональной структуры Pr₂CuO₄ была выделена плоскость (110). Площадь участка гетерофазной границы, составляет 89,64×24,428 Å. При этом плоскость будет содержать 340 атомов кислорода в гетерофазной границе при ее наследовании из фазы GDC или 297 - при ее наследовании из фазы Pr₂CuO₄.

Анализ полиэдрических моделей границы, базирующейся на кислородном слое от GDC, указывает, что кислородные томпсоновские кубы вокруг редкоземельного элемента вблизи границы раздела укладываются в шахматном порядке, в то время как при использовании базового кислородного слоя от Pr₂CuO₄, интерфейсная плоскость (001) представлена искаженными кислородными кубами. Интерфейсная плоскость (110) соединения Pr₂CuO₄ представлена искаженными кислородными кубами, объединенными в пары вдоль оси четвертого порядка, при этом пары кубов уложены в шахматном порядке. Отметим, что образование полиэдров на основе томпсоновского куба ранее было показано [1] только для флюоритовых фаз.

Рассмотрено строение кислородных полиэдров вокруг атома РЗЭ в зависимости от плоскости интерфейсной границы. Существует для данной модели 4 возможных варианта образующихся искаженных томпсоновских кубов в которых квадратные грани различаются по размерам и большая квадратная грань интерфейсного слоя центрирована позицией атома кислорода с укороченным расстоянием до атома редкоземельного элемента вблизи интерфейсной границы. Из условий моделирования укороченное расстояние от позиции кислорода составляет 1.357 Å, а расстояние атома празеодима до этой позиции атома кислорода зависит от ориентации интерфейсного слоя. В случае интерфейсного слоя [001] расстояние составляет 1,817 Å, а в случае [110] - 2.002 Å. Такое рассмотрение позволяет говорить о наличии вакансии кислорода, располагающейся в позиции атома кислорода на укороченном расстоянии до РЗЭ. Возможно что при этом атомы гадолиния (замещающие атомы церия в структуре GDC) будут локализоваться вблизи этой точки гетерофазной границы. В области максимального согласования структуры GDC и гетерофазного слоя кислорода образованного структурой Pr₂CuO₄ наблюдается практически идеальный переход структур из одной в другую

Работа поддержана грантом РФФИ № 17-03-00650.

1. Sobolev, V. P., et al. "Ba_{1-x}R_xF_{2+x} phases (R = Gd-Lu) with distorted fluorite-type structures — products of crystallization of incongruent melts in the BaF₂-RF₃ systems (R = Gd-Lu). III. Defect Ba_{0,75}Lu_{0,25}F_{2,25} structure. A new {Lu₈[Ba₆F₇₁]} supercluster of defects." //Crystallography Reports (2003) 48(6): 944-952.

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МАЛЫХ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ

Засурская Л.А., Ободовская А.Е.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
larissa@phys.chem.msu.ru

На примере малых высокосимметричных молекул рассмотрен ряд вопросов органической кристаллохимии, связанных с влиянием молекулярной (собственной) симметрии молекул (S_0) на строение молекулярных кристаллов. На основе данных банков CSD и ICSD в качестве объектов исследования были выбраны жёсткие тетраэдрические молекулы метана CH_4 , тетрадегтерометана CD_4 , галогениды CHa_4 , их кремниевые аналоги $SiHa_4$, а также полиэдрические молекулы адамантана (АДМ) и уротропина или гексаметилентетрамина (ГМТ), для которых исключаются такие явления как конформационный полиморфизм и контактная конформерия.

Ранее А.И. Китайгородский изучал связь между молекулярной и кристаллографической симметрией. Например, всем известно правило центросимметричности Китайгородского. Также им было показано, что для высокосимметричных жёстких молекул возможна ситуация полного сохранения симметрии S_0 , например, в кристаллах АДМ и ГМТ. Используя введённое П.М. Зорким понятие структурного класса (СК) и тот факт, что при $T_{\text{комн.}}$ заняты тетраэдрические орбиты, для этих структур можно записать: СК_{АДМ} $F\bar{4}3m$, $Z=4(\bar{4}3m)$ и СК_{ГМТ} $I\bar{4}3m$, $Z=2(\bar{4}3m)$. Закономерно, что более высокому молекулярному координационному числу (МКЧ) в ГМТ соответствует больший коэффициент плотности упаковки (КПУ): $МКЧ_{\text{ГМТ}}=8+6$, $КПУ_{\text{ГМТ}}=0.72$; $МКЧ_{\text{АДМ}}=12$, $КПУ_{\text{АДМ}}=0.69$. Молекулы АДМ имеют более шарообразную форму, поэтому образуют ПШУ с МКЧ 12. Известна также неупорядоченная структура АДМ, относящаяся к СК $Fm\bar{3}m$, $Z=4(m\bar{3}m)$. При понижении температуры ($T=188$ К) понижается и симметрия кристалла. В тетрагональной структуре молекулы АДМ сохраняют лишь ось $\bar{4}$, СК_{АДМ} $P\bar{4}2_1c$, $Z=2(\bar{4})$.

Ротационно-кристаллические структуры CH_4 и CD_4 , также как и АДМ, относятся к СК $Fm\bar{3}m$, $Z=4(m\bar{3}m)$. Для метана известны также полиморфные модификации, которые образуются при понижении температуры. В одной из них, как и в структуре АДМ, сохраняется S_0 : СК $F\bar{4}3m$, $Z=4(\bar{4}3m)$, а в другой структуре молекула занимает общую орбиту: СК $Cmce$, $Z=16(1)$. Сохраняется S_0 и в структуре SiF_4 , которая относится к тому же СК, что и ГМТ: $I\bar{4}3m$, $Z=2(\bar{4}3m)$, в отличие от полиморфных модификаций CF_4 , в одной из которых происходит частичная потеря симметрии молекулы: СК $C2/c$, $Z=4(2)$, а в другой – полная: СК $P2_1/c$, $Z=4(1)$. К последнему, самому распространённому СК, относятся как одна из полиморфных модификаций CCl_4 , так и $SiCl_4$. Две другие их модификации, а также CBr_4 изоструктурны и являются полисистемными кристаллами с редким СК $C2/c$, $Z=32(1^4)$. В этом случае молекулы занимают сразу четыре одинаковые общие орбиты. К полисистемным кристаллам относятся и одна из модификаций CD_4 с аномальным (по Зоркому) СК $P\bar{4}m2$, $Z=32(mm2^4, m^4, 1^8)$, но молекулы здесь занимают разные орбиты.

В структуре Cl_4 симметрия молекулы понижается незначительно, СК $I\bar{4}2m$, $Z=2(\bar{4}2m)$, в отличие от структуры SiI_4 , в которой молекулы располагаются на осях 3; СК $Pa\bar{3}$, $Z=8(3)$.

Таким образом, формирование кристаллов с высокосимметричными пр. гр. возможно при условии, если молекулы располагаются на орбитах с высокой симметрией, что исключает упаковку молекул «неудобными» элементами симметрии (плоскости m , поворотные оси). Если же молекулы занимают общие или низкосимметричные орбиты, они упаковываются «удобными» элементами симметрии, что приводит к образованию структур с наиболее распространёнными пр. гр., такими как, например, $P2_1/c$ или $C2/c$. Формирование полисистемных кристаллов, по-видимому, обусловлено наличием большего числа степеней свободы для более плотной упаковки молекул в кристалле.

Кристаллические структуры новых тройных сульфатов уранила с натрием и морфолиноуксусной кислотой

Захаров А.Ю.¹, Назарчук Е.В.,² Чаркин Д.О.¹, Сийдра О.И.^{2,3}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

³ Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Апатиты, Россия

e-mail докладчика: zakharov@inorg.chem.msu.ru

Металлорганические каркасы (MOF) на основе шестивалентного урана являются материалами с различными областями применения.

Два новых соединения $\{\text{Na}(\text{Hmfa})\}[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2$ (**1**) и $\{\text{Na}_2(\text{SO}_3\text{OH})(\text{Hmfa})\}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]$ (**2**) были получены методом изотермического испарения из растворов, содержащих морфолин-N-ацетат натрия, нитрат уранила и серную (селеновую) кислоту в мольном соотношении 1:1:10.

Катионы натрия в обеих структурах координируются молекулами морфолиноуксусной кислоты (Рис. 1). В структуре **1** полиэдры натрия образуют димеры, в то время как в структуре **2** - тетрамеры. Помимо этого, в структуре **2** также присутствуют дополнительные протонированные сульфатные тетраэдры, координирующие также катионы натрия.

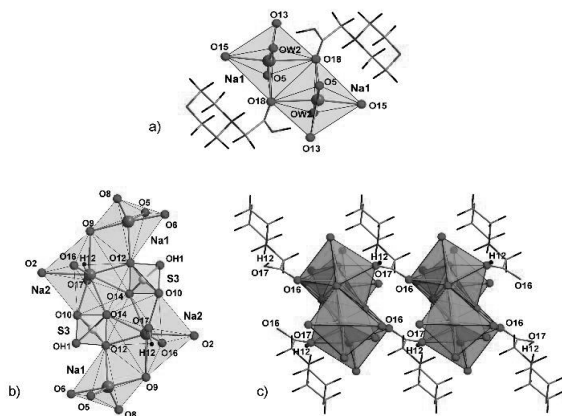


Рис. 1. Фрагменты структур соединений $\{\text{Na}(\text{Hmfa})\}[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2$ и $\{\text{Na}_2(\text{SO}_3\text{OH})(\text{Hmfa})\}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]$.

Комплексы с натрием сшивают слои $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (**1**) и цепочки $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ (**2**) в металлорганические каркасы с двумерной системой каналов. В отличие от хорошо известных карбоксилатных комплексов уранила, в изученных структурах группы $-\text{COOH}$ координируются не к иону уранила, а к катионам Na^+ , что можно объяснить в рамках теории Пирсона. Протонированные третичные атомы азота не образуют водородные связи с тетраэдрическими анионами металл-кислородного каркаса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-17-10085. Рентгеноструктурные исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{FeCl}_4$.

Захаров М.А., Филатова Ю.В., Тафеенко В.А.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

Соединение $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{FeCl}_4$ синтезировано впервые и кристаллизуется в моноклинной сингонии в пр.гр $P2_1/c$, параметры элементарной ячейки $a = 7.787(1)$, $b = 12.762(2)$, $c = 11.957(2)$ Å, $\beta = 90.76(1)^\circ$, $V = 1188\text{Å}^3$, $Z = 4$.

Структура состоит из катионов диэтаноламмония, связанных между собой водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 2.73-2.77 Å в тетрамеры, которые в свою очередь через связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ образуют гофрированные слои параллельно плоскости (100). Анионы тетрахлоферрат-аниона расположены между слоями катионов.

Обсуждается термическая устойчивость данного соединения и электрохимические свойства.

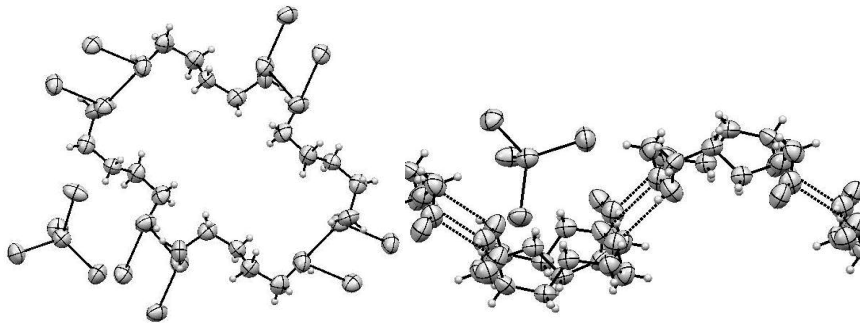


Рис. 1. Тетрамер из катионов диэтаноламмония. Рис.2. Слои из катионов и анион

АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СПЛАВОВ $Al_{83.5}Ni_{9.5}Si_{1.4}La_{5.6}$ И $Al_{85}Ni_{5}La_{10}$.

Алейникова К.Б., Змейкин А.А., Зинченко Е.Н.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия, zinchenko@vsu.ru

Атомную структуру аморфных сплавов изучали, интерпретируя экспериментальную функцию радиального распределения атомов (ФРПА) с помощью фрагментарной модели [1, 2]. Образцы для исследования были получены в ИМЕТе им. А.А. Байкова в условиях резкой закалки по методике, описанной в [3]. Они представляли собой ленты толщиной ~ 40 мкм и шириной ~ 3 мм. Для рентгенографических исследований кусочки лент в несколько слоев наклеивали на монокристаллическую кремниевую пластинку, вырезанную таким образом, чтобы не было ни одного отражения во всей области углов поворота дифрактометра. Экспериментальные данные получали на монохроматизированном $Cu\ K\alpha$ -излучении (дифрактометр ARL X'TRA) и $Mo\ K\alpha$ -излучении (ДРОН-3 с графитовым монохроматором на вторичном луче). После обработки рентгенограмм интерференционные функции, полученные на двух излучениях, «сшивали», что позволяло проводить интегрирование по дифракционному вектору в интервале от $0.7\ \text{\AA}^{-1}$ до $15\ \text{\AA}^{-1}$ и получать экспериментальные ФРПА (с областью упорядочения ~1 нм) с хорошо выраженными координационными сферами, положения которых соответствовали наиболее вероятным межатомным расстояниям в образце.

В основе фрагментарной модели лежит представление о том, что аморфные материалы состоят из фрагментов кристаллических структур соединений, образование которых возможно при заданном элементном составе. Фрагментами структур могут служить кристаллические зародыши размером ~ 2 нм. Это означает, что в пределах ~ 1 нм на экспериментальной ФРПА аморфного сплава должны присутствовать максимумы, соответствующие наиболее вероятным межатомным расстояниям тех фаз, кристаллические зародыши которых успели образоваться. Находят эти фазы, сравнивая положения максимумов экспериментальной ФРПА с расчетными, построенными по кристаллоструктурным данным всех возможных соединений.

Модельные ФРПА для всех известных кристаллических структур соединений систем Al-Ni и Al-La строили по методике, описанной в [2]. Для удобства сравнения экспериментальные и модельные ФРПА приводили к одному атому и одной плотности. Оказалось, что в обоих сплавах присутствуют кристаллические зародыши соединения Al_3La . В сплаве с кремнием кроме Al_3La были обнаружены кристаллические зародыши соединения Al_3Ni и алюминия. В этом же сплаве присутствуют зародыши еще двух фаз: $Al_{2.12}La_{0.88}$ и Al_3Ni_5 . В аморфном сплаве $Al_{85}Ni_5La_{10}$ кроме Al_3La обнаружены кристаллические зародыши Al_4La , а также зародыши соединения Ni_3Al и Al. Корреляция экспериментальной ФРПА и суммы модельных ФРПА лучше всего проявляется при следующем количественном соотношении фаз: $3Al_3La + 4.5Al_3Ni + 51.72Al + 2.96Al_{2.12}La_{0.88} + Al_3Ni_5$ для $Al_{83.5}Ni_{9.5}Si_{1.4}La_{5.6}$ и $4Al_4La + 6Al_3La + 2\ Ni_3Al + 48Al$ для сплава $Al_{85}Ni_5La_{10}$.

После кристаллизации методом импульсного фотонного облучения в вакууме в сплаве с кремнием обнаружены кристаллические фазы Al, Al_3Ni , а также $Al_{11}La_3$ и соединение $Al_{5.56}LaNi_{1.44}$. В другом сплаве закристаллизовались соединения Al_3La , Al_3Ni и Al. Интересно отметить, что вырастают кристаллы не тех зародышей, которые найдены в аморфных сплавах. Аналогично ведет себя сплав, в котором лантан заменяли неодимом [4].

[1] Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Лихач Н.И. // Заводская лаборатория. 2005 Т. 71. С.

27.

[2] Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н. // ЖСХ. 2009. Т. 50. Приложение. С. 100.

[3] Ковнеристый Ю.К. и др. // Перспективные материалы. 2000. № 4. С. 5.

[4] Алейникова К.Б. и др. // ФХС. 2012. Т. 38. С. 98.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДМИШТЕЙНБЕРГИТА $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Золотарев А.А.¹, Кривовичев С.В.^{1,2}, Гуржий В.В.¹, Паниковровский Т.Л.², Рассомахин М.А.³
¹Санкт-Петербургский Государственный Университет, ²ФИЦ КНЦ РАН, ³ФГБ
природоохранное учреждение науки "Ильменский государственный заповедник"

В работе представлены результаты монокристалльных исследований кристаллической структуры и данные Рамановской спектроскопии дмиштейнбергита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Дмиштейнбергит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [1] гексагональный аналог анортита, впервые описанный на горелых отвалах Челябинского угольного бассейна, вместе с ромбическим полиморфом анортита – святославитом [2]. Исследованию свойств и прежде всего условий кристаллизации метастабильной гексагональной синтетической $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ фазы посвящено достаточно большое количество публикаций, и эта тема весьма широко обсуждается в научном мире [3-8].

Известны также работы, посвященные описанию свойств и условий образования природного «гексагонального анортита» - дмиштейнбергита [9-14]. Однако по сей день отсутствуют данные о кристаллической структуре дмиштейнбергита, а те структурные данные которые есть, относятся только к синтетической фазе $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [6-7] и фиксируют для нее структурную модель в рамках пространственной группы $P6_3/mcm$. Полученные нами структурные данные для дмиштейнбергита показывают, что наиболее «удачной» пространственной группой является $P312$ ($a = 5.1123(2)$, $c = 14.7420(7)$ Å, $V = 333.67(2)$ Å³; $R_I = 0.046$), которая предусматривает частичную упорядоченность тетраэдрических позиций.

Дмиштейнбергит относительно недавно стали находить в метеоритах [10-12] и одним из главных методов его обнаружения является Рамановская спектроскопия, в этой связи образец дмиштейнбергита из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна также был изучен методом Рамановской спектроскопии в сравнении со спектрами метеоритного материала [10-12] и в сравнении с предыдущими данными [9].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта для ведущих научных школ Совета по грантам Президента РФ НШ-3079.2018.5, гранта СПбГУ (3.42.742.2017) и программы TAMER (IRSES-GA-2013-610547). Исследования проведены с использованием оборудования РЦ РДМИ и РЦ Геомодель Научного парка СПбГУ.

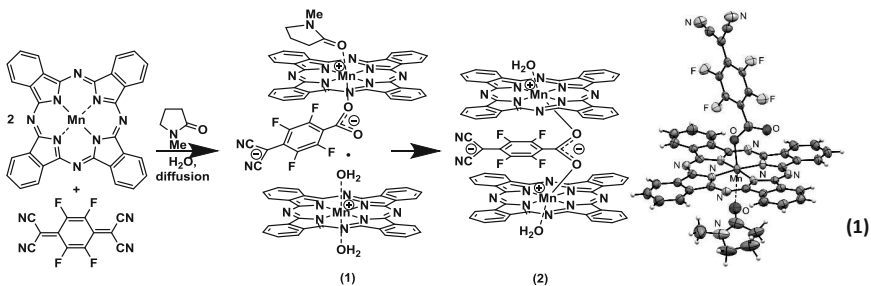
[1] Chesnokov B V, Lotova E V, Nigmatullina E N, Pavlutchenko V S, Bushmakin A F (1990) Dmisteinbergite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, (hexagonal), a new mineral. ZVMO 119, 5, 43-46. [2] Krivovichev S V, Shcherbakova E P, Nishanbaev T P (2012). The crystal structure of svyatoslavite and evolution of complexity during crystallization of a $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ melt: A structural automata description. The Canadian Mineralogist 50, 585-592. [3] Donnay G (1952) Hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Acta Crystallographica 5, 153-153. [4] Davis G L, Tuttle O F (1952) Two new crystalline phases of the anorthite composition, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. American Journal of Science, Bowen Volume Publication No. 1200, 107-114. [5] Abe T, Sunagawa I (1995) Hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ in a high temperature solution; metastable crystallization and transformation to anorthite. Mineralogical Journal 17, 257-281. [6] Takéuchi Y, Donnay G (1959) The crystal structure of hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Acta Crystallographica 12, 465-470. [7] Dimitrijević R, Dondur V, Kremenović A (1996) Thermally induced phase transformations of Ca-exchanged LTA and FAU zeolite frameworks: Rietveld refinement of the hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ diphylosilicate structure. Zeolites 16, 294-300. [8] Hong S.H. (1999). Synthesis of anorthite by Pechini process and structural investigation of the hexagonal phase. J. Material Research, 14, 5, 1828-1833. [9] Simak A.G., Eremyashev V.E., Kucherinenko Y.V. (2010) New data on dmisteinbergite. ZRMO, 139, 3, 102-108. [10] Ma C, Krot A N, Bizzarro M (2013) Discovery of dmisteinbergite (hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) in the Allende meteorite: A new member of refractory silicates formed in the solar nebula. American Mineralogist 98, 1368-1371. [11] Fintor K, Walter H, Nagy S (2013) Petrographic and micro-Raman analysis of chondrules and (Ca, Al)-rich inclusions of NWA 2086 CV3 type carbonaceous chondrite. Lunar and Planetary Science 44, 1152-1152. [12] Fintor K, Park C, Nagy S, Pál-Molnár E, Krot AN (2014) Hydrothermal origin of hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (dmisteinbergite) in a compact type A CAI from the Northwest Africa 2086 CV3 chondrite. Meteoritics & Planetary Science 49, 5, 812-823. [13] Nestola F, Mitterpergher S, Toro G D, Zozri F, Perdon D (2010) Evidence of dmisteinbergite (hexagonal form of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) in pseudotachylyte: A tool to constrain the thermal history of a seismic event. American Mineralogist 95, 405-409. [14] Pierro S D, Gnos E (2016) Ca-Al-silicate inclusions in natural moissanite (SiC). American Mineralogist 101, 71-81.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА МАРГАНЦА

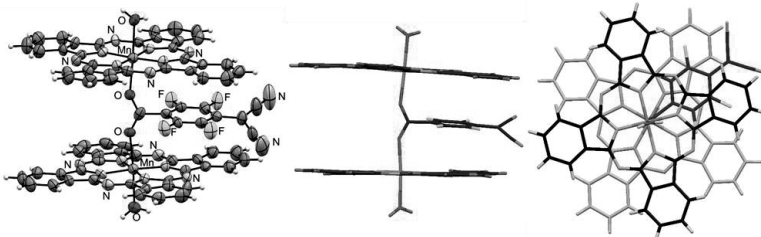
Ившин К.А.,[†] Катаева О.Н.,[†] Метлушка К.Е.,[†] Альфонсов В.А.,[†] Хризанфоров М.Н.,[†]
Будникова Ю.Г.,[†] Синяшин О.Г.,[†] Крупская Ю.,[§] Катаев В.,[§] Бюхнер Б.,[§] Кнупфер М.,[§]
[†] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, Россия*
[§] *Institute for Solid State and Materials Research IFW Dresden, Germany*

Явление переноса заряда привлекает большой интерес в связи с созданием функциональных материалов для молекулярной электроники, в частности одним из перспективных донорных компонентов для создания молекулярных интерфейсов являются фталоцианины металлов. Было показано¹, что в тонких плёнках, состоящих из фталоцианина марганца (MnPc) и F4-TCNQ происходит перенос одного электрона с окислением иона Mn и восстановлением F4-TCNQ.

Наши исследования взаимодействия MnPc и F4-TCNQ в растворе привели к совершенно неожиданной реакции между компонентами, которая сопровождается химическими превращениями молекулы акцептора с образованием нового дианиона и новых комплексов MnPc.



Комплекс **2** имеет уникальную молекулярную структуру: акцептор соединяет две молекулы фталоцианина Mn(III), причем все три ароматических фрагмента почти параллельны, а расстояние между ароматическими плоскостями равно 3,30Å:



Два иона Mn дополнительно координируются молекулами воды в аксиальных положениях.

Образование комплекса **2** проходит через комплекс **1** с монодентатной координацией лиганда, при долгом стоянии или нагреве, кристаллы **1** переходят в кристаллы **2**. Оба типа кристаллов стабилизируются сильными водородными связями между молекулами растворителя и молекулами координационной воды.

Показано, что ионы Mn(III) в комплексе **2** находятся в высокоспиновом состоянии S=2 и имеют интересные электрохимические свойства.

1. Ruckerl, F.; Mahns, B.; Dodbibba, E.; Nikolis, V.; Herzig, M.; Büchner, B.; Knupfer, M.; Hahn, T.; Kortus, J. *J. Chem. Phys.* **2016**, 145(11), 114702-1-114702-7.

НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СО СТРУКТУРОЙ $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$

Игнатьев И.А.¹, Чаркин Д. О.¹, Плохих И. В.^{1,2}, Верченко В.Ю.^{1,3}, Казаков С. М.¹, Шевельков А.В.¹

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

² Институт неорганической химии Университета г. Регенсбурга, Германия

³ Национальный институт химической физики и биофизики, Таллин, Эстония
e-mail iv.ignatyev@yandex.ru

Несмотря на богатую кристаллохимию, пниктиды щелочноземельных металлов (и Eu^{II} , как их кристаллохимического аналога) и элементов 11 группы образуют весьма малочисленные изоструктурные семейства. Типичным примером является найденный недавно новый структурный тип $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, который включает, кроме основоположника, только два изоструктурных аналога – $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ и $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{23-6}$. Протяженные твердые растворы замещения образует лишь $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$. Eu и As могут полностью замещаться на Sr и Sb, соответственно, и до 45% Cu может замещаться на Ni (на Fe и Co – до 20%). Соответствующие им твердые растворы замещения на основе $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ оказываются приблизительно на порядок уже.

В настоящей работе исследованы возможности замещения в позициях Eu, Cu и Sb соединения $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23-6}$. Замещение в позиции европия оказывается возможным на Sr и La (но не Ba и Ca) и сопровождается ростом параметра элементарной ячейки.

Исследование замещения в позиции меди антимонида $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{23-6}$ показало, что на атомы других 3d-металлов можно заместить не более 4 атомов меди, что существенно меньше, чем в случае арсенида. Кроме того, протяженность твердых растворов указывает на противоположную тенденцию: никель практически не замещает медь, в то время как железо, марганец и хром встраиваются в кристаллическую решетку.

Наблюдаемые результаты можно объяснить в предположении, что катионы Eu^{2+} точно соответствуют по размеру пустотам в медь-сурьмяном каркасе. В этом случае возможны только те варианты замещения, которые приводят к расширению каркаса и некоторому ослаблению напряжений, возникающих из-за несоответствия размеров «гостя» и «хозяина». Этим можно объяснить и отсутствие аналога антимонида с несколько более крупным катионом Sr^{2+} .

Работа выполнена при частичной поддержке РФФ (грант №14-13-00089) и РФФИ (проект № 16-06-00661).

[1] Charkin D.O., Demchyna R., Prots Yu., Borrmann H., Burkhardt U., Schwarz U., Schnelle W., Plokhikh I.V., Kazakov S.M., Abakumov A.M., Batuk D., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Curfs C., Grin Yu., Shevelkov A.V. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 11173-11184.

[2] Charkin D.O., Demchyna R., Prots Yu., Borrmann H., Burkhardt U., Schwarz U., Plokhikh I.V., Kazakov S.M., Abakumov A.M., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Grin Yu., Shevelkov A.V. // XVIII International conference on «Crystal chemistry, X-Ray diffraction and spectroscopic studies of minerals»: October, 13-15 2014, Yekaterinburg, Russia, Book of abstracts. P. 208-209.

ГИДРАТЫ ОКСАЛАТОВ КАЛЬЦИЯ: СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ИХ РОЛЬ В ОБРАЗОВАНИИ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ

Изатулина А.Р., Гуржий В.В., Кузьмина М.А., Кржижановская М.Г., Франк-Каменецкая О.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия.

Известны три минерала оксалата кальция с разным количеством воды: каоцит ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), уэдделлит ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и уэвеллит ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Уэвеллит и уэдделлит имеют биогенное происхождение. Минералообразование гидратов оксалата кальция представляет интерес для минералогии, медицины и защиты памятников культурного наследия. Одноводный и двухводный оксалаты кальция являются наиболее часто встречающимися компонентами почечных камней человека (55%-75% в зависимости от региона). Каоцит встречается в составе почечных камней очень редко, но по данным некоторых исследователей может служить прекурсором образования двухводного и одноводного оксалатов кальция. В данной работе мы описали довольно сложную эволюцию структуры и состава кристаллических фаз оксалатов кальция в широком интервале температур с использованием монокристалльных и порошковых рентгеновских методов. Основные тенденции эволюции структурных комплексов можно охарактеризовать следующим образом: снижение количества молекул воды в соединениях увеличивает размерность структурных комплексов (от димеров и цепочек до слоистых структур), а также увеличивает плотность слоистых структур. В результате исследований установлено, что уэвеллит следует рассматривать как наиболее стабильную кристаллическую фазу в атмосферных условиях окружающей среды среди гидратов оксалатов кальция. Уэдделлит и каоцит превращаются в уэвеллит в результате дегидратации со временем и / или при нагревании. Более того, можно предположить, что большинство природных образцов уэдделлита и каоцита, были кристаллизованы совсем недавно или содержались в условиях охлаждения для предотвращения процессов дегидратации. В ходе монокристалльного исследования при нагревании были впервые структурно охарактеризованы два оксалата кальция: $\alpha\text{-CaC}_2\text{O}_4$ и новая модификация моногидрата оксалата кальция, причем последняя была получена впервые. Результаты исследований термического поведения оксалатов кальция с помощью метода порошковой терморентгенографии показывают, что структуры гидратов оксалатов кальция подвергаются существенно анизотропному изменению при нагревании. Наибольшее тепловое расширение наблюдается вдоль направления водородных систем связи, а самое низкое расширение или даже сжатие структур происходит из-за смещения соседних слоистых комплексов по направлению друг к другу и ортогонализации моноклинной симметрии. Наиболее сложное поведение наблюдается для фазы двухводного оксалата кальция, которая вначале подвергается существенному сжатию «цеолитных» каналов из-за высвобождения слабосвязанных внутриканальных молекул H_2O , после чего структура подвергается практически изотропному тепловому расширению. Сравнение результатов ТГА и рентгеновских экспериментов показало, что фазовый переход, вызванный дегидратацией, происходит в относительно большом температурном диапазоне и сильно зависит от скоростей нагрева. Фазовый переход может занять от нескольких минут (при самых высоких температурах) или может длиться года при более низких значениях (например, при комнатной температуре). Таким образом, фазовые переходы гидратов оксалатов кальция могут происходить со временем при температуре человеческого тела, что оказывает значительное влияние на здоровье человека.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для Ведущих научных школ НШ-3079.2018.5 и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-05-00986). Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuMo}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Исмагилова Р. М., Житова Е. С., Золотарев А. А. (мл.), Кривовичев С. В.
Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия,
rezeda_marsovna@inbox.ru.

В работе впервые проведено исследование высокотемпературного поведения соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$, которое было получено методом гидротермального синтеза [1].

Согласно данным рентгеноструктурного анализа соединение кристаллизуется в пространственной группе $Pnma$, $a = 8.5856(4)$, $b = 7.5821(4)$, $c = 13.6488(8)$ Å, $V = 888.50(8)$ Å³. Кристаллическая структура соединения состоит из двухрядных лент, вытянутых в направлении y и сложенных реберно связанными молибденовыми октаэдрами. Ленты связаны в трехмерную структуру через вершины медных тетраэдров (рис. 1).

Высокотемпературное исследование показало, что соединение стабильно до температуры 300-325 °С при которой происходит разложение вещества, вероятно, вызванное дегидратацией. Соединение $\text{CuMo}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ испытывает расширение в температурном интервале 25-275 °С. Коэффициенты термического расширения ($\times 10^{-5}$) при $T = 200$ °С составляют: $\alpha_a = 2.8$, $\alpha_b = 1.1$ и $\alpha_c = 1.3$ °С⁻¹. Максимальное и возрастающее с температурой расширение происходит в направлении x . При этом коэффициенты термического расширения α_b и α_c (при $T = 200$ °С) имеют почти одинаковые значения, но расширение в направлении y имеет затухающий характер с ростом температуры, в отличие от α_c . Соединение характеризуется достаточно сильной анизотропией термического расширения, $\alpha_{\max}/\alpha_{\min} = 2.5$. Минимальное термического расширения ($\alpha_{\min} = \alpha_b$) обнаруживается вдоль лент, состоящих из молибденовых октаэдров, связанных по ребрам, в этом же направлении, в основном, расположены короткие молибден-кислородные связи (наиболее прочные в структуре). В направлении z ($\alpha_{\text{mid}} = \alpha_c$) также прослеживается реберная связь молибденовых октаэдров, но $\langle\text{Mo-O}\rangle$ в этом направлении несколько больше. Существенно более сильное расширение происходит вдоль направления x , соответствующее соединению молибденовых цепочек с тетраэдрами CuO_4 по вершинам (рис. 1). Таким образом, молибденовые цепочки являются жесткой структурной единицей, мало подверженной влиянию температуры, а термическое расширение реализуется путем некоторых изменений в геометрии тетраэдров CuO_4 , более подверженных температурным деформациям.

Финансовая поддержка данного исследования обеспечена проектом Российского Научного Фонда (14-17-00071). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра «Рентгено-дифракционные методы исследования» и Геомодель.

