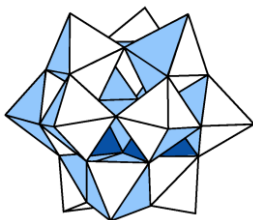


Российская академия наук,
Научный совет РАН по химической физике,
Научный совет РАН по материалам и наноматериалам

Институт проблем химической физики РАН,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



ТЕЗИСЫ

X Национальной кристаллохимической конференции



Приэльбрусье, 5 - 9 июля 2021 г

Конференция проводится при финансовой поддержке:



Института проблем химической физики РАН



ООО «Брукер», Bruker AXS



Technoinfo Ltd



Conetech Ltd

Информационный партнер конференции:



Журнал структурной химии

Монокристалльные дифрактометры D8 QUEST и D8 VENTURE

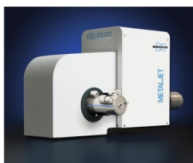


D8 QUEST и D8 VENTURE — современные инструменты рентгеновской кристаллографии. Все компоненты дифрактометров, включая детектор, гониометр, источники излучений и программное обеспечение основаны на самых современных достижениях.



CMOS детектор — прорывная технология

Детекторы PHOTON II/III состоят из единой большой матрицы с применением технологий, используемых в XFEL. Благодаря современным разработкам детектор обладает исключительно низким уровнем шума, большим динамическим диапазоном и позволяет снимать в режиме Shutterless (без заслонки).



Правильный источник излучения

Наши источники излучения METAJET, TXS, IuS и керамические трубки выдают самую высокую интенсивность и работают с разными материалами анода: Cu, Mo, Ag, Ga

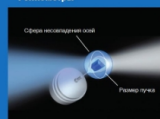
Источники



KAPPA или трехкружный гониометр — ваш выбор

Самая точная механика среди лабораторных дифрактометров. Диаметр сферы несопадения осей менее 7 микрон. Вы можете доверить нам работу с самыми сложными и маленькими кристаллами.

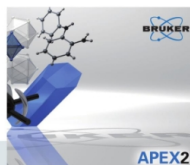
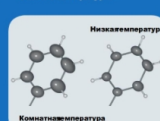
Гониометры



Низкотемпературные приставки

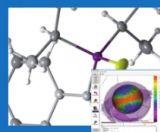
Наши дифрактометры позволяют установить самые разные типы систем охлаждения. Это позволяет работать в разных условиях и значительно улучшить качество экспериментальных данных.

Влияние температуры



Качественное железо + удобный софт = эксперимент высочайшего качества

Программное обеспечение APEX просто и интуитивно понятно проводит через все этапы проведения эксперимента, обработки экспериментальных данных и подготовки результатов к печати. Новички почувствуют всю мощь и высокий интеллект автоматических процедур съемки и обработки. Для опытных пользователей есть возможность индивидуально настраивать каждый параметр и полностью контролировать все этапы съемки и обработки.



ООО «Брукер»

Москва, ул. Пятницкая, д. 50/2, стр. 1

+7 (495) 517-92-84

xray.RU@bruker.com

Rigaku Oxford Diffractions

Широкий спектр высокотехнологичных решений
для монокристалльных рентгеноструктурных исследований

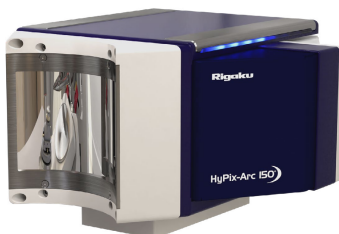


В современном мире, бросающем исследователям всё новые вызовы, качественные, быстрые и точные исследовательские инструменты важны как никогда прежде.

Rigaku Oxford Diffractions предлагает целый ряд монокристалльных дифрактометров: от настольных систем с рентгеновским источником на базе запаянной трубки до multifunctional diffractometers с высокомоощным источником излучения на основе вращающегося анода. Выбор именно тех технологий и производительности, которые лучше всего подходит для ваших исследований, зависит только от вас. Стандартная комплектация всех дифрактометров включает в себя один из детекторов семейства HyPix, построенных на базе технологии HPC.

Компания **Техноинфо**, эксклюзивный представитель **Rigaku Oxford Diffraction** на территории России и ближнего зарубежья, основана в 1999 году, является дистрибьютором ведущих производителей аналитического, лабораторного, испытательного и технологического оборудования, а также обеспечивает сервисное обслуживание и методическую поддержку.

xrd.sales@technoinfo.ru





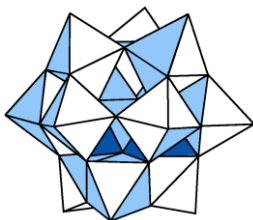
Оборудование для научных исследований:

- **STOE** для XRD
- **SIGRAY** для XAS, microXRF, 3D micro- и nanoXRM
- **OLIS** для оптической спектроскопии



Российская академия наук,
Научный совет РАН по химической физике,
Научный совет РАН по материалам и наноматериалам

Институт проблем химической физики РАН,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



ТЕЗИСЫ

X Национальной кристаллохимической конференции

Приэльбрусье, 5 - 9 июля 2021 г

Тезисы докладов X Национальной кристаллохимической конференции

В сборнике представлены тезисы пленарных лекций, устных и стендовых докладов X Национальной кристаллохимической конференции (Приэльбрусье 5 – 9 июля 2021 г).

Доклады посвящены современному состоянию исследований в области кристаллохимии - фундаментальным вопросам строения и реакционной способности, взаимосвязи «структура-свойство», созданию новых многофункциональных материалов с заранее заданными свойствами, структурным аспектам твердофазных реакций, вопросам динамической кристаллохимии и химической связи, представлены работы по общим вопросам кристаллохимии, методам рентгеноструктурного анализа и возможностям дифракционных методов исследования наноматериалов.

Сборник издан в авторской редакции

Технический редактор – к.х.н. И.А. Шилова

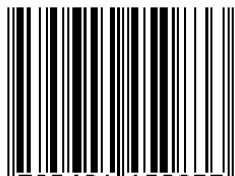
Организаторы конференции:

Институт проблем химической физики, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Конференция проводится при поддержке Российской академии наук, Научного совета РАН по химической физике, Научного совета РАН по материалам и наноматериалам

ISBN 978-5-6044508-3-3

ISBN 978-5-6044508-3-3



9 785604 450833

ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Абакумов А.М.^{1,@},

¹Сколковский институт науки и технологий

@ a.abakumov@skoltech.ru

Создание металл-ионных аккумуляторов с более высокой удельной энергией и мощностью, более низкой стоимостью и улучшенной безопасностью ставит задачу разработки нового поколения катодных материалов, что требует детального понимания их кристаллической структуры и ее изменений при (де)интеркаляции катионов щелочных металлов. Просвечивающая электронная микроскопия на сегодняшний день является самым передовым инструментом для исследования локальной структуры материалов вплоть до атомного масштаба.

В докладе будут продемонстрированы возможности электронной дифракционной томографии (ЭДТ) для реконструкции обратного пространства и решения кристаллической структуры из данных квазикинематической электронной дифракции на кристаллитах субмикронного размера, в том числе по данным, полученным в режиме *in situ* непосредственно в электронном микроскопе. Прямая визуализация кристаллической структуры, включая положения таких “легких” атомов, как кислород и литий может быть получена комбинацией методов сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) с корректором сферической аберрации, включая недавно разработанную методику дифференциального фазового контраста, позволяющую исследовать материалы с экстремально малой дозой облучения электронным пучком. Изображения СПЭМ могут быть количественно обработаны, давая информацию о компонентах тензора механических напряжений и распределении концентраций дефектов в материале. Комбинация СПЭМ и рентгеноспектрального анализа и/или спектроскопии энергетических потерь электронов дает возможность понять особенности сегрегации атомов на протяженных дефектах и межзеренных границах, а также измерить локальное распределение валентного состояния катионов переходных металлов. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-13-00233.