[1] C. Tian, E. Wang, Y. Li, L. Xu, C. Hu, J. Peng (2004) A novel three-dimensional inorganic framework: hydrothermal synthesis and crystal structure of $\text{CuMo}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Journal of Solid State Chemistry, 177, 839–843

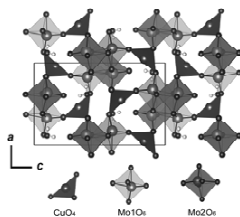


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ КТР, ПОЛУЧАЕМЫХ FLUX-МЕТОДОМ

Исупова Е.А., Иванов В.А., Андреев П.В., Фаддеев М.А., Боряков А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия, evgeniya.isupova@yandex.ru

Кристаллы титанил фосфата калия (КТР) с примесями гафния и циркония выращивались из раствора в расплаве (flux-метод) методом спонтанной кристаллизации.

В качестве исходного состава шихты для выращивания был выбран один из составов, исследованных в [1, 2]: 42 мол.% K_2O , 14 мол.% P_2O_5 , 14 мол.% TiO_2 , 30 мол. % WO_3 . Примесь HfO_2 или ZrO_2 замещала необходимую по стехиометрии часть, приходящуюся на TiO_2 так, что суммарная молярная доля оксида титана и оксида примесного атома оставалась равной 14 мол. %. Вещество кристаллизовалось на платиновой проволоке, помещаемой в платиновый тигель. Выращенные кристаллы отмывались в горячей воде от осевших на них незакристаллизовавшихся остатков раствор-расплава. Нами были выращены ряды кристаллов $KTi_{1-x}Hf_xOPO_4$ и $KTi_{1-x}Zr_xOPO_4$ со значениями мольных долей $HfO_2/(TiO_2 + HfO_2)$ или $ZrO_2/(TiO_2 + ZrO_2)$ в начальном составе в интервале от 0.005 до 0.13, а также опорный образец кристалла КТР (всего 25 образцов). Полученные образцы кристаллов перетирались в агатовой ступке.

Рентгеновский фазовый анализ (дифрактометр Shimadzu XRD-7000, излучение Cu-K α) показал, что все образцы являются однофазными, близкими по структуре к чистому КТР (PDF №00-035-0802). Обнаружена линейная зависимость между объемом элементарной ячейки и концентрацией циркония при $x < 0.07$. При дальнейшем увеличении концентрации циркония, объем ячейки почти не меняется. Зависимость между объемом элементарной ячейки и концентрацией гафния x разбивается на два близких к линейным участка с условной границей при $x \approx 0.05$. Таким образом, результаты рентгеновской дифрактометрии позволяют сделать вывод, что ионы примесей встраиваются в структуру кристаллов, замещая ионы титана.

Для количественного определения относительного содержания титана и циркония или гафния в выращенных кристаллах проводился элементный анализ на рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного типа (Shimadzu Lab Center XRF-1800) и на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (Prodigy High Dispersion ICP, Teledyne Leeman Labs).

Оба метода элементного анализ показали, что в исследуемых кристаллах количество циркония увеличивается с ростом его содержания в шихте вплоть до 0.07, а гафния до 0.05, далее их количество в пределах погрешностей не меняется. Значения, полученные двумя методами, совпадают в пределах погрешностей.

Расчет коэффициента распределения примесей по линейным участкам зависимостей их концентраций в кристалле от концентраций в шихте проводился методом наименьших квадратов. Среднее значение для циркония составляет 1.64 ± 0.11 , для гафния 2.37 ± 0.11 .

Выращенные серии образцов перспективны для изучения взаимосвязи структуры кристаллов и их нелинейно-оптических свойств.

1. K.Iliev et al., J. of Crystal Growth 100 (1–2), 225–232 (1990).
2. D.P. Shumov et al. Cryst. Res. Tech. 25(11), 1245-1250 (1990).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ (La, Sr)(Ga, Si, Mg)O_{3-y}, ДОПИРОВАННОЙ Bi₂O₃

Калева Г.М., Садовская Н.В., Мосунов А.В., Политова Е.Д.

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия
e-mail: kaleva@nifhi.ru*

Многокомпонентные сложные оксиды на основе галлата лантана LaGaO₃ рассматривают как альтернативные материалы электролитов для твердооксидных топливных элементов, функционирующих в области промежуточных температур (IT-SOFC). Гетерозамещенный галлат лантана La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-y} (LSGM) представляется наиболее перспективным кандидатом для IT-SOFC электролита ввиду его термодинамической стабильности в широком диапазоне парциальных давлений кислорода (1 – 10⁻²² атм.), высокой ионной проводимости и незначительной электронной проводимости. Ранее нами были изучены особенности кристаллической структуры, электропроводящие и магнитные свойства керамик состава LSGM со структурой перовскита при замещении катионов галлия катионами железа. Одним из эффективных подходов к оптимизации функциональных характеристик керамических материалов наряду с гетероалентным замещением катионов в базовом составе является введение сверхстехиометрических легкоплавких добавок, обеспечивающих интенсификацию процесса фазообразования, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение свойств керамики.

В данной работе методом твердофазного синтеза получены керамические образцы новых составов (La_{0.8}Sr_{0.2}){[Ga_{0.8-x}(Si_{0.5}Mg_{0.5})_x]Mg_{0.2}}O_{3-y} (x=0; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8), модифицированных легкоплавкой добавкой оксида висмута (5 вес. %), и изучены их кристаллическая структура, микроструктура и электропроводность. Фазовый состав и структуру керамик контролировали методом рентгенофазового анализа, микроструктуру и катионный состав отдельных зерен исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, электропроводность измеряли методом диэлектрической спектроскопии.

Согласно данным рентгенофазового анализа фаза со структурой перовскита формируется в образцах с x=0÷0.6. Указанные составы характеризуются псевдокубической структурой. Фрагменты дифрактограмм образцов с замещением части катионов галлия на катионы кремния и магния демонстрируют смещение дифракционных пиков с $h^2+k^2+l^2=10$ в область меньших углов, что указывает на небольшое увеличение объема псевдокубической элементарной ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов. На основании выполненного разложения дифракционного пика 310 с использованием программы «Fitfitvz» с последующим анализом профиля рефлекса для каждого образца рассчитаны значения параметра *a* элементарной ячейки и подтверждено его небольшое увеличение от *a*=3.907 Å до *a*=3.910 Å по мере роста содержания катионов кремния и магния, т.е. при повышении значения *x* от 0 до 0.6.

Установлено, что керамика характеризуется однородной микроструктурой с зернами преимущественно кубической формы размерами ~ 3-5 мкм с проявлением эффекта подплавления границ зерен, что отражает факт жидкофазного механизма спекания. Изучены температурные зависимости полной электропроводности синтезированных керамических образцов и подтверждены ее высокие значения в области температур вблизи 1000 К.

Выявлено, что отдельные модифицированные образцы характеризуются высокой плотностью, плотной упаковкой зерен и высокими значениями электропроводности при высоких температурах, что указывает на возможность их использования в качестве перспективных материалов электролитов для твердооксидных топливных элементов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-03-00581).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТРИХЛОРАЦЕТАТОВ $Cs[M(CCl_3COO)_3(H_2O)_3]$ ($M = Co, Ni$).

Карпова Е.В., Медовик М.Г., Захаров М.А.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Впервые синтезированы биметаллические трихлорацетаты цезия-кобальта и цезия-никеля. Полученные соединения являются изоструктурными и кристаллизуются в тригональной сингонии, пр.гр. $R\bar{3}$, $a = 10.5770(6)$, $c = 32.8213(2)$ Å, $V = 3179.9(4)$ Å³, $Z = 6$ для $Cs[Co(CCl_3COO)_3(H_2O)_3]$ и $a = 10.5404(4)$, $c = 32.7116(7)$ Å, $V = 3147.4(2)$ Å³, $Z = 6$ для $Cs[Ni(CCl_3COO)_3(H_2O)_3]$. В структуре можно выделить искаженные октаэдры $[M(CCl_3COO)_3(H_2O)_3]$, в которых расстояния до атомов кислорода карбоксилатных групп M-O(2) 2.059Å (Co) и 2.022Å (Ni) короче расстояний до атомов кислорода молекул воды M-O(1) 2.154Å (Co)

Рис. 1. Фрагмент структуры $Cs[Co(CCl_3COO)_3(H_2O)_3]$.

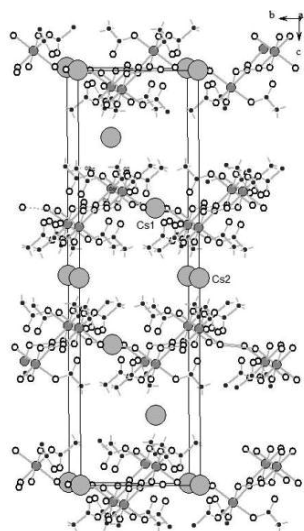


Рис. 1. Фрагмент структуры $Cs[Co(CCl_3COO)_3(H_2O)_3]$.

соединения кобальта, и зеленого, в случае соединения никеля, цвета были получены в результате медленного концентрирования раствора. Следует отметить, что различие в электронном строении, характера связи металл-кислород приводит к образованию соединений с отличающимися от трихлорацетата цезия-меди структурами.

и 2.108Å (Ni). Между собой октаэдрические анионы связаны очень слабыми водородными связями между атомами кислорода молекул воды O(2)...O(2)' длиной 3.2 Å. Таким образом образуются анионные слои, параллельные плоскости *ab* (рис.1).

Атомы цезия Cs(1) расположены внутри и Cs(2) между анионными слоями (рис.2).

При нагревании данные соединения ведут себя очень похоже – сначала происходит полное удаление воды и при последующем нагревании происходит разложение трихлорацетат-аниона. При этом образуется соединение, содержащее карбонат-анион в составе. У соединения никеля температура потеря воды выше, а разложения трихлорацетат-аниона ниже, чем у аналогичного соединения кобальта. Оба эти процесса завершаются до 200°C. При последующем нагревании происходит дальнейшее разложение при 650°C в случае соединения кобальта и 750°C – соединения никеля.

Синтез биметаллических трихлорацетатов цезия-кобальта и цезия-никеля проводили по аналогичной методике, что и в случае соединения цезия-меди [1]. Карбонаты

растворяли в водном растворе трихлоруксусной кислоты, взятой в 10% избытке. Кристаллы малинового, в случае соединения кобальта, и зеленого, в случае соединения никеля, цвета были получены в результате медленного концентрирования раствора. Следует отметить, что различие в электронном строении, характера связи металл-кислород приводит к образованию соединений с отличающимися от трихлорацетата цезия-меди структурами.

[1] Кристаллическая структура двойных трихлорацетатов меди и щелочных металлов. Карпова Е.В., Захаров М.А., Медовик М.Г. Тезисы VII Национальной кристаллохимической конференции, Суздаль, 17-21 июня 2013, с.110.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu(II) и Ni(II) НА БАЗЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АЗАКРАУН-ЭФИРОВ

Кварталов В.Б.^{1,2}, Антипин А.М.^{1,2}, Колядина Н.М.³, Давыдов В.В.³

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

ФНИИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

³Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

kvartalov@gmail.com

Азакраун-эфиры являются перспективными объектами исследований, благодаря их координационной активности, селективности к катионам металлов. Фундаментальный интерес представляет поиск новых типов комплексных соединений на их основе и исследование особенностей их строения. Практический интерес связан с перспективами их использования в качестве настраиваемых и управляемых молекулярных устройств, так и в качестве лекарственных средств нового класса[1].

В настоящей работе синтезированы поликристаллические образцы комплексных соединений на основе макроциклических азакраун-4-эфиров, содержащих этоксикарбонил (I) α - и β -пиридин-замещенный 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан (комплексы II и III), и арил-замещенный пиперидон (IV). Комплексные соединения I и II, содержащие никель и медь соответственно, также получены в виде монокристаллов. Индивидуальность веществ была подтверждена данными элементного анализа (EuroEA Elemental Analyser), ИК-спектроскопией (ФТ 801). Данные о параметрах элементарных ячеек получены на порошковом дифрактометре Miniflex 600. Монокристаллы комплексов I и II исследовались на лабораторном дифрактометре Xcalibur E и с использованием синхротронного излучения на станции «Белок» в НИЦ «Курчатовский институт».

Молекула комплекса I состоит из четырёх попарно псевдосимметричных лигандов молекулы L, соединенных через координационные связи трех атомов никеля, имеющих октаэдрическое окружение. Лиганд в данном случае выступает в роли бидентатного в отличие от изученных ранее комплексов с никелем [2]. Каждая из четырех молекул лиганда данного тетрамера задействована в координации атома центрального атома Ni через атомы кислорода пиперидиновых фрагментов, два атома кислорода принадлежат двум этоксикарбонильным остаткам. Две другие позиции Ni расположены симметрично и также окружены шестью атомами кислорода.

В составе кристалла II были обнаружены две возможные конфигурации комплекса с различными способами координации лигандом атомов металла, что свидетельствует о существовании двух путей прохождения реакции комплексообразования: через краун-эфирный фрагмент и через азотсодержащий ДАБЦН-макроцикл. В молекуле комплекса II(1) атом меди окружен двумя атомами брома и тремя атомами азота, принадлежащими биспидиновому фрагменту. В молекуле комплекса II(2) атом меди окружен одним атомом брома, тремя атомами азота, принадлежащими биспидиновому фрагменту и одним атомом азота от краун-эфирного фрагмента. Катион-анионные расстояния несколько удлинены, что приводит к ослаблению координационных связей. Важную роль в стабилизации столь громоздких макроциклических молекул играют внутримолекулярные водородные связи.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки и в рамках выполнения госзадания ФНИИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

1. С. З. Вацадзе, В. С. Тюрин, Н. В. Зык, и др. // Изв. Акад. наук. Серия химическая, 2005. № 8. С. 1773.

2. Логачева Н. М., Баулин В. Е., и др. // Коорд.. химия, 2009, Т. 35. № 3. С. 163

ПРОПИОНАТЫ РЗЭ И РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА.

Кендин М.П., Цымбаренко Д.М.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия.
mr.kendin@mail.ru, tsymbarenko@gmail.com*

В настоящее время в научной литературе большое внимание уделяется исследованию координационных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с полидентатными органическими лигандами, в частности, алифатическим карбоксилатам. Ранее было показано, что эти соединения являются удобными прекурсорами для нанесения тонких пленок оксидов РЗЭ из раствора, а также могут быть использованы в дизайне координационных полимеров. В то же время наиболее полные структурные данные имеются только для ацетатов и пивалатов РЗЭ. Поэтому цель данной работы — исследование состава, термического поведения и структуры пропионатов РЗЭ и их разнолигандных комплексов с полиаминами, а также установление кристаллохимических закономерностей в изменении этих характеристик по ряду РЗЭ.

В рамках работы для всех РЗЭ были синтезированы сольваты общего состава $LnPrOp_3 \cdot xH_2O \cdot yHPrOp$ ($x = 0-2$; $y = 0-0.25$). Для данных сольватов методами РФА, ИК-спектроскопии и ТГА в воздушной атмосфере был определен состав и изучено термическое поведение.

Для всех лантанидов в ряду Sm–Ho доказано существование структуры $[Ln(H_2O)_2PrOp_3]_2 \cdot 0.5HPrOp$, ранее описанной только для Dy. Методами РСА и РФА доказана изоструктурность соединения Dy и полученных в работе сольватов. Молекула представляет собой centrosymmetric димер, КЧ центрального иона 9, координационный полиэдр – искаженная одношапочная тетрагональная антипризма. Посредством полнопрофильного уточнения порошковых рентгенограмм определены параметры решетки выделенных соединений, в ряду Sm–Ho наблюдается монотонное уменьшение объема элементарной ячейки, что связано с уменьшением ионного радиуса РЗЭ.

Показано, что пропионаты Y, Er–Lu выделяются из раствора в виде моногидратов $LnPrOp_3 \cdot H_2O$. В литературе описаны два структурных типа $LnPrOp_3 \cdot H_2O$: α -фаза (для Y) и β -фаза (для Yb и Lu). Методом РФА установлена принадлежность выделенных $LnPrOp_3 \cdot H_2O$ (Ln: Y, Er–Lu) к данным фазам, а также доказано существование β -фазы для Y, Er и Tm. Интересно, что данные РСА при 120 К показывают существование α -фазы для Y и Tm. Таким образом, предполагается возможность низкотемпературных фазовых переходов для $LnPrOp_3 \cdot H_2O$.

Для соединения $[Pr_2(H_2O)_3PrOp_6] \cdot 3H_2O$, ранее описанного в литературе, методом РСА удалось с большей точностью определить параметры решетки и координаты атомов.

Согласно данным термического анализа, полученные сольваты отщепляют молекулы воды и кислоты в диапазоне температур 50 – 150°C. В результате образуются безводные пропионаты, которые были отдельно синтезированы методом термической сушки соответствующих сольватов в динамическом вакууме. Для дальнейшего изучения структуры безводных пропионатов предполагается выращивание монокристаллов сольвотермальным методом и выполнение РСА.

Полученные безводные пропионаты иттрия и тулия были успешно использованы для синтеза разнолигандных комплексов с диэтилентриамином (DETA) $LnPrOp_3 \cdot xDETA$. Соединения были выделены в результате синтеза в абсолютированном ацетонитриле в атмосфере сухого аргона. Получены монокристаллы комплексов, с которых будет выполнен РСА. Полученные комплексы легко гидролизуются на воздухе, что позволяет их использовать в качестве прекурсоров для нанесения тонких пленок РЗЭ-содержащих оксидов методом химического осаждения из растворов.

НОВЫЕ ИНДУЦИРОВАННЫЕ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ СЕМИКООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(II) С ПЕНТАДЕНТАТНЫМ ЛИГАНДОМ dapsc .

Сасновская В.Д.,¹ Копотков В.А.¹ Корчагин Д.В.,¹ Гильмутдинов И.Ф.,² Ягубский Э.Б.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия, slavaoven@mail.ru
²Казанский Федеральный Университет, г. Казань, Россия.

Изучение природы физического явления, в результате которого возникают уникальные магнитные свойства в мономолекулярных (single molecule magnet (SMM)) и одноцепочечных (single chain magnet (SCM)) магнитов, является актуальной фундаментальной задачей. Согласно теоретическим представлениям высота барьера намагниченности (U_{eff}) в SMMs определяется двумя параметрами: значением полного спина (S_T) и величиной одноосной магнитной анизотропии ($D < 0$). Было также установлено, что U_{eff} практически не коррелирует с величиной спина и увеличение магнитной анизотропии D является единственным эффективным способом получения высоких значений барьера намагниченности. Один из подходов к увеличению анизотропии заключается в модулировании лигандного окружения иона металла, так как анизотропия зависит от координационной геометрии металлов-комплексобразователей. Экспериментальные и теоретические исследования семикоординационных пентагонально-бипирамидальных металлокомплексов показали, что такие соединения являются перспективным анизотропными носителями спина [1]. В этой связи большой интерес представляют мооядерные пентагонально-бипирамидальные комплексы Co(II) , который обладает ненулевым орбитальным моментом. Было обнаружено, что некоторые из этих комплексов показывают большую положительную магнитную анизотропию ($D > 0$) и являются мономолекулярными магнитами: при наложении постоянного магнитного поля они демонстрируют медленную магнитную релаксацию [2].

В настоящей работе обсуждаются результаты получения кристаллов катионных комплексов Co(II) с пентадентатным (N_3O_2) основанием Шиффа dapsc ($\text{dapsc} = 2,6$ -диацилпиридин-бис(семикарбазон)) в разном зарядовом состоянии, с различными противоионами и различными апикальными, рисунок 1. Изучены молекулярные и кристаллические структуры синтезированных комплексов и их статические и динамические магнитные свойства. Проанализированы магнитно-структурные корреляции.

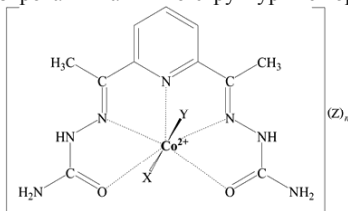


Рисунок 1. Семикоординационные комплексы Co(II) с пентадентатным основанием Шиффа dapsc , где $X=Y=H_2O$, $Z = ClO_4^-, NO_3^-, CH_3COO^-$; $X = H_2O$, $Y = Cl^-$, $Z = Cl^-$; $n = 1, 2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 18-33-01046 мол_a).

Список литературы

- [1] Ruamps, R.; Batchelor, L.J.; Maurice, R.; Gogoi, N.; Jiménez-Lozano, P.; Guihéry, N.; de Graaf, C.; Barra, A.L.; Sutter, J.-P.; Mallah, T. Origin of the Magnetic Anisotropy in Heptacoordinate Ni^{II} and Co^{II} Complexes // Chem. Eur. J. –2013, –Vol.19, –P. 950-956.
- [2] Shao, D.; Zhang, S.-L.; Shi, L.; Zhang, Y.-Q.; Wang, X.-Y. Probing the Effect of Axial Ligands on Easy-Plane Anisotropy of Pentagonal-Bipyramidal Cobalt(II) Single-Ion Magnets // Inorg. Chem. – 2016. –Vol. 55, –P. 10859-10869.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ L-ЭНАНТИОМЕРА И DL-РАЦЕМАТА ФЕНИЛГЛИЦИНА

Котельникова Е.Н.¹, Крючкова Л.Ю.¹, Золотарев А.А.¹, Бочаров С.Н.¹, Лоренц Х.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

²Макс-Планк Институт динамики комплексных технических систем, г. Магдебург, Германия

Фенилглицин широко используется при синтезе индиго. Молекула фенилглицина $C_8H_9NO_2$ содержит ароматическую фенильную группу C_6H_5 , которая замещает один из атомов Н в молекуле глицина $C_2H_5NO_2$. В отличие от подавляющего большинства других аминокислот молекула глицина не содержит хирального центра, однако замещение $C_6H_5 \rightarrow H$ приводит к его появлению у молекулы фенилглицина.

Известно, что в этой системе формируется эквимольное двойное соединение, или DL-рацемат. Методом порошковой рентгенографии изучены пределы твердых растворов в правой половине симметричной системы энантиомеров фенилглицина, то есть изучены составы в интервале DL-рацемат—L-энантиомер. Объектами исследования являлись исходные реактивы L-энантиомера и DL-рацемата и перекристаллизованные из водных растворов образцы L-энантиомера и DL-рацемата и образцы смесей шести составов DL/L = 90/10, 75/25, 50/50, 33/67, 25/75 и 10/90 %. Методом рентгеноструктурного анализа изучены выращенные из водных растворов монокристаллы L-энантиомера и DL-рацемата, а также монокристаллы, полученные в результате кристаллизации из водных растворов смесей четырех составов DL/L = 33/67, 50/50, 67/33 и 75/25 %.

Установлено, что пределы твердых растворов в этой системе весьма ограничены, так как даже у составов DL/L = 90/10 и 10/90 % выявляются пики примесных фаз L-энантиомера и DL-рацемата соответственно. Отсюда следует, что все промежуточные составы системы (в интервале составов между DL ≥ 10 и ≤ 90 % и, соответственно, между L ≤ 90 и ≥ 10 %) представляют собой эвтектические смеси DL + L, или так называемые конгломераты.

Впервые определена кристаллическая структура L-энантиомера. Пространственная группа $P2_1$; параметры моноклинной ячейки: $a = 9.6721(7)$ Å, $b = 5.1288(4)$ Å, $c = 14.9720(11)$ Å и $\beta = 90.098(7)^\circ$; $Z = 4$; формула $C_8H_9NO_2$. Результаты определения кристаллическая структура DL-рацемата находятся в полном согласии с соответствующими данными, содержащимися в Кембриджском банке структурных данных CSD.

Нами также определены кристаллические структуры четырех «смешанных кристаллов». Их состав предположительно должен был отвечать составам DL/L = 33/67, 50/50, 67/33 и 75/25 %. Однако, эти кристаллические структуры обнаружили полное соответствие не только друг другу, но и кристаллической структуре DL-рацемата. Кристаллические структуры всех перечисленных составов характеризуются пространственной группой $P2_1/c$, которая невозможна в случае хиральных структур. Отсюда следует, что кристаллические структуры были определены у DL-компонентов эвтектических смесей DL + L.

Получение монокристаллов энантиомеров в этой системе весьма сложная задача. Этим можно объяснить отсутствие сведений о кристаллической структуре L-энантиомера фенилглицина. Это же позволяет объяснить «одинаковость» кристаллических структур у кристаллов, выращенных из «смешанных водных растворов» методом изотермического испарения растворителя. По признаку качества среди отобранных кристаллов для их последующего анализа методом рентгеноструктурного анализа оказались кристаллы DL-рацемата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-05-00837) и мероприятия НИР № 2/15 СПбГУ (шифр 3.38.243.2015) с использованием оборудования Ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» научного парка СПбГУ.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ДЕКОРИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ WC, ZrO₂ И Al₂O₃

Кремлев К.В.¹, Андреев П.В.², Забродина Г.С.¹, Вилков И.В.², Обьедков А.М.¹, Кетков С.Ю.¹, Каверин Б.С.¹, Семенов Н.М.¹, Гусев С.А.³, Татарский Д.А.³

¹*Институт металлоорганической химии РАН, г. Нижний Новгород, Россия,*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия,*

³*Институт физики микроструктур РАН, г. Нижний Новгород, Россия, kkremlev@mail.ru.*

Гибридные наноматериалы на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и наноразмерных покрытий различных оксидов и карбидов металлов являются уникальными объектами, имеющими широкий спектр потенциальных применений. Благодаря совокупности уникальных свойств МУНТ и свойств наноразмерных металлосодержащих покрытий на основе вольфрама, циркония и алюминия, такие гибридные материалы могут иметь высокую эффективность, например, в качестве катализаторов пиролиза углеводородов.

Синтез наноструктурированных гибридных материалов на основе МУНТ проводился путем нанесения нанокристаллических покрытий, содержащих цирконий, алюминий и вольфрам, на поверхность МУНТ методом осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (МОСVD). Осаждение проводилось в течение 1 часа в разработанном кварцевом реакторе, в который помещались исходные МУНТ и прекурсор покрытия (ацетилацетонат циркония, ацетилацетонат алюминия или карбонил вольфрама). Температура проведения реакции варьировалась от 500°C до 600°C в зависимости от прекурсора.

Полученные таким образом новые гибридные материалы были исследованы с помощью широкого набора физико-химических методов анализа, среди которых термогравиметрия, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и электронная микродифракция. С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что синтезированные гибридные материалы представляют собой МУНТ, равномерно покрытые наноразмерными покрытиями или наночастицами. Методом рентгенофазового анализа в образцах установлено наличие фаз WC, ZrO₂ или Al₂O₃, помимо фазы, соответствующей углеродным нанотрубкам. Методом просвечивающей электронной микроскопии были установлены не только строение и морфология полученных на поверхности МУНТ нанопокровов, но также проведен анализ структуры материала на основе микродифракционной картины рассеяния электронов на различных участках образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00776).

ПРЕДЕЛЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ ЭНАНТИОМЕРОВ АМИНОКИСЛОТ L-ЛЕЙЦИН—L-ИЗОЛЕЙЦИН

Крючкова Л.Ю.¹, Котельникова Е.Н.¹, Золотарев А.А.¹, Лоренц Х.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

²Макс-Планк Институт динамики комплексных технических систем, г. Магдебург, Германия

Установлены пределы твердых растворов в системе энантиомеров изомерных компонентов системы L-лейцин—L-изолейцин, в их числе: 1) исходные реактивы L-лейцина (Leu) и L-изолейцина (Ile) и механические смеси исходных реактивов Leu/Ile = 20/80, 65/35, 50/50, 35/65 и 80/20 мол. % в качестве эталонов сравнения; 2) перекристаллизованные из водных растворов образцы L-лейцина и L-изолейцина; 3) выращенные из водных растворов методом изотермического испарения образцы смесей Leu/Ile = 85/15, 80/20, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50, 45/55, 40/60, 35/65 и 20/80 мол. %.

Химические формулы компонентов системы – лейцина и изолейцина – одинаковые, так как компоненты являются изомерами одного и того же химического соединения C₆H₁₃NO₂. Одинаковость формул «сближает» систему энантиомеров изомерных компонентов с системой энантиомеров одного соединения. С другой стороны, строение молекул у изомеров разное, и это «сближает» систему энантиомеров изомерных компонентов с системами энантиомеров разных соединений. Молекула лейцина характеризуется одним хиральным центром, а молекула изолейцина – двумя хиральными центрами.

Результаты наших исследований показали, что пределы твердых растворов в системе L-лейцин—L-изолейцин ограничены. Составы Leu/Ile = 85/15, 80/20, 70/30 и 20/80 % представляют собой твердые растворы (ss) типа ssLI и ssIL соответственно. Остальные составы системы представлены в основном двухфазными смесями. Для понимания природы этих смесей выполнены монокристалльные исследования двух кристаллов, выращенных в ходе одного и того же эксперимента. Расшифрованные кристаллические структуры этих кристаллов оказались идентичными: $a = 9.6380(3) \text{ \AA}$, $b = 5.28235(17) \text{ \AA}$, $c = 14.6160(7) \text{ \AA}$ и $\beta = 104.128(4)^\circ$; $Z = 4$; пр. гр. $P2_1$. Молекулы занимают две неэквивалентные позиции в ячейке. Одна позиция относится к молекуле изолейцина. Позиция другой молекулы разупорядочена. Ее практически равновероятно занимают молекула лейцина и молекула изолейцина. Отсюда следует, что в системе формируется неэквимолярное дискретное соединение LI₃ (Leu:Ile = 1:3 мол %), подобно соединению V₂I в изученной нами ранее системе L-валин—L-изолейцин [1, 2]. На основе соединения LI₃ также могут формироваться твердые растворы. Соответственно могут быть выделены двухфазные смеси двух типов: ssLI + ssLI₃ и ssLI₃ + ssIL. Обнаружение соединения LI₃ принципиально отличает результаты наших исследований от результатов изучения этой системы другими авторами [3, 4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-05-00837) и мероприятия НИР № 2/15 СПбГУ (шифр 3.38.243.2015) с использованием оборудования Ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» научного парка СПбГУ.

[1] E. N. Kotelnikova, A. I. Isakov, H. Lorenz (2017): Non-equimolar discrete compounds in binary chiral systems of organic substances, *CrystEngComm*, 19 (14), 1851–1869.

[2] A. I. Isakov, E. N. Kotelnikova, S. Muenzberg, S. N. Bocharov, H. Lorenz (2016): Solid Phases in the System L-Valine – L-Isoleucine, *Cryst. Growth Des.*, 16 (5), 2653–2661.

[3] C. E. Messer, G. Malakoff, J. Well, S. Lablb (1981): Phase Equilibrium Behavior of Certain Pairs of Amino Acids in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem.*, 85, 3533–3540.

[4] S. A. Raza, U. Schacht, V. Svoboda, D. P. Edwards, A. J. Florence, C. R. Pulham, J. Sefcik, I. D. H. Oswald (2018): Rapid continuous antisolvent crystallization of multi-component systems, *Cryst. Growth Des.*, 18 (1), 210–218.

О РОЛИ ВЗРЫВОПОДОБНЫХ ФАЗОВЫХ (КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ) ПЕРЕВРАЩЕНИЙ ПОРОД ЗЕМНОЙ КОРЫ В ВОЗНИКНОВЕНИИ ГЕОТЕКТОНИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Сафонов О.Г., Кузнецов М.В., Короновский Н.В.

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия,
e-mail: barelko@icp.ac.ru*

В ИПХФ РАН в ходе изучения химических и фазовых превращений в твердых метастабильных средах ранее было открыто явление, связанное с инициированием процесса взрывоподобного превращения в ответ на локальное хрупкое разрушение матрицы даже при сверхнизких (77 К и 4.2 К) температурах [1]. Наиболее ярко этот процесс реализовался в ходе спонтанной кристаллизации стеклоподобной аморфизованной матрицы [2]. Ещё средневековые исследователи - алхимики, работавшие с расплавами стёкол, окрестили явление взрывного распада замороженной стекольной капли при ее локальном скалывании взрывом «батавской слезки» или взрывом «капли принца Руперта». Теоретическая модель этого явления, основанная на представлении о действии положительной обратной связи между хрупким разрушением твердой матрицы и включением процесса кристаллизации, была предложена в работе [3]. Современные исследователи нашли коммерческое приложение названному феномену. Каждый может в любой аптеке приобрести изделие, названное «Грелкой многоразового пользования» (типа «Лор», «Матрац», «Воротник» и др.). Его действие основано на использовании легкоплавкой соли, брикет которой последовательно плавится и остекловывается и, таким образом, является источником тепла на стадии кристаллизации, возникающей в ответ на внесенное возмущение. Инициатором «включения» грелки, таким образом, будет акт локального скалывания остеклованного брикета. С этой целью на данном изделии был размещен «запал». С нашей точки зрения Земная кора представляет собой крупномасштабную среду, в которой размещены огромные массы остеклованных магматических пород, способных к взрывной кристаллизации, то есть к генерации возмущений геотектонического характера. Современная геофизика активно оперирует такими понятиями, как полиморфизм и полиморфные превращения в Земной коре. Таким образом, вышеописанная идеология может быть также применена и к геологическому объекту. Первый шаг к этому был сделан в работе [4]. Явления полиморфизма и полиморфных превращений присущи отнюдь не только геологическим объектам. Изучение закономерностей фазовых превращений может получить своё развитие также применительно к различным технологическим процессам. В частности, здесь может быть приведен пример мартенситных превращений в сталях и сплавах, активно изучаемых специалистами в области физики твердого тела и металловедения [5].

Литература

1. Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Баркалов И.М., Пумир А., Известия Академии наук. Серия химическая, 2011, №7, с.1262-1266.
2. Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Баркалов И.М., Доклады АН СССР, 1989, т.306, №3, с.654-657.
3. Pumir A., Barelko V., European Physics Journal, 2001, B22, pp.71-77.
4. Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Сафонов О.Г., Кузнецов М.В., Наука в России, 2014, №6, с. 25-31.
5. [ru.Wikipedia.org](http://ru.wikipedia.org), Мартенситные превращения

ПОИСК И СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ХАЛЬКОГЕНИТ-ГАЛОГЕНИДОВ 3d-МЕТАЛЛОВ

Кузнецова Е.С.¹, Оленев А.В.^{1,2}, Бердоносов П.С.¹, Долгих В.А.¹
¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
²ООО «Синус Тета», Москва, Россия
E-mail: e.kuznetsova@inorg.chem.msu.ru

Фундаментальной проблемой современной неорганической химии является установление взаимосвязи между химическим составом, кристаллической структурой и физическими свойствами соединений. Представители класса сложных селенит-галогенидов, благодаря наличию группировки SeO_3E со стереохимически активной парой электронов, проявляют тенденцию к образованию кристаллических структур с открытыми каркасами, содержащими полости или каналы [1, 2]. При наличии в составе катионов, обладающих магнитным моментом, селенит-галогениды могут формировать магнитные подсистемы низкой размерности и проявлять свойства низкоразмерных магнетиков.

Представляет определённый интерес наблюдение за изменением структурных характеристик и варьированием структурнозависимых физических свойств в ряду таких соединений. Одним из объектов, на котором представляется возможным выполнить такой анализ, выступает семейство селенит-галогенидов, родоначальником которого является минерал франсисит $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ (пр. гр. *Pmmn*, $a = 6.354$, $b = 9.630$, $c = 7.220$ Å, $Z = 2$) [3]. Структура данного соединения представляет собой открытый каркас, образованный искажёнными кубами $[\text{BiO}_8]$, плоскими квадратами $[\text{CuO}_4]$ и пирамидами $[\text{SeO}_3\text{E}]$, где E – неподелённая электронная пара атома селена. Квадраты $[\text{CuO}_4]$ соединены вершинами, и атомы меди формируют искажённую сетку кагоме. Из литературы известно о возможности варьирования галогенид-анионов, а также о возможности замены висмута на ионы редкоземельных элементов с сохранением принципиальных особенностей структуры [4-6].

В данной работе сообщается о синтезе соединений $\text{Cu}_3\text{M}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Lu}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) со структурой минерала франсисита. Показано, что соединения состава $\text{Cu}_3\text{M}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ образуются для $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Lu}$, в то время как бромидные аналоги – только для $\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$. Соединения $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$, $\text{Cu}_3\text{Lu}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ получены впервые. Все образцы были получены в виде порошков методом ампульного синтеза (отжиг при $t^\circ = 575^\circ\text{C}$ в течение 72 часов). Уточнение структур фаз $\text{Cu}_3\text{M}'(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ ($\text{M}' = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и $\text{Cu}_3\text{M}''(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ ($\text{M}'' = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Nd}$) по данным порошковой рентгеновской дифракции осуществляли с помощью программы JANA2006.

В докладе обсуждается взаимосвязь состава и структурных характеристик полученных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00463).

Литература

1. Millet P., Johnsson M., Pashchenko V., Ksari Y., Stepanov A., Mila F. // *Solid State Ionics*. 2001. V. 141-142. P. 559-565.
2. Johnsson M., Lidin S., Törnroos K.W., Bürgi H.-B., Millet P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 4292-4295.
3. Pring A., Gatehouse B.M., Birch W.D. // *American Mineralogist*. 1990. V. 75. P. 1421-1425.
4. Millet P., Bastide B., Pashchenko V., Gnatchenko S., Gapon V., Ksari Y., Stepanov A. // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. P. 1152-1157.
5. Berrigan R., Gatehouse B.M. // *Acta Cryst.* 1996. V. C52. P. 496-497.
6. Бердоносов П.С., Долгих В.А. // *Журн. неорг. химии*. 2008. Т. 53. №9. С. 1451-1456.

НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ π -ДОНОРА BDH-ТПР С МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ $[\text{ReO}_4]^{2-}$ И $[\text{ReF}_6]^{2-}$.

Куш Н.Д., Шилов Г.В., Буравов Л.И., Зверев В. Н., Ягубский Э.Б.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия.

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия.

Создание новых полифункциональных соединений является одним из наиболее приоритетных направлений в химии современных материалов. Среди них соединения, обладающие электропроводностью и магнетизмом в одной кристаллической решетке, являющиеся объектами интенсивного изучения. Этот интерес, в частности, связан с возможным синергизмом этих свойств, что может привести к новым явлениям. Недавно был синтезирован и структурно охарактеризован проводящий мономолекулярный магнит (single molecule magnet (SMM)), $(\text{BEDO})_4[\text{ReF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, BEDO–бис(этилендиокси)тетрагидрофульвален [1], в котором высокая проводимость (вплоть до 4,2 К) и мономолекулярный магнетизм сосуществуют в одном температурном диапазоне. Этот результат открывает путь к новым, высоко проводящим при гелиевых температурах SMMs на основе катион-радикальных солей. В данной работе мы исследовали влияние природы донора на состав и свойства новых катион-радикальных солей, полученных в присутствии электролита $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{ReF}_6$, обладающего свойствами SMM. В качестве π -донора был использован 2,5-бис(1,3-дигиолан-2-илиден)-1,3,4,6-тетрагидропентален (BDH-ТПР), молекула которого, в отличие от BEDO, имеет более протяженный σ -связанный фрагмент за счет уменьшения размеров π -электронной системы донора. Впервые получены монокристаллы катион-радикальных солей $(\text{BDH-ТПР})_3(\text{ReO}_4)_2$ (I) и $(\text{BDH-ТПР})_4\text{ReF}_6$ (II). Изучены их структуры при $T=150$ К и проводящие свойства. Исследование магнитных свойств II – в прогрессе.

Соединение I кристаллизуется в триклинной ячейке с параметрами $a=8.0214(4)\text{Å}$, $b=9.3521(4)\text{Å}$, $c=17.4018(7)\text{Å}$, $\alpha=97.018(4)^\circ$, $\beta=98.064(4)^\circ$, $\gamma=110.032(4)^\circ$, $V=1193.82(9)\text{Å}^3$, пр. группа $P(-1)$, $Z=1$, $R_f=0.0485$. Основные кристаллографические параметры для соли II: - триклинная ячейка, $a=13.5224(4)\text{Å}$, $b=18.4114(6)\text{Å}$, $c=19.3598\text{Å}$, $\alpha=84.489(2)^\circ$, $\beta=87.940(2)^\circ$, $\gamma=75.510(2)^\circ$, $V=4644.7(2)\text{Å}^3$, пр. группа $P(-1)$, $Z=3$, $R_f=0.1125$. Оба соединения имеют слоистую структуру, для которой характерно чередование проводящих катион-радикальных слоев κ -типа и изолирующих анионных слоев. Катион-радикалы в проводящих слоях соли I связаны между собой сеткой из коротких контактов $\text{S}\dots\text{S}$ (3.257-3.567 Å) и $\text{S}\dots\text{C}$ (3.312-3.400 Å), а в II – короткими контактами $\text{S}\dots\text{S}$ (3.504-3.595 Å), $\text{S}\dots\text{C}$ (3.447 Å) и водородными связями $\text{S}\dots\text{HC}$ (2.895 Å). Между катионными и анионными слоями также существуют укороченные контакты типа $\text{S}\dots\text{O}$ (2.916 Å и 3.120 Å), $\text{C}\dots\text{O}$ (2.964-3.156 Å) и водородные связи $\text{CH}\dots\text{O}$ (2.391-2.671 Å) в I и $\text{CH}\dots\text{F}$ (2.426 и 2.636 Å) в II.

Катион-радикальная соль I является металлом вплоть до 4 К. При наложении внешнего давления до 1 Кбар ее проводимость растет с понижением температуры, однако сверхпроводящего перехода не наблюдается. Соединение II демонстрирует металлический ход сопротивления до температуры ~ 50 К. Ниже этой температуры наблюдается небольшой рост сопротивления.

Установлено влияние природы донора и условий синтеза на состав и свойства полученных катион-радикальных солей, а также возможность окисления Re^{4+} до Re^{6+} с образованием аниона $[\text{ReO}_4]^{2-}$.

Литература

1. N.D. Kushch, L.I. Buravov, V.A. Kopotkov, G.V. Shilov, E.B. Yagubskii, P.A. Lizyakina. Book of Abstracts of Kazan Federal Press, 2017, P. 115. (XVIth International Seminar on Inclusion Compounds, Kazan, Russia, 26 June -30 June, 2017)

Работа выполнена по теме Государственной регистрации № 0089-2014-0026 и с частичной финансовой поддержкой РФФИ (гранты № 17-03-00167 и № 18-02-00280).

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУР МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ВКЛЮЧАЯ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НА ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

Лазаренко В.А., Зубавичус Я.В., Дороватовский П.В.

Научный исследовательский центр "Курчатовский институт", г. Москва, Россия.

Несмотря на повседневное увеличение спроса на решение задач координационной химии и соответственно работы с малыми молекулами, количество синхротронных станций для монокристалльной дифракции на small molecules мало. Основными можно назвать станции I19 на Diamond, 11.3.1 на ALS, BM01 на ESRF, XRD на Elettra, в то время как станций, специализированных для макромолекулярных объектов на порядок больше. В основном это связано с популярностью биологических задач в современном мире, а так же особенностями кристаллов макромолекул, из-за которых сбор данных на лабораторном источнике становится практически невозможным.

Использование источника синхротронного излучения для экспериментов с кристаллами низкомолекулярных соединений позволяет проводить эксперименты на небольших кристаллах (порядка микрона), уменьшает время эксперимента, а так же существенно улучшает разрешение и позволяет собирать данные на больших углах 2θ .

В отличие от макромолекулярных соединений, таких как белки и сложные биологические комплексы, низкомолекулярные соединения, в особенности неорганические, менее подвержены радиационному повреждению, что позволяет в большинстве случаев опустить процедуру серьезной оптимизации эксперимента и проводить сбор данных с любого участка кристалла, ограничиваясь лишь набором полноты экспериментальных данных. Так же, возможность проведения XAFS экспериментов позволяет в некоторых случаях дополнить данные монокристалльной дифракции и разрешить трудности идентификации близких атомов. Объединение всех вышеперечисленных факторов делает использование синхротронов для решения задач координационной химии незаменимым инструментом. Именно поэтому на синхротроне Курчатовского института был выделен отдельный канал для задач такого типа [1].

Металл-органические координационные полимеры являются перспективным классом соединений для измерений в области катализа, сорбции и разделения газов, создания люминесцентных сенсоров и др [2]. В данной работе в качестве примера представлены несколько структур металл-органических каркасов, полученных с помощью метода монокристалльной дифракции на источнике синхротронного излучения Курчатовского института. Полученные структуры опубликованы в Кембриджской базе данных, а так же написаны статьи, описывающие их синтез и строение [3-4].

Литература

[1] Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Burlov A.S., Koshchienko Y.V., Vlasenko V.G., Khrustalev V.N., Crystals. 2017. V. 7. P 325-1-19.

[2] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su. Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 6011.

[3] Cheplakova A.M., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Lazarenko V., Khrustalev V.N., Vinogradov A.S., Karpov V.M., Platonov V.E., Fedin V.P. Dalton Transactions. 2018 47, 3283-3297

[4] Чеплакова А.М., Федосеев И. С., Дороватовский П.В., Лазаренко В.А., Зубавичус Я.В., Хрусталев В.Н., Федин В.П., ЖСХ 2018, том 59, №2, с442-445.

ДИАГНОСТИКА РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Гайнутдинов Р.В., Лашкова А.К., Толстихина А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»
РАН, Москва, Россия
spm@crys.ras.ru

Водородсодержащие соединения образуют обширный класс, включающий материалы широкого спектра, от неорганических до биоорганических. Для создания новых функциональных материалов и разработки технологических процессов необходимым условием является понимание взаимосвязи химического состава, физико-химических свойств и структуры, учитывая реальную структуру с доменами, межфазными границами, комплексами дефектов и ее влияние.

Представлены результаты комплексных исследований сегнетоэлектрических кристаллов семейства триглицинсульфата (TGS), а также новых кристаллов $((\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, для которых фазовый переход, повышение симметрии и стабилизация проводящей фазы обусловлены соотношением NH_4 -групп и замещающих их атомов К и соответствующей модификацией координационного окружения аммонийных групп.

Методом сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика *in situ* изучен кристалл TGS в критической области фазового перехода – в пределах одного градуса вблизи температуры Кюри (T_c). Обнаружено образование метастабильной одномерной квазипериодической поляризованной структуры, которая характеризуется повторяемостью ламелей одинаковой ширины с небольшим случайным разбросом вокруг среднего значения. При охлаждении кристалла ниже $T_c - 1^\circ$ происходит разрушение метастабильной квазипериодической поляризованной структуры, рост сегнетоэлектрических доменов (увеличение ширины и длины доменов за счет объединения на уровне ламелей), изменение степени униполярности.

Приведены результаты исследований реальной структуры кристаллов TGS с примесью хрома и кристаллов $((\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ методами сканирующей зондовой микроскопии. Полученные результаты сопоставлены с данными рентгеновского анализа.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования и частично при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Наноструктуры, физика, химия, биология, основы технологий». I. 3. Диагностика наноструктур.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Лобова А.А.¹, Веселовский В.В.², Исаева В.И.²

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия, anneta_lobova@mail.ru

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия.

Терефталевая кислота и её производные являются одними из основных органических строительных блоков (линкеров) металл-органических каркасных структур (MOF, Metal-Organic Framework). Каркасные структуры этого типа находят применение в качестве адсорбентов для хранения и разделения газов, гетерогенных катализаторов органических реакций, могут использоваться в медицине как средства адресной доставки лекарств, а также для селективного улавливания диоксида углерода из атмосферы и дымовых газов. Особый интерес представляет модификация органических линкеров хиральными заместителями, что открывает перспективы для дизайна MOF, обладающих свойствами энантиоселективных сорбентов для хроматографии, а также гетерогенных катализаторов асимметрического синтеза.

Неизвестные ранее оптически активные производные терефталевой кислоты **1**, **2** (рис.1), которые являются перспективными линкерами для конструирования новых хиральных MOF, были синтезированы в ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН.

Дифракционные картины для образцов кислоты **1** и $1 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ были получены на синхротронной станции высокого разрешения ID22 в Европейском центре синхротронного излучения ESRF, для образца $2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ - на лабораторном дифрактометре «Huber G670». На основании этих данных определены кристаллические структуры указанных соединений [1].

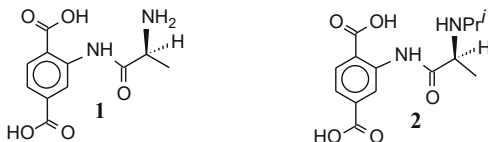


Рисунок 1.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект № 18-03-00170).

1. Веселовский В.В., Лозанова А.В., Исаева В.И. Лобова А.А., Чернышев В.В. Известия Академии наук. Серия химическая, 1589-1596, № 9, (2017).

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НОВОГО ПЕРРЕНАТ-СИЛИКАТА СВИНЦА $[\text{Pb}_2\text{O}_6](\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{ReO}_4)_2$.

Марковски М.Р.¹, Михайлов С.Е.², Чаркин Д.О.², Сийдра О.И.^{1,3}

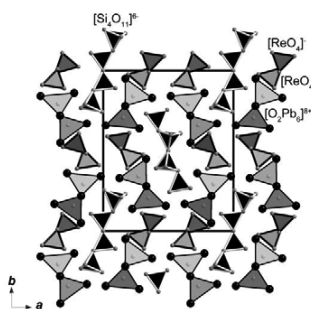
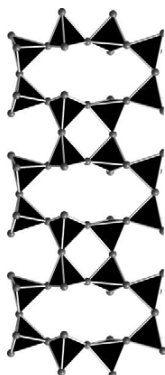
¹Кафедра кристаллографии, СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия.

²Химический факультет МГУ имени И.В. Ломоносова, Москва, Россия.

³Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Апатиты, Россия.

Кристаллы нового соединения были получены методом твердофазного синтеза в запаянных кварц-алундовых тиглях при отжиге смеси PbO , PbCl_2 и Re_2O_7 в соотношении 1:1:1, при 550°C в течение суток.

По данным рентгеноструктурного анализа кристаллографические параметры соединения следующие: $Pn\bar{m}$, $a = 15.277(7) \text{ \AA}$, $b = 18.806(9) \text{ \AA}$, $c = 7.839(4) \text{ \AA}$, $V = 2252(1) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 0.038$.



В структуре присутствует пять позиций свинца, демонстрирующих сильное искажение координационных сфер, что свидетельствует о стереохимической активности неподеленной пары электронов. Оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OPb}_4]^{6+}$ через общее ребро формируют димеры $[\text{O}_2\text{Pb}_6]^{8+}$ (Рис. 1). Также в структуре есть две симметрично-независимых позиции свинца с изолированной тетраэдрической и тетрагонально-пирамидальной координацией.

Отметим разупорядочение одной из позиций. Кремнекислородные тетраэдры формируют ленточный полианион $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ нового типа (Рис. 1). Ленты $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ вытянуты вдоль оси c .

В докладе также будут представлены данные по ИК-спектроскопии и высокотемпературной рентгенографии нового соединения.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МД-5229.2018.5. Рентгеноструктурные исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

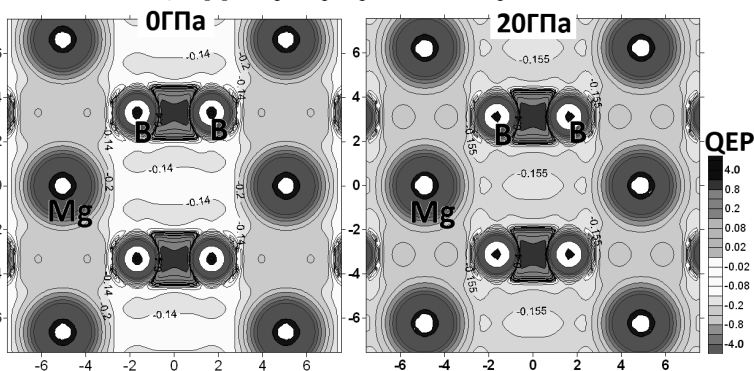
УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ И КВАНТОВОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ ДАВЛЕНИЕ: ПОИСК ВЗАИМОСВЯЗЕЙ

Матвейчук Ю.В.^а, Кропотина К.К.^а, Барташевич Е.В.^а, Цирельсон В.Г.^б

^аЮжно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

В задачах разработки новых кристаллических материалов немаловажную роль играют такие механические свойства, как прочность и возможная эластичность или пластичность кристаллов. Поэтому необходимо понимание структурных причин, ответственных за проявление таких свойств. Одним из определяющих факторов, влияющих на характеристики упругих модулей является пространственное распределение электронной плотности. В данной работе мы исследуем взаимосвязь анизотропии упругих модулей с пространственными характеристиками электронной плотности и локального квантового электронного давления, QEP [1] на примере кристалла диборида магния.



Для оценки упругого тензора кристалла MgB_2 выполнены расчёты с помощью CRYSTAL14 (PBE0/6-31G*/POB-TZVP). Проводилась полная оптимизация структуры с фиксированным объёмом кристаллической ячейки и контролем отсутствия мнимых частот. Для определения изменений в спектральных, механических и электронных характеристиках диборида магния под давлением были проведены оптимизация и расчёты уравнений состояния, а также упругих тензоров без давления и с приложением гидростатического давления 3 и 20 ГПа. Анализ показал уменьшение универсального индекса упругой анизотропии кристаллов от 1.00 до 0.63 с увеличением давления, что говорит о тенденции уменьшения разброса минимальных и максимальных значений упругих модулей при гидростатическом сжатии. Установлено, что направление минимального значения модуля Юнга несколько изменяется, но всегда ориентировано под углом к слою из атомов бора и близко к направлению связи Mg–B. Вполне закономерно, что направления максимума модуля Юнга и минимума линейной сжимаемости при любом давлении параллельны плоскости слоев. Угол между направлением максимума модуля Юнга и направлением связи B–B уменьшается с ростом давления. Максимальная линейная сжимаемость наблюдается в ортогональном слою направлению, и её значение уменьшается с увеличением давления. Эти особенности связаны с деталями локального квантового давления электронов.

1. Tsirelson V.G., Stash A.I., Tokatly I.V. Bonding in molecular crystals from the local electronic pressure viewpoint, Molecular Physics, 2016

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, в рамках ГЗ 4.1157.2017/4.6 и гранта РФФИ 16-03-00057.

НОВЫЕ ПЕРРЕНАТ-ГАЛОГЕНИДЫ СВИНЦА

Михайлов С.Е.,¹ Чаркин Д.О.,¹ Марковски М.Р.,² Сийдра О.И.,^{2,3}

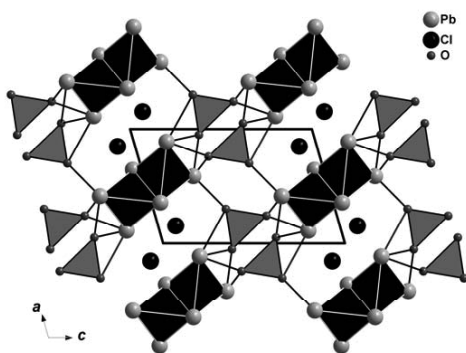
¹Химический факультет МГУ имени И.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

³Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Апатиты, Россия

Многокомпонентные оксогалогениды свинца формируют обширный класс, представленный как природными минералами, так и синтетическими соединениями [1]. Структуры этих соединений построены из разнообразных ансамблей тетраэдров OPb_4 (кластеры, цепи, слои и т.д.), которые в большинстве случаев несут положительный заряд. Он компенсируется как галогенид-ионами, так и анионами с более сложными молекулярными структурами. Последние чаще всего обладают тригональной (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^-) и тетраэдрической (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-}), реже – квадратно-пирамидальной структурой (MoO_5^{4-} , WO_5^{4-}). Два последних варианта характерны также для перренат-аниона, но к настоящему моменту перренат-оксогалогениды свинца не описаны.

Исследование системы $\text{PbO} - \text{PbCl}_2 - \text{Pb}(\text{ReO}_4)_2$ при 350 – 650°C выявило по крайней мере три новых соединения: $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{ReO}_4)\text{Cl}$ (**I**, собственный структурный тип), $(\text{Pb},\text{Re})_2\text{O}_2\text{Cl}$ (**II**, структурный тип $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$) и $(\text{Pb},\text{Re})_4\text{O}_4\text{Cl}$ (**III**, структурный тип азисита $(\text{Pb},\text{Si})_4\text{O}_4\text{Cl}$). Для соединений **I** и **II** получены монокристаллы, пригодные для структурного анализа.



Кристаллическая структура **I** ($P2_1/m$, $a = 7.075\text{\AA}$, $b = 5.572\text{\AA}$, $c = 10.748\text{\AA}$, $\beta = 106.05^\circ$; Рис.) построена из двойных цепочек $[\text{Pb}_3\text{O}_2]^{2+}$, вырезанных из структуры $\alpha\text{-PbO}$ [2] и окруженных анионами ReO_4^- и Cl^- . Тетраэдры ReO_4^- координируются к «наружным» атомам свинца комплексов $[\text{Pb}_3\text{O}_2]^{2+}$, образуя слои $\{[\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{ReO}_4)]^+\}$. Между ними располагаются анионы Cl^- , координированные как к «наружным», так и к «внутренним» атомам свинца. Ориентация тетраэдров ReO_4^- по отношению к цепочкам $[\text{Pb}_3\text{O}_2]^{2+}$

отличается от таковой в структурах родственных по составу соединений $[\text{M}_3\text{O}_2][\text{XO}_4]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Bi}$; $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{V}$), так что два из четырех атомов кислорода перренатного тетраэдра направлены в межслоевое пространство. Это связано с насыщением координации части катионов Pb^{2+} галогенид-анионами.

Отсутствие сверхструктуры у элементарных ячеек соединений **II** ($I4/mmm$, $a = 3.996\text{\AA}$, $c = 12.793\text{\AA}$) и **III** ($I4/mmm$, $a = 3.984\text{\AA}$, $c = 22.62\text{\AA}$), наводит на предположение, что атомы свинца и рения в их структурах располагаются неупорядоченно в катионных позициях слоев типа $\alpha\text{-PbO}$, разделенных слоями хлорид-анионов. В отличие от **I**, кристаллы **II** и **III** обладают глубокой окраской, которая может быть вызвана переносом заряда от высокозарядных анионов ReO_5^{3-} на катионы Pb^{2+} . Для **II** получен и бромидный аналог ($a = 4.034\text{\AA}$, $c = 13.04\text{\AA}$).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МД-5229.2018.5.

[1] O.I. Siidra, D.O. Zinyakhina, A.I. Zadoya *et al. Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 12799-12805.

[2] M.S. Rumsey, S.V. Krivovichev, O.I. Siidra, *et al. Mineral. Mag.* 2012, **76**, 59-73.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОН(СУЛЬФИН)АМИДОВ ТИАЗИНОВОГО РЯДА: НЕОЖИДАННЫЕ УПАКОВОЧНЫЕ МОТИВЫ

Моисеева Е.А., Лодочникова О.А.

Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Казань, Россия.

В настоящее время соединения сульфонамидного характера получили новую волну развития. Самостоятельный интерес к кристаллизации сульфонамидов вызван, в основном, подбором оптимальных форм для лекарственных средств на их основе.

Исследована кристаллическая структура ряда фторсодержащих сульфон(сульфин)амидов тиазинового ряда, проанализированы меж- и внутримолекулярные взаимодействия.

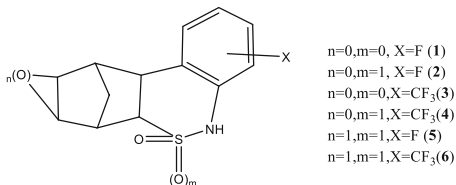


Схема 1. Общая структурная формула исследованных сульфон(сульфин)амидов.

Сульфинамид **1** претерпевает спонтанное разделение энантиомеров, в кристалле реализуется цепочечный сульфинамидный синтон, который характеризуется «вторичной прошивкой» посредством дополнительного S=O...S=O взаимодействия. В соответствующем сульфоне **2** реализуется неожиданный супрамолекулярный синтон, названный нами «тетрамерный циклический» (рис. 1). Формирование такого тетрамерного ассоциата возможно только за счёт включения дополнительной независимой молекулы в ячейку, поскольку молекулы А и В участвуют в водородном связывании различными атомами кислорода сульфонной группировки, к тому же атомы азота в них имеют в кристалле разную конфигурацию относительно хирального норборнанового фрагмента.

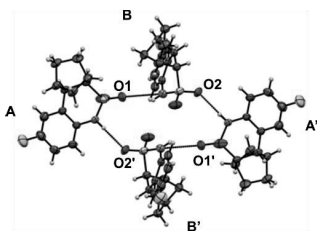


Рис. 1. Тетрамерный водородносвязанный ассоциат молекул **2**.

Аналогичный тетрамерный ассоциат образуется также в кристалле сульфоксила **3**. В кристаллах **4** и **5** реализуется цепочечный сульфинамидный синтон между молекулами чередующейся хиральности, симметрически связанными плоскостью скользящего отражения – такой мотив требует инверсии конфигурации атома азота с разрывом внутримолекулярной водородной связи C-H...N типа. В кристалле **6** в качестве акцептора протона выступает не сульфонный, а эпоксидный атом кислорода.

Для ряда тиазиновых сульфон(сульфин)амидов нами показано, что более прочными водородными связями характеризуется гомохиральная цепочка в сравнении с гетерохиральной. Выявлен неизвестный ранее тетрамерный циклический сульфин(сульфон)амидный синтон, устойчивость которого и возможность дополнительной стабилизации посредством вторичных взаимодействий подтверждены методами квантовой химии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01209)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Fe-СОДЕРЖАЩЕГО СИНТЕТИЧЕСКОГО КОЛЮЗИТА $Cu_{26-x}Fe_xV_2Sn_6S_{32}$

Насонова Д.И., Полевик А.О., Пресняков И.А., Соболев А.В., Шевельков А.В.
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
nasonova@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время простые и сложные сульфиды меди широко исследуются в качестве перспективных термоэлектрических материалов [1]. Особый интерес к изучению этих соединений связан с сочетанием высоких значений термоэлектрической добротности, сравнимых с таковыми для промышленно применяемых материалов, с такими достоинствами, как низкая токсичность, распространенность в природе, простая и воспроизводимая методика получения. Высокие значения термоэлектрической добротности соединений обусловлены особенностями их кристаллической и электронной структур, требующих подробного изучения для понимания закономерности состав-структура-свойство и возможности получения материалов с заданными характеристиками.

Представителями сложных сульфидов меди с перспективными термоэлектрическими свойствами, активное изучение которых ведется в течение последних нескольких лет, являются колюзит $Cu_{26}T_2E_6S_{32}$ ($T = V, Nb, Ta$; $E = Sn, Ge$) и твердые растворы на его основе. Данные соединения характеризуются коэффициентом термоэлектрической добротности $ZT = 0.6 \div 0.8$ при температурах $600 \div 700$ К [2,3].

В данной работе впервые получен Fe-содержащий колюзит состава $Cu_{26-x}Fe_xV_2Sn_6S_{32}$. Подробно изучена его кристаллическая структура, а также валентное состояние железа в зависимости от его содержания в соединении. Изучены магнитные и термоэлектрические свойства $Cu_{26-x}Fe_xV_2Sn_6S_{32}$ и показана их взаимосвязь с кристаллической структурной и содержанием железа в колюзитах.

[1] K. Suekuni, T. Takabatake // APL. Mater. 4 (2016) 104503

[2] H.I. Tanaka, K. Suekuni, K. Umeo et. al. // J. Mater. Chem. C 5 (2017) 4174-4184

[3] K. Suekuni, F.S. Kim, H. Nishiate et. al. // Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 132107

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВ МЕДИ

$A_2Cu_3O(SO_4)_3$ ($A = Na, K, Na/K, Rb, Cs$)

Некрасова Д.О.,^{1,2} Ковругин В.М.,^{1,3} Сийдра О.И.,¹ Кольмонт М.²

1. Кафедра кристаллографии, СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия,
diana.nekrasova@univ-lille1.fr

2. Лаборатория катализа и химии твердого тела университета г. Лилль, Франция.

3. Лаборатория реакционной способности и твердого тела (LRCS, UMR 7314)
университета г. Амьен, Франция

Соединения с сульфатными анионами являются перспективными материалами для использования в качестве аккумуляторов и батарей [1]. Многие из этих материалов структурно родственны экскаляционным минералам, образующимся на фумаролах вулканов Толбачик и Везувий. Минерал пунинит $Na_2Cu_3O(SO_4)_3$ [2] был открыт и описан совсем недавно на вулкане Толбачик, а эвхлорин $NaKCu_3O(SO_4)_3$ [3] установлен сорок лет назад на фумаролах Везувия. Выполнив кристаллохимическое исследование минералов этого ряда, нами была выполнена серия синтезов по получению синтетических аналогов $A_2Cu_3O(SO_4)_3$ ($A = Na, K, Na/K, Rb, Cs$).

Пять новых соединений с общей формулой $A_2Cu_3O(SO_4)_3$ ($A = Na, K, Na/K, Rb, Cs$) были получены в результате твердофазной реакции при температуре 600 °С с использованием безводных реактивов A_2SO_4 ($A = Na, K, Rb, Cs$), $CuSO_4$ и CuO в стехиометрических соотношениях. Синтезированные материалы были исследованы при помощи монокристалльного и порошкового рентгеноструктурного анализа, высокотемпературной порошковой рентгенографии, ИК-спектроскопии и ДСК-ТГА. По данным рентгеноструктурного анализа параметры элементарных ячеек следующие:

	$Na_2Cu_3O(SO_4)_3$	$KNaCu_3O(SO_4)_3$	$K_2Cu_3O(SO_4)_3$	$Rb_2Cu_3O(SO_4)_3$	$Cs_2Cu_3O(SO_4)_3$
пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	17.3097(9)	18.5753(1)	19.6125(9)	19.8205(2)	21.0412(1)
<i>b</i> , Å	9.3982(5)	9.3994(4)	9.7712(5)	9.5757(1)	9.7311(3)
<i>c</i> , Å	14.3982(7)	14.3701(1)	14.4903(7)	14.1374(1)	14.2009(1)
β°	111.936(1)	113.969(1)	110.485(1)	110.192(7)	109.201(7)
<i>V</i> , Å ³	2172.72(19)	2292.62(31)	2578.32(17)	2518.29 (22)	2658.58(22)

Результаты первых тестов соединения $Na_2Cu_3O(SO_4)_3$ в Na-ионной батарее (swagelok) показывают ограниченную электрохимическую активность данного материала. Отметим возможную активацию Cu^{2+}/Cu^{3+} перехода при высоком напряжении около 4.85 V vs Na^+/Na , значения на верхней границе стабильности известных на сегодня жидких Na-ионных электролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-17-10085. Рентгеноструктурные исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Электрохимические тесты выполнены при поддержке мероприятия б СПбГУ (3.42.713.2017).