СТРУКТУРА ПРОПИОНАТОУРАНИЛАТА ГУАНИДИНИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ ПРОПИОНАТ-ИОНОВ

Абдульмянов А.Р.^{1,@}, Григорьев М.С.², Сережкин В.Н.¹

¹*Самарский университет*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина*

РАН, Москва

@aleksey.abd@icloud.com

К настоящему времени структурно изучены пропионатуранилатные комплексы с такими одновалентными катионами как K, NH₄⁺ [1], Rb, Cs, Tl [2]. Во всех структурах катион уранила образует группировку [UO₂(CH₃COO)₃]⁻, связанную с внешнесферными катионами электростатическими взаимодействиями и водородной связью (в случае NH₄[UO₂(CH₃COO)₃]).

Для синтеза (CN₃H₆)[UO₂(CH₃COO)₃]₃ (**I**) использовали UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O, C₂H₅COONH₄ и (CN₃H₆)NO₃ в соотношении 1:5:2. Методом РСА была изучена структура полученного соединения. Кристаллы **I** содержат 4 кристаллографически разных сорта атомов U. Координационным полиэдром атомов U является гексагональная бипирамида UO₂O₆ с атомами кислорода ионов уранила в аксиальных позициях. Среднее значение объема полиэдров Вороного-Дирихле всех сортов атомов урана, имеющих форму гексагональной призмы, составляет 9.3 Å³ и согласуется со средним значением 9.3(4) Å³, установленным для атомов U(VI) в составе координационных полиэдров UO_n (n = 5 - 9) [3]. Шесть атомов кислорода, находящихся в экваториальной плоскости координационного полиэдра урана, принадлежат трем пропионат-ионам, каждый из которых координируется к урану бидентатно-циклически с образованием четырехчленного цикла (тип координации B⁰¹). Основными структурными единицами кристаллов **I** являются одноподъёмные группировки состава [UO₂(C₂H₅COO)₃]⁻, относящиеся к кристаллохимической группе AB⁰¹₃ (A = UO₂²⁺, B⁰¹ = C₂H₅COO⁻) комплексов уранила.

Для анализа кристаллохимической роли пропионат-ионов из Кембриджского банка структурных данных [4] были выбраны все соединения, содержащие в своем составе пропионат-ионы, без ошибок в структуре, определенные с R-фактором не более 10%. В результате было обнаружено 73 соединения, содержащих 97 кристаллографически разных пропионат-ионов. Согласно полученным данным, наиболее

характерным для пропионат-ионов является бидентатный тип координации, который проявляют 82.5% всех обсуждаемых ионов, в то время как моодентатный тип координации имеет 17.5% ионов.

В результате кристаллохимического анализа было установлено, что в целом пропионат-ионы могут реализовывать 8 различных типов координации, причем в более чем половине случаев пропионат-анион проявляет тип координации B^2 (53%). Менее распространенными являются типы координации B^{01} (13%), M^1 (11%), B^{11} (9%), B^3 (6%), M^2 (5%). Также были обнаружены единичные примеры пропионат-ионов с типами координации B^{21} (2%) и M^3 (1%).

[1] Сережкина Л. Б., Пересыпкина Е. В., Вировец А. В., Абдульмянов А.Р., Сережкин В. Н. Рентгеноструктурное исследование $R[UO_2(C_2H_5COO)_3]$ ($R = K$ или NH_4). // Радиохимия. 2012. Т. 54. №6. С. 495 – 499.

[2] Бурков В.И., Мистрюков В.Э., Михайлов Ю.Н., Чукланова Е.Б. Хироптические свойства и структура гиротропных кристаллов уранилпропионатов. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. N 3. С. 391 - 395.

[3] Сережкин В. Н., Сережкина Л. Б. Некоторые особенности стереохимии $U(VI)$ в кислородсодержащих соединениях. // Вестн. СамГУ. 2006. N 4(44). С. 129–152.

[4] Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. // Acta Cryst. 2002. V. B58. Part 3. № 1. P. 380–388.

π-π ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТРУКТУРАХ ГИБРИДНЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

Абрамов П.А.^{1,@}

¹ ФГБУН Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН

@ abramov@niic.nsc.ru

Интерес к комплексам гибридных полиоксометаллатов (ПОМ) с координированными металлоорганическими фрагментами благородных металлов в первую очередь связан с их возможными каталитическими применениями. Наиболее часто для координации используются стабильные полусэндвичевые-фрагменты $\{\text{Cr}^*\text{M}\}^{2+}$ ($\text{Cr}^* = \eta^5\text{-пентаметилциклопентадиенид}$, $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) и $\{(\text{арен})\text{Ru}\}^{2+}$ ($\text{арен} = \text{бензол}$ и его производные). В большинстве случаев оксокомплексы с координированными металлоорганическими фрагментами образуются в растворе в результате каскада реакций самосборки. Таким образом, например, удалось стабилизировать $[\text{V}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, который не существует в свободном виде, в отличие от его Nb и Ta аналогов.

В случае высоко отрицательно заряженных анионов ПОМ преобладают катион-анионные взаимодействия, а π-π и СН-π взаимодействия должны быть полностью подавлены. При этом кристаллическая упаковка строго контролируется расположением крупных анионов ПОМ, а пространство между анионами обычно хаотично заполнено катионами и молекулами кристаллизацией воды (которые обычно многочисленны). Обычно это приводит к массивному разупорядочению сольватированных катионов в таких структурах. Принимая во внимание энергии π-π и СН-π взаимодействий, они не могут повлиять на упаковку, однако в случае гибридных анионов они могут значительно изменить ориентацию ПОМ.

В данной работе нам удалось получить уникальную серию натриевых солей $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]^{6-}$ с разной степенью протонирования (шесть комплексов с вариацией от Na_6 до NaH_5 в катионной части). Это позволило внимательно проследить зависимость упаковки от отношения Na / H в попытке оценить вклад возможного π-π стэкинга в кристаллическую упаковку. Кристаллические структуры можно разделить на два структурных типа: А (Na_6 и $\text{Na}_{5,5}\text{H}_{0,5}$) и В (Na_5H до NaH_5). В обоих типах можно выделить похожие, но не идентичные слои, состоящие из плотноупакованных полианионов.

Контакты $C_6H_6...C_6H_6$ были обнаружены только в структурах типа В, но они остаются в значительной степени «неблагоприятными», за исключением комплекса с катионным составом NaH_5 , где расположение бензольных колец соответствует «правильному» для молекулярных кристаллов и, по-видимому, способствует стабилизации кристаллической структуры. Более того, согласно CCDC в случае описанных нами комплексов $[\{ (C_6H_6)Ru \}_2 W_8 O_{28} (OH)_2]^{6-}$ обнаруженные контакты между бензольными лигандами является наиболее коротким. Показано, что при pH 7 существует порог, выше которого структура устраняет такие π - π взаимодействия. Причиной этому может быть потеря протонов и включением дополнительных катионов натрия. Описанные $C_6H_6...C_6H_6$ взаимодействия имеют только вторичную природу, гибридные анионы вынуждены к ним за счет гораздо более сильного вклада катион-анионных взаимодействий, водородных связей и взаимодействий $Na^+ - H_2O$. Однако «включение / выключение» π - π взаимодействий в зависимости от pH маточного раствора открывает интересный путь для инженерии кристаллов в химии ПОМ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №19-73-10027).