[1] P. Barpanda, *Israel Journal of Chemistry*, 2015, 55, 537–557.

[2] O.I. Siidra, E. V. Nazarchuk, A. N. Zaitsev, E.A. Lukina, E.Y. Avdontseva, L.D. Vergasova, N.S. Vlasenko, S.K. Filatov, R. Turner, G.A. Karpov, *European Journal of Mineralogy*, 2017 29, 499–510.

[3] F. Scordari, and F. Stasi. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Abhandlungen*, 1990, 161, 241–253.

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

$\text{Ti}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$

Новикова Н.Е.¹, Верин И.А.¹, Гроссман В.Г.², Базаров Б.Г.², Базарова Ж.Г.²,
Стефанович С.Ю.³

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»
РАН, Москва, Россия

²Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

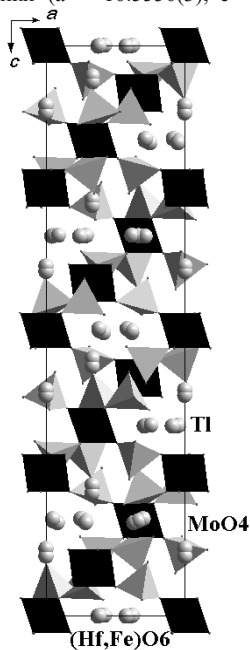
³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
natnov@ns.crys.ras.ru

Монокристаллы $\text{Ti}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$ выращены методом раствор-расплавной кристаллизации при спонтанном зародышеобразовании. Реакционная смесь состояла из средних молибдатов (62.5 мол.% Ti_2MoO_4 + 12.5 мол.% $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ + 15 мол.% $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$), взятых в стехиометрических количествах. В качестве растворителя использовали эвтектическую смесь 62 мас.% Ti_2MoO_4 + 38 мас.% MoO_3 . Расплав гомогенизировали в течение 10 ч при температуре 580°C, скорость охлаждения 2 град/ч. Синтезированные кристаллы идентифицировали методом рентгенофазового анализа на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance Bruker ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $2\theta = 90^\circ$, шаг 0.01–0.02°, экспозиция 1 с в каждой точке) в ходе сравнения спектров и растертых кристаллов.

Строение монокристаллов исследовано методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Xcalibur E, ССД-детектор, $\text{MoK}\alpha$ -излучение) при комнатной температуре. Полученные в ходе эксперимента параметры элементарной ячейки ($a = 10.5550(3)$, $c = 37.7824(9)$ Å, $\gamma = 120^\circ$) однозначно определили R-ячейку. Результаты теста на генерацию второй оптической гармоники (ГВГ) показали, что при комнатной температуре в кристаллах отсутствует центр инверсии – сигнал ГВГ превышает сигнал эталона кварца почти в 3 раза. Наилучшие результаты усреднения были получены в пр. гр. R32. Структура была расшифрована в этой группе и уточнена до $R = 0.029$, $R_w = 0.0305$.

Атомная структура кристаллов $\text{Ti}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$ представляет собой каркас, состоящий из чередующихся $(\text{Hf,Fe})\text{O}_6$ -октаэдров, соединенных друг с другом MoO_4 -тетраэдрами. Атомы гафния и железа заселяют три смешанные позиции с разной вероятностью: $\text{Hf1} : \text{Fe1} = 0.76 : 0.24$, $\text{Hf2} : \text{Fe2} = 0.49 : 0.51$, $\text{Hf3} : \text{Fe3} = 0.32 : 0.68$. Координационные полиэдры атомов молибдена искажены. В полостях каркаса располагаются катионы таллия. Таллиевая решетка разупорядочена, в ней обнаружены вакансии. Вблизи каждого атома таллия локализовано по одной дополнительной позиции. Наличие полостей (каналов) в каркасе создает предпосылки для ионного транспорта. Проанализированы возможные направления ионного транспорта. Оценена энергия, необходимая для преодоления потенциального барьера на пути миграции катионов таллия между позициями, которая соответствует энергии активации проводимости. Показано, что ток ионов наиболее вероятен в плоскости ab .

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки РФ, РФФИ (гранты № 18-03-00557, № 18-08-00779), а также в рамках госзаданий БИП СО РАН (проект № 0339-2016-0007) и ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.



Проекция структуры кристалла $\text{Ti}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$ на плоскость ac .

СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ Bi_2O_3 В СИСТЕМАХ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

Орлова Е.И., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

Твердые растворы на основе оксида висмута Bi_2O_3 интересны как перспективные проводники по кислороду с проводимостью, достигающей 0.1 - 1 См/см при 800 °С. Беспримесный оксид висмута Bi_2O_3 обладает сложным полиморфизмом. Существуют четыре основные полиморфные модификации Bi_2O_3 [1]: 1) моноклинная фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, стабильная при комнатной температуре; 2) тетрагональная фаза $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; 3) кубическая фаза $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$; 4) высокотемпературная кубическая фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, существующая в узком интервале температур 700-780 °С и обладающая экстремально высокой кислородной проводимостью, порядка 3 См/см [2]. Основное внимание в литературе уделяется вопросу о стабилизации кислородпроводящей кубической фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, при этом наилучшие результаты достигаются при содопировании двумя различными катионами. С этой точки зрения исследованы тройные системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}(\text{Er})_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, а также твердые растворы $\text{Bi}_{14}\text{W}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{24-3x/2}$ [3-5]. Тройные системы с вольфрамом и крупными редкоземельными катионами $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в целом не были исследованы. Ранее в наших работах были исследованы аналогичные системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ с молибденом, где были обнаружены обширные области стабильности соединений с кубической структурой [6, 7].

Цель настоящей работы - изучение фазообразования полиморфизма и свойств твердых растворов на основе Bi_2O_3 в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

Поликристаллические образцы в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) были получены методом твердофазного синтеза на воздухе. При изменении концентрации оксида висмута в упомянутых выше тройных системах образуются различные фазы с кубической, тетрагональной, моноклинной и ромбоэдрической структурой. Размеры полей стабильности образующихся фаз зависят от радиуса редкоземельного катиона. Высокотемпературная кислород проводящая фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с кубической флюоритовой структурой стабилизируется в узкой области концентраций 85-90 мол.% Bi_2O_3 , что значительно меньше, чем в аналогичных системах с молибденом. Еще одна область стабильности кубических соединений со структурой флюорита (фаза $\delta_1\text{-Bi}_2\text{O}_3$) была обнаружена в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ вблизи разреза $\text{Nd}_2\text{WO}_6\text{-NdBiO}_3$.

Кубические образцы со структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ во всей исследованной области температур демонстрируют высокую электропроводность, достигающую значений 0.05 - 0.6 См/см при 800 °С. Обнаружено, что электропроводность возрастает при увеличении концентрации висмута. В низкотемпературной области для электропроводности выполнялся закон Аррениуса с энергией активации близкой к 0.9 эВ. В области температур выше 400 °С проводимость подчинялась закону Фогеля-Фулчера-Гаммана, что может свидетельствовать о наличии массового переноса носителей заряда – ионов кислорода.

[1] V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Yaremchenko, F.M.B. Marques. J. Solid State Electrochem. 5 (2001) 160-187; [2] T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai. J. Appl. Electrochem. 2 (1972) 97-104; [3] N. Jiang, E.D. Wachsman, S.H. Jung. Solid State Ionics 150 (2002), 347-353; [4] A. Borowska-Centkowska, F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel. Solid State Ionics. 203 (2011) 22-28; [5] A. Watanabe, M. Sekita. Solid State Ionics. 176 (2005) 2429-2433. [6] Kharitonova E.P., Voronkova V.I., Belov D.A., Orlova E.I. Int. J. Hydrogen Energy 41 (2016) 10053-10057. [7] E.I. Orlova, E.P. Kharitonova, N.V. Gorshkov, V.G. Goffman, V.I. Voronkova. Solid State Ionics. 302 (2017) 158-164.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМОРФИЗМА И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЬ-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИМОЛИБДАТОВ Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)

Орлова Е.И., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия.

Оксиомолибдаты Ln_2MoO_6 с крупными редкоземельными элементами $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, синтезированные при температурах выше 1000°C , при комнатной температуре имеют слоистую тетрагональную структуру с пространственной группой $I4_1/acd$ и параметрами элементарной ячейки $a = 5.79701(3) \text{ \AA}$ и $c = 32.0353(3) \text{ \AA}$ для La_2MoO_6 [1,2]. В некоторых работах было отмечено, что при синтезе La_2MoO_6 при температурах порядка 700°C пространственная группа иная $I-42m$ [1, 2 - 3]. В настоящей работе анализируется возникновение полиморфизма и необычных физических свойств у допированных свинцом соединений Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$).

Образцы были приготовлены при температуре обжига 900°C на воздухе в разрезах $\text{PbO} - \text{La}_2\text{MoO}_6$ (Nd_2MoO_6) тройных систем $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{PbO}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Поликристаллические образцы $(\text{PbO})_x(\text{La}_2\text{MoO}_6)_{(1-x)/2}$ с тетрагональной структурой существовали в интервале $x = 0-0.33$, тогда как подобные образцы с Nd существовали в интервале $x = 0-0.6$. Образцы исследовались с помощью рентгеновского фазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Электрические свойства были измерены с помощью импеданс-спектроскопии.

В образцах, допированных свинцом, проявлялся обратимый фазовый переход в области температур порядка 800°C в виде аномалии на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии и на температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Фазовый переход сопровождался прыжком электропроводности на два порядка величины. Проводимость образцов достигала 10^{-2} См/см . Подобный фазовый переход отсутствовал в беспримесных соединениях. Аномалия диэлектрической проницаемости, существование пьезоэффекта, изменение симметрии от несимметричной $I-42m$ до центросимметричной $I4_1/acd$ могут указывать на антисегнетоэлектрическую природу фазового перехода.

Образование кислородных вакансий в $(\text{PbO})_x(\text{Ln}_2\text{MoO}_6)_{(1-x)/2}$ оксиомолибдатах как результат нестехиометрического замещения свинцом и кислородной диффузии по вакансиям объясняют факт возрастания проводимости на два порядка величины.

Pb пока единственная примесь, которая оказывает значительный эффект на свойства оксиомолибдатов.

Литература

1. V.A. Efremov, A.V. Tulin, V.R. Trunov. *Koord. Chim.* 1987.13.1276-1282.
2. J.S. Xue, M.N. Antonio, L. Soderholm. *Chem. Mater.* 1995.7. 333-340.
3. L.G. Sillen, K.Lundborg. *Z. Anorg. Chem.* 1943.252.2-8.

МЕХАНИЗМ ВНЕДРЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ВЕЗУВИАНА КОВДОРСКОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ, РОССИЯ).

Паниковский Т.Л., Яковенчук В.Н., Базай А.В., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В.
Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, Мурманская область, Россия.
taras.panikorovsky@spbu.ru

Везувиан, $\text{Ca}_{19}\text{Fe}^{3+}\text{Al}_{10}\text{Me}^{2+}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{SiO}_4)_{10}\text{O}(\text{OH})_9$, $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}$, – важный породообразующий минерал, распространенный в различных геологических обстановках (Ohkawa et al. 1992, Panikogovski et al. 2017). В работе изучена кристаллическая структура везувиана с различным содержанием редкоземельных элементов (0.20 – 20.20 мас. % Ln_2O_3) из скарноидов Ковдорского щелочно-ультраосновного массива. По данным рентгеноструктурного анализа, параметры элементарной ячейки минерала линейно увеличиваются в зависимости от содержания редкоземельных элементов (рис. 1).

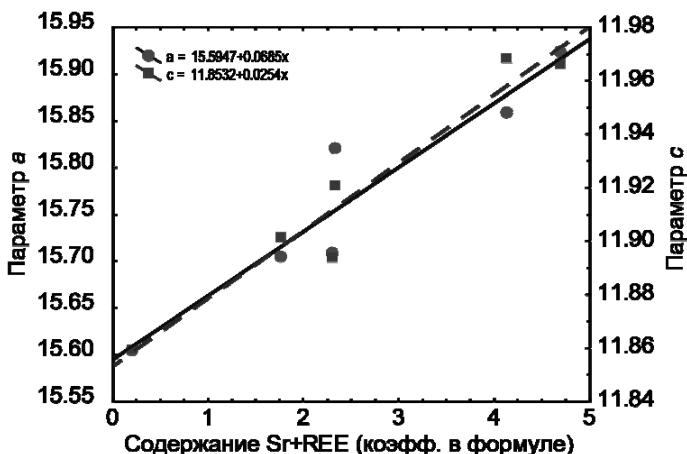


Рис. 1. График зависимости параметров элементарной ячейки везувиана от содержания в нём редкоземельных элементов.

Внедрение редкоземельных элементов происходит в позиции кальция X3 и X4 и компенсируется замещением кремния на алюминий в ортосиликатных Z1 и Z2 тетраэдрах и/или замещением алюминия на магний в октаэдрических (Y2, Y3) позициях по схемам $Z_{1,2}\text{Si}^{4+}_+X_{3,4}\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow Z_{1,2}\text{Al}^{3+}_+X_{3,4}\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow Y_{2,3}\text{Mg}^{2+}_+X_{3,4}\text{REE}^{3+}$. По правилам ММА везувиан с содержанием Ln свыше 20 мас. % должен быть отнесен к самостоятельному минеральному виду.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 16-17-10173).

Ohkawa M., Yoshiasa A., Takeno S. Crystal chemistry of vesuvianite: Site preferences of square-pyramidal coordinated sites // *Amer. Mineral.* **1992**. Vol. 77. P. 945-953

Panikorovskii T.L., Chukanov N.V., Rusakov V.S., Shilovskikh V.V., Mazur A.S., Balassone G., Ivanyuk G.Yu., Krivovichev S.V. Vesuvianite of the Somma-Vesuvius complex: new data and revised formula // *Minerals.* **2017**, DOI: 10.3390/min7120248.

СТРУКТУРНАЯ СЛОЖНОСТЬ БОРОФОСФАТОВ И БОРОАРСЕНАТОВ; СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $(K,Na)_2[As_2V_{12}O_{24}][V_2O(OH)_4](H_2O)$

Панкова Ю.А.¹, Кривовичев С.В.^{1,2}

¹ Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия,
² Кольский научный центр Российской Академии наук, г. Апатиты, Россия.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению кристаллической структуры нового соединения $(K, Na)_2[As_2V_{12}O_{24}][V_2O(OH)_4](H_2O)$, не имеющего аналогов среди неорганических соединений и относящегося к новому структурному типу.

Игольчатые прозрачные бесцветные кристаллы $(K, Na)_2[As_2V_{12}O_{24}][V_2O(OH)_4]$ были получены с использованием борной кислоты в качестве флюса в закрытой системе ($T=200$ °C, автогенное давление). Трехмерные наборы интенсивностей для монокристалльных структурных исследований были получены на монокристалльном дифрактометре Bruker «Карра APEX DUO» (MoK α - излучение, CCD детектор). Кристаллическая структура была решена и уточнена в пакете программ SHELXL-97. Соединение триклинное, $P-1$, $Z = 1$, $a = 8.414(5)$, $b = 10.173(6)$, $c = 15.90(1)$ Å, $\alpha = 79.56(1)$, $\beta = 78.67$ (1), $\gamma = 70.91(1)^\circ$, $V = 1251(1)$ Å³.

Кристаллическая структура соединения $(K,Na)_2[As_2V_{12}O_{24}][V_2O(OH)_4]$ представляет собой микропористый каркас из боратных цепочек, связанных между собой через тетраэдры $[AsO_4]$. Боратные цепочки состоят из триборатных колец, образованных двумя треугольниками $[BO_3]$ и одним тетраэдром $[VO_4]$, соединяющимися между собой по вершинам через общие атомы кислорода. Атомы катионов K^+ и Na^+ находятся в крупных полостях каркаса. Также интересным представляется наличие в полостях каркаса протонированных электронейтральных диборатных комплексов $[V_2O(OH)_4]$, состоящих из двух треугольников $[VO(OH)_2]$, связанных общим атомом кислорода. Диборатные комплексы удерживаются в каналах структуры водородными связями и слабыми связями к катионам Na^+ и K^+ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 3.38.243.2015). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

АНИОННЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ФОСФАТАХ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Д.А. Петрова, Д.В. Дейнеко, С.Ю. Стефанович, Б.И. Лазорьяк

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

petrova.msu@gmail.com

Фосфаты со структурой типа минерала витлокита широко изучаются в качестве люминесцентных материалов, а также материалов для нелинейной оптики [1]. Свойства соединений сильно зависят от набора катионов и анионов в кристаллической структуре. Анионы с тетраэдрической конфигурацией и длиной связи с кислородом в пределах 1.5-1.8 Å теоретически могут заселять позиции в структуре витлокита. Методом твердофазного синтеза получены витлокитоподобные смешанные фосфаты-германаты состава $\text{Ca}_9\text{La}_{(1+x/3)}(\text{GeO}_4)_x(\text{PO}_4)_{7-x}$ ($0.25 \leq x \leq 0.75$) и $\text{Ca}_{(9+x/2)}\text{La}(\text{GeO}_4)_x(\text{PO}_4)_{7-x}$ ($0.25 \leq x \leq 0.5$) в виде порошков и керамики. Рентгенофазовый анализ полученных образцов выполнен на дифрактометре Тетмо ARL X'TRA ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418$ Å, геометрия на отражение, интервалы углов $2\theta = 5^\circ-75^\circ$, скорость сканирования $0.02^\circ/\text{мин}$). Все синтезированные образцы составов $\text{Ca}_9\text{La}_{(1+x/3)}(\text{GeO}_4)_x(\text{PO}_4)_{7-x}$ и $\text{Ca}_{(9+x/2)}\text{La}(\text{GeO}_4)_x(\text{PO}_4)_{7-x}$ кроме $\text{Ca}_{9.25}\text{La}(\text{GeO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{6.5}$ и $\text{Ca}_9\text{La}(\text{GeO}_4)_{0.75}(\text{PO}_4)_6$ являются однофазными, т.е. граница однофазности твердых растворов находится при $x = 0.65$ и $x = 0.45$, соответственно.

Методами диэлектрической спектроскопии и генерации второй оптической гармоники исследованы нелинейно-оптические и электрофизические свойства, определена температура и характер фазового перехода. Наличие нецентросимметричной фазы подтверждается низким сигналом второй гармоники в сравнении с родоначальником ряда $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7$ и размытыми переходами на кривых ДСК и кривых диэлектрической проницаемости. Для состава $\text{Ca}_9\text{La}_{1.083}(\text{GeO}_4)_{0.25}(\text{PO}_4)_{6.75}$ определена температура фазового перехода равная 880 К. Температурная зависимость величины сигнала второй оптической гармоники имеет вид плавно спадающей кривой до точки фазового перехода. Исчезновение сигнала ГВГ выше температуры 880 К свидетельствует о появлении в кристаллической структуре образца центра симметрии. При последующем охлаждении сигнал второй оптической гармоники восстанавливается. Такой характер изменения ГВГ указывает на существование вблизи 873 - 883 К обратимого сегнетоэлектрического фазового перехода между нецентросимметричными и центросимметричными состояниями.

Методом Ритвелда уточнена структура $\text{Ca}_9\text{La}_{1.083}(\text{GeO}_4)_{0.25}(\text{PO}_4)_{6.75}$ на основании модели пространственной группы $R3c$. Найдены параметры элементарной ячейки, а также заселенность катионных и анионных позиций в структуре.

Исследование Д.А. Петровой выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00221/18, работа Д.В. Дейнеко, С.Ю. Стефановича, Б.И. Лазорьяка выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант No 16-13-10340).

1. *Belik A.A., Morozov V.A., Deyneko D.V., Savon A.E., Baryshnikova O.V., Zhukovskaya E.S., Dorbakov N.G., Katsuya Y., Tanaka M., Stefanovich S.Yu., Hadermann J., Lazoryak B.I. // J. Alloys and Comp., 2017, Vol. 699. P. 928-937.*

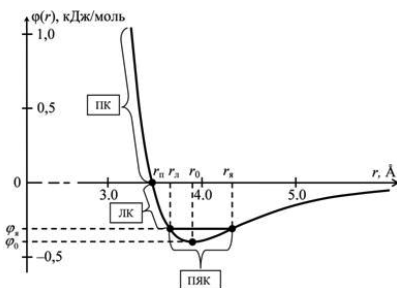
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЛОВУШКИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ.

Потехин К.А., Малеев А.В., Геворгян А.А

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Россия

В модели атом-атомных потенциалов энергия взаимодействия двух конкретных атомов является функцией одной переменной (потенциальная кривая, рис.1). Эта функция имеет минимум при $r=r_0$ и точку перегиба при $r=r_g$. Точку перегиба (r_g, φ_g) можно рассматривать как правую границу потенциальной ямы. Тогда точка ($r_l, \varphi_l=\varphi_g$) является левой границей потенциальной ямы. Все атом-атомные контакты, для которых $r_l < r < r_g$, назовем ПЯК (в потенциальной яме контакт). Другими словами, атом, который находится в начале координат ($r=0$, базисный атом), «подготовил» энергетическую ловушку (потенциальную яму), а другой атом (пробный атом) может «попасть» в эту ловушку, если приблизится к базисному на расстояние $r_l < r < r_g$. Очевидно, чем глубже ловушка, тем сложнее из нее будет «выбраться». Атом-атомные контакты, для которых $r_l < r < r_g$ назовем ЛК, а для которых $0 < r < r_l$ – ПК.

Пространство вокруг базисного атома можно условно разделить на четыре области, используя понятия ПК, ЛК и ПЯК. Во-первых, это область атом-атомных контактов с положительной энергией (шар с радиусом r_l). Во-вторых, это область контактов, энергия которых отрицательна, но по модулю меньше, чем в потенциальной яме (пространство между двумя сферами с радиусами r_l и r_g). В-третьих, это область контактов с существенной отрицательной энергией, т.е. потенциальная яма (пространство между двумя сферами с радиусами r_l и r_g). В-четвертых, это область контактов, энергией которых, как правило, можно пренебречь (область пространства за пределами сферы радиуса r_g).



Если базисный атом заменить на фрагмент молекулы (несколько валентно связанных атомов), то существенно изменятся как геометрические, так и энергетические характеристики указанных выше четырех типов областей пространства. Например, для атомов углерода фенила (плоский правильный шестиугольник) суммарная область атом-атомных контактов с положительной энергией будет иметь как выпуклости, так и впадины, т.е. по своей геометрической форме существенно отличаться от шарообразной. Более того, области атом-атомных контактов с отрицательной энергией будут частично перекрываться (накладываться друг на друга), что приведет к образованию участков с большой по модулю отрицательной энергией (кратные потенциальные ямы). Например, на расстоянии 3,66 Å над и под плоскостью фенила (над и под его геометрическим центром) образуются шестикратные потенциальные ямы с суммарной энергией ...кДж/моль каждая. В такой энергетической ловушке может комфортно разместиться метильный атом углерода.

При определенном взаимном расположении два плоских фрагмента базисной молекулы (два фенила, фенил и арил, два арила) способны «генерировать» более объемистые и более энергоемкие энергетические ловушки, в которых могут разместиться сразу несколько неводородных атомов молекулы первой координационной сферы, в том числе связанных валентно. Другими словами, достаточно большой фрагмент молекулы первой координационной сферы может быть «пойман» энергетической ловушкой базисной молекулы.

В докладе рассмотрены конкретные примеры энергетических ловушек в молекулярных кристаллических структурах.

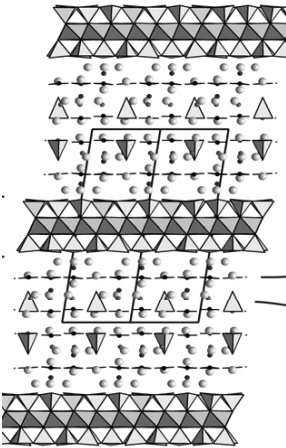
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 17-02-00835-а и № 17-42-330787 р-а).

МОДУЛЯРНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РОЙМИЛЛЕРИТА $\text{Pb}_{24}\text{Mg}_9(\text{Si}_9\text{AlO}_{28})(\text{SiO}_4)(\text{BO}_3)(\text{CO}_3)_{10}(\text{OH})_{14}\text{O}_4$ - НОВОГО МИНЕРАЛА ИЗ НАМИБИИ

Расцветаева Р.К.¹, Аксенов С.М.¹, Чуканов Н.В.²

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия, rast.crys@gmail.com
Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

Месторождения минералов с халькофильными элементами (Pb, Sb, Bi, Zn и др.) относительно редки. Они известны в Македонии, Намибии, Швеции и США (Нью-Джерси). В частности, на медно-свинцовом месторождении Комбат в Намибии открыто 13 минеральных видов. А недавно с нашим участием открыт еще один минерал - роймиллерит $\text{Pb}_{24}\text{Mg}_9(\text{Si}_9\text{AlO}_{28})(\text{SiO}_4)(\text{BO}_3)(\text{CO}_3)_{10}(\text{OH})_{14}\text{O}_4$ [1], названный в честь д-ра Роя Миллера за его вклад в изучение геологии Намибии. Роймиллерит триклинный с параметрами ячейки $a = 9.315(1) \text{ \AA}$, $b = 9.316(1) \text{ \AA}$, $c = 26.463(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 83.295(3)^\circ$, $\beta = 83.308(3)^\circ$, $\gamma = 60.023(2)^\circ$, $V = 1971.2(6) \text{ \AA}^3$, пространственная группа $P\bar{1}$ [1]. Модель структуры получена методом "charge flipping" и уточнена до R -фактора 5.7% с использованием 9306 $I > 3\sigma(I)$. В основе его модулярной структуры лежит чередование пиррофиллитоподобного TOT -модуля $\text{Mg}_9(\text{OH})_8[(\text{Si},\text{Al})_{10}\text{O}_{28}]$ с I -блоком состава $\text{Pb}_{24}(\text{OH})_6\text{O}_4(\text{CO}_3)_{10}(\text{BO}_3, \text{SiO}_4)$. В основе TOT -модуля лежат T -слои из $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ -тетраэдров, образующих сетку с крупными 12-членными петлями, а O -слой образован реберносвязанными Mg-октаэдрами. I -блок содержит 10 "свинцовых" слоев, переложенных слоями из изолированных CO_3 -групп, а также статистически заполненных $[\text{SiO}_4]_{0.5}(\text{BO}_3)_{0.5}$ -кластеров. Полиэдры свинца характеризуются координационными числами от 5 до 7 и средними расстояниями Pb-O от 2.47 до 2.68 Å. В I -блоке содержатся два «дополнительных» атома кислорода и три гидроксила, не входящие в анионные группы, что позволило описать структуру роймиллерита с позиций кристаллохимии аниоцентрированных комплексов, обратных по знаку заряда [2]. Выделенные таким образом $[\text{OPb}_4]$ -тетраэдры с расстояниями $\langle \text{O-Pb} \rangle = 2.257$ и 2.335 Å и искаженные $[(\text{OH})\text{Pb}_3]$ -треугольники, соединяясь по ребру Pb-Pb, образуют гетерополиэдрические $[\text{O}(\text{OH})_3\text{Pb}_7]$ -кластеры. Таким образом, в структуре роймиллерита реализуются два кристаллохимических подхода, а присутствие



одновременно тетраэдров $[\text{OPb}_4]$, характерных для молибдофиллита [3], и кластеров $[\text{O}(\text{OH})_3\text{Pb}_7]$ из структуры плюмбонакрита [4], делает роймиллерит новым структурным типом. Роймиллерит – наиболее высоко «свинцовый» минерал в отличие от родственных минералов – бритвинита [5] и молибдофиллита [3], которые содержат семь и четыре свинцовых слоя соответственно.

Открытие роймиллерита пополнило кадастр свинца содержащих минеральных видов и позволило предсказать возможность находки новых представителей этой серии с иным количеством свинца.

Литература

1. *Chukanov N.V., Johnson E., Aksenov S.M., Britvin S.N., Rastsvetaeva R.K. et al. // Phys. Chem. Minerals. 2017. V. 44. № 10. P. 685.*
2. *Krivovichev S.V., Mentré O., Südra O.I. et al. // Chem. Revs. 2013. V. 113. P. 6459.*
3. *Kolitsch U., Merlini S., Holtstam D. // Mineral. Mag. 2012. V. 76. P. 493.*
4. *Krivovichev S.V., Burns P.C. // Mineral. Mag. 2000. V. 64. P. 1069.*
5. *Якубович О.В., Мацца М., Чуканов Н.В. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 233.*

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ СУКЦИНАТ-ИОНОВ В СТРУКТУРЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ f-МЕТАЛЛОВ

Роголева Е.Ф., Новиков С.А., Шилова М.Ю., Серезкина Л.Б., Серезжин В.Н.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
г. Самара, Самарская область, Россия
tishariel@gmail.com

В последние годы активно изучаются координационные полимеры, содержащие в структуре в качестве линкеров дианионы алифатических дикарбоновых кислот $[\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2]^{2-}$, включая сукцинат-ионы ($n=2$). Эти соединения представляют интерес для разработки перспективных функциональных материалов, используемых в различных областях науки и техники. Целью данной работы явилось выяснение кристаллохимической роли сукцинат-ионов в структуре координационных полимеров.

Из КБСД были извлечены сведения о 162 соединениях, содержащих в своей структуре одновременно сукцинат-ионы $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ и атомы любых лантанидов или актинидов (А). Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS-InterMol. В структурах отобранных нами соединений насчитывается 262 кристаллографически неэквивалентных сукцинат-иона, проявляющих по отношению к атомам металлов 10 типов координации (рис. 1). Было установлено, что при хелатной координации сукцинат-ионы способны образовывать четырех- или семичленные металлоциклы. Учитывая ранее полученные данные для оксалат- и малонат-ионов, можно заметить, что с ростом числа метиленовых групп в гомологическом ряду $[\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2]^{2-}$ резко увеличивается склонность анионов к образованию четырехчленных металлоциклов. Одной из причин разнообразия типов координации сукцинат-ионов является их конформационная гибкость, которая из-за вращения вокруг связи С-С между метиленовыми группами приводит к изменению торсионного угла и расстояния между карбоксильными атомами углерода в анионе. Установлено, что ионы $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ в структурах кристаллов имеют только трансидную (ϕ^3) или скошенную (ϕ^1) конформацию. Выяснено, что следствием изменения конформации или типа координации сукцинат-ионов является полиморфизм ряда соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по проекту 4.5037.2017/8.9.

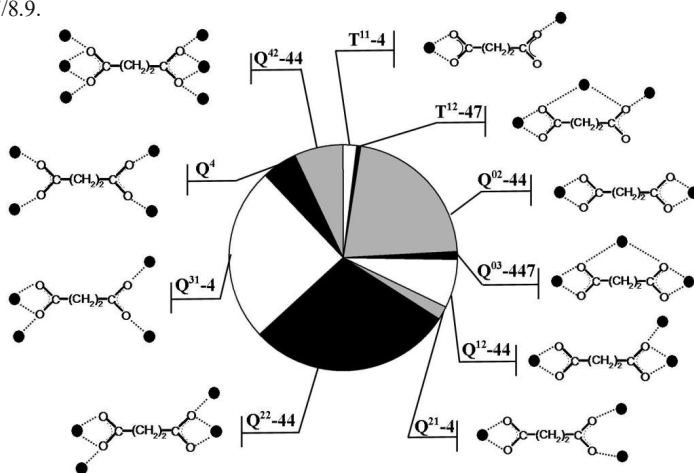


Рис. 1. Типы координации сукцинат-ионов. Черные кружки – атомы металла А.

НОВАЯ МОНОКЛИННАЯ ФАЗА СУЛЬФАТА ГИДРАЗИНИЯ

Рябинин А.В.¹, Чаусов Ф.Ф.², Маркин А.В.¹, Сомов Н.В.¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, ryabinin.nn@yandex.ru

² Удмуртский государственный университет, Ижевск

Сульфат гидразиния $N_2H_6SO_4$ (**I**) входит в состав противоопухолевых лекарств и используется для лечения онкологических заболеваний, также является активным восстановителем драгоценных металлов из растворов их солей.

Ранее в литературе была описана ромбическая фаза **I**, инвариантная относительно пр.гр. $P2_12_12_1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.5347(4)$, $b = 8.2567(7)$, $c = 9.1653(7)$ Å [1]. В ходе работы нами была получена моноклинные фаза **I** из водного раствора дихлорида гидразиния, целевой продукт был осажден избытком серной кислоты.