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ О-ДИХЛОРБЕНЗОЛ–АЦЕТОНИТРИЛ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И ШИРОКОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Абрамович А.И.^{1@}, Амарантов С.В.²

¹*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

²*ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" Институт кристаллографии им А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия*

@ a-abramovich@yandex.ru

Отсутствие в жидкостях трансляционной инвариантности и наличие кооперативного движения большого числа частиц существенно усложняет изучение их структуры. Наиболее информативные методы исследования структуры жидкости – дифракция рентгеновских лучей, дифракция нейтронов и метод молекулярного рассеяния света (МРС).

Важнейшими элементами структуры жидкостей и их растворов являются молекулярные агломераты – ансамбли наиболее прочно связанных молекул, которые могут быть стабилизированы системой специфических молекулярных контактов СМК (галоген-агрегация, ортогональные бензольные контакты, контакты Cl...Me, донорно-акцепторные взаимодействия, водородные связи и др.). В данной работе изучена эволюция структуры бинарных растворов о-дихлорбензол(ДХБ) – ацетонитрил(АЦН), в которой один компонент является хлор-содержащим, а во втором – молекулы могут образовывать димеры за счет донорно-акцепторных взаимодействий между атомами С и N, и более сложные структуры за счет взаимодействия азота нитрильной группы с атомом водорода СН₃ группы.

При температуре 298 К измерены общий коэффициент и степень деполяризации МРС, показатель преломления, плотность; рассчитаны изотропное и анизотропное рассеяние, функция угловых корреляций молекул, изотермическая сжимаемость; проанализированы концентрационные зависимости указанных параметров. Кроме того, измерена интенсивность широкоугольного рассеяния рентгеновского излучения (WAXS); изучено внутри- и межмолекулярное рассеяние;

рассчитаны радиальная функция электронной плотности и размеры областей когерентного рассеяния.

На концентрационных зависимостях указанных параметров обнаружен ряд особенностей, которые связаны с изменением структуры растворов. Выделены три различающиеся по структуре интервала: 0–0.2; 0.2–0.9; 0.9–1.0 и обсуждается структура растворов в каждом из них.

СУЛЬФАТЫ ГОРЕЛЫХ ОТВАЛОВ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

Авдонцева М.С.^{1@}, Золотарев А.А.¹, Кржижановская М.Г.¹, Сокол
Э.В.³, Кривовичев С.В.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский Государственный Университет

²ФИЦ Кольский научный центр РАН

³ИГМ СО РАН

@ m.avdontceva@spbu.ru

Горелые отвалы Челябинского угольного бассейна – уникальный объект техногенного минералообразования. Наиболее распространенными соединениями, наряду с силикатами и оксидами, в горелых отвалах являются сульфаты, которые насчитывают в общей сложности около 50 минералоподобных фаз [1].

Стеклит $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – безводный сульфат калия и алюминия впервые описан Б.В. Чесноковым на терриконе шахты 47 [2]. Позднее природный стеклит был обнаружен в возгонах фумаролы Ядовитая (влк. Толбачик). Природный стеклит тригональный, пространственная группа $P321$, $a = 4.7281(3) \text{ \AA}$, $c = 7.9936(5) \text{ \AA}$, $V = 154.76(17) \text{ \AA}^3$ ($R_1 = 0.073$) [3]. Стеклит из горелых отвалов также тригональный, пространственная группа $P-3$, $a = 4.728(1) \text{ \AA}$, $c = 7.987(1) \text{ \AA}$, $V = 154.61(1) \text{ \AA}^3$ ($R_1 = 0.023$). В основе структуры стеклита лежат полиэдры AlO_6 и тетраэдры SO_4 , которые объединяются через общие вершины и образуют слои $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$, катионы K^+ располагается в межслоевом пространстве. Основное отличие «природного» и «техногенного» стеклитов заключается в различной координации Al^{3+} . В случае природного стеклита координационный полиэдр Al^{3+} можно представить, как искаженную тригональную призму, в случае «техногенного» стеклита это октаэдр.

Коркиноит $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – водный сульфато-карбонат кальция впервые был описан Б.В. Чесноковым на горелом отвале разреза Коркинский в 1988 году [1]. Является аналогом минерала рапидкрикита, структура которого, была описана в 1996 году [4]. Коркиноит ромбический, пространственная группа $Pcnb$, $a = 15.476(1) \text{ \AA}$, $b = 19.154(1) \text{ \AA}$, $c = 6.1442(1) \text{ \AA}$, $V = 1821.3(2) \text{ \AA}^3$ ($R_1 = 0.04$). Исследование термического поведения коркиноита показало, что он стабилен до 200°C . Структура расширяется анизотропно в плоскостях ab и bc и практически изотропно в плоскости ac . Максимальное термическое расширение наблюдается вдоль направления $[100]$ –

перпендикулярно плоскости слоя. Структурная связь коркиноита и гипса определяет их схожее термическое поведение – сильная анизотропия термического расширения наблюдается в рамках слоя, состоящего из полиэдров $\text{Ca}[\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$, а также сульфатных тетраэдров в случае гипса, и сульфатных тетраэдров и карбонат-ионов в случае коркиноита.

Флюорэллестадит $\text{Ca}_{10}(\text{SO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$ – сульфато-силикат кальция, принадлежащий к группе эллестадита, надгруппы апатита [5]. В рамках работы методами рентгеноструктурного анализа, ИК и Рамановской спектроскопии, а также методом терморентгенографии было исследовано 9 образцов флюорэллестадита, 7 из которых относятся к Челябинскому угольному бассейну (из коллекции Б.В. Чеснокова), а два к Кизельскому (из коллекции С.С. Потапова) и Кузбасскому (горелый террикон ш. «Абашевская») угольным бассейнам, соответственно. Расчет коэффициентов термического расширения показал, что структура флюорэллестадита расширяется практически изотропно. Похожее термическое расширение свойственно для фторапатита. Флюорэллестадит гексагональный, пространственная группа $R\bar{6}_3/m$, параметры элементарной ячейки варьируют в небольшом диапазоне для всех образцов $a = 9.415(5) - 9.4808(7) \text{ \AA}$, $c = 6.906(2) - 6.938(8) \text{ \AA}$, $V = 530.3(4) - 538.41(9) \text{ \AA}^3$. В основе структуры лежат изолированные TO_4 тетраэдры, где Т позиция заселена Si^{4+} и S^{6+} ($\text{Si}:\text{S} = 1:1$). Атомы фтора расположены в каналах каркаса $\text{Ca}_4[(\text{S},\text{Si})\text{O}_4]_6$ параллельно направлению $[001]$. Несмотря на схожий структурный мотив основное отличие между образцами заключается в различном соотношении $\text{S}:\text{Si}:\text{P}$ (Т-позиция) и $\text{F}:\text{Cl}:\text{OH}$ (Х-позиция).

Данная работа поддержана грантом РФФИ № 19-05-00628. Исследования проведены с использованием оборудования РЦ РДМИ и РЦ «Геомодель» Научного парка СПбГУ.