Калориметрические исследования кристаллов моноклинные фазы **I** проводились с использованием дифференциального сканирующего калориметра NETZCH Photo-DSC 204 F1 Phoenix. Рентгеноструктурные исследования при разных температурах проводились на монокристалльном автоматическом дифрактометре Rigaku XТaLab MM003 P200K (MoK α -излучение) с использованием температурной приставки COBRA.

Методами PCA определено, что моноклинные фаза **I** описывается пр.гр. $P2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.5912(2)$, $b = 7.3759(2)$, $c = 10.2969(3)$ Å, $\beta = 98.151(3)^\circ$ при $T = 297$ К. На рис. 1 представлена элементарная ячейка моноклинные фазы **I**.

Методами ДСК и PCA установлено, что при температуре $T = 360$ К наблюдается структурный фазовый переход моноклинные фазы **I** в ромбическую [1]. Показано, что данный фазовый переход является обратимым.

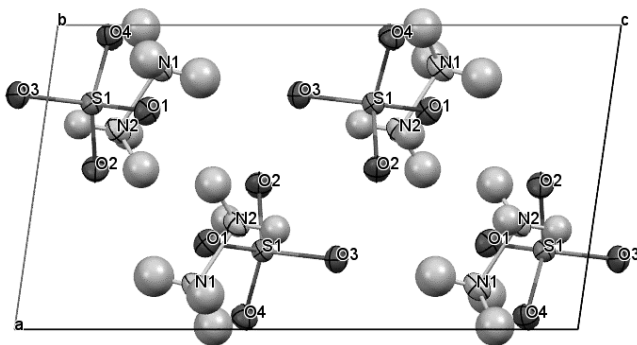


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла моноклинные сульфата гидразиния

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности, проект №3.6502.2017/БЧ.

Литература

1. Thomas M. Klapötke, Peter S. White, Inis C. Tornieporth-Oetting, Reaction of hydraziniumazidewith sulfuric acid: the X-ray structure of $N_2H_6SO_4$, Polyhedron, Vol. 15, No. 15, pp. 2579-2582, 1996.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ РЕЗКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С БИУРЕТОМ И ИОДОМ.

Савинкина Е.В., Голубев Д.В., Григорьев М.С.*

Московский технологический университет, г. Москва, Россия,

** Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия.*

Впервые получены комплексные соединения редкоземельных элементов с биуретом $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$ (BU) и иодом. Монокристаллы полииодида $[\text{Gd}(\text{BU})_4]_2\text{I}_3$ исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в моноклинной ячейке $a = 16.1089(13)$, $b = 19.9191(15)$, $c = 12.2367(9)$ Å, $\beta = 124.291(2)$, пр. гр. $C2/c$, $Z=4$. В кристаллах присутствуют комплексные катионы состава $[\text{Gd}(\text{BU})_4]^{3+}$ и некоординированные иодид-ионы и полииодид-ионы. Молекулы биурета координируются бидентатно через атомы кислорода; это подтверждается смещение полос, обусловленных валентными колебаниями связи C–O, в сторону больших частот в ИК спектре комплекса (1700 и 1764 cm^{-1}) по сравнению с некоординированным биуретом (1680 и 1725 cm^{-1}). Форма координационного полиэдра атомов Gd – искаженная квадратная антипризма, как и в ранее изученных кристаллах соответствующего иодида $[\text{Gd}(\text{BU})_4]_3\cdot\text{BU}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]. Однако в отличие от иодидного соединения, полииодид не содержит внешнесферных молекул воды и биурета. Плоские лиганды BU располагаются под углом около 90° относительно друг друга. Комплексные катионы, объединенные водородными связями типа N–H...O, образуют трехмерную сетку. Один иодид-ион является изолированным; он связан короткими контактами типа N–H...I с четырьмя соседними катионами $[\text{Gd}(\text{BU})_4]^{3+}$. Остальные атомы иода образуют сильно разупорядоченные почти линейные бесконечные полииодидные цепи; они располагаются в пустотах между колонками комплексных катионов и стабилизированы водородными связями типа N–H...I.

В длинноволновом ИК спектре полииодидного комплекса гадолиния наблюдаются полосы поглощения при 70 , 94 и 143 cm^{-1} , которые можно отнести к деформационным, валентным симметричным и валентным ассиметричным колебаниям искаженного иона I_3^- , входящего в состав полииодидной цепи. С учетом стехиометрического состава соединения, ему можно приписать координационную формулу $[\text{Gd}(\text{BU})_4]_2\text{I}_3[\text{I}_3]_3$ [1].

Аналогичные комплексы лантана и лютеция также охарактеризованы методом ИК спектроскопии. Положение полос поглощения, относящиеся к колебаниям карбонильной группы в молекулах биурета (1686 – 1698 и 1732 – 1763 cm^{-1}), позволяет утверждать о координации лиганда через атомы кислорода. Полосы поглощения при 71 , 87 и 137 cm^{-1} в длинноволновом ИК спектре соединения лантана свидетельствуют о наличии искаженных ионов I_3^- . Длинноволновый ИК спектр аналогичного комплекса лютеция содержит большее число полос (51 , 64 , 78 , 89 , 100 , 123 , 137 , 150 , 174 cm^{-1}), что отражает наличие разнообразных полииодидных частиц в составе соединения.

Следует отметить, что, как и для ранее изученных полииодидов комплексов редкоземельных элементов с мочевиной [2], в данном случае из водных растворов кристаллизуются безводные соединения редкоземельных элементов, что открывает перспективу использования полииодидов в качестве легко синтезируемых прекурсоров для дальнейшего синтеза безводных производных РЗЭ.

1. Л.Ю. Аликберова, Т.А. Антоненко, Д.В. Альбов, О комплексных соединениях биурета с бромидом лантана и иодидом гадолиния, Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies **2015**, 10, № 1, 66–71.

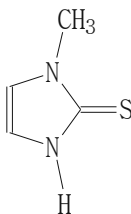
2. E.V. Savinkina, D.V. Golubev, M.S. Grigoriev, Synthesis and structural characterization of polyiodides of rare-earth urea complexes: crystal structures of $[\text{Ho}(\text{Ur})_7][\text{I}_3]_3$ and $[\text{Pr}(\text{Ur})_8][\text{I}_5][\text{I}_3]_2[\text{I}_2]$, Journal of Coordination Chemistry **2015**, 68, no. 23, 4119–4129.

ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ МЕТИМАЗОЛА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ, ДСК И ТЕМПЕРАТУРНО-РАЗРЕШЕННОЙ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Сайфина А.Ф., Файзуллин Р.Р., Лодочникова О.А., Губайдуллин А.Т.

Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр Российской академии наук, Казань, Россия.

Производные имидазола являются важным классом гетероциклических соединений, которым свойственна антигистаминная, антибактериальная и антипротозойная активность. Среди этого класса соединений особое место занимает 1-метил-4-имидазолин-2-тион (принятое сокращение МИМТ, тривиальное название метимазол), который вследствие выраженной антигиперлипидемической активности является действующей основой целого ряда медицинских препаратов.



Известно, что на параметры биологической активности кристаллических лекарственных средств существенное влияние оказывает полиморфизм. К настоящему моменту известны две кристаллические модификации 1-метил-4-имидазолин-2-тиона – триклинная ($P\bar{1}$, $Z'=2$), и моноклинная ($P2_1/c$, $Z'=3$), обнаруженная нами ранее. С целью поиска новых полиморфных модификаций и исследования гетерогенных равновесий в кристаллической фазе лекарственной субстанции метимазола нами было проведено термоаналитическое исследование распространенного триклинного полиморфа методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), температурно-разрешенной ИК спектроскопии и рентгеновской дифракции. Установлено существование новой высокотемпературной метастабильной полиморфной модификации метимазола, обсуждаются особенности трансформации молекулярной и кристаллической структуры полиморфов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01209)

ИЗОМОРФИЗМ, ПОЛИМОРФИЗМ И ПОСТРОЕНИЕ ГРАНИЦ МЕЖДУ ФАЗОВЫМИ ОБЛАСТЯМИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$

Сапрыкина О.Ю., Филатов С.К., Бубнова Р.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия.

В минералах, образовавшихся при высоких температурах, при охлаждении происходят разнообразные термические процессы, в числе которых процессы “порядок-беспорядок”, а так же распад твердых растворов. Яркий пример распада твердых растворов представлен в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$, при охлаждении которых сужается область изоморфной смесимости. Сведения о гомогенизации и распаде твердых растворов исключительно важны для понимания природных и технологических процессов.

Точки распада более точно определяются путем нахождения состава граничных твердых растворов. Наиболее перспективным путем нахождения таких составов является *in situ* исследования, в частности методом терморентгенографии. Этим методом терморентгенографии в широком интервале температур было выполнено исследование синтетических сульфатов в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$. Для изучения термических фазовых превращений и теплового расширения использовали механическую смесь сульфатов натрия и калия в пропорциях 3:1, 1:1 и 1:3. Все составы сульфатов (включая крайние члены ряда) были исследованы при нагревании до 800 °С и последующем охлаждении до комнатной температуры. Исследование проводили на воздухе с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (CuK α , 40 кВ / 30 мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tech Ultra) с термоприставкой. Условия съемки: 20–800 °С, шаг 20 °С, средняя скорость нагревания 50 °/ч, $2\theta=5\text{--}80^\circ$. Обработку эксперимента и расчет параметров тензора термического расширения проводили по программе ТТТ [1].

После обработки эксперимента была проанализирована зависимость параметров решетки от температуры и химического состава. Параметр a оказался наиболее подходящим для построения границ, исходя из линейности термической зависимости. Описав аналитической функцией [2] зависимость параметра a от температуры и химического состава получили уравнение: $a=a_0+a_1x+a_2t$. Эту зависимость использовали для построения границ между фазовыми областями в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$.

Вычисления по образцам различного состава могут дополнять друг друга и служить контролем при построении фазовой диаграммы.

Литература:

1. Фирсова В.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (Theta to Tensor ТТТ) // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.
2. Бубнова Р.С. и Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения // СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2013. - 143 с.

**ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ И
СТАБИЛИЗАЦИЮ СУПЕРПРОТОННЫХ ФАЗ В КРИСТАЛЛАХ
(K_{1-x}(NH₄)_x)_mH_n(SO₄)_{(m+n)/2}·yH₂O**

Селезнева Е.В.¹, Макарова И.П.¹, Малышкина И.А.², Гребенев В.В.¹, Гаврилова Н.Д.²,
Коморников В.А.¹

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия

²Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Кристаллы-суперпротоники в значительно меньшей степени зависят от влажности в сравнении с полимерными материалами, что в сочетании с высокой проводимостью ($10^{-3} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) в умеренном диапазоне рабочих температур 70 – 200°C выгодно отличает их от других известных материалов. В связи с этим суперпротоники являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств, например, мембран топливных элементов, и активно исследуются на протяжении последних десятилетий.

Проведены комплексные исследования кристаллов $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_m\text{H}_n(\text{SO}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ впервые выращенных в системе $\text{K}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2 - (\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Установлена структурная обусловленность изменения их физико-химических свойств, а также влияние изоморфного замещения на кинетику переходов в суперпротонную фазу. Показано, что в зависимости от исходных растворов происходит кристаллизация суперпротонных соединений с различными структурными типами с отличающимися физическими свойствами.

По результатам структурного анализа кристаллов $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ определено замещение калия аммонием и показано, что даже при небольшой концентрации NH_4 групп ($x \sim 3\%$) и появлении дополнительных водородных связей между слоями тетраэдров SO_4 кинетика фазовых переходов существенно изменяется [1, 2].

При соотношении калия и аммония $\sim 43:57$ в кристаллах $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ формируемое координационное окружение групп NH_4 соответствует тройной оси и симметрии $R\bar{3}$ [3, 4]. В результате наблюдается разупорядочение позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, и образуется динамически разупорядоченная система водородных связей. Таким образом, соединения кристаллизуются в фазе, изоструктурной высокотемпературной тригональной фазе $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, с высокой протонной проводимостью уже при комнатной температуре.

По результатам исследований кристаллов $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ установлено, что появление в них высокой проводимости при повышении температуры, как и в кристаллах $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, связано с диффузией кристаллизационной воды, перестройкой системы водородных связей и формированием каналов для движения ионов калия [5, 6]. Полученные структурные данные показали, что замещение калия на аммоний приводит к появлению дополнительных водородных связей, блокирующих каналы проводимости ионов калия, и уменьшению проводимости на 4 порядка. Уникальностью кристаллов данного структурного типа является участие двух типов носителей заряда в проводимости.

Е.В. Селезнева благодарит за финансовую поддержку Совет по грантам Президента РФ (стипендия молодым ученым СП-1445.2016.1). Экспериментальные данные получены в рамках гранта РФФИ (№ 17-53-45107).

1. Е.В. Дмитричева и др. // Кристаллография (2014), **59(6)**, 966 – 972
2. Е.В. Селезнева и др. // Кристаллография (2018), в печати
3. Е.В. Дмитричева и др. // Кристаллография (2015), **60(6)**, 880 – 886
4. E.V. Selezneva et al. // Acta Cryst B (2017), **73**, 1105 – 1113
5. Е.В. Дмитричева и др. // Кристаллография (2014), **59(3)**, 387 – 395
6. E.V. Dmitricheva et al. // Solid State Ionics (2014), **268**, 68 – 75

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО БЕЗВОДНОГО ВАДСЛЕИТА

Сироткина Е.А.^{1,2}, Аксенов С.М.², Бинди Л.³, Бобров А.В.⁴, Ирифуне Т.⁵

¹Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН, Москва, Россия

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

³Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, Via La Pira 4, 50121 Florence, Italy

⁴Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

⁵Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama 790-8577, Japan

e-mail: ekaterina.a.sirotkina@gmail.com

Растворимость микроэлементов в фазах высокого давления мало изучена, хотя даже незначительные концентрации этих элементов могут в существенной степени влиять на физические свойства мантийных фаз. Одним из таких элементов является хром, который, несмотря на невысокие валовые концентрации (не более 0.4 мас.%) в мантии Земли [1], способен в значительной степени концентрироваться в глубинных минералах.

В мантии Земли широкое распространение имеют полиморфные модификации оливина (оливин/вадслеит/рингвудит), а хромшпинель является важнейшей хромсодержащей фазой пород верхней мантии и часто образует включения в природных алмазах [2,3], в связи с этим мы поставили ряд экспериментов в системе Mg_2SiO_4 – $MgCr_2O_4$ [4].

Обогащенный хромом вадслеит синтезирован в многопуансонном аппарате высокого давления (Геодинамический исследовательский центр Университета Мацуямы (Япония)) при давлении 14 ГПа и температуре 1600°C. Химический состав определен электронно-зондовым методом, а эмпирическая формула (средняя по 5 анализам) имеет вид: $Mg_{1.930}Cr_{0.120}Si_{0.945}O_4$.

Кристаллическая структура изучена методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристалльного дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction (CCD-детектор, MoK_{α} -излучение). Параметры ромбической элементарной ячейки: $a = 5.6909(5)$, $b = 11.4640(10)$, $c = 8.2406(9)$ Å, $V = 537.62(9)$ Å³, $Z = 8$, пр. гр. *Imma*. Структура уточнена до итогового $R = 5.99$ % в анизотропном приближении атомных смещений с использованием $1135I > 2\sigma(I)$. Кристаллохимическая формула ($Z = 8$): ${}^{VI}(Mg_{1.93}Cr_{0.07}){}^{IV}(Si_{0.93}Cr_{0.07})O_4$, где римскими цифрами показано координационное число

В литературе возможные механизмы вхождения Cr^{3+} в структуру вадслеита обсуждались Гудфиннсоном и Вудом [5]. Так, авторы предложили наиболее вероятный механизм вхождения хрома в вадслеит: $2{}^{VI}Cr^{3+} + {}^{IV}Mg^{2+} = 2{}^{VI}Mg^{2+} + {}^{IV}Si^{4+}$. Однако, судя по составу изученного нами образца, мы наблюдаем иной механизм вхождения хрома в структуру вадслеита: ${}^{VI}Cr^{3+} + {}^{IV}Cr^{3+} = {}^{VI}Mg^{2+} + {}^{IV}Si^{4+}$. Наши данные, полученные при изучении вадслеита методом рентгеновской дифрактометрии показали, что предпочтительным является механизм замещения, согласно которому хром замещает как магний в октаэдрических позициях, так и кремний в тетраэдрических [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1277.2017.5.

Литература

1. Ringwood A.E. The chemical composition and origin of the earth. / Hurley PM (ed). Advances in earth science, M.I.T. Press, Cambridge, 1966. P. 287–356.
2. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
3. Буланова Г.П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б. Природный алмаз – генетические аспекты. Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1993. 168с.
4. Sirotkina E.A., Bindi L., Bobrov A.V. et al. // Phys. Chem. Minerals. 2018. doi: 10.1007/s00269-017-0926-x

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИРАЛЬНЫХ *клозо*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ.

Слепухин П.А.¹, Груздев Д.А.¹, Нураева А.С.², Левит Г.Л.¹, Шур В.Я.², Краснов В.П.¹

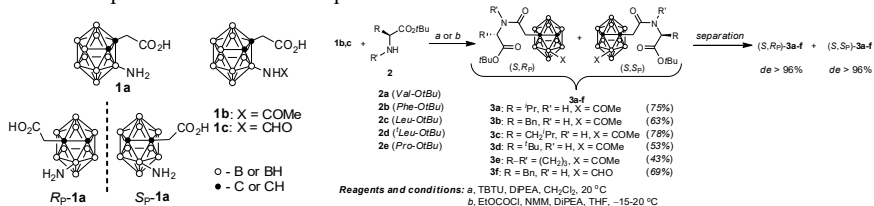
¹ Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия.

² Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина (Институт естественных наук), г. Екатеринбург, Россия

Пьезоэлектрические материалы используются в различных областях электроники, оптики и энергосбережения. Актуальной задачей современной химической физики является создание пьезоэлектрических материалов, не содержащих свинца. Органические материалы являются особенно привлекательными в связи с их гибкостью, биосовместимостью и безопасностью для окружающей среды. Созданные в последнее время на основе органических полимеров материалы, а также соли на основе органических молекул не уступают по пьезоэлектрической активности неорганическим соединениям.

Среди пьезоактивных органических соединений особое место занимают производные природных аминокислот. Аминокислоты доступны в оптически чистом виде; их производные образуют кристаллы с нецентросимметричной элементарной ячейкой и обладают анизотропными свойствами.

В настоящей работе мы синтезировали ряд новых производных планарно-хиральной (3-ациламино-1,2-дикарба-*клозо*-додекаборан-1-ил)уксусной кислоты и исследовали пьезоэлектрические свойства их кристаллов.



Монокристаллы соединений, полученные спонтанной кристаллизацией из растворов в смесях вода–метанол или бензол–ацетон, как правило, представляют собой прозрачные призмы с выделенной кристаллической осью или слоистые пластинки толщиной от 50 до 600 мкм, состоящие преимущественно из сросшихся игл. Систематическое исследование кристаллической упаковки карборанил-*псевдо*-дипептидов **3a-f** показывает, что важную роль в формировании молекулярной укладки данных соединений играют межмолекулярные водородные связи, определяющие преимущественный рост и форму кристаллов.

Измерение локальной пьезоэлектрической активности кристаллов атомо-силовой микроскопией в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика показало, что кристаллы некоторых планарно-хиральных производных карборана обладают высоким пьезоэлектрическим откликом.

Наибольшая пьезоэлектрическая активность наблюдалась для образцов энантиомеров (*S,S_p*)-**3a** и (*R,R_p*)-**3a**. PCA диастереомерных амидов (*S,S_p*)-**3a** и (*S,R_p*)-**3a**, а также изоструктурных соединений (*S,S_p*)-**3c**, (*S,S_p*)-**3d** и (*S,R_p*)-**3c** показал, что данные соединения кристаллизуются в виде вытянутых призм, принадлежащих к моноклинной сингонии, причем главная кристаллическая ось совпадает с осью *Ob** элементарной ячейки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-60122).

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$

Смирнова Е.С., Алексеева О.А., Дудка А.П., Артемов В.В., Зубавичус Я.В.¹, Гудим И.А.²,
Безматерных Л.Н.², Фролов К.В., Любугин И.С.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

¹*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия*

²*Институт физики СО РАН, Красноярск, Россия,*

esmi@ns.crys.ras.ru

Ферроборат гольмия $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ принадлежит семейству редкоземельных ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ ($R=\text{PЗЭ}$), относящихся к классу мультиферроиков. В $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ обнаружен ряд фазовых переходов: магнитное упорядочение ниже 38 К [1], спин-переориентационный переход вблизи 5 К [1] и структурный фазовый переход из высокотемпературной пр. гр. $R32$ в низкотемпературную пр. гр. $P3_121$ вблизи 427 К по данным дифференциального термического анализа на порошках [2] или вблизи 360 К по данным спектроскопических исследований на монокристаллах, выращенных в присутствии $\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [3].

В настоящей работе монокристаллы $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ исследовались методом рентгеноструктурного анализа в температурном диапазоне 11–500 К. Химический состав кристаллов определен методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа. В составе кристалла были обнаружены примесные атомы В. Данные о локальном окружении атомов Ho и Fe были получены методом спектроскопии поглощения EXAFS на станции «Структурное материаловедение» НИЦ «Курчатовский Институт».

Зависимость параметров элементарной ячейки монокристалла $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ от температуры получена с использованием синхротронного излучения на дифрактометре PILATUS@SNBL [4] с температурной приставкой Oxford Cryostream700+ в температурном диапазоне 11–500 К, а также на лабораторном дифрактометре Xcalibur CCD (Oxford Diffraction) в диапазоне 90–500 К. Температурная зависимость демонстрирует резкое уменьшение параметров a, b элементарной ячейки при 365–370 К, что говорит о наличии структурного фазового перехода. Для уточнения температуры T_s структурного перехода был применен метод, основанный на анализе рефлексов, являющихся запрещенными в высокотемпературной пр. гр. $R32$. Анализ проведен по набором дифракционных данных, полученных на дифрактометре Xcalibur в области структурного перехода. Установлено, что число и интенсивность запрещенных в пр. гр. $R32$ рефлексов резко увеличивается при снижении температуры ниже 365 К, что позволило принять $T_s = 365$ К. Структура $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ была уточнена в пр. гр. $R32$ при 500 К и 380 К и в пр. гр. $P3_121$ при 293 К и 90 К с использованием программы Jana2006 до значений заключительных факторов уточнения 1.79–2.27%. При переходе в низкотемпературную пр. гр. $P3_121$ и дальнейшем понижении температуры наблюдается искажение координационных полиэдров HoO_6 , FeO_6 , $\text{V}(2,3)\text{O}_3$ в структуре. Расстояния между атомами в геликоидальных цепочках Fe1-O-Fe1 при понижении температуры уменьшаются, а расстояния в цепочках Fe2-O-Fe2 увеличиваются. Углы Fe-O-Fe в цепочках изменяются неоднородно. Данные EXAFS о локальном окружении Ho и Fe согласуются с данными, полученными методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-02-00766 А).

1. C. Ritter et al. / J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 365209 (9pp)
2. Y. Hinatsu et al. / Journal of Solid State Chemistry **172** (2003) 438–445
3. D. A. Erofeev et al. / Optics and Spectroscopy **120**, No. 4 (2016), pp. 558–565.
4. V. Dyadkin / J. Synchrotron Rad. **23** (2016) 825–829

УПРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКОЙ ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВОГО СО-ОЛИГОМЕРА 1,4-БИС(5-ФЕНИЛФУРАН-2-ИЛ)БЕНЗОЛА (ВРФВ) ВВЕДЕНИЕМ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ.

Сонина А.А.^{1,2}, Рыбалова Т.В.^{1,2}, Францева Е.С.^{1,2}, Мостович Е. А.^{1,2}, Казанцев М.С.^{1,2}
¹Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Новосибирская область, Россия.

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, Новосибирская область, Россия.

Материалы, сочетающие в себе эффективный транспорт зарядов и светонизлучающие свойства, широко востребованы в органической электронике [1]. Оптоэлектронные свойства материалов в значительной степени зависят от кристаллической упаковки. В данной работе были получены и исследованы монокристаллы производных фуран-фениленового со-олигомера 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (ВРФВ) с метильными (2Ме-ВРФВ и 4Ме-ВРФВ) и трифторметильными (CF₃-ВРФВ) заместителями в м- и п-положениях концевых фенильных фрагментов (Рис. 1а), в том числе три полиморфные модификации CF₃-ВРФВ (Рис. 1е, ф, г), полученные кристаллизацией из раствора и методом физического парового транспорта

Согласно данным рентгеноструктурного анализа все соединения кристаллизуются в моноклинной группе симметрии P21/c. Молекулы уложены в слои с паркетной упаковкой, контролируемой межмолекулярными С-Н...π взаимодействиями. Обусловленные введением метильных заместителей, слабые межмолекулярные взаимодействия между слоями в 2Ме-ВРФВ и 4Ме-ВРФВ приводят к наклону молекул относительно главной плоскости кристалла и, как следствие, к увеличению люминесценции и понижению подвижности заряда по сравнению с незамещенным ВРФВ [2]. Полиморфные модификации CF₃-ВРФВ-II и CF₃-ВРФВ-III также характеризуются наличием слабых межслоевых взаимодействий и наклоном молекул относительно главной плоскости кристалла (Рис. 1).

Морфология монокристаллов связана с наклоном молекул, так, монокристаллы ВРФВ и CF₃-ВРФВ-I имеют форму пластинок, а 2Ме-ВРФВ, 4Ме-ВРФВ, CF₃-ВРФВ-II и CF₃-ВРФВ-III – плоских иголок.

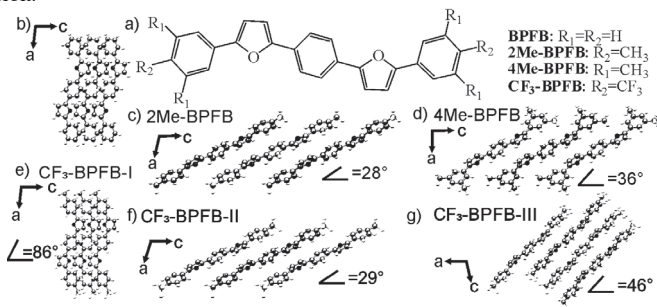


Рис. 1. Фрагменты упаковки производных ВРФВ с углом наклона молекул к главной плоскости кристалла.

Таким образом, введение терминальных заместителей и кристаллизация разными методами являются эффективным инструментом для контроля упаковки и свойств кристаллов фуран-фениленовых со-олигомеров.

Литература

- [1] J. Gierschner, S. Varghese and S.Y. Park. *Adv. Optical. Mater.* **2016**, 348-364.
- [2] M.S. Kazantsev, A.A. Beloborodova, E.S. Frantseva et al., *CrystEngComm.* **2017**, 1809-1815.

РОСТ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОФЕНИЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ С КОНЦЕВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ «-Si(CH₃)₃».

Постников В.А.¹, Сорокина Н.И.¹, Кулишов А.А.¹, Лясникова М.С.¹, Гребенев В.В.¹, Боршев О.В.², Пономаренко С.А.², Волошин А.Э.¹

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва
nsor@ns.crys.ras.ru

Среди различных классов полупроводниковых органических материалов линейные олигофенилы – известны как высокостабильные полупроводники, излучающие в близком УФ и синем диапазонах спектра с высоким квантовым выходом люминесценции. При разработке полевых и светоизлучающих транзисторов наилучшая производительность устройства достигается при использовании низкодефектных монокристаллических пленок, для чего необходимы эффективные методы их роста. С ростом числа сопряженных фенильных звеньев в структуре молекулы олиго-фенила с одной стороны улучшаются электро-транспортные свойства, но с другой - существенно снижается растворимость при нормальных условиях, что крайне затрудняет выращивание из растворов монокристаллических образцов необходимых размеров (0,5÷5 мм) для проведения исследований и последующей разработки на их основе опто-электронных устройств.

Настоящая работа посвящена исследованию роста из растворов и структуры кристаллов *n*-терфенила (3P), *n*-кватерфенила (4P) и *n*-квинкифенила (5P) и их производных с концевыми заместителями «-Si(CH₃)₃» (рис.1). Наличие концевых заместителей в

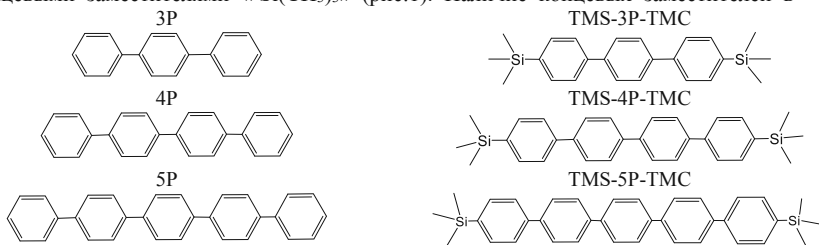


Рис.1. Химические структурные формулы исследуемых линейных олигофенилов и их аббревиатуры.

молекулярной структуре олигофенилов значительно повышает растворимость. Крупные монокристаллические пленки и пластины 3P, 4P и их производных TMS-3P-TMC и TMS-4P-TMC впервые получены методом роста “растворитель-антирастворитель” [1]. Впервые выращены монокристаллические образцы 5P и TMS-5P-TMC методом медленного охлаждения горячего раствора. Морфология, качество поверхности и толщина кристаллических пленок исследованы методами оптической, лазерной конфокальной и атомно-силовой микроскопии. Методом рентгеновской дифракции в широком интервале температур произведено уточнение структур кристаллов 3P, 4P и 5P, а для их производных кристаллическое строение впервые расшифровано.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 16-02-00931-а).

1. В. А. Постников, Н. И. Сорокина, О. А. Алексеева, В. В. Гребенев, М. С. Лясникова, О. В. Боршев, Н. М. Сурин, Е. А. Свидченко, С. А. Пономаренко, А. Э. Волошин. Рост из раствора, структура и оптические свойства монокристаллических пленок пара-кватерфенила // Кристаллография. 2018. Т.63, №1. С. 152-162.

СПИН-КРОССОВЕР КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Fe(III) С ДИАМАГНИТНЫМИ АНИОНАМИ: [Fe(3-OMe-sal₂-trien)]NO₃·H₂O (1), [Fe(3-OMe-sal₂-trien)]I (2): МАГНИТНЫЕ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Спицына Н.Г.¹, Благов М.А.^{1,2}, Ованесян Н.С.¹, Лысенко К.А.³, Симонов С.В.⁴, Зорина Л.В.⁴

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия.

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

физико-химический факультет, Москва, Россия.

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия.

⁴Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия.

В последнее время растет число работ по исследованию спин-кроссовер явления (СКО) координационных соединений переходных металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 . Переход системы из низкоспинового (НС) в высокоспиновое (ВС) состояние под действием внешних факторов (температура, облучение светом, давление, магнитное поле) сопровождается структурными изменениями центрального СКО-блока. Возможность существования двух различных магнитных состояний (ВС и НС) делает данные соединения привлекательными для современной электронной техники, стремящейся к миниатюризации электрических, механических или оптических компонентов [1,2].

В нашей работе синтезированы катионные комплексы Fe(III) с основанием Шиффа (3-OMe-sal₂-trien - продукт конденсации двух молекул 3-метоксисалицильальдегида с триэтилентетрамином), показывающие СКО-переход: [Fe(3-OMe-sal₂-trien)]⁺[NO₃]⁻·H₂O (1), [Fe(3-OMe-sal₂-trien)]⁺·I⁻ (2). Структура комплексов определена методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при температурах 100, 120, 300 К. Комплексы **1**, **2** кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственные группы $P2_1/c$ и $P2_1/n$, соответственно. Анализ длин связей и углов в катионе комплексов **1**, **2** при низких температурах показал, что в [Fe^{III}(3-MeO-sal₂-trien)]·[NO₃]⁻·H₂O, Fe³⁺ находится в низкоспиновом состоянии (S=1/2) $\alpha=75.14^\circ$, тогда как в комплексе [Fe^{III}(3-MeO-sal₂-trien)]·I, Fe³⁺ находится в высокоспиновом состоянии (S=5/2) $\alpha=81.2^\circ$. Исследованы магнитные свойства **1**, **2** методами СКВИД-магнетометрии и Мессбауэр-спектроскопии в широком температурном диапазоне 5–305 К. Проведены квантово-химические расчеты по оптимизации геометрии катиона [Fe^{III}(3-OMe-sal₂-trien)]⁺ в программном пакете Gaussian 09 (B3LYP/6-311++G(d,p)) и анализ базы структурных данных CCDC, предложен возможный механизм спин-кроссовер перехода.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2014-0026 и Программы №1 Президиума РАН.

Литература

1. R. Pritchard, S. A. Barrett, C. A. Kilner and Malcolm A. Halcrow. The influence of ligand conformation on the thermal spin transitions in iron(III) saltrien complexes.// *Dalton Trans.*, **2008**, 3159–3168.
2. I. Nemes, R. Herchel, I. Šalitroš H. Fuess, M. Rubend and W. Linerte et al. Anion driven modulation of magnetic intermolecular interactions and spin crossover properties in an isomorphous series of mononuclear iron(III) complexes with a hexadentate Schiff base ligand.// *Cryst.Eng.Comm.*, **2012**, 14, 7015–7024.

THE ROLE OF Zn-DOPING ON THE STRUCTURAL AND MULTIFERROIC PROPERTIES OF Co_3TeO_6 SINGLE CRYSTALS WITH CRYOLITE-RELATED STRUCTURE.

S.A.Ivanov^{1,2}, A.I. Stash^{2,3}, M. Weil⁴, Y-S. Chen³

1. Department of Engineering Sciences, Uppsala University, Uppsala, Sweden

2. Karpov Institute of Physical Chemistry, 105064, Moscow, Russia

3. ChemMatCARS beamline, The University of Chicago, Advanced Photon Source, Argonne, USA

4. Vienna University of Technology, Vienna, Austria

Multiferroic materials exhibiting dipole and spin orderings simultaneously have attracted a lot of attention during the past decade. The renewed interest comes from the possibility of cross-controlling the magnetization and polarization by applying electric and magnetic fields respectively in these materials, which provides a route to advanced memory devices. Intrinsic multiferroics, where the different ferroic properties occur in one material, are strongly limited in number. Therefore, search and design of new materials with multiferroic properties is very important scientific task. Recently the monoclinic cobalt tellurate Co_3TeO_6 has been characterized as a new type-II multiferroic, where the order parameters of electrical polarization and spontaneous magnetization are closely coupled. The exchange interactions between the Co^{2+} ions in Co_3TeO_6 are very specific and sufficiently strong to result in long-range magnetic ordering and related magnetic-field-driven electric polarization at low temperatures. To understand all the exchange interactions and spin and dipole coupling of Co_3TeO_6 at low temperature we focused on precise structural investigation of $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ where Co^{2+} is replaced by the equally size (0.745 vs 0.740 Å) and non-magnetic Zn^{2+} cation. Single crystals of $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ were synthesized via chemical vapor transport redox reactions. Needle-like dark-violet single crystals with different Zn concentrations were investigated at the Advanced Photon Source on beamline 15ID-D of ChemMatCARS Sector 15 using Huber diffractometer at 10 and 100 K. The beam energy was 30 keV ($\lambda=0.41328$ Å), and the beam size at the sample was $\sim(0.2\times 0.2)$ mm². All measured $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ samples of different x-values ($0<x<1$) crystallize isotypically in the space group $C2/c$. In both structures of Co_3TeO_6 and Zn_3TeO_6 the Me^{2+} ions are positioned on five different sites with coordination numbers 4, 5 and 6, forming strongly distorted polyhedrons. It was found that Zn substitutions on Co sites have several effects: (i) owing to the size of Zn as compared to Co, the crystal structure after doping is without remarkable changes of electronic configuration, interatomic distances and local environment, etc. (ii) because Zn is not magnetic cation, this replacement changes mainly the effective orbital overlap between the transition metals modifying the exchange interaction and the effective magnetic moment. The factors governing the observed structural and magnetic properties are discussed and the influence of the A-cation sublattice doping on multiferroic coupling is also considered.

Magnetic interactions are analyzed in details and important role of crystal chemical factors in evolution of the magnetic structure with doping is shown.

Financial support of this research by the Russian Foundation for Basic Research is gratefully acknowledged (grant no. 18-03-00245).

ChemMatCARS Sector 15 is principally supported by the Divisions of Chemistry (CHE) and Materials Research (DMR), National Science Foundation, under grant number NSF/CHE-1346572. Use of the PILATUS3 X CdTe 1M detector is supported by the National Science Foundation under the grant number NSF/DMR-1531283. Use of the Advanced Photon Source, an Office of Science User Facility operated for the U.S. Department of Energy (DOE) Office of Science by Argonne National Laboratory, was supported by the U.S. DOE under Contract No. DE-AC02-06CH11357.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ ФТОРХИНОЛОНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ

Суров А.О., Перлович Г.Л.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия, aos@isc-ras.ru

Фторхинолоны представляют собой семейство синтетических антибиотиков широкого спектра действия, которые активно используются в химиотерапии инфекций, в том числе резистентных форм туберкулеза. Несмотря на высокую биологическую активность, большинство соединений фторхинолонового ряда плохо растворимы в воде и физиологических жидкостях при нейтральном значении pH (6.0-7.0), что существенно ограничивает их биодоступность в организме и снижает фармакологическую эффективность. Одним из путей решения проблемы низкой растворимости является получение многокомпонентных кристаллических форм целевого соединения (сокристаллов и солей) с различными фармацевтически релевантными молекулами.

В данной работе представлены результаты исследований новых фармацевтических солей антибиотиков фторхинолонового ряда (ципрофлоксацин и норфлоксацин) с фумаровой кислотой. Показано, что солеобразование ципро- и норфлоксацина с фумарат-ионом приводит к образованию набора кристаллических форм с различной стехиометрией компонентов и степенью гидратации, каждая из которых может быть селективно получена методом механохимического синтеза или кристаллизацией из раствора с определенной



величиной активности воды. Анализ рентгеноструктурных данных показал, что кристаллы ципрофлоксацин и норфлоксацин фумаратов имеют слоистую структуру, характеризующуюся чередованием гидрофобных и гидрофильных областей, в которых располагаются фторхинолоновые фрагменты, фумарат анионы и молекулы воды, соответственно. Такая архитектура упаковки типична для солей фторхинолонов

с органическими противоионами. Гидрофобные области кристалла образованы ионами фторхинолонов, которые упорядочены в, так называемые, стопки, стабилизированные за счет π - π взаимодействий между ароматическими фрагментами молекул. Бесконечные стопки катионов фторхинолонов отделены друг от друга гидрофильными слоями, содержащими фумарат-ионы и молекулы воды. Тот факт, что несколько альтернативных форм соли могут одновременно существовать при одной температуре и давлении объясняется близкими значениями энергии Гиббса данных кристаллических фаз. Важную роль, в данном случае, играют молекулы воды, которые заполняют свободный объем кристалла, связывают компоненты дополнительными межмолекулярными взаимодействиями и, тем самым, стабилизируют кристаллическую структуру соединения.

Кроме того, было проведено систематическое исследование влияния активности воды на фазовые равновесия между кристаллогидратами солей, определены границы термодинамической стабильности гидратированных форм. Проанализировано влияние кристаллической структуры и степени гидратации солей на их растворимость при различных значениях pH среды. Полученные в работе новые кристаллические формы (соли) ципрофлоксацина и норфлоксацина с фумаровой кислотой показывают существенное увеличение растворимости (при pH 6.8) по сравнению с исходными лекарственными соединениями (от 3 до 33 раз) и, следовательно, могут быть использованы как перспективные лекарственные формы данных фторхинолоновых антибиотиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда ((№ 14-33-00017-Р).

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С МУЛЬТИВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}).

Тимофеева Е.А., Кабанова Н.А., Блатов В.А.

Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению при Самарском Университете, г. Самара, Самарская область, Россия.

E-mail: eliztimofeeva@mail.ru

В настоящее время массовое производство литиевых химических источников тока столкнулось со значительным удорожанием данного щелочного металла в связи с истощением его природных запасов [1]. В связи с этим одной из главных задач современного материаловедения является поиск аналогов литий-проводящих ТЭЛ, содержащих другие подвижные катионы. Перспективными аналогами являются соединения магния, учитывая их высокую распространенность в земной коре, низкую стоимость и высокий заряд подвижных катионов Mg^{2+} . В данной работе проведен поиск таких соединений с использованием компьютерного скрининга кристаллоструктурных баз данных и квантово-химического моделирования ионного транспорта. Кроме соединений магния был также проведен поиск соединений с подвижными ионами кальция и стронция.

Из базы данных по неорганическим структурам ICSD (версия 2017/1) [3] был проведен отбор всех известных к настоящему времени тернарных и кватернарных магний-, кальций- и стронций-кислородсодержащих соединений, общее количество которых составило около 15000. При помощи метода разбиения Вороного, реализованного в программном пакете ToposPro [2], рассчитаны системы пустот и каналов в отобранных структурах. Найдены 92 соединений, геометрия структур которых допускает свободную миграцию ионов магния, 427 – кальция и 188 – стронция. Из них 30 соединений не исследовались ранее в качестве магний-проводящих твердых электролитов, но обладают 1D, 2D или 3D картами миграции Mg^{2+} -катионов, 62 соединения не были исследованы как кальций-проводящие ТЭЛ и 39 соединений как стронций-проводящие. Для ряда найденных соединений проведена оценка энергетических характеристик миграции методами DFT. На рис. 1 проиллюстрированы три различных варианта карт миграции.

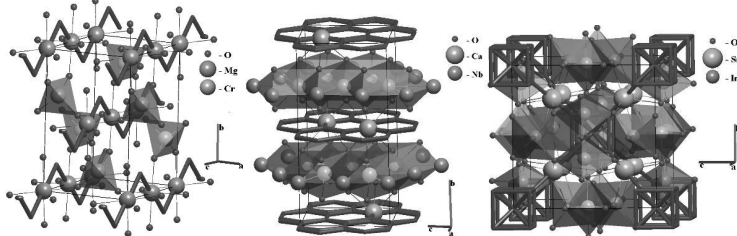


Рис. 1. 1D, 2D и 3D карты миграции соответственно в $MgCrO_4$, $CaNb_2O_4$, $SrZrO_3$.

Таким образом, найденные в данной работе 131 соединения могут быть использованы как основа для последующих экспериментальных исследований и поиска потенциальных магний-, кальций-, стронций-проводящих материалов.

1. M. Shakourian-Fard, G. Kamath, K. Smith, H. Xiong, S. K. R. S. Sankaranarayanan // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119, P. 22747–22759.
2. The National Institute of Standards and Technology (NIST) and Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), 2016.
3. V.A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576–3586; <http://topospro.com>.

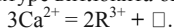
Классические замещения в фосфате кальция

Титков В.В., Лазорьяк Б.И.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: vlatitkov@yandex.ru*

Структура витлокита образуется для широкого круга замещенных фосфатов, ванадатов и арсенатов кальция. Соединения фосфата кальция нашли применение как люминофоры, нелинейно-оптические материалы [1].

Катионы кальция в структуре распределяются по пяти неэквивалентным кристаллографическим позициям. Позиции имеют разный размер, заселённость и координацию. Это позволяет проводить гомо- и гетеровалентные замещения катионов кальция. Гетеровалентные замещения катионов кальция на трёхвалентные катионы в структуре витлокита описывают схемой:



Введение редкоземельных элементов уменьшает сигнал второй оптической гармоники, а также температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. Температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов $T_c(\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7) = 860 \text{ K}$, $T_c(\text{Ca}_{10,5}(\text{PO}_4)_7) = 1193 \text{ K}$ [2].

В рамках работы синтезирована система $\text{Ca}_{10,5-1,5x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_7$, где $x = 0; 1/6; 2/6; 3/6; 4/6; 5/6$; 1. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование структуры витлокита во всех образцах. Определены параметры элементарных ячеек, температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов.

Исследование методом ГВГ проводилось на образцах одинаковой дисперсии. Для всех полученных соединений наблюдались низкие сигналы ГВГ характерные для фосфатов. Интенсивность сигналов монотонно уменьшается с увеличением содержания иттрия, а для $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ совпадает с литературными значениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-01297.

Литература

1. Deyneko, D. V., Stefanovich, S. Y., Mosunov, A. V., Baryshnikova, O. V., Lazoryak B. I. *Inorganic Materials* 49, 8 (2013), 865–870.
2. Лазорьяк Б.И., Белик А.А., Стефанович С.Ю. Фазовые переходы сегнетоэлектрик–ионный проводник в нелинейно-оптических ванадатах $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ // Докл. РАН. 2002. Vol. 384. pp. 780–785.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Dy}^{3+}$

Толкачева А.С.^{1,2}, Леонидов И.И.^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

² Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, Россия
a.s.tolkacheva@urfu.ru

Представления о кристаллической структуре $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ развивались с описания минерала Хенчелем [1] и подвергалась многочисленным уточнениям [2, 3]. Майенит характеризуется кубической кристаллической структурой симметрии пр. гр. $\bar{I}43d$, $Z=2$. Основой является металло-кислородная положительно заряженная группировка, называемая кэйджем, которая формирует каркас кристаллической решетки соединения $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$. Электронейтральность майенита компенсируют слабосвязанные анионы кислорода, галогенидов, гидроксогруппы и другие отрицательно заряженные частицы [4]. Относительно недавно предложена новая модель структуры майенита, в которой количество позиций, занимаемых атомами, удвоено при меньших значениях их заселенности [5]. Причиной подобной эволюции представлений о структуре майенита является сложность его строения (элементарная ячейка состоит из 128 атомов) и высокая дефектность. Майенит перспективен для применения в качестве оптических элементов светотехники как доступная по цене матрица для кристаллофосфоров длительного послесвечения. Принимая во внимание особенности кристаллического строения $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и влияние кристаллического поля на спектральные свойства примесных ионов Dy^{3+} , можно заключить, что определение спектрально-люминесцентных характеристик твердого раствора $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Dy}^{3+}$, полученного гетеровалентным замещением, является актуальным.

Доклад посвящен обзору кристаллохимических и спектрально-люминесцентных свойств твердого раствора синтетического аналога майенита $\text{Ca}_{12-3x}\text{Dy}_{2x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm d}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$), синтезированного методом пиролиза. При получении однофазных образцов использованы исходные реактивы CaCO_3 (ХЧ), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), Dy_2O_3 (ОСЧ), этиленгликоль и азотная кислота (ОСЧ). Водный раствор солей в стехиометрическом соотношении медленно выпаривали до образования пористого продукта, который измельчали, прокаливали при $T = 700^\circ\text{C}$, а окончательную термообработку проводили при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. Кристаллографическое исследование $\text{Ca}_{12-3x}\text{Dy}_{2x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm d}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) проведено с использованием порошковых рентгенографических данных (Rigaku DMAX-2200/PC, $\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$). Выполненное уточнение кристаллической структуры твердого раствора $\text{Ca}_{12-3x}\text{Dy}_{2x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm d}$ подтвердило применимость дефектной модели [5] решетки майенита.

Исследование выполнено в ЦКП ИВТЭ УрО РАН в рамках ГЗ ФАНО РФ А16–116051110160–9 и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 17–03–01280).

Литература

1. Hentschel G. Neues Jahrb. Mineral. Mh. 1964. P. 22–29.
2. Bartl H., Scheller T. Neues Jahrb. Mineral. Mh. 1970. V.35. P. 547–552.
3. Boysen H., Lerch M., Stys A., Senyshyn A. Acta Cryst. 2007. N. B63 P. 675–682.
4. Galushkin E. V., et al. Eur. J. Mineral. 2015. V. 27. P. 99–111.
5. Sakakura T., et al. Acta Crystallogr B. 2011. V. 67. P. 193–204.

НОВЫЕ ТРИХЛОРАЦЕТАТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА И НЕПТУНИЛА

Уханов А.С.¹, Савченков А.В.¹, Пушкин Д.В.¹, Григорьев М.С.², Федосеев А.М.²,
Сережкина Л.Б.¹

¹ Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
г. Самара, Россия
pushkin@samsu.ru

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

В последние десятилетия систематически изучаются комплексы уранила и нептунила с разнообразными по составу и строению карбоновыми кислотами. Ацетатуранилаты широко применяются в аналитической практике, технологии переработки урана. В то же время, данные о взаимодействии ионов уранила и нептунила с анионами галогензамещенных аналогов уксусной кислоты в литературе практически отсутствуют.

Методом изотермического испарения водных растворов были получены новые комплексные соединения: $K_2[UO_2(CCl_3COO)_4](CCl_3COOH)_2$ (I)
 $Rb_4[UO_2(CCl_3COO)_5](CCl_3COO)(CCl_3COOH)(H_2O)_3$ (II) и
 $K_4[NpO_2(CCl_3COO)_5](CCl_3COO)(CCl_3COOH)(H_2O)_3$ (III). Кристаллическая структура комплексов I–III установлена методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов, причем II и III оказались изоструктурны.

В структурах соединений I–III все атомы находятся в общих позициях. Атомы урана и нептуния реализуют КЧ 7, образуя КП в виде пентагональной бипирамиды AnO_7 ($An - U$ или Np), в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода ионов AnO_2^{2+} . Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана и нептуния представляют собой пентагональные призмы, объемы которых равны 9.14, 9.22 и 9.14 Å³ для I–III соответственно.

В структуре I ион уранила координирует в экваториальной плоскости четыре трихлорацетат-иона, образуя комплексные группировки $[UO_2(L)_4]^{2-}$ ($L = CCl_3COO^-$). Три из пяти экваториальных атомов кислорода принадлежат трем монодентатным (тип координации M^1 , обозначение типов координации дано в соответствии с [1]), а оставшиеся два – бидентатно-циклическому (тип координации V^{01-4}) трихлорацетат-ионам. Структурными единицами кристаллов I являются слои, параллельные плоскостям (001) и связанные друг с другом за счет галогенных связей.

В структурах II и III ионы уранила и нептунила в экваториальной плоскости координируют пять трихлорацетат-ионов, которые реализуют тип координации M^1 . Актинидсодержащие структурные группировки связаны в каркас за счет взаимодействий с внешнесферными ионами и молекулами.

Атомы калия в структурах I и III формируют димеры с короткими расстояниями $K...K$ ($d = 3.72-4.07$ Å). Аналогичные димеры $Rb...Rb$ присутствуют и в структуре II. Связывание атомов щелочных металлов в димеры осуществляется за счет молекул трихлоруксусной кислоты и трихлорацетат-ионов.

Проведено исследование кристаллохимической роли трихлорацетат-ионов в структуре координационных соединений по данным Кембриджской базы структурных данных. Были проанализированы сведения о структуре 167 соединений, содержащих 477 кристаллографически независимых трихлорацетат-ионов. Установлено, что трихлорацетат-ионы проявляют 10 различных типов координации, три из которых являются наиболее часто встречающимися и реализуются для 96% трихлорацетат-ионов: V^2 , M^1 , V^{01-4} .

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по проекту 4.5037.2017/БЧ.

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., et al. // Acta Cryst. 2009. V. B65. P. 45.

ОСОБЕННОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ D- И P-ЭЛЕМЕНТА В ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ НА ПРИМЕРЕ $\text{Fe}_{6-x}\text{Cr}_x\text{Ge}_5$ И $\text{Fe}_6\text{Ge}_{5-y}\text{Ga}_y$

Халания Р.А., Зонов Е.М., Верченко В.Ю., Шевельков А.В.
*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

В то время как в химии ковалентных и ионных соединений зависимость состав-структура подчиняется привычным представлениям о валентности и степенях окисления элементов, в химии интерметаллидов применение данного подхода ограничивается лишь так называемыми фазами Цинтля [1], и в основном для предсказания возможности образования соединений используются эмпирические и полуэмпирические правила. Подобные правила можно разделить на две противоположные группы. Правила первой группы используют в качестве критерия общее число валентных электронов, приходящихся на формульную единицу или на атом определенного типа [2], исключая из рассмотрения индивидуальные особенности строения валентной оболочки атомов разных элементов, обусловленные их различным размером, числом валентных электронов, предпочтительной электронной конфигурацией и электроотрицательностью. Правила второй группы основаны на геометрическом критерии максимального заполнения пространства атомами [3], при этом атомы представляются жесткими сферами, а факторы, связанные с электронной структурой, не рассматриваются. Из-за сложного характера химической связи в интерметаллидах, требующего одновременного учета большого количества факторов, предсказательная сила данных правил ограничена лишь определенными классами соединений.

Для того, чтобы изучить влияние электронного строения атомов на кристаллическую структуру интерметаллидов, в данной работе исследованы два способа уменьшения общего числа валентных электронов в системе за счет замещения *d*- и *p*-элемента на примере замещения Fe на Cr и Ge на Ga соответственно в соединении Fe_6Ge_5 .

Область существования $\text{Fe}_{6-x}\text{Cr}_x\text{Ge}_5$ ограничена составом с $x \approx 3.5$, при $x < 2$ образуется твердый раствор на основе фазы Fe_6Ge_5 , тогда как при увеличении содержания хрома кристаллическая структура соединения уже не соответствует структурному типу Fe_6Ge_5 и является сверхструктурой на его основе. В случае $\text{Fe}_6\text{Ge}_{5-y}\text{Ga}_y$, наоборот, возможно полное замещение Ge на Ga. Fe_6Ga_5 кристаллизуется также в структурном типе Fe_6Ge_5 , однако растворимость Ga в Fe_6Ge_5 незначительна, а твердый раствор $\text{Fe}_6\text{Ge}_{5-y}\text{Ga}_y$ образуется только при $y > 2$, и его кристаллическая структура вплоть до $y = 5$ отличается от исходного структурного типа. При $y > 3$ соединение кристаллизуется в структурном типе Ti_6Sn_5 , а при $y < 3$ кристаллическая структура представляет собой моноклинное искажение последнего. Причины данных особенностей и их взаимосвязь с электронным строением атомов, входящих в состав данных соединений, будут обсуждены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-13-01033.

1) Zintl Phases: Principles and Recent Developments, Book Series: Structure and Bonding. (Ed. by T.F. Fässler). Springer Science & Business Media: Heidelberg. 2011. 164 P.

2) Yannello V.J., Fredrickson D.C. Orbital origins of helices and magic electron counts in the Nowotny chimney ladders: the 18–n rule and a path to incommensurability // Inorg. Chem. 2014. V. 53. №19. PP. 10627-10631.

3) Zhu J.H., Liu C.T., Pike L.M., Liaw P.K. A thermodynamic interpretation of the size-ratio limits for laves phase formation // Metall. Mater. Trans. A. 1999. V. 30. №5. P. 1449-1452.

НОВЫЕ СЛОИСТЫЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕРОВСКИТЫ

Черноухов И.В., Плохих И.В., Стефанович С.Ю., Чаркин Д.О.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
Институт неорганической химии Университета г. Регенсбург, Регенсбург, Германия
Филиал акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова», Москва, Россия
chernoukhovivan@yandex.ru

Слоистым Вi-содержащим перовскитам присущи важные прикладные свойства: сегнетоэлектричество, суперионная оксидная проводимость и др. Одним из наиболее перспективных семейств являются фазы Ауривиллиуса, однако возможности ее дальнейшего развития практически исчерпаны. Эта проблема решается сейчас за счет конструирования структур срастания с оксогалогенидами висмута (фазами Силлена), что приводит к ухудшению и свойств, и термической устойчивости. Альтернативным, ранее не исследованным решением является создание гибридов фаз Ауривиллиуса с другими оксидными семействами, в частности, фазами Диона-Джекобсона. В настоящей работе поиск таких соединений проводили на основе структур вторых членов гомологических рядов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{AB}_2\text{O}_7$ и MAB_2O_7 , соответственно. Общая формула $\text{MBi}_2\text{A}_2\text{B}_4\text{O}_{16}$ иллюстрируется найденным нами новым соединением $\text{CsBi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$.

Исследовали замещения катионов Bi^{3+} в позиции *A* на схожие по радиусу Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Pb^{+2} , La^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} позиций катионов Ti^{+4} на Fe^{+3} , Nb^{+5} с сохранением общей стехиометрии по кислороду. Также рассмотрено замещение Cs^+ на Rb^+ . Все соединения были синтезированы в условиях, близких к таковым при синтезе фаз Диона-Джекобсона. Были получены соединения $\text{Me}^I\text{Bi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Me}^I = \text{Cs}, \text{Rb}$), $\text{CsBi}_3\text{Me}^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{O}_{16}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$), $\text{CsBi}_2\text{Me}^{\text{III}}\text{PbNb}_4\text{O}_{16}$ ($\text{Me}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Pr}$). Попытки введения Fe^{+3} в позицию Ti^{+4} не увенчались успехом. Соединения рубидия термически существенно менее устойчивы.

Структура срастания $\text{CsBi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$ аналогично «строительным блокам» $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ является нецентросимметричной, но замена Bi^{3+} в позициях *A* на некоторые катионы, не содержащие неподеленные пары, приводит к восстановлению архетипной симметрии. Для соединения $\text{CsBi}_2\text{LaBaNb}_4\text{O}_{16}$ была уточнена структура методом Ритвельда ($I4/mmm$, $a = 3.91759(2)\text{\AA}$, $c = 48.0515(4)\text{\AA}$, $R_i = 0.057$, $R_p = 0.010$, $\chi^2 = 3.41$). Исследования методом генерации второй гармоники показали большую перспективность данных соединений в качестве высокотемпературных пьезоэлектриков. Температуры фазовых переходов гибридов располагаются приблизительно между температурами фазовых переходов представителей прародительских структур.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТУРМАЛИНЕ.

Чернышова И.А.¹, Верещагин О.С.¹, Франк-Каменецкая О.В.¹, Рождественская И.В.¹,
Малышкина О.В.², Гончаров А.Г.¹

¹Санкт-Петербургский Государственный Университет, г. Санкт-Петербург,

²Тверской Государственный Университет, г. Тверь, Россия,

i.a.chernyshova@yandex.ru

Турмалин является классическим представителем (Curie 1882) линейных пирозлектриков. Значения пироккоэффициента в турмалинах варьируют в широких пределах (Hawkins et al. 1997; Zhao et al. 2014; Zhou et al. 2018). Однако данных о связях между элементным составом, ионным радиусом катионов, их зарядом, распределением по структурным позициям в турмалине и пироккоэффициентом недостаточно. Целью настоящей работы является изучение пироккоэффициентных свойств железосодержащих турмалинов и выявление связей между их кристаллохимическими особенностями и значением пироккоэффициента.

Для исследования были отобраны 3 образца турмалина с различным содержанием железа (Табл. 1) из месторождений Среднего Урала, Россия (У1); восточного (Т-15) и юго-западного (Б1) Памира, Таджикистан. Химический состав турмалинов был изучен в Ресурсном Центре (РЦ) СПбГУ «Геомодель», рентгеноструктурные исследования и кристаллографическая ориентировка пластинок определены в РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», мессбауэровская спектроскопия проведена в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН. Измерения пироккоэффициента проведены при комнатной температуре динамическим методом (Головнин В.А. 2013) в лаборатории Тверского государственного университета.

Таблица 1. Кристаллохимические формулы и пироккоэффициенты исследуемых образцов.

Обр.	FeO, масс.%	MeO, масс %	Кристаллохимическая формула	γ , $\mu\text{Кл}/\text{м}^2 \times \text{К}$
Б1	1,01	9.38	$(\text{Na}_{0.71}\text{Ca}_{0.03}\square_{0.26}) \times$ $(\text{Al}_{1.65}\text{Mg}_{1.30}\text{Ti}_{0.04}\text{Fe}^{2+}_{0.01})(\text{Al}_{5.00}\text{Mg}_{1.00}) \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.50}\text{OH}_{0.50})$	4.6(3)
У1	5.99	12.6	$(\text{Na}_{0.53}\text{Ca}_{0.14}\text{K}_{0.02}\square_{0.31}) \times$ $(\text{Mg}_{1.23}\text{Al}_{0.97}\text{Fe}^{2+}_{0.71}\text{Ti}_{0.09})(\text{Al}_{5.43}\text{Mg}_{0.50}\text{Fe}^{3+}_{0.05}) \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.48}\text{OH}_{0.52})$	4.5(3)
Т-15	8.83	16.88	$(\text{Na}_{0.82}\text{Ca}_{0.10}\square_{0.08})(\text{Mg}_{1.78}\text{Fe}^{2+}_{0.64}\text{Al}_{0.25}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Ti}_{0.16}) \times$ $(\text{Al}_{4.97}\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}^{3+}_{0.04})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.83}\text{OH}_{0.17})$	2.5(3)

Результаты исследования показали, что с увеличением количества двухвалентных катионов значение пироккоэффициента уменьшается (Табл. 1), что хорошо согласуется с литературными данными (Howkins et al. 1995; Zhao et al. 2014; Zhou et al. 2018). Отжиг обр. У1, Т-15 при 700°C в течение 5 суток практически не повлиял на значения пироккоэффициентов. В настоящее время проводится исследование влияния проведенного отжига на валентность ионов железа и их распределение по октаэдрическим позициям.

1. Головнин В.А. и др. (2013) Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. М., Техносфера, 2013. 271 с.
2. Curie, J. et P. Phenomenes electriques des cristaux hemiedres a faces inclinees. // Journal de Physique theorique et appliquee. 1882. Vol. 1. P. 245–251.
3. Hawkins, K.D. et al. (1995) Influence of chemistry on the pyroelectric effect in tourmaline. *Am/ Mineral.*, 80, 491-501.
4. Zhao et al. (2014). Correlation between intrinsic dipole moment and pyroelectric coefficient of Fe-Mg tourmaline. *Int. J. of Min., Met. and Mat.* 21, 105-112.
5. Zhou et al. (2018). The origin of pyroelectricity in tourmaline at varying temperature. *J. of All. and Comp.*, 744, 328-336.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ ЛАНТАНИДСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛАТОУРАНИЛАТОВ

Чехомова О.А.¹, Пушкин Д.В.¹, Клепов В.В.¹, Вологжанина А.В.², Сerezкин В.Н.¹,
Сerezкина Л.Б.¹

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
г. Самара, Россия
seolga169@gmail.com

²Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

На сегодняшний день изучено большое количество координационных соединений уранила как с органическими, так и с неорганическими лигандами. Однако, до сих пор имеется мало сведений о строении комплексов уранила, содержащих в качестве лигандов анионы одноосновных неперделельных карбоновых кислот, а именно акриловой кислоты, которая является первым представителем этого гомологического ряда. В рамках проводимого нами исследования строения акрилатных комплексов уранила ранее были синтезированы и структурно изучены акрилатоуранилаты, содержащие во внешней сфере катионы s- (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg и Ba), p- (Tl) и d- (Co, Ni, и Ag) металлов. Для дальнейшего выявления влияния на взаимную упаковку уранилсодержащих комплексов природы и размера внешнесферного катиона, а также наличия двойной связи в лигандах, нами впервые были синтезированы и структурно изучены координационные соединения уранила $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_3][\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_3]$ (Ln = Nd³⁺ (**1**) или Sm³⁺ (**2**)).

Соединения **1** и **2** были получены методом изотермического испарения водных растворов, содержащих оксид урана, акриловую кислоту и карбонаты неодима или самария в мольном соотношении 2:16:1. Поскольку под действием УФ излучения в присутствии катионов уранила происходит быстрая полимеризация акрилат-анионов, синтез обоих соединений проводили в отсутствие солнечного света.

Полученные акрилаты уранила были исследованы методами ИК спектроскопии, рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного анализов. Соединения **1** и **2** изоструктурны и построены из цепей состава $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, между которыми находятся одноядерные островные комплексы $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_3]^-$. Цепи связаны с урансодержащими группировками за счет водородных связей, образованных между атомами водорода молекул воды и атомами кислорода акрилат-анионов уранилатных комплексов. Координационными полиэдрами атомов урана в обоих соединениях являются гексагональные UO_2O_6 бипирамиды, в аксиальных позициях которых находятся атомы кислорода иона уранила, а в экваториальных – атомы кислорода акрилат-анионов. Атомы урана координируют по три акрилат-аниона, играющих роль бидентатно-циклических лигандов, с типом координации B^{01} (обозначение типов координации дано в соответствии с [1]). Каждый атом лантанида в структурах **1** и **2** окружен девятью атомами кислорода, шесть из которых принадлежат акрилат-ионам (тип координации B^{11}), а три – молекулам воды. Таким образом, полученным соединениям отвечает кристаллохимическая формула $\text{AB}^{1-1}_2\text{M}^1_3 \times \text{A}'\text{B}^{01}_3$, где $\text{A} = \text{Nd}^{3+}$ или Sm^{3+} ; $\text{A}' = \text{UO}_2^{2+}$; B^{11} или $\text{B}^{01} = \text{CH}_2\text{CHCOO}^-$; $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$.

Методом молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле был проведен анализ невалентных взаимодействий в структурах кристаллов **1** и **2**, в том числе с участием атомов углерода при двойной связи C=C.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по проекту 4.5037.2017/БЧ.

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., et al. // Acta Cryst. 2009. V. B65. P. 45.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{BaReGe}_3\text{O}_{10}$ И $\text{Ba}_2\text{Re}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$.

Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Сураг Л.Л., Липина О.А., Зубков В.Г.
 Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург
 Circulchufa@gmail.com

Твердофазным методом были получены новые семейства соединений: $\text{BaReGe}_3\text{O}_{10}$ с пр.гр. $P2_1/m$ и структурой аналогичной $\text{BaY}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ [1], и $\text{Ba}_2\text{Re}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ с пр.гр. $C2/c$ и структурой аналогичной $\text{Ba}_2\text{Gd}_2(\text{Si}_4\text{O}_{13})$ [2]. Для всех полученных соединений построен график зависимости параметров решётки от размера редкоземельного иона (рис 1 а, б). В структуре обоих соединений (рис 1 в, г) германий расположен в тетраэдрах, соединённых через вершинные кислороды в цепочки. В соединении $\text{BaReGe}_3\text{O}_{10}$ цепочка состоит из трёх тетраэдров, сгруппированных вокруг одного атома бария, а в $\text{Ba}_2\text{Re}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ из четырех тетраэдров, сгруппированных в форме зигзага вокруг двух атомов бария. В обоих соединениях два атома RE связаны с двумя крайними тетраэдрами располагающихся рядом германиевых цепочек и одним связанным с барием вершинным атомом кислорода из тетраэдра другого ряда.