- [1] Чесноков Б.В., Щербаков Е.П., Нишанбаев Т.П. 2008. ИМин УрО РАН. 136.
- [2] Чесноков Б.В, Баженова Л.Ф., Бушмакин А.Ф., Котляров В.А., Белогуб Е.В., Вилисов В.А, Ключев А.Ю, 1995, Ур.мин.сборник. 3-27
- [3] Мурашко М.Н., Пеков И.В., Кривовичев С.В., Чернятьева А.П., Япаскурт В.О., Задов А.Е., Зеленский М.Е., 2012, ЗРМО. **4**. 36-44
- [4] Cooper M.A., Hawthorne F.C., 1996, Can. Mineral. **34**. 99-106
- [5] Pasero M., Kampf A.R., Ferraris K., Pekov I.V., Rakovan J., White T.J., 2010, Eur. J., Mineral. **22**. 163-179

Поиск новых материалов для газовых электродов литий-кислородных источников тока с помощью

компьютерного моделирования

Аксенов Д.А.^{1,@}, Боев А.О.¹, Федотов С.С.¹

¹*Сколковский Институт Науки и Технологий*

@ d.aksenov@skoltech.ru

Поиск новых неуглеродных материалов для газовых электродов литий- и натрий-кислородных химических источников тока представляет существенный интерес, так как меньшая склонность данных материалов к пассивации в процессе электрохимической реакции позволит увеличить практическую энергоемкость металл-кислородных ячеек до уровней выше, чем у коммерциализированных металл-ионных аккумуляторов на базе интеркаляционной химии [1].

В настоящей работе для поиска обозначенных выше материалов впервые апробирован компьютерный скрининг неорганических соединений, депонированных в доступные структурные базы данных, с последовательным отсеком по критически значимым свойствам, таким как энергетика (стабильность) кристаллической структуры в объеме и на поверхности, электронная проводимость, склонность к окислению и пассивации, которые рассчитаны с использованием современных высокопроизводительных методов квантово-химического моделирования.

На первом этапе из 780 бинарных соединений отобрано 15 кандидатов, подходящих для создания высокопористых электродных материалов для металл-кислородных аккумуляторов. Полученные результаты имеют непосредственную практическую и экономическую значимость, так как представляют потенциал для создания более энергоемких источников тока следующего поколения.

[1] Аксенов Д.А., 2019, грант РНФ №19-73-00321

КРИСТАЛЛОХИМИЯ, МОДУЛЯРНОСТЬ И ОСОБЕННОСТИ СИММЕТРИИ И ПОЛИТИПИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С OD (“ORDER-DISORDER”) СТРУКТУРАМИ

Аксенов С.М.^{1,@}, Мерлино С.²

¹ФИЦ Кольский научный центр РАН

²Accademia Nazionale dei Lincei, Rome

@ aks.crys@gmail.com

Геометрический и математический аппарат тополого-симметричного анализа соединений, содержащих повторяющиеся структурные фрагменты разной степени упорядоченности (“order/disorder” или OD-теория), был предложен проф. К. Дорнбергер-Шифф [1]. Широкое применение он получил для описания структур различных политипов – соединений, содержащих стабильные фрагменты (модули), которые при этом могут быть различным способом взаимосвязаны друг с другом [2,3].

Среди политипов могут быть как упорядоченные (периодические), так и неупорядоченные (непериодические) представители, которые могут рассматриваться в рамках единого OD-семейства, представители которого содержат одинаковые строительные единицы – двумерные модули (слои). Весь набор операций симметрии политипов можно записать в виде соответствующего группоида $\mathbf{G}$ [4], который будет характеризовать симметрию структур OD-семейства.

В рамках данного подхода нами описаны особенности строения ряда неорганических соединений, в частности, слоистых бериллоборатов, фосфатов меди с общей формулой $A^+_2\{\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)\}$ [5], а также политипов $\{\text{Nd}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\{\text{Mn}_3(\text{SO}_4)_4\}$ [6] и соединений с общей формулой $\text{Cs}\{\text{Al}_2[\text{TP}_6\text{O}_{20}]\}$ [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-77-10065.

- [1] Dornberger-Schiff K., 1956, Acta Crystallogr. **9**. 593–601.
- [2] Ferraris G., Makovicky E., Merlino S., 2008, Crystallography of Modular Materials. Oxford University Press.
- [3] Belokoneva E.L., 2005, Crystallogr Rev. **11**. 151–98.
- [4] Fichtner K., 1986, Comput. Math. with Appl. **12**. 751–62.
- [5] Чернятьева А.П. и др., 2019, Кристаллография. **64**. 220–7.
- [6] Aksenov S.M., 2021, Acta Crystallogr. B. (submitted).
- [7] Аксенов С.М. и др., 2020, ЖСХ. **61**. 1856–81.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ AnS_n ($An - Th, U, Np, Pu, Am, Cm$ или Cf) В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

Албакаджажи М.[@], Сережкин В.Н.

Самарский университет, химический факультет, г. Самара

[@] meder.bak33@gmail.com

Известно, что в кристаллах халькогенсодержащих соединений лантанидов (Ln) и актинидов (An) между атомами халькогенов X ($X - S, Se$ или Te) часто реализуются контакты, длина которых лежит в широком диапазоне от ковалентной связи $X-X$ до ван-дер-ваальсовых взаимодействий $X...X$. Наличие таких контактов затрудняет или делает невозможным однозначное определение формальных зарядов атомов f-металлов. Результаты, полученные при кристаллохимическом анализе соединений, содержащих более 4000 кристаллографически неэквивалентных координационных полиэдров AnO_n , LnO_n и $LnTe_n$, позволяют считать, что параметры полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) могут быть использованы для оценки валентного состояния атомов An и в сульфидах.

С помощью полиэдров ВД проведен кристаллохимический анализ 216 сульфидов, содержащих в структурах кристаллов 296 координационных полиэдров AnS_n ($An - Th, U, Np, Pu, Am, Cm$ или Cf). Выяснено, что в сульфидах встречаются атомы $An(II)$, $An(III)$, $An(IV)$, $U(V)$ и $U(VI)$, связывающие от 6 до 10 атомов серы, которые существуют в виде ионов S^{2-} или S^- . Обнаружено, что степень окисления An лежит в диапазоне от 2 до 6, при этом двухвалентное состояние $An(II)$ проявляют все семь актинидов. Состояние $An(III)$ встречается в соединениях U, Np, Pu, Am и Cm , $An(IV)$ – в случае Th, U и Np , а $An(V)$ или $An(VI)$ – только для U . Отметим, что существование атомов $U(VI)$ в сульфидах доказано впервые. На ряде примеров показано, что использование параметров полиэдров ВД позволяет уверенно определять валентное состояние атомов An в структурах сульфидов и выявлять ошибки в кристаллоструктурной информации. В структурах рассмотренных соединений содержится 933 кристаллографически разных атома серы. Радиусы сферических доменов R_{sd} ионов S^{2-} и S^- равны соответственно 1.81(10) и 1.78(8) Å. На основе параметров полиэдров ВД атомов серы установлено существование линейной зависимости кратности связи $S...S$ от ее длины, работоспособность которой успешно апробирована на сульфидах An.

АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А.

Воронежский госуниверситет, Воронеж, Россия, xenale@mail.ru

Атомную структуру аморфных сплавов составов $\text{Al}_{83.5}\text{Ni}_{9.5}\text{Si}_{1.4}\text{La}_{5.6}$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{La}_{10}$ и $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ изучали с помощью фрагментарной модели [1-2]. В настоящее время это единственный способ моделирования, позволяющий изучать атомное строение неоднородных аморфных материалов. Ранее считалось, что все аморфные материалы однородны на атомном уровне [3], и практически все способы моделирования были развиты с учетом этого положения. Развитие электронной микроскопии высокого разрешения позволило усомниться в данном тезисе [4].

С точки зрения фрагментарной модели аморфные вещества состоят из структурных фрагментов кристаллических фаз. В случае аморфных металлических сплавов (АМС) структурными фрагментами служат кристаллические зародыши. Дифракция от нанодисперсного поликристалла (линейные размеры кристаллита – 2-3 элементарные ячейки) аналогична дифракции на классических стеклах [2].

Экспериментальная функция радиального распределения атомов (ФРРА) есть функция межатомных расстояний. Обнаружить кристаллические зародыши той или иной фазы в аморфном сплаве можно, если построить модельную ФРРА по структурным данным кристаллической фазы. Сравнивая положения максимумов модельных ФРРА с экспериментальной кривой, можно установить какие кристаллические зародыши образовались в сплаве. Валовой состав сплава позволяет определить количественное соотношение этих зародышей в нем: $\text{Al}_{83.5}\text{Ni}_{9.5}\text{Si}_{1.4}\text{La}_{5.6} = 3\text{Al}_3\text{La} + 4.5\text{Al}_3\text{Ni} + 51.72\text{Al} + 2.96\text{Al}_{2.12}\text{La}_{0.88} + \text{Al}_3\text{Ni}_5$; $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{La}_{10} = 6\text{Al}_3\text{La} + 4\text{Al}_4\text{La} + 2\text{Ni}_3\text{Al} + 48\text{Al}$ и $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5 = 5\text{Al}_3\text{Nd} + 4\text{Al}_3\text{Ni}_2 + 2\text{Al}_3\text{Ni} + 52\text{Al}$.

[1] Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н. // ЖСХ. 2009. Т. 50. ПРИЛОЖЕНИЕ. С. 100.

[2] Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А. // ФХС. 2018. Т. 44. С. 361.

[3] Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия. 1987. 328 с.

[4] Глезер А.М. // УФН. 2012. Т. 182. С. 559.

КОРРЕЛЯЦИИ СТРУКТУРА-ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЗАЙН ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Александров Е.В.^{1,2,@}

¹*Самарский государственный технический университет*

²*Самарский филиал Физического института*

им. П.Н. Лебедева РАН

@aleksandrov_ev1@mail.ru

Мы расширяем возможности ретикулярной химии благодаря использованию новых подходов в комплексе структурно-топологических программ ToposPro (<https://topospro.com>) к поиску корреляций, определяющих строение и свойства металл-органических координационных полимеров (МОКП). В этом направлении получен ряд значимых результатов [1,2].

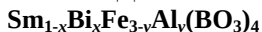
Реализован новый метод кристаллохимического анализа, топологической классификации и дизайна структур с одно-периодическими структурными единицами (стержневых МОКП). Установлены взаимосвязи между составом структурных единиц и топологическим мотивом стержневых МОКП. Обнаружены корреляции электропроводности со структурными особенностями трех новых синтезированных стержневых МОКП и известных МОКП с тетратиафулвален-тетракарбоксилатными лигандами. Созданы регулярно обновляемые онлайн две базы данных электропроводящих свойств более 300 МОКП (<http://mofbuilder.com>) и из них выявлены корреляции структура-электропроводность.

Методы дизайна МОКП и поиск корреляций структура-электропроводность поддерживаются грантом Российского научного фонда № 18-73-10116. Топологический анализ стержневых МОКП поддержан грантом Президента РФ № МК-415.2019.3.

[1] Xie L.S., Alexandrov E.V., Skorupskii G., Proserpio D.M., Dinca M., 2019, Chem. Sci. **10**. 8558–8565.

[2] М. А. Шмелев, Н. В. Гоголева, Д. А. Макаров и др., 2020, Коорд. химия, **46**, 1, 1-14

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ



Смирнова Е.С.¹, Алексеева О.А.^{1,@}, Артемов В.В.¹,

Хмеленин Д.Н.¹, Гудим И.А.²

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

²*Институт физики СО РАН, Красноярск*

@olalex@ns.crys.ras.ru

Редкоземельные ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [1] и редкоземельные алюмобораты $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [2] широко исследуются в последнее время из-за ряда присущих им перспективных магнетоэлектрических и мультиферроидных свойств.

Данная работа посвящена исследованию строения монокристаллов новых смешанных самариевых железо-алюминиевых боратов $\text{Sm}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{3-y}\text{Al}_y(\text{BO}_3)_4$ с частичным изоморфным замещением атомов Fe на атомы Al. Монокристаллы с разным соотношением Fe : Al были выращены методом из раствора в расплаве по методике [3] с использованием $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в качестве растворителя. Химический состав монокристаллов уточнен методом энергодисперсионного элементного анализа. Структура соединений определялась методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах.

Установлено, что в состав выращенных кристаллов вошли примесные атомы Bi в близком соотношении $x = 0.05\text{--}0.07$. Концентрация атомов Al в разных образцах составила $y = 0, 0.07(1), 0.17(1), 0.25(1), 0.28(1)$, что согласуется с соотношением, ожидаемым на основе условий роста. Примесные атомы Bi частично замещают атомы Sm, а атомы Al частично занимают позиции атомов Fe.

Параметры элементарной ячейки уменьшаются от $a = 9.5650(2) \text{ \AA}$, $c = 7.5869(1) \text{ \AA}$ в образце, не содержащем Al, до $a = 9.5329(1) \text{ \AA}$, $c = 7.5553(1) \text{ \AA}$ в образце с максимальной концентрацией Al ($y = 0.28$) в соответствии с разницей ионных радиусов Fe^{3+} и Al^{3+} .

При комнатной температуре структура изученных монокристаллов принадлежит тригональной пр. гр. $R\bar{3}2$ и аналогична структуре ранее исследовавшихся редкоземельных ферроборатов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [4]. Часть образцов ($y = 0$ и 0.28) содержит мероздрические двойники в равном соотношении, кристаллы с $y = 0.07, 0.25$ являются практически монокристаллическими, а в кристаллах с $y =$

0.17 преобладает одна из компонент двойника, что может сказаться на оптических и мультиферроидных свойствах данных соединений.

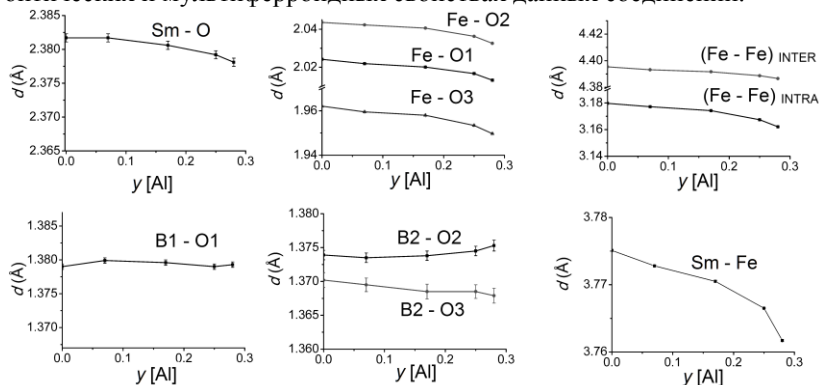


Рис. 1 Изменение межатомных расстояний в структуре $\text{Sm}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{3-y}\text{Al}_y(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.05-0.09$) при увеличении концентрации Al от $y = 0$ до 0.28.