Твердые растворы на основе данных соединений могут являться перспективными в качестве люминофорных материалов.

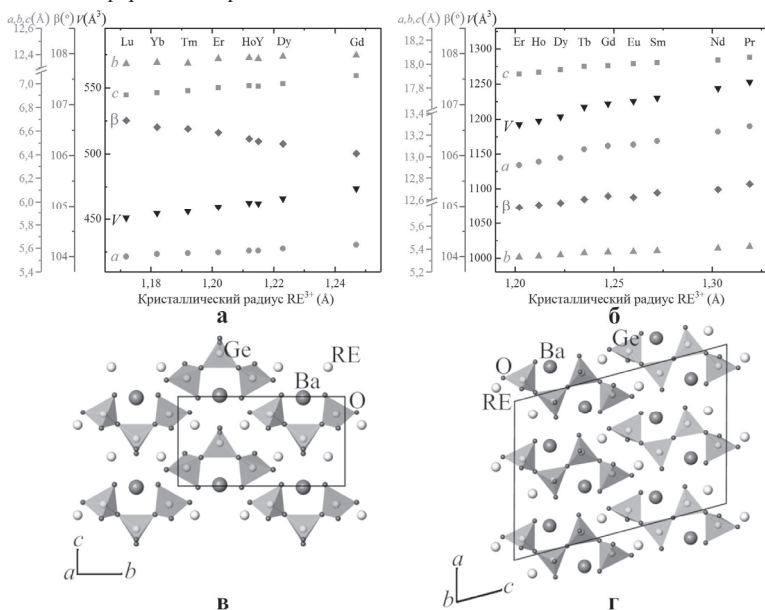


Рисунок 1. График зависимости параметров решётки от кристаллического радиуса редкоземельного иона для соединений $\text{BaReGe}_3\text{O}_{10}$ (а), $\text{Ba}_2\text{Re}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ (б), кристаллическая структура соединений $\text{BaReGe}_3\text{O}_{10}$ (в) и $\text{Ba}_2\text{Re}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ (г).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10111)

[1] U. Kolitsch, M. Wierzbicka, E. Tillmanns, Acta Crystallogr. C62, i97–i99 (2006).

[2] M. Wierzbicka-Wieczorek, U. Kolitsch, E. Tillmanns, Acta Crystallogr. C 66(3), i29–i32 (2010).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТОВ МАГНИЯ: ЦЕПОЧЕЧНОГО КАЛИБОРИТА, СЛОИСТОГО ПРЕОБРАЖЕНСКИТА И КАРКАСНОГО ТРЕМБАТИТА

Шаблинский А.П.^{1,2}, Бубнова Р.С.^{1,2}, Филатов С.К.², Пеков И.В.³

¹ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

³ Московский государственный университет, г. Москва, Россия

Изучено термическое расширение трех минералов боратов магния цепочечного (1D) калиборита $\text{KMg}_2\text{H}(\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_5)_2$, слоистого (2D) преобразженскита $\text{Mg}_3\text{V}_{11}\text{O}_{15}(\text{OH})_9$ и каркасного (3D) трембатита $(\text{Mg}_{1.86}\text{Fe}_{1.08}\text{Mn}_{0.06})_{\Sigma 3}\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$. Коэффициенты термического расширения определены методом порошковой терморентгенографии, значения коэффициентов термического расширения вычислялись в программном комплексе ThetaToTensor (Бубнова и др., 2013).

При нагревании трембатита ($R3c$, $a = 8.5994(2)$, $c = 21.0766(8)$, $V = 1349.8(1)$, $Z = 6$), в интервале температур 295–330 °С происходит полиморфный переход из тригональной сингонии в кубическую ($F-43c$), что сходится с (Burns, Carpenter, 1996). Термическое расширение трембатита имеет затухающий характер, что довольно нехарактерно. Причиной этого предположительно является изменение координации атома кислорода О1 атомами бора с тройной до четверной при полиморфном переходе. Вдоль направления, по которому атом бора подходит к атому кислорода (соответствует c) и происходит минимальное термическое расширение. Коэффициенты тензора термического расширения для обоих полиморфов ($\alpha_{11} = 11$, $\alpha_{33} = 8$, $\alpha_V = 31 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для 30 °С и $\alpha_{11} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 330 °С), выше 840 °С происходит разложение.

Калиборит кристаллизуется в пространственной группе $C2/c$, $a = 18.562(4)$, $b = 8.470(2)$, $c = 14.684(3)$, $\beta = 100.05(1)$, $V = 2273.2(9)$, $Z = 4$. Кристаллическая структура калиборита состоит из пентаборатных цепочек, в которой к концевой вершине мостикового тетраэдра каждой пентаборатной группы прикрепляется треугольник. При нагревании, потеря воды происходит в один этап начиная с температуры 250 °С до 400 °С, а затем наступаем аморфизация. После этого при температуре ~ 700 °С кристаллизуется MgFe_2O_4 и $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_5$. Коэффициенты тензора термического расширения при 30 °С $\alpha_{11} = 19$, $\alpha_{22} = 17$, $\alpha_{33} = 6$, $\alpha_V = 6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\mu(\alpha_{11}, \alpha_c) = 157^\circ$, $\alpha_V = 41 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Термическое расширение данного бората сопровождается значительным увеличением угла β , срабатывает сдвиговый механизм термических деформаций. Структурная трактовка такой анизотропии термического расширения состоит в том, что пентаборатные цепочки проходят приблизительно вдоль малой диагонали параллелограмма ac . Таким образом, вдоль цепочек термическое расширение минимально, а по нормали к ним максимально.

Кристаллическая структура преобразженскита ($Pbcn$, $a = 16.291(4)$, $b = 9.181(2)$, $c = 10.571(2)$ Å, $V = 1581.1(1)$ Å³) состоит из слоев, образованных звеньями четырех связанных через общие тетраэдры триборатных групп. Слои расположены в плоскости ab . При нагревании в интервале 500–550 °С происходит потеря воды, после чего наступает частичная аморфизация, а затем при ~ 700 °С кристаллизуется MgV_4O_7 . Термическое расширение преобразженскита является характерным для слоистой структуры. По нормали к слою оно максимально, а в самом слое минимально. Коэффициенты тензора термического расширения при 30 °С составляют: $\alpha_{11} = 7$, $\alpha_{22} = 8$, $\alpha_{33} = 13$, $\alpha_V = 28 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Работа поддержана грантом РФФИ (N 18-03-00679). Все рентгеновские исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. №3. С. 505–509.
Burns P.C., Carpenter M.A. Can. Min. 1996. С. 34. Р. 881–892.

ПЕРВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ВРДТ-ТТФ С АНИОНАМИ МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВ: (ВРДТ-ТТФ)[Cr(C₂B₉H₁₁)₂] И (ВРДТ-ТТФ)[Co(C₂B₉H₁₁)₂] – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

И.А. Шилова^а, О.Н. Кажева^а, А.В. Кравченко^б, Г.В. Шилов^а, Г.Г. Абашев^а, Е.В. Шкляева^а, И.Б. Сиваев^г, Д.М. Чудак^б, С.М. Антропов^г, В.И. Брегадзе^г

^а*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия,
E-mail: ishil@icp.ac.ru*

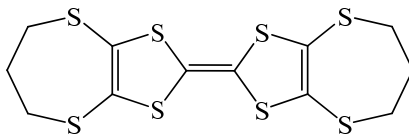
^б*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, г. Харьков, Украина*
^г*Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия*

^г*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия*

Впервые получены и исследованы катион-радикальные соли на основе редкого π -донора электронов ВРДТ-ТТФ с металлокарборанами в качестве анионов - (ВРДТ-ТТФ)[Cr(C₂B₉H₁₁)₂] (1) и (ВРДТ-ТТФ)[Co(C₂B₉H₁₁)₂] (2).

Нами за последние годы было синтезировано и исследовано более 30 новых молекулярных проводников с анионами [M(C₂B₉H₁₁)₂]ⁿ⁻, где М = Со, Fe, Cr, на основе тетраиафульвалена (ТТФ), бис(этилендитио)тетраиафульвалена (BEDT-ТТФ или ET) и их разнообразных производных.

Молекулярные проводники на основе бис(1,3-пропилендитио) тетраиафульвалена (ВРДТ-ТТФ) являются малочисленным классом соединений: всего в литературе их описано менее двух десятков.



ВРДТ-ТТФ

Таким образом, представленные нами в настоящей работе соли являются первыми молекулярными проводниками на основе ВРДТ-ТТФ с металлокарборановыми анионами. Полученные соединения характеризуются полупроводящими свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-43-500279).

МЕТАКРИЛАТОУРАНИЛАТЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ – СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

Шимин Н.А.¹, Сержкина Л.Б.¹, Григорьев М.С.², Клепов В.В.¹, Сержкин В.Н.¹

¹Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина, Москва, Россия
E-mail: shiminikita.su@gmail.com

Изучены три новых комплекса уранила с метакрилат-ионами составов $R_2[UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]_4 \cdot 26H_2O$, где $R = Sr$ (**I**) или Ba (**II**), и $PbUO_2(CH_2C(CH_3)COO)_4$ (**III**). Синтез метакрилатоуранилатов затруднен фотохимической реакцией быстрой и необратимой полимеризации метакриловой кислоты, проявляющейся в помутнении водного раствора и последующем образовании гелеобразного продукта. Поэтому синтез соединений проводился в сосудах, окрашенных в черный цвет. Комплексы **I**, **II**, **III** были получены взаимодействием оксидов двухвалентных металлов с оксидом урана с избытком метакриловой кислоты в водной среде при мольном соотношении реагентов 2 : 1 : 16. Координационными полиэдрами (**КП**) атомов урана в этих структурах являются гексагональные бипирамиды UO_8 , аксиальные позиции которых занимают атомы кислорода уранильной группы. В экваториальной плоскости гексагональных бипирамид шесть атомов кислорода принадлежат трем бидентатно-циклическим метакрилат-ионам (тип координации B^{01} [1]). Основной структурной единицей кристаллов **I** и **II** являются одноядерные комплексы $[UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]^-$, которые относятся к кристаллохимической группе AB^{01}_3 ($A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = CH_2C(CH_3)COO^-$) комплексов уранила. По данным метода пересекающихся сфер [2] стронций и барий образуют КП RO_n , при этом атомы Sr1 и Sr2 образуют 9 и 13 связей соответственно, а атомы Ba имеют КЧ 11 и 16. КП атома урана в структуре **III** имеет вид пентагональной бипирамиды UO_7 , в аксиальных позициях которой находятся два атома кислорода уранильной группировки. В экваториальной плоскости находятся пять атомов кислорода, два из которых принадлежат одному метакрилат-иону (связанному только с атомом урана), координированному бидентатно-циклически с типом координации B^{01} . Три других атома кислорода принадлежат трем метакрилат-ионам, проявляющим по отношению к атому урана монодентатный тип координации M^1 . Атом свинца при этом координирован восемью атомами кислорода, принадлежащими пяти метакрилат-ионам. Основными структурными единицами кристаллов являются цепочки $[PbUO_2(CH_2C(CH_3)COO)_4]_n$, распространяющиеся вдоль направления [100]. Разная кристаллоструктурная роль четырех кристаллографически неэквивалентных метакрилат-ионов определяет кристаллохимическую формулу цепочек как $AA'B^{01}B^{11}(B^{21})_2$, где $A = UO_2^{2+}$, $A' = Pb^{2+}$, B^{01} , B^{11} и $B^{21} = CH_2C(CH_3)COO^-$. Рассмотрено влияние природы катионов R^{2+} на строение метакрилатоуранилатов. Проведено ИК спектроскопическое исследование полученных соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по проекту 4.5037.2017/8.9.

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2009. Vol. 65. № 1. P. 45.
2. Сержкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.

СПЕЦИФИЧЕСКАЯ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬ АНИОНА ПЕНТАЦИАНОПРОПЕНА В КРИСТАЛЛАХ ЕГО ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

С.А. Штейнгольц¹, О.А. Лодочникова¹, М.А. Марьясов², В.В. Давыдова², О.Е. Насакин²
¹Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Казань, Россия, olga@iorg.ru

²Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

Пентацианопропен (ПЦП), являясь сильной органической кислотой, проявляет высокую реакционную способность и склонность к образованию солей. Ценность ПЦП с точки зрения кристаллического дизайна заключается в наличии пяти цианогрупп, и вытекающей из этого способности координировать более чем один катион, то есть выступать в качестве мостикового лиганда.

В данной работе исследована кристаллическая структура солей ПЦП с известными фармсубстанциями: уротропином, ацетилхолином, дакарбазином, и метоклопрамидом. В двух исследованных кристаллических структурах положение аниона ПЦП строго упорядочено и он обладает «идеальной геометрией» - длины связей С-С среднего фрагмента выровнены, значения валентных углов CCN близки к 180° (рисунок 1а), в то время как в двух других структурах выявлена его разупорядоченность по двум положениям, соответствующим различной ориентации анионного фрагмента относительно катионного (рисунок 1б).

Обзор аналогичных структур по Кембриджской базе кристаллографических данных показывает, что такой тип разупорядоченности является характерным для известных солей ПЦП, однако в большинстве структур разупорядоченность пропущена и проявляется в его некорректной геометрии – длины средних связей С-С значительно различаются, вплоть до 0.1 Å, значения валентных углов CCN находятся в диапазоне 160-170° (рисунок 1в).

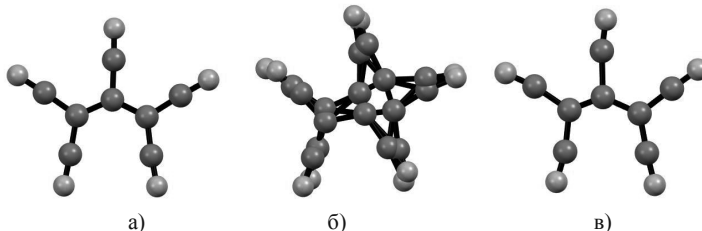


Рисунок 1. Различные модели расшифровки и уточнения аниона ПЦП в кристалле.

Таким образом, анион ПЦП склонен к разупорядочению в кристаллах солей, что ошибочно можно принять за его несимметричную геометрию, не имеющую корректного объяснения с точки зрения химической логики.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01209)

НОВЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ СИНТОН В КРИСТАЛЛАХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

С.А. Штейнгольц¹, О.А. Лодочникова¹, М.А. Марьясов², В.В. Давыдова², О.Е. Насакин²

¹Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Казань, Россия, olga@iopc.ru

²Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

Ключевыми понятиями кристаллической инженерии являются межмолекулярные взаимодействия и образованные посредством них супрамолекулярные синтоны. Синтонный подход используется при разработке новых кристаллических материалов: нелинейно-оптические материалы, фармацевтические препараты и др.

Ранее для цианосодержащих соединений отмечалась склонность к образованию α -цианоаминного димерного и тримерного синтонов, а также α -цианохлоридного синтона. В нашей работе для серии новых соединений, содержащих одновременно циано- и аминогруппы, обнаружена способность кристаллизоваться с образованием β -цианоаминного димерного синтона (рисунок 1). Воспроизводимость такого синтона в ряду аналогичных соединений подтверждается проведенным анализом данных КБСД (94 структуры).

Отличительной особенностью данного синтона от исследованных ранее является «дополнительное сшивание» посредством диполь-дипольного взаимодействия «внутрисинтонных» цианогрупп, подтвержденное данными квантово-топологических расчётов.

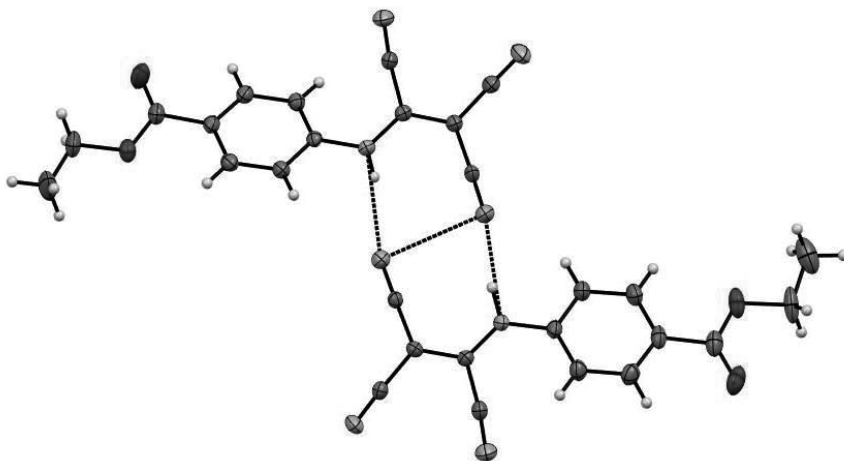


Рисунок 1. Новый супрамолекулярный синтон в кристалле
этил-4-((1,2,2-трицианоэтил)амино)бензоата.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01209)

ХАЛЬКОГЕННАЯ ИЛИ ГАЛОГЕННАЯ СВЯЗЬ S...I? КАК УТОЧНИТЬ ТИП НЕКОВАЛЕНТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛЕ

Юшина И.Д., Мухитдинова С.Э., Барташевич Е.В.

Южно-Уральский Государственный университет, г. Челябинск, Челябинская область, Россия.

Вопросы идентификации и описания нековалентных взаимодействий стоят в центре современных проблем инженерии кристаллов и дизайна кристаллических материалов с требуемыми свойствами. Несмотря на то, что методы анализа электронной плотности в кристаллах позволяют получить целый ряд атомных и электронных дескрипторов связывания, неоднозначность геометрических критериев приводит к затруднениям при описании свойств нековалентных взаимодействий. Поэтому для разработки надежных критериев типа и сорта нековалентных взаимодействий требуется их тестирование на широкой выборке кристаллических структур, в том числе, включающих структуры с неоднозначной взаимной ориентацией взаимодействующих единиц.

В центре внимания в данной работе находятся органические молекулярные кристаллы с I...S взаимодействиями различных типов. В связи с высоким средством серы к йоду в CSD представлен широкий набор соединений с множественными I...S взаимодействиями, которые только на основе геометрических критериев трудно отнести однозначно к галогенным или халькогенным связям (рис. 1а). Проанализированы различные электронные критерии для идентификации типов нековалентных взаимодействий (рис. 1б), при этом основное внимание сосредоточено на суперпозиции границ атомных бассейнов в электростатическом потенциале и электронной плотности (рис. 1в). Его применение наглядно показывает, что в паре взаимодействующих атомов часть электронов одного атома притягивается к ядру другого атома, что позволяет однозначно установить, кто в паре атомов является донором, а кто – акцептором электронов. В данном случае (рис. 1в), несмотря на ориентацию атома серы $\pi\alpha$ -дырку трийодид-аниона, акцептором электронов является именно атом серы, а не йода, поэтому нековалентное взаимодействие в данном случае является халькогенной, а не галогенной связью. Также показаны крайние и пограничные случаи между галогенными и халькогенными связями в кристаллах органических полийодидов и нейтральных комплексов с молекулярным йодом.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, грант № 4.1157.2017/ПЧ.

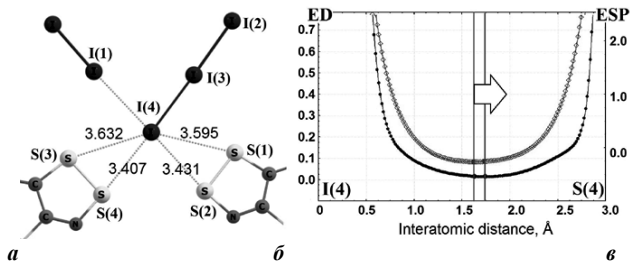


Рисунок 1. а: Множественные взаимодействия I...S; б: распределение функции локализации электронов; в: критерий суперпозиции границ атомных бассейнов в электростатическом потенциале и электронной плотности

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 17-03-00961

Литература:

1. Bol'shakov O.I., Yushina I.D., Bartashevich E.V., Nelyubina Y.V., Aysin R.R., Rakitin O.A. // Structural Chemistry, 2017, 28(6), 1927–1934.

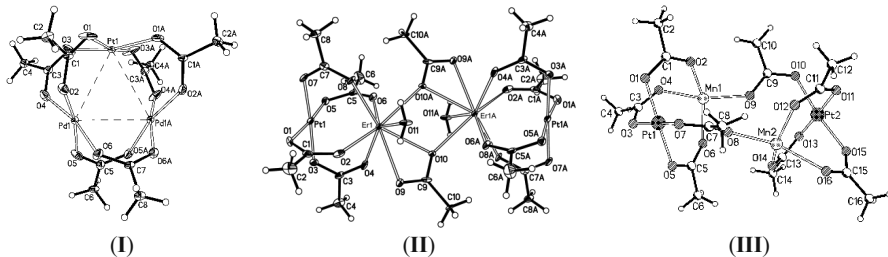
Синтез, строение и каталитические свойства новых гетероядерных комплексов Pt(II)

И.П. Столяров¹, Н.В. Черкашина¹, И.А. Якушев¹, А.В. Чураков¹, Я.В. Зубавичус²,
Н.С. Смирнова¹, Е.В. Храмов², М.Н. Варгафтик¹

¹ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт» Москва, Россия
ilya.yakushev@igic.ras.ru, cs68@mail.ru

Современные исследования в области химии платины и платиновых металлов сосредоточены на каталитических и терапевтических свойствах этих материалов, причем особое внимание уделяется гетероядерным соединениям платины. Настоящая работа посвящена синтезу и структурной характеристике новых гетерометаллических ацетатных комплексов Pt(II), содержащих Pd(II), PЗЭ и переходные металлы. Предложено и реализовано два новых подхода к синтезу гетероядерных комплексов платины(II): 1) с использованием в качестве исходного реагента платиновой сии (АПС) состава Pt(OOCMe)_{2.50} [1] и 2) исходя из гексагидроксоплатината K₂[Pt(OH)₆]. Структура полученных комплексов Pd₂Pt(μ-OOCMe)₆×2C₆H₆ (**I**), Pt₂Er₂(OOCMe)₁₀×2H₂O×MeCOOH (**II**) и Pt₂Mn₂(OOCMe)₈×2C₆H₆ (**III**) установлена методом монокристалльного РСА, в том числе с использованием синхротронного излучения (Станция «БЕЛОК» Курчатовского комплекса синхротронных и нейтронных исследований). Установлено, что комплекс **I** сохраняет структуру при потере кристаллизационного растворителя, при этом параметры ячейки исходного соединения сохраняются, за исключением длины элементарной ячейки по оси b, которая уменьшается с 22.9752(8) Å до 15.007(3) Å.



Кристаллическая структура комплексов I–III.

[1]. Cherkashina N.V., Kochubey D.I., Kanazhevskiy V.V., et al// Inorganic Chemistry 2014, v.53, (16), pp.8397-8406. DOI: 10.1021/ic500940a.

[2]. Stolarov I.P., Yakushev I.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Ya.V., Khrustalev V.N., Vargafitik M.N. // Mendeleev Commun., 2018, 28, 2, pp. 200-201

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 18-33-00632 и 17-03-00355). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРОГРАММА	3
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	19
<i>Абакумов А.М.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ АНИОННЫХ РЕДОКС-РЕАКЦИЙ В КАТОДАХ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.	21
<i>Алдошин С.М., Корчагин Д.В., Палий А.В., Цукерблат Б.С.</i> СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНО-ИОННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Со. ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ	22
<i>Александров Е.В.</i> ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ И ДИЗАЙН КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ	23
<i>Ананьев И.В., Лысенко К.А.</i> ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ.	24
<i>Антипов Е.В.</i> ПЕРСПЕКТИВЫ ФТОРИДО-ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ	25
<i>Асланов Л.А., Пасеиниченко К.А.</i> ИНЖИНИРИНГ 2D НАНОКРИСТАЛЛОВ	26
<i>Ахметшина Т.Г., Солоха П.Г., Блатов В.А., Прозерпио Д.М., Сакконе А.</i> ПРОГНОЗ И СИНТЕЗ НОВОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА В СИСТЕМЕ Sc-Pd.	27
<i>Бакакин В.В.</i> КАК АНИОНЫ (ВО ₃) ³⁻ И (F,Cl,Br) ¹⁻ ВЗАИМООБУСТРАИВАЮТСЯ В РАЗЛИЧНЫХ КАТИОННЫХ МАТРИЦАХ (НА ПРИМЕРЕ СЕРИИ БОРАТО-ГАЛОГЕНИДОВ M ²⁺ : nM ₃ (BO ₃) ₂ ·mMX ₂)	28
<i>Andrey A. Bardin, Genta Kawaguchi and Hiroshi M. Yamamoto</i> RATIONAL DESIGN OF MOLECULAR CONDUCTORS. THE CASE OF STRAIN.	29
<i>Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г.</i> КЛАССИФИКАЦИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ – ПРИНЦИП ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО САЙТА	30
<i>Блатов В.А.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ ЦЕОЛИТОВ: НОВЫЕ МОДЕЛИ И МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ.	31
<i>Боженко К.В., Гуцев Г.Л., Алдошин С.М., Гуцев Л.Г., Утеньшев А.Н.</i> КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ СТРУКТУРА – СВОЙСТВА В ОКСИДАХ ХРОМА	32
<i>Бритвин С.Н., Мурашко М.Н., Вапник Е., Полеховский Ю.С., Кривовичев С.В.</i> СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ПРИРОДНЫХ ЗЕМНЫХ ФОСФИДОВ	33
<i>Бубнова Р.С., Филатов С.К., Шаблинский А.П., Волков С.Н.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ПРИМЕРЕ БОРАТОВ	34
<i>Vener M.V., Chernyshov I.Yu., Feldman E.V., Paraschuk D.Yu., Sosorev A.Yu.</i> INHIBITING LOW-FREQUENCY VIBRATIONS EXPLAINS EXCEPTIONALLY HIGH ELECTRON MOBILITY IN 2,5-DIFLUORO-7,7,8,8-TETRACYANOQUINODIMETHANE (F2-TCNQ) SINGLE CRYSTALS	35
<i>Вилкова А.Е., Малеев А.В., Шутов А.В.</i> ГАРМОНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВНЕШНЕЙ ФОРМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ	36
<i>Вологжанина А.В., Корлюков А.А., Воронова Е.Д., Зорина-Тихонова Е.Н.</i> МАЛОНАТЫ ЦИНКА В РЕАКЦИЯХ С 4,4'-БИПИРИДИНОМ И ЕГО АНАЛОГАМИ: ПРОГНОЗ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ, ТВЕРДОФАЗНЫЕ ФОТОИНИЦИИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ	37
<i>Володин А.Д., Корлюков А.А., Смольяков А.Ф.</i> ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОНО-КРИСТАЛЛОВ «КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ»	38
<i>Воронина Ю.К.</i> ИЗОИНДИГО: СТЕКИНГ, КРОСС-СОПРЯЖЕНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА	39

<i>Голованов Д.Г.</i> СОВРЕМЕННОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ФИРМЫ BRUKER AXS	40
<i>Голубь А.С., Бушмаринов И.С., Головешкин А.С., Корлюков А.А., Лененко Н.Д.</i> ФАКТОРЫ СТАБИЛИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ СЛОИСТЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОСБОРКИ	41
<i>Горбунова Ю.Г.</i> ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: КЛЮЧЕВАЯ РОЛЬ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВАИМОДЕЙСТВИЙ	42
<i>Горелова Л.А., Пахомова А.С., Кривовичев С.В., Дубровинский Л.С., Касаткин А.В.</i> ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПАРАЦЕЛЬЗИАНЕ $BaAl_2Si_2O_8$ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ	43
<i>Гребенюк Д. И., Цымбаренко Д. М.</i> РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПРИМЕНЕНИЕ В MOCS D	44
<i>Гринева О.В.</i> СРАВНЕНИЕ РАЗНЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭНЕРГИЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ	45
<i>Гуржий В.В., Корняков И.В., Тюменцева О.С., Кривовичев С.В., Бёрнс П.К.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА В СМЕШАННЫХ СУЛЬФАТО-СЕЛЕНАТАХ УРАНИЛА И НЕПТУНИЛА	46
<i>Дзябченко А.В.</i> МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МОЛЕКУЛ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР	47
<i>Дмитриенко А.О.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ БЕЗ УЧИТЕЛЯ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ И ПОИСКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТОНОВ	48
<i>Дмитриенко В.Е., Чижиков В.А.</i> СЕМЕЙСТВО РОДСТВЕННЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СТРУКТУР В КРЕМНИИ	49
<i>Долгушин Ф.М.</i> МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АРХИТЕКТУРЫ «ГОСТЬ-ХОЗЯИН» НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРАЗОЛАТОВ МЕДИ(І) И СЕРЕБРА(І)	50
<i>Емельянова Н.С., Санина Н.А, Алдошин С.М.</i> КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ НО-ДОНОРНОЙ АКТИВНОСТИ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА	51
<i>Залоза А.Н., Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Соловьев Л.А., Якимов И.С.</i> ПО ДИФРАКЦИОННОГО СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО АНАЛИЗА	52
<i>Захаров Б.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ОТКЛИКА КРИСТАЛЛОВ ПРИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССАХ	53
<i>Зорина Л.В., Симонов С.В., Хасанов С.С., Шиббаева Р.П., Зверев В.Н., Прохорова Т.Г., Язубский Э.Б.</i> КРИСТАЛЛЫ СЕМЕЙСТВА $(VEDT-TTF)_4A^+[M^{3+}(C_2O_4)_3]$ SOLVENT: ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИКИ СТРУКТУРЫ НА СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ	54
<i>Исламов Д.Р., Штырлин В.Г., Серов Н.Ю., Федянин И.В., Лысенко К.А.</i> ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ: ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ	55
<i>Кабанова Н.А.</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ КИСЛОРОД-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СОЕДИНЕНИЯХ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ ПОМОЩИ ГИБРИДНОГО ТОПОЛОГО-КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОГО МЕТОДА	56
<i>Карноухова В.А., Федянин И.В., Лысенко К.А.</i> ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНТАКТЫ N...N, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ	57
<i>Кискин М.А., Тюкачева Е.А., Бовкунова А.А., Вараксина Е.А., Бажина Е.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Ефимов Н.Н., Еременко И.Л.</i> МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА	58

<u>Клечковская В.В., Баклагина Ю.Г., Кононова С.В., Петрова В.А., Скорик Ю.А.</u>	59
МНОГООБРАЗИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕПЕЙ ХИТО- ЗАНА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОР- ГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ	
<u>Кольчицкий Н.А., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Попов В.В.</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ	60
АНОМАЛЬНОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТ- РОВ ОКСИДА $Eu_2Hf_2O_7$	
<u>Корлюков А.А., Вологжанина А.В., А.Н. Биляченко, Хрусталеv В.Н., Белякова О.А.</u>	61
МЕТАЛЛОСИЛОКСАНЫ И МЕТАЛЛОГЕРМОКСАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕ- ХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ: СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЯ	
<u>Корнейчик О.Е.</u> ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ КОМПАНИИ RIGAKU OXFORD	62
DIFFRACTION. НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛЬНЫХ ДИФРАКТО- МЕТРОВ	
<u>Корчагин Д.В., Акимов А.В., Шиллов Г.В., Алдошин С.М., Палий А.В.</u>	63
УНИКАЛЬНЫЙ ПРИМЕР ОКТАЭДРИЧЕСКОГО ВЫСОКОСПИНОВОГО КОМП- ЛЕКСА КОБАЛЬТА(III) СО S = 2	
<u>Кржижановская М.Г., Филатов С.К., Бубнова Р.С.</u> ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ	64
С ПОНИЖЕНИЕМ СИММЕТРИИ ПРИ НАГРЕВАНИИ	
<u>Кривовичев С.В.</u> КРИСТАЛЛОХИМИЯ И «НОВАЯ МИНЕРАЛОГИЯ»: МИНЕ- РАЛЬНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ И ЕЕ ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ	65
<u>Кузьмина Л. Г.</u> НОВАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ПРИРОДА ФАЗО- ВЫХ ПЕРЕХОДОВ С УЧАСТИЕМ МЕЗОФАЗЫ	66
<u>Кукушкин В.Ю.</u> ИМЕННЫЕ НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: КЛОН- ДАЙК ДЛЯ КРИСТАЛЛОГРАФОВ	67
<u>Лазорьяк Б.И., Барышникова О.В., Морозов В.А., Стефанович С.Ю.</u> СТРУКТУРА И	68
СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ И ВАНАДАТОВ КАЛЬЦИЯ	
<u>Леонидов И.И.</u> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ОПТИЧЕСКИХ	69
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНАТОВ СИСТЕМЫ $CaO-GeO_2-Y_2O_3$	
<u>Летягин Г.А., Романенко Г.В., Толстиков С.Е., Туманов С.В., Богомяков А.С.,</u>	70
<u>Овчаренко В.И.</u> КОМПЛЕКС $Cu(hfac)_2$ С НИТРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ: НЕПОВТОРЯЮЩИЕСЯ МАГНИТНО-СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ	
<u>Лодочникова О.А.</u> СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИНТОНЫ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬ- НОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ В РАЗЛИЧНОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ОКРУЖЕНИИ	71
<u>Луценко И.А., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.</u> НОВЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ	72
АРХИТЕКТУРЫ В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОСКИЛАТНЫХ КОМП- ЛЕКСАХ Fe(III)	
<u>Макарова И.П., Селезнева Е.В., Гребенев В.В., Коморников В.А., Малышкина И.А.,</u>	73
<u>Гаврилова Н.Д., Chitra R., Choudhury R.R.</u> ПРИРОДА ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОС- ТИ В КРИСТАЛЛАХ-СУПЕРПРОТОНИКАХ	
<u>Манин А.Н., Дрозд К.В., Перлович Г.Л.</u> ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ	74
И СОКРИСТАЛЛОВ С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ	
<u>Назарчук Е.В., Сийдра О.И., Чаркин Д.О., Денмайер В.</u> МИКРОПОРИСТЫЕ И	75
МЕЗОПОРИСТЫЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ УРАНА С КОМПЛЕКСАМИ $T^{6+}O_4$ (T = S, Cr, Se) ТЕТРАЭДРОВ	
<u>Нефедов С.Е.</u> ХИМИЯ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ	76
КАРБОКСИЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	
<u>Палий А.В., Алдошин С.М., Цукерблат Б.С., Клементе-Хуан Х.-М., Коронадо Е.</u>	77
ЭЛЕКТРОПОЛЕВОЙ КОНТРОЛЬ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО ВЗАИМОДЕЙ- СТВИЯ И КВАНТОВОЙ ЗАПУТАННОСТИ В ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ КЛАСТЕ- РАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ: АНАЛИЗ СЛУЧАЕВ ЛИНЕЙНОГО	