При увеличении концентрации Al наблюдается уменьшение расстояний в октаэдрах $(\text{Fe},\text{Al})\text{O}_6$ и призмах $(\text{Sm},\text{Bi})\text{O}_6$ и расстояния от атома (Sm,Bi) до ближайшего атома (Fe,Al) . Расстояния в треугольнике $\text{B}(1)\text{O}_3$ практически не изменяются, а треугольник $\text{B}(2)\text{O}_3$ незначительно искажается (рис. 1). Распределение электронной плотности аналогично для всех образцов (с $y = 0, 0.07, 0.17, 0.25$ и 0.28). На картах распределения электронной плотности не наблюдается значительной анизотропии позиций (Sm,Bi) и (Fe,Al) , что в совокупности с низкими значениями факторов уточнения структуры и значениями остаточной электронной плотности говорит о низкой степени локального разупорядочения.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки и при частичной поддержке гранта РФФИ № 18-29-12005 мк.

[1] Kadomtseva A.M., 2010, Low Temp. Phys. **36**. 511–521.

[2] Cavalli E., 2019, Crystals. **9**. 44.

[3] Gudim I.A., 2010, J. Cryst. Growth. **312**. 2427–2430.

[4] Ritter C., 2012, J. Phys.: Condens. Matter. **24**. 386002

ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ И ДРУГИЕ НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТЕТРАХЛОРОАУРАТАХ ДИАРИЛИОДОНИЯ

Алиярова И.С.^{1,@}, Солдатов Н.С.¹, Иванов Д.М.¹

¹СПбГУ, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия
@irinka2010-2010@mail.ru

В настоящее время бурное развитие получил кристаллохимический дизайн. Это направление является достаточно перспективным в вопросе создания структур с определенными свойствами. Наиболее изученными взаимодействиями для создания молекулярных кристаллов являются главным образом водородные связи.

Данное исследование посвящено изучению галогенных связей (ГС), которые возникают между нуклеофильным, богатым электронами центром и областью положительного потенциала (σ -дыркой), образующейся на поверхности ковалентно связанного атома галогена. Такие взаимодействия начали изучать сравнительно недавно, использование их в кристаллохимическом дизайне пока не получило широкого распространения. Кроме ГС в работе также рассматриваются другие слабые взаимодействия, такие как семикоординация и взаимодействия с π -системами. Донорами ГС в нашем исследовании выступали различные диарилиодониевые катионы, в которых на атоме иода сосредоточен высокий положительный электростатический потенциал. Акцептором ГС в работе являлся тетрахлороаурат-анион $[\text{AuCl}_4]^-$. Были разработаны методы получения и кристаллизации синтезированных тетрахлороауратов диарилиодония. Все соединения исследованы физико-химическими методами, в том числе РСА. Во всех синтезированных образцах обнаружены ГС между атомами иода катиона диарилиодония и хлоридными лигандами $[\text{AuCl}_4]^-$.

Это исследование объединяет два отдельных проекта, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (проект 20-33-90029; синтетические и рентгеновские дифракционные эксперименты) и Российским научным фондом (проект 20-13-00144; теоретические расчеты).

ХИРАЛЬНЫЙ (1*R*,2*R*)-*N,N'*-БИС-(САЛИЦИЛИДЕН)-1,2-ДИФЕНИЛ-1,2-ЭТАНДИАМИН: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ХИРШФЕЛЬДА, ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И IN SILICO ПРОТИВОГРИБКОВАЯ АКТИВНОСТЬ

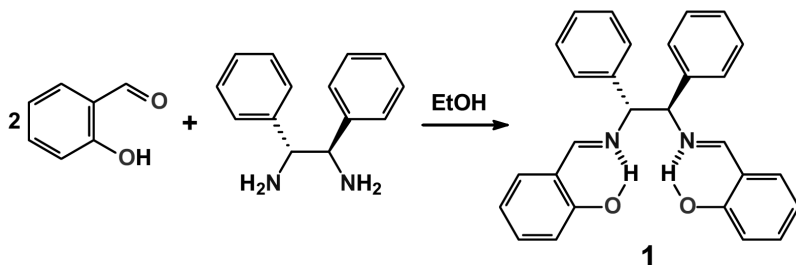
Алхимова Л.Е., Гончаренко А.Н., Ширяев А.А.,

Бурханова Т.М., Сафин Д.А.[@]

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

[@] damir.a.safin@gmail.com

Нами исследовано хиральное основание Шиффа – (1*R*,2*R*)-*N,N'*-бис(салицилиден)-1,2-дифенил-1,2-этандин (1) [1]. Кристаллическая структура соединения **1** представляет собой енол-иминный таутомер, стабилизированный парой внутримолекулярных водородных связей O–H···N. Молекулы упакованы в одномерные супрамолекулярные цепочки, образованные за счет C–H···O межмолекулярных взаимодействий. Данные цепочки связаны между собой C–H···π межмолекулярными взаимодействиями, образуя трехмерный супрамолекулярный каркас с *pcu alpha-Po primitive cubic*; *6/4/c1*; *sqc1* топологией.



Спектры поглощения соединения **1** в CH₂Cl₂, ТГФ и CH₃CN содержат три интенсивные полосы в УФ-области, тогда как спектры поглощения **1** в EtOH, *n*PrOH, *i*PrOH и *n*BuOH, помимо трех интенсивных полос в УФ-области, содержат дополнительную полосу в видимой области примерно при 410 нм, что соответствует *цис*-кетонаминовому таутомеру. Спектр поглощения **1** в MeOH содержит дополнительное интенсивное плечо около 350 нм. Эмиссионный спектр соединения **1** в MeOH содержит широкую полосу при 438 нм, характерную для возбужденной енол-иминной формы. Структура

соединения **1** была оптимизирована с помощью расчетов, основанных на методе функционала плотности, для верификации электронных и оптических свойств. Дескрипторы глобальной химической реактивности оценивались по энергиям ВЗМО и НСМО. Был проведен молекулярный докинг для оценки противогрибковой активности **1** против цитохрома P450 14 альфа-стерол деметилазы (CYP51),.

- [1] Shiryayev A.A., Goncharenko A.N., Burkhanova T.M., Alkhimova L.E., Babashkina M.G., Chandrasekaran R., Safin D.A., 2021, J. Iran. Chem. Soc. 10.1007/s13738-021-02237-5.

Определение параметров нанокompозитов через модель "ядро-оболочка" методом рентгеновского малоуглового рассеяния

Амарантов С.В.

ФНИЦ "кристаллография и фотоника"

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

amarantov_s@mail.ru

В данной работе модель "ядро-оболочка" использовалась при обработке кривых малоуглового рентгеновского рассеяния от раствора квантовых точек (КТ) CdSe/ZnS в толуоле (10% массовая концентрация, с λ_{max} поглощения 520нм) и композит 10% золотых наночастиц (НЧ) Au 2,2 мг/мл, присутствии ПС-ПВП/PS-PVP (полистирол поливинилпиридин) 19,7 мг/мл в буфере ДМФА (диметилформамид). КТ интересны своими оптическим свойствами - экситонным, а золотые НЧ плазмонным типом электронного возбуждения. Нами была измерена малоугловая кривая рассеяния от модуля вектора рассеяния q ($q=4\pi \sin(\theta)/\lambda$, где θ – половина угла рассеяния, с длиной волны $\lambda=0,144$ нм) от КТ и проведена обработка этой кривой тремя различными моделями: а) однородным эллипсоидом рис.1а, набором однородных шаров различного радиуса рис.1б [1] и системой «ядро-оболочка» рис.1в, с отношением плотности ядра к плотности оболочки - как одного из параметров модели и внешним радиусом оболочки R_0 с дисперсией $\sigma(R_0)$. В таблице 1 приведены найденные параметры для этих трех моделей.

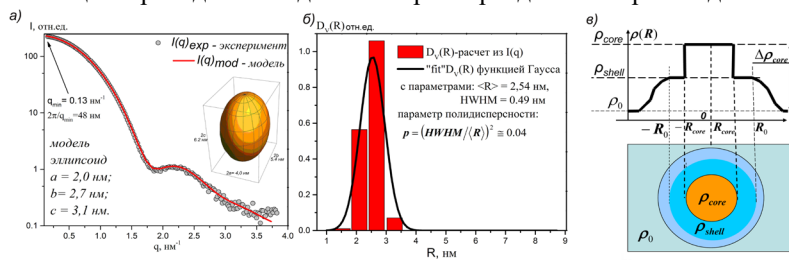


Рис1

три различных варианта моделирования кривой рассеяния раствора КТ CdSe/ZnS.

а) кривая интенсивности рассеяния в зависимости от модуля вектора рассеяния q , на вставке модель (I): однородного эллипсоида; б) модель (II): распределение однородных

шаров по объемам $D_V(R)$; в) модель (III): «ядро-оболочка» с отношением $\eta = \rho_{\text{core}} / \rho_{\text{shell}}$ плотности ядра радиуса R_{core} к плотности оболочки радиуса R_0 с $\sigma(R_0)$.

Первые две модели Рис.1а,б являются моделями с однородной плотностью, а Рис.1в «ядро-оболочка», как модель с неоднородной плотностью внутри частицы, модель (II) показывает что раствор имеет высокую степень монодисперсности, что позволяет реконструировать форму частицы (I) или искать плотность внутри частицы сферической формы (III). Найденные численные значения параметров этих трех моделей представлены в таблице 1.

эллипсоид	$D_V(R)$		модель «ядро-оболочка»			
полуоси	Средний радиус	Парам. Полидисп.	Внешний радиус	дисперсия	толщина оболочки	Отношение плотности
(a, b, c) нм	$\langle R \rangle$, нм	p	R_0 , нм	$\sigma(R_0)$, нм	ΔR , нм	$3 = c_{\text{core}} / c_{\text{shell}}$
(2.0, 2.7, 3.1)	2.5	0.04	2.5	0.3	0.8	1,15

Таблица 1.

Параметры моделей: эллипсоид, распределение шаров по объемам $D_V(R)$ в зависимости от их радиуса R , модель «ядро-оболочка».

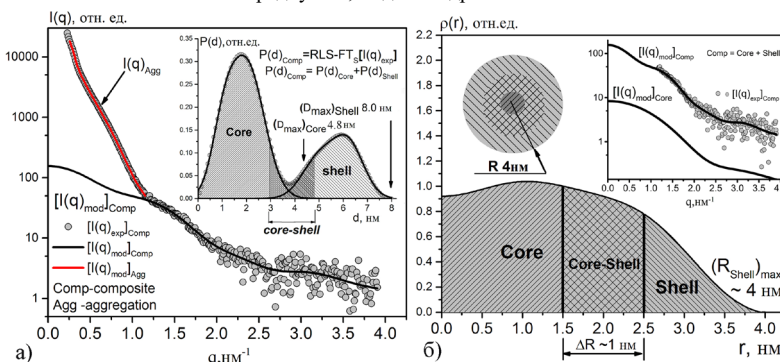


Рис.2

а) Разделение экспериментальной кривой $I(q)_{\text{exp}}$ на агрегаты (Agg) и композит Au-ПС-ПВП в растворе ДМФА, $[I(q)_{\text{mod}}]_{\text{Comp}}$ - модель рассеяния от композита, $I(q)_{\text{Agg}}$ - его агрегатов, на вставке расчет функции парных расстояний - $P(d)$.б) Моделирование композита: $\text{Au}+(\text{ПС-ПВП})$ из $I(q)_{\text{NP}}$ сферической частицей с радиально симметричным распределением плотности. На вставке сверху: результат подгонки к кривой $I(q)_{\text{NP}}$ (точки), модельной кривой (сплошная линия) для радиальной функции плотности $\rho(r)$.

Образцы был предоставлены институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

КАКИЕ СТРУКТУРНЫЕ МЕТОДЫ НУЖНЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ?

Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН,
Ленинский проспект 47, Москва, 119991; val@ioc.ac.ru;
<http://AnanikovLab.ru>*

Катализ комплексами и наночастицами переходных металлов является в настоящее время мощным и гибким инструментом эффективного органического синтеза для широкого круга реакций, повсеместно востребованных в современной науке и на практике. Открытие фундаментальной роли динамических явлений в катализе поменяло представление о функционировании катализаторов. Практическая реализация динамических каталитических систем имеет ключевое значение для создания экологически-оптимальных технологий [1], дизайна реагентов нового типа [2], повышения стабильности [3], исследования механизмов реакций [4] и развития новых подходов органического синтеза [5].

В настоящем докладе анализируются современные исследования динамических каталитических систем, и в первую очередь роль структурных методов исследования в понимании механизмов каталитических реакций.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-13-00460.

- [1] Egorova K.S., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 12150.
- [2] Kashin A. S., Degtyareva E. S., Eremin D. B., Ananikov V. P., *Nature Commun.*, **2018**, 9, 2936.
- [3] Pentsak E.O., Eremin D.B., Gordeev E.G., Ananikov V.P., *ACS Catal.*, **2019**, 9, 3070.
- [4] Kashin A.S., Ananikov V.P., *Nature Rev. Chem.*, **2019**, 3, 624.
- [5] Kashin A.S., Galkin K.I., Khokhlova E.A., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 2161.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАВИТАНДОВ КУКУРБИТУРИЛОВ

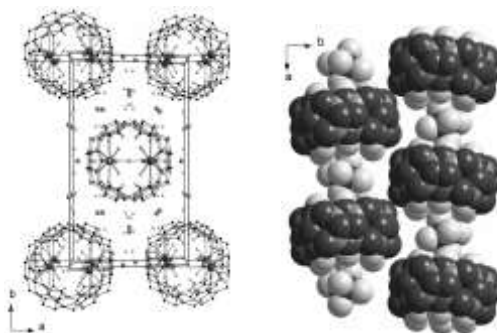
Андреенко И.В.¹, Коваленко Е.А.^{1,@}

¹ИИХ СО РАН, г. Новосибирск

@ e.a.kovalenko@niic.nsc.ru

Объектами исследования являются супрамолекулярные соединения на основе комплексов лантаноидов и органических макроциклических кавитандов кукурбит[*n*]урилов (**CB[*n*]**). Обладая достаточно высоким отрицательным зарядом на атомах кислорода карбонильных групп порталов, CB[*n*] способны выступать в роли внутри- и внешнесферных лигандов в металлокомплексах. Это обусловило выбор этих макроциклов для создания новых супрамолекулярных ансамблей с комплексами металлов, в частности, для решения такой актуальной задачи, как получение координационных полимеров на их основе.

Комплексы с островной структурой с соотношением металл : лиганд 1 : 1 могут быть выделены из растворов с концентрацией металла от 0.025 до 0.1 моль·л⁻¹, при более высоких концентрациях (0.5—1 моль·л⁻¹) соотношение металл : лиганд в образующихся комплексах составляет 2 : 1. Дальнейшее увеличение концентрации лантаноида до 1.4 моль·л⁻¹ приводит к образованию соединений с соотношением металл : лиганд 3 : 1 и полимерной цепочечной структурой (см. рис.).