ТРИФЕРРОЦЕНА $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}$ И ПОЛИОКСОВАНАДАТА $[\text{GeV}_{14}\text{O}_{40}]_{878}$	
<i>Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Крэмэр Б., Шеер М.</i>	78
ПЕНТАФОСФАТФЕРРОЦЕН: ГИГАНТСКИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ	
<i>Политова Е.Д., Голубко Н.В., Калева Г.М., Мосунов А.В., Фортальнова Е.А., Стефанович С.Ю., Panda P.K.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СЕГНЕТО- ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ И ТИТАНАТА НАТРИЯ-ВИСМУТА	79
<i>Самигуллина А.И., Лодочникова О.А., Губайдуллин А.Т.</i> ПОЛИМОРФИЗМ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДОКСИНА, СПОСОБНЫХ К ГЕНЕРАЦИИ ВТОРИЧНЫХ ГАРМОНИК, ПО ДАННЫМ МОНОКРИСТАЛЬНОЙ И ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕ- НОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ	80
<i>Светогоров Р.Д., Сульянов С.Н.</i> ПОРОШКОВАЯ ДИФРАКЦИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ НА СТАНЦИИ «РСА» КУРЧАТОВСКОГО ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.	81
<i>Сидоров А.А., Еременко И.Л.</i> КАРБОКСИЛАТЫ КАДМИЯ И 3d-МЕТАЛЛОВ	82
<i>Симонов С.В., Зорина Л.В., Котов А.И., Стариченко Д.В., Швачко Ю.Н., Шibaева Р.П., Ягубский Э.Б.</i> ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ, СОЧЕТАЮЩИХ ПРОВОДИМОСТЬ С ЭФФЕКТОМ СПИН-КРОССОВЕРА	83
<i>Енакеева Ю.Ю., Синельщикова А.А., Григорьев М.С., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</i> НЕОБЫЧНАЯ ТОПОЛОГИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА НА ОСНОВЕ ПОФИРИНИЛФОСФОНАТА НИКЕЛЯ(II)	84
<i>Супоничицкий К.Ю., Далингер И.Л.</i> ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ МОЛЕКУЛЫ В КРИСТАЛЛ КАК МЕРА ЭФФЕКТИВНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКИ	85
<i>Талис А.Л., Рабинович А.Л.</i> ТЕТРАБЛОК - БАЗИСНАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ ЕДИНИЦА СТРУКТУР, ДОПУСКАЮЩИХ АППРОКСИМАЦИЮ ЦЕПЯМИ ПРАВИЛЬНЫХ ТЕТРАЭДРОВ	86
<i>Толстухина А.Л., Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Роцин Б.С., Асадчиков В.Е., Лашкова А.К., Шут В.Н., Кашевич И.Ф., Мозжаров С.Е.</i> СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПОСЛОЙНО ВВЕДЕННОЙ ПРИМЕСЬЮ ХРОМА	87
<i>Утеньшев А.Н., Санина Н.А., Алдошин С.М.</i> СТРУКТУРНЫЙ ДИЗАЙН НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ – ДОНОРАМИ МОНООКСИДА АЗОТА (NO)	88
<i>Федотов С. С., Самарин А. Ш., Луцинин Н. Д., Хасанова Н. Р., Абакумов А. М., Антипов Е. В.</i> ВЗАИМСВЯЗЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРИДОФОСФАТОВ $\text{A}_x\text{MPO}_4\text{F}$ КАК КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	89
<i>Федянин И.В., Карноухова В.А., Лысенко К.А.</i> ОТ ТРАДИЦИОННОЙ К СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ: КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ И ТАУТОМЕРНЫЕ ФОРМЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТОНОВ	90
<i>Фукин Г.К., Самсонов М.А., Сташ А.И.</i> КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ: ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, НЕЛОКАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	91
<i>Хренова М.Г.</i> МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И СОВРЕМЕН- НАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ: КОМПЛЕМЕНТАРНОСТЬ И СИНЕРГИЯ	92
<i>Цирельсон В.Г.</i> ПРОГРАММА «ГЕНОМ МАТЕРИАЛОВ»: ЕСТЬ ЛИ МЕСТО ДЛЯ КРИСТАЛЛОХИМИИ?	93
<i>Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Гребенюк Д.И., Аносов А.А., Гашигуллин Р.А., Кендин М.П.</i> НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ	94

СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ КАРБОКСИЛАТОВ И БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ 95РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
<i>Чаркин Д.О., Кузнецова П.Л., Самсонов И.С., Казаков С.М., Плохих И.В., Задоя А.И., Делмайер В., Сийдра О.И.</i> СЛОИСТЫЕ ФТОРИДЫ СВИНЦА И ОКСИДЫ ВИСМУТА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ АНИОНАМИ: СТРУКТУРНЫЕ РАЗЛИЧИЯ, АНАЛОГИИ И ТЕНДЕНЦИИ	95
<i>Чураков А.В., Приходченко П.В., Медведев А.Г., Трипольская Т.А., Навасардян М.А., Гришианов Д.А.</i> Н-СВЯЗАННЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛЕКУЛ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПЕРОКСОСОЛЬВАТАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	96
<i>Шванская Л.В., Якубович О.В., Кирюхина Г.В., Васильев А.Н.</i> НОВЫЕ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА: КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	97
<i>Шевченко А.П., Александров Е.В., Блатов В.А.</i> ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ О ЛИГАНДАХ SnHmOk В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	98
<i>Шестимерова Т.А., Миронов А.В., Кузнецов А.Н., Шевельков А.В.</i> СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ИОДИДОВ ВИСМУТА(III)	99
<i>Шилов Г.В., Гончаров Т.К., Алдошин С.М., Игнатъева Е.Л., Грачёва Л.Н., Дашко Д.В., Грицук А.А.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ БИМО-ЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ 2,4,6,8,10,12- ГЕКСАНИТРОГЕКСААЗА-ИЗОВЮРЦИТАНА С СОЛЯМИ ДИНИТРАМИДА ТРИЭТИЛ- И ДИЭТИЛ-АММОНИЯ	100
<i>Якубович О.В.</i> СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ МИНЕРАЛЬНЫХ ОКСОСОЛЕЙ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОГНОЗЫ И ПРИЛОЖЕНИЯ	101
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	
<i>Абдулина В.Р., Задоя А.И., Сийдра О.И.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ ГИДРАТИРОВАННЫХ СУЛЬФАТНЫХ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ НИЗКИХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	103
<i>Аксенов С.М., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Мён Г.</i> ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ РИОТИНТОИТА $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – НОВОГО МИНЕРАЛА ИЗ ЧИЛИ	105
<i>Алейникова К.Б., Занин И.Е.</i> СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗ В СИСТЕМАХ (Zn, Cd) – (P, As, Sb)	107
<i>Андреев П.В., Сомов Н.В., Чупрунов Е.В.</i> АНАЛИЗ СТЕПЕНИ ПОДОБИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЛОТНОСТЕЙ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ Sb(V) И Bi(V) В КРИСТАЛЛАХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ	108
<i>Анисимов А.А., Супоницкий К.Ю., Михайлов В.А.</i> КОМПЛЕКСЫ П-МЕ-ПИРИДИН-Н-ОКСИДА И П-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИДИН-Н-ОКСИДА С ГАЛОГЕНАМИ	109
<i>Антипин А.М., Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Сорокин Т.А., Зубавичус Я.В., Харитонов Е.П., Орлова Е.И., Воронкова В. И.</i> КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+6}$, ЛЕГИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМОМ	110
<i>Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K.</i> THE PECULIARITIES OF TRIS(5-BROMO-2-METHOXYPHENYL)ANTIMONY INTERACTION WITH 2- AND 3-NITROBENZALDOXIMES IN THE PRESENCE OF PEROXIDES. THE STRUCTURE OF SOLVATES OF $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{ON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2^{-2})]_2$ AND $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{ON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2^{-3})]_2$ WITH BENZENE	111
<i>Афоникова Н.С., Дегтярева В.Ф.</i> ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА Au – Cd: ОБОСНОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРЫ ФАЗ ПО МЕХАНИЗМУ ЮМ-РОЗЕРИ	112
<i>Банару А.М., Гринева О.В.</i> О КРИТИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЛАХ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ	113

<u>Барабошкин Н.М., Дзябченко А.В., Федянин И.В., Зеленов В.П.</u> МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МОЛЕКУЛЫ И ГЛОБАЛЬНЫЙ ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УПАКОВОК ФУРАЗАНОТЕТРАЗИНДИОКСИДА (ФТДО)	114
<u>Баранов Е.В., Фукин Г.К., Черкасов А.В., Самсонов М.А., Румянцев Р.В.</u> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ КАРБОНИЛЬНЫХ π -КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(0).	115
<u>Барышникова О.В., Потаенко М.А., Лазорак Б.И., Морозов В.А., Стефанович С.Ю.</u> СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ca}_9\text{Bi}_{1-x}(\text{SrNa})_x(\text{VO}_4)_7\text{C}$ ВИТЛОКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ	116
<u>Бикмухаметов К.Ш., Мещерякова Е.С., Тулябаев А.Р., Махмудиярова Н.Н., Халилов Л.М.</u> МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В КЛАССЕ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОТИВОМАЛЯРИЙНЫХ ПЕРОКСИДОВ	117
<u>Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., 2, Филатов С.К., Уголков В.Л.</u> СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$	118
<u>Блатова О.А.</u> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТОПОЛОГИИ УПАКОВОК БЕЛКОВЫХ, ПОЛИПЕПТИДНЫХ И МАЛЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ	119
<u>Алексеев Е.С., Богдан Т.В.</u> НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $\text{Cl}\dots\text{Me}$ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ	120
<u>Борисов А.С., Сийдра О.И., Лукина Е.А., Платонова Н.В.</u> ОБРАТИМАЯ ГИДРАТАЦИЯ/ДЕГИДРАТАЦИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ ЭВХЛОРИНА $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$	121
<u>Бронзова Ю.М., Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., Золотарёв А.А.</u> ХИМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ СТРУКТУР Li-Al -ТУРМАЛИНОВ	122
<u>Ваганова Е.Д., Карасев М.О.</u> КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ GaCn В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ	123
<u>Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Шеер М.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ГИГАНТСКИХ СУПРАМОЛЕКУЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	124
<u>Владимирова В.А., Сийдра О.И.</u> СИНТЕТИЧЕСКИЙ АНАЛОГ АВЕРЬЕВИТА $[\text{Cu}^{2+}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)\cdot\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2$	125
<u>Воронова Е.Д., Вологжанина А.В.</u> ИСЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В МАЛОНАТАХ ЦИНКА (II), СОДЕРЖАЩИХ 1,2-БИС(ПИРИД-4-ИЛ)ЭТИЛЕН	126
<u>Гаврюшкин П.Н., Речник А., Даню Н.</u> ПОЛИТИПИЗМ И ТЕРМИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ АРАГОНИТА	127
<u>Гажулина А.П.</u> КРИСТАЛЛЫ ВИДА АВ: СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	128
<u>Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М.</u> СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ЛАКТАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	129
<u>Геворгян А.А., Малеев А.В., Игонин В.А.</u> ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИСПЕРСИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ	130
<u>Головешкин А.С., Корлюков А.А., Лененко Н.Д., Голубь А.С.</u> РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ФОРМИРОВАНИИ ГЕТЕРОСЛОЙСТОГО СОЕДИНЕНИЯ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С КАТИОНАМИ ФЕНАНТРОЛИНИЯ	131
<u>Григорьев А.В., Малеев А.В.</u> ГЕНЕРАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР С ДВУМЯ НЕЗАВИСИМЫМИ МОЛЕКУЛАМИ НА ПРИМИТИВНУЮ ЭЛЕМЕНТАРНУЮ ЯЧЕЙКУ	132
<u>Григорьев В.В., Антипов Е.В., Дрожжин О.А.</u> СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ ТИТАНА	133

КАК АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ <i>Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К.</i> ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ С БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ	134
<i>Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М.</i> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ И ПНИКТИДОВ НИКЕЛЯ СО СТРУКТУРАМИ, РОДСТВЕН- НЫМИ FEAS-СВЕРХПРОВОДНИКАМ	135
<i>Дегтярева В.Ф., Афоникова Н.С.</i> СЛОЖНЫЕ СТРУКТУРЫ ФАЗ ФРАНКА – КАС- ПЕРА И АППРОКСИМАНТОВ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ: ЭЛЕКТРОННАЯ ПРИРО- ДА СТАБИЛЬНОСТИ	136
<i>Дейнеко Д.В., Стефанович С.Ю., Петрова Д.А., Лазоржак Б.И.</i> СЕГНЕТОЭЛЕКТРИ- ЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ -КАТИОННЫЙ ДИЗАЙН И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ	137
<i>Дмитриева Н.В., Филатов С.К., Шаблинский А.П.</i> ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУЛЬФАТОВ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСГАЛЯЦИЙ ИВСИТА $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ И МАТТЕУЧИТА $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	138
<i>Егорова А.Е., Андреев П.В., Симаковский Д.В., Иванов В.А., Матвеев В.А.</i> ПОЛУ- ЧЕНИЕ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА $\text{Ca}_3\text{Ge}_3\text{Cr}_2\text{O}_{12}$	139
<i>Екимова Т.А., Команденко И.В.</i> АНАЛИЗ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОГРАММЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА N-ОКСИДА 4-МЕТОКСИСТИРИЛПИРИДИ- НА С ДИНИТРАТОМ УРАНИЛА	140
<i>Жиляева Е.И., Шилов Г.В., Торунова С.А., Флакина А.М., Любовская Р.Н.</i> ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ VEDT-TTF С ЦИНКСОДЕРЖА- ЩИМИ АНИОНАМИ	141
<i>Житова Е.С., Кривовичев С.В., Пеков И.В.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГИДРОТАЛЬКИТА, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$	142
<i>Заидуллин К.А., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М., О.И. Сийдра</i> ПОРЯДОК- БЕСПОРЯДОК В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Pb}_2\text{OFX} - \text{PbSbO}_2\text{X}$ ($\text{Pb}_{1.5}\text{Te}_{0.5}\text{O}_2\text{X}$), $\text{X} =$ $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	143
<i>Закалюкин Р.М., Иванов-Шиц А.К., Илюшин Г.Д.</i> КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИ- РОВАНИЕ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА $\text{GDC} \text{PR}_2\text{CUO}_4$	144
<i>Засурская Л.А., Ободовская А.Е.</i> ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МАЛЫХ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ	145
<i>Захаров А.Ю., Назарчук Е.В., Чаркин Д.О., Сийдра О.И.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ТРОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ УРАНИЛА С НАТРИЕМ И МОРФОЛИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ	146
<i>Захаров М.А., Филатова Ю.В., Тафеенко В.А.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{FeCl}_4$	147
<i>Алейникова К.Б., Змейкин А.А., Зинченко Е.Н.</i> АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СПЛАВОВ $\text{Al}_{83.5}\text{Ni}_{9.5}\text{Si}_{1.4}\text{La}_{5.6}$ И $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{La}_{10}$	148
<i>Золотарев А.А., Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Паникоровский Т.Л., Рассомахин М.А.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДМИШТЕЙНБЕРГИТА $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	149
<i>Ивилин К.А., Катаева О.Н., Метлушка К.Е., Альфонсов В.А., Хризанфоров М.Н., Будникова Ю.Г., Синяшин О.Г., Крупская Ю., Катаев В., Бюхнер Б., Кнунфер М.</i> НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИА- НИНА МАРГАНЦА	150
<i>Игнатьев И.А., Чаркин Д. О., Плохих И. В., Верченко В.Ю., Казаков С. М., Шевельков А.В.</i> НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СО СТРУКТУРОЙ $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$	151
<i>Изатулина А.Р., Гуржий В.В., Кузьмина М.А., Кржижановская М.Г., Франк- Каменецкая О.В.</i> ГИДРАТЫ ОКСАЛАТОВ КАЛЬЦИЯ: СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕС- КАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ИХ РОЛЬ В ОБРАЗОВАНИИ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ	152

<i>Исмагилова Р. М., Житова Е. С., Золотарев А. А. (мл.), Кривовичев С. В.</i>	153
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \times \text{H}_2\text{O}$	
<i>Исупова Е.А., Иванов В.А., Андреев П.В., Фаддеев М.А., Боряков А.В.</i>	154
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ КТР, ПОЛУЧАЕМЫХ FLUX-МЕТОДОМ	
<i>Калева Г.М., Садовская Н.В., Мосунов А.В., Политова Е.Д.</i>	155
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $(\text{La, Sr})(\text{Ga, Si, Mg})\text{O}_{3-y}$, ДОПИРОВАННОЙ V_2O_3	
<i>Карпова Е.В., Медовик М.Г., Захаров М.А.</i>	156
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТРИХЛОРАЦЕТАТОВ $\text{Cs}[\text{M}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($\text{M} = \text{Co, Ni}$)	
<i>Кварталов В.Б., Антипин А.М., Колядина Н.М., Давыдов В.В.</i>	157
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu(II) И Ni(II) НА БАЗЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АЗАКРАУН-ЭФИРОВ	
<i>Кендин М.П., Цымбаренко Д.М.</i>	158
ПРОПИОНАТЫ РЗЭ И РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА	
<i>Сасновская В.Д., Копотков В.А., Корчагин Д.В., Гильмутдинов И.Ф., Язубский Э.Б.</i>	159
НОВЫЕ ИНДУЦИРОВАННЫЕ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ СЕМИКООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(II) С ПЕНТАДЕНТАТНЫМ ЛИГАНДОМ DAPSC	
<i>Котельникова Е.Н., Крючкова Л.Ю., Золотарев А.А., Бочаров С.Н., Лоренц Х</i>	160
КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ L-ЭНАНТИОМЕРА И DL-РАЦЕМАТА ФЕНИЛГЛИЦИНА	
<i>Кремлев К.В., Андреев П.В., Забродина Г.С., Вилков И.В., Обьедков А.М., Кетков С.Ю., Каверин Б.С., Семенов Н.М., Гусев С.А., Татарский Д.А.</i>	161
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ДЕКОРИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ WSc , ZrO_2 И Al_2O_3	
<i>Крючкова Л.Ю., Котельникова Е.Н., Золотарев А.А., Лоренц Х.</i>	162
ПРЕДЕЛЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ ЭНАНТИОМЕРОВ АМИНОКИСЛОТ L-ЛЕЙЦИН - L-ИЗОЛЕЙЦИН	
<i>Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Сафонов О.Г., Кузнецов М.В., Короновский Н.В.</i>	163
О РОЛИ ВЗРЫВОПОДОБНЫХ ФАЗОВЫХ (КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ) ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОРОД ЗЕМНОЙ КОРЫ В ВОЗНИКНОВЕНИИ ГЕОТЕКТОНИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ	
<i>Кузнецова Е.С., Оленев А.В., Бердоносков П.С., Долгих В.А.</i>	164
ПОИСК И СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ХАЛЬКОГЕНИТ-ГАЛОГЕНИДОВ 3d-МЕТАЛЛОВ	
<i>Куш Н.Д., Шилов Г.В., Буравов Л.И., Зверев В. Н., Язубский Э.Б.</i>	165
НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ π -ДОНОРА VDH-TTP С МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ $[\text{ReO}_4]^{2-}$ И $[\text{ReF}_6]^{2-}$	
<i>Лазаренко В.А., Зубавичус Я.В., Дороватовский П.В.</i>	166
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУР МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ВКЛЮЧАЯ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НА ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	
<i>Гайнутдинов Р.В., Лацкова А.К., Толстихина А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П.</i>	167
ДИАГНОСТИКА РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ	
<i>Лобова А.А., Веселовский В.В., Исаева В.И.</i>	168
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ	
<i>Марковски М.Р., Михайлов С.Е., Чаркин Д.О., Сийдра О.И.</i>	169
КРИСТАЛЛОХИМИЯ	

ЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НОВОГО ПЕРРЕНАТ-СИЛИКАТА СВИНЦА [Pb ₂ O ₆](Si ₄ O ₁₁)(ReO ₄) ₂	
<u>Матвейчук Ю.В., Кропотина К.К., Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г.</u> УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ И КВАНТОВОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ ДАВЛЕНИЕ: ПОИСК ВЗАИМОСВЯЗЕЙ	170
<u>Михайлов С.Е., Чаркин Д.О., Марковски М.Р., Сийдра О.И.</u> НОВЫЕ ПЕРРЕНАТ-ГАЛОГЕНИДЫ СВИНЦА	171
<u>Моисеева Е.А., Лодочникова О.А.</u> КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОН(СУЛЬФИН)АМИДОВ ТИАЗИНОВОГО РЯДА: НЕОЖИДАННЫЕ УПАКОВОЧНЫЕ МОТИВЫ	172
<u>Насонова Д.И., Полевик А.О., Пресняков И.А., Соболев А.В., Шевельков А.В.</u> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Fe-СОДЕРЖАЩЕГО СИНТЕТИЧЕСКОГО КОЛЮЗИТА Cu _{26-x} Fe _x V ₂ Sn ₆ S ₃₂	173
<u>Некрасова Д.О., Ковругин В.М., Сийдра О.И., Кольмонт М.</u> СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВ МЕДИ A ₂ Cu ₃ O(SO ₄) ₃ (A= Na, K, Na/K, Rb, Cs)	174
<u>Новикова Н.Е., Верин И.А., Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г., Стефанович С.Ю.</u> СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ Ti _{4,86} Fe _{0,83} Hf _{1,17} (MoO ₄) ₆	175
<u>Орлова Е.И., Харитонова Е.П., Воронкова В.И.</u> СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ Bi ₂ O ₃ В СИСТЕМАХ Bi ₂ O ₃ -Ln ₂ O ₃ -WO ₃ (Ln = La, Pr, Nd)	176
<u>Орлова Е.И., Харитонова Е.П., Воронкова В.И.</u> ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМОРФИЗМА И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Pb-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИМОЛИБДАТОВ Ln ₂ MoO ₆ (Ln = La, Nd)	177
<u>Паникоровский Т.Л., Яковенчук В.Н., Базай А.В., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В.</u> МЕХАНИЗМ ВНЕДРЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ВЕЗУВИАНА КОВДОРСКОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ, РОССИЯ)	178
<u>Панкова Ю.А., Кривовичев С.В.</u> СТРУКТУРНАЯ СЛОЖНОСТЬ БОРОФОСФАТОВ И БОРОАРСЕНАТОВ; СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА (K,Na) ₂ [As ₂ Bi ₂ O ₂₄][V ₂ O(ОН) ₄](H ₂ O)	179
<u>Петрова Д.А., Дейнеко Д.В., Стефанович С.Ю., Лазоржак Б.И.</u> АНИОННЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ФОСФАТАХ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА	180
<u>Потехин К.А., Малеев А.В., Геворгян А.А.</u> ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЛОВУШКИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ	181
<u>Расцветова Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В.</u> МОДУЛЯРНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РОЙМИЛЛЕРИТА Pb ₂₄ Mg ₉ (Si ₉ AlO ₂₈)(SiO ₄)(VO ₃)(CO ₃) ₁₀ (ОН) ₁₄ O ₄ - НОВОГО МИНЕРАЛА ИЗ НАМИБИИ	182
<u>Розалева Е.Ф., Новиков С.А., Шилова М.Ю., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н.</u> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ СУКЦИНАТ-ИОНОВ В СТРУКТУРЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ f-МЕТАЛЛОВ	183
<u>Рябинин А.В., Чаусов Ф.Ф., Маркин А.В., Сомов Н.В.</u> НОВАЯ МОНОКЛИННАЯ ФАЗА СУЛЬФАТА ГИДРАЗИНИЯ	184
<u>Савинкина Е.В., Голубев Д.В., Григорьев М.С.</u> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С БИУРЕТОМ И ИОДОМ	185
<u>Сайфина А.Ф., Файзуллин Р.Р., Лодочникова О.А., Губайдуллин А.Т.</u> ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ МЕТИМАЗОЛА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ, ДСК И ТЕМПЕРАТУРНО-РАЗРЕШЕННОЙ ИК СПЕКТРОСКОПИИ	186
<u>Сапрыкина О.Ю., Филатов С.К., Бубнова Р.С.</u> ИЗОМОРФИЗМ, ПОЛИМОРФИЗМ И ПОСТРОЕНИЕ ГРАНИЦ МЕЖДУ ФАЗОВЫМИ ОБЛАСТЯМИ В СИСТЕМЕ	187

$\text{Na}_2\text{SO}^4\text{-K}_2\text{SO}_4$	
<u>Селезнева Е.В., Макарова И.П., Малышкина И.А., Гребенев В.В., Гаврилова Н.Д., Коморников В.А.</u> ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЮ СУПЕРПРОТОННЫХ ФАЗ В КРИСТАЛЛАХ $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_m\text{H}_n(\text{SO}_4)_{(m+n)/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	188
<u>Сироткина Е.А., Аксенов С.М., Бинди Л., Бобров А.В., Ирифуне Т.</u> СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО БЕЗВОДНОГО ВАДСЛЕИТА	189
<u>Слепухин П.А., Груздев Д.А., Нураева А.С., Левит Г.Л., Шур В.Я., Краснов В.П.</u> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИРАЛЬНЫХ КЛОЗО-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ	190
<u>Смирнова Е.С., Алексеева О.А., Дудка А.П., Артемов В.В., Зубавичус Я.В., Гудим И.А., Безматерных Л.Н., Фролов К.В., Любутин И.С.</u> СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$	191
<u>Сонина А.А., Рыбалова Т.В., Францева Е.С., Мостович Е.А., Казанцев М.С.</u> УПРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКОЙ ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВОГО СО-ОЛИГОМЕРА 1,4-БИС(5-ФЕНИЛФУРАН-2-ИЛ)БЕНЗОЛА (ВРФВ) ВВЕДЕНИЕМ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ	192
<u>Постников В.А., Сорочкина Н.И., Кулишов А.А., Лясникова М.С., Гребенев В.В., Борцев О.В., Пономаренко С.А., Волошин А.Э.</u> РОСТ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОФЕНИЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ С КОНЦЕВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ «-Si(CH ₃) ₃ »	193
<u>Спицына Н.Г., Благов М.А., Ованесян Н.С., Лысенко К.А., Симонов С.В., Зорина Л.В.</u> СПИН-КРОССОВЕР КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Fe(III) С ДИАМАГНИТНЫМИ АНИОНАМИ: [Fe(3-ОМе-sal2-trien)]NO ₃ ·H ₂ O (1), [Fe(3-ОМе-sal2-trien)](2): МАГНИТНЫЕ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	194
<u>Ivanov S.A., Stash A.L., Weil M., Chen Y-S.</u> THE ROLE OF Zn-DOPING ON THE STRUCTURAL AND MULTIFERROIC PROPERTIES OF Co ₃ TeO ₆ SINGLE CRYSTALS WITH CRYOLITE-RELATED STRUCTURE	194
<u>Суров А.О., Перлович Г.Л.</u> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ ФТОРХИНОЛОНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ	196
<u>Тимофеева Е.А., Кабанова Н.А., Блатов В.А.</u> МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С МУЛЬТИВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ (Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺)	197
<u>Титков В.В., Лазорак Б.И.</u> КЛАССИЧЕСКИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ФОСФАТЕ КАЛЬЦИЯ	198
<u>Толкачева А.С., Леонидов И.И.</u> КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} \cdot \text{Dy}^{3+}$	199
<u>Уханов А.С., Савченков А.В., Пушкин Д.В., Григорьев М.С., Федосеев А.М., Сережкина Л.Б.</u> НОВЫЕ ТРИХЛОРАЦЕТАТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА И НЕПТУНИЛА	200
<u>Халания Р.А., Зонов Е.М., Верченко В.Ю., Шевельков А.В.</u> ОСОБЕННОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ D- И R-ЭЛЕМЕНТА В ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ НА ПРИМЕРЕ $\text{Fe}_{6-x}\text{Cr}_x\text{Ge}_5$ И $\text{Fe}_6\text{Ge}_{5-y}\text{Ga}_y$	201
<u>Чернухов И.В., Плохих И.В., Стефанович С.Ю., Чаркин Д.О.</u> НОВЫЕ СЛОИСТЫЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕРОВСКИТЫ	202
<u>Чернышова И.А., Верещагин О.С., Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., Гончаров А.Г.</u> ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТУРМАЛИНЕ	203
<u>Чехомова О.А., Пушкин Д.В., Клепов В.В., Вологжанина А.В., Сережкин В.Н.,</u>	204

<i>Серезжкина Л.Б.</i> СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ ЛАНТАНИДСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛАТОУРАНИЛАТОВ	
<i>Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Сурат Л.Л., Липина О.А., Зубков В.Г.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{VARE}_2\text{GE}_3\text{O}_{10}$ И $\text{VA}_2\text{RE}_2\text{GE}_4\text{O}_{13}$	205
<i>Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Пеков И.В.</i> ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТОВ МАГНИЯ: ЦЕПОЧЕЧНОГО КАЛИБОРИТА, СЛОИСТОГО ПРЕОБРАЖЕНСКИТА И КАРКАСНОГО ТРЕМБАТИТА	206
<i>Шилова И.А., Кажева О.Н., Кравченко А.В., Шилов Г.В., Абашев Г.Г., Шкляева Е.В., Сиваев И.Б., Чудак Д.М., Антропов С.М., Брегадзе В.И.</i> ПЕРВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ВРДТ-ТТФ С АНИОНАМИ МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВ: $(\text{VRDT-TTF})[\text{CR}(\text{C}_2\text{V}_9\text{H}_{11})_2]$ И $(\text{VRDTTTF})[\text{CO}(\text{C}_2\text{V}_9\text{H}_{11})_2]$ – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА	207
<i>Шимин Н.А., Серезжкина Л.Б., Григорьев М.С., Клепов В.В., Серезжкин В.Н.</i> МЕТАКРИЛАТОУРАНИЛАТЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ – СИНТЕЗ И СТРУКТУРА	208
<i>Штейнгольц С.А., Лодочникова О.А., Марьясов М.А., Давыдова В.В., Насакин О.Е.</i> СПЕЦИФИЧЕСКАЯ РАЗУПОРЯДЧЕННОСТЬ АНИОНА ПЕНТАЦИАНОПРОПЕНА В КРИСТАЛЛАХ ЕГО ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ	209
<i>Штейнгольц С.А., Лодочникова О.А., Марьясов М.А., Давыдова В.В., Насакин О.Е.</i> НОВЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ СИНТОН В КРИСТАЛЛАХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ	210
<i>Юшина И.Д., Мухитдинова С.Э., Барташевич Е.В.</i> ХАЛЬКОГЕННАЯ ИЛИ ГАЛОГЕННАЯ СВЯЗЬ S...I? КАК УТОЧНИТЬ ТИП НЕКОВАЛЕНТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛЕ	211
<i>Столяров И.П., Черкашина Н.В., Якушев И.А., Чураков А.В., Зубавичус Я.В., Смирнова Н.С., Храмов Е.В., Варгафтик М.Н.</i> СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(II)	212

ПРОГРАММА И ТЕЗИСЫ
IX Национальной
кристаллохимической конференции

4–8 июня 2018 года
Суздаль

Издано в авторской редакции и корректуре.

УДК 54
ББК 24

ISBN 978-5-9933-0102-0

Формат 60x90/16. Тираж 150 экз. Заказ № 1167.

Отпечатано в ООО «Издательство «Граница»
123022 Москва, улица 1905 года, д. 7, стр. 1
Тел.: +7 495 137-99-90, +7 495 971-00-75
E-mail: granica_publish@mail.ru
<http://granicagroup.ru>