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 20-43-540006»

КИНЕТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ НАД КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ЦИАМЕЛУРАТОВ s-, p-, d- И f-МЕТАЛЛОВ

Асланов Л.А., Избякова А.С., Чернышев В.В.,

Тафеенко В.А., Ширяев А.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, РФ

aslanov@struct.chem.msu.ru

Возникшая около 10 лет назад неклассическая теория зародышеобразования кристаллов придает особое значение коллоидным системам, в которых происходит процесс кристаллообразования. Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показано, что водный раствор исходного циамелурата калия является коллоидом. Используя представления о кинетических ловушках термодинамически нестабильных кристаллов, был выполнен синтез и расшифрованы кристаллические структуры циамелуратов ряда металлов: i) $K_2Zn(C_6N_7O_3H)_2 \cdot 8H_2O$ (1), $Zn(C_6N_7O_3H) \cdot 5H_2O$ (2), $Zn(C_6N_7O_3H)_2 \cdot 8H_2O$ (3); ii) $Er(C_6N_7O_3) \cdot 7H_2O$ (4), $Er(C_6N_7O_3) \cdot 5H_2O$ (5), $Nd(C_6N_7O_3) \cdot 5H_2O$ (6); iii) $KCo(C_6N_7O_3) \cdot 5H_2O$ (7), $KCu(C_6N_7O_3) \cdot 2H_2O$ (8), $KAl(C_6N_7O_3H)_2 \cdot 6H_2O$ (9); iv) $Ca(C_6N_7O_3H) \cdot 6H_2O$ (10), $Pb(C_6N_7O_3H) \cdot 3H_2O$ (11). Все соединения нерастворимы в воде и получались, как правило, в виде смесей с аморфной и другими кристаллическими фазами. Кристаллы (1) были получены в условиях, способствующих получению неравновесной фазы (температура не выше комнатной, повышенные концентрации, немедленное выделение осадка и т.п.). Кристаллы (1), (2), (3) получались в незначительно отличающихся условиях, но получились кристаллы с разными структурами и даже составами.

Кристаллы (4) получены при комнатной температуре и все циамелураты РЗЭ от празеодима до эрбия изоструктурны. Однако синтез в кипящих водных растворах приводит к образованию кристаллов (5) и (6) с иными составами и кристаллическими структурами. Кристаллы двух групп iii) и iv) имеют существенно разные составы и кристаллические структуры, несмотря на то, что их синтезы проводились в одинаковых условиях. Особенности кристаллического строения и условий получения кристаллов будут обсуждены.

Исследования проводятся при поддержке гранта РФФИ 20-08-00097.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК SiO_x ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМОСТИМУЛИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПО ДАННЫМ УМРЭС

Терехов В.А.¹, Камаев Г.Н.², Барков К.А.¹, Курило Н.А.¹, Величко К.Е.¹

¹Воронежский государственный университет

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН
barkov@phys.vsu.ru

Пленки нестехиометрических оксидов кремния SiO_x в настоящее время активно исследуются различными лабораториями из-за возможности эффективного управления их оптическими свойствами, как на стадии формирования, так и с помощью технологических обработок [1]. Кроме того, такие пленки являются перспективным материалом для использования в качестве запоминающего слоя ячейки резистивной памяти [2]. Однако пленки SiO_x имеют сложную структуру и их электрофизические и оптические свойства сильно зависят от степени окисления кремния, поэтому вопросы исследования фазового состава таких пленок важны и актуальны.

Исследуемые пленки SiO_x ($x < 2$) толщиной 40 нм были получены методом плазмостимулированного осаждения из газовой смеси SiH_4 - O_2 при изменении расхода O_2 от 1 до 10 $\text{см}^3/\text{мин}$, при постоянном расходе моносилана 10 $\text{см}^3/\text{мин}$ и температуре подложки 200 °С. Фазовый состав плёнок SiO_x определялся методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС). Рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры отражают плотность электронных состояний в валентной зоне (ВЗ) кремния, которая крайне чувствительна к образованию химической связи, наличию и отсутствию дальнего порядка, поэтому $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры в различных соединениях кремния сильно отличаются (Рис.1-а). Благодаря этому, метод УМРЭС позволяет устанавливать наличие и соотношение аморфных фаз α -Si и α - SiO_x , а также кристаллического β -Si. Для более точного определения фазового состава исследуемого образца по данным УМРЭС согласно методике, описанной в работе [3], проводится компьютерное моделирование экспериментальных рентгеновских эмиссионных $\text{Si } L_{2,3}$ -спектров на основе эталонных спектров (Рис.1-а).

Рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры пленок SiO_x с различным содержанием кислорода представлены на Рис.1-б (точки), полученные при энергии первичных электронов 1 кэВ, что соответствует глубине анализа ~10 нм [5]. Из Рис. 1-б видно, что в Si

$L_{2,3}$ -спектре пленки SiO_x , полученной при минимальном расходе $\text{O}_2=1$ $\text{см}^3/\text{мин}$, главный максимум находится при $E=89$ эВ, что соответствует положению главного максимума субоксида $\text{SiO}_{0.47}$ (Рис. 1-а). Увеличение расхода O_2 приводит к появлению в спектре пленки SiO_x двух ярко выраженных максимумов при 89 эВ и 94,5 эВ (Рис.1-б), характерных для оксидов кремния с более высокой стехиометрией ($x \geq 1,3$), как это видно из Рис.1-а. Результаты моделирования (сплошная линия на Рис.1-б) обнаруживают в полученных пленках присутствие субоксидов различной стехиометрии (таблица 1).

Таким образом, по данным УМРЭС пленки SiO_x , полученные методом PECVD, содержат субоксиды кремния различной стехиометрии (табл.1), при этом увеличение расхода O_2 от 1 $\text{см}^3/\text{мин}$ до 10 $\text{см}^3/\text{мин}$ приводит к увеличению « x » в SiO_x от $\sim\text{SiO}_{0.8}$ почти до SiO_2 .

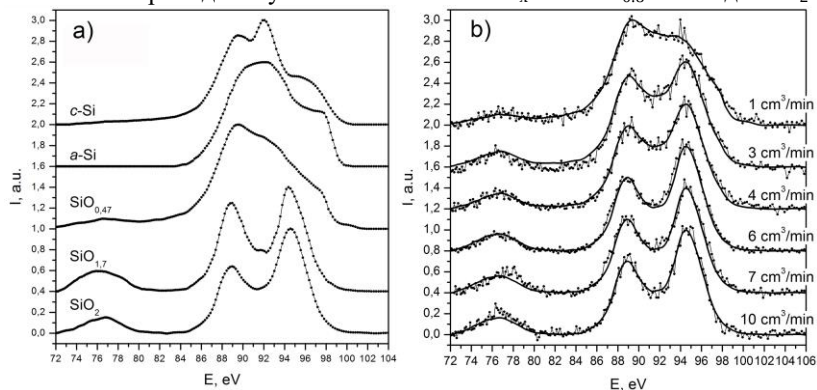


Рис. 1 – Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры эталонов (а) и пленок SiO_x , полученных при различном расходе O_2 (б).

Таблица 1 – Фазовый состав пленок SiO_x по данным УМРЭС

Расход O_2	$\text{SiO}_{0.47}$	$\text{SiO}_{1.7}$	SiO_2	Среднее значение « x » в SiO_x
1 $\text{см}^3/\text{мин}$	80%		20%	0,8
3 $\text{см}^3/\text{мин}$	35%		65%	1,45
4 $\text{см}^3/\text{мин}$	25%		75%	1,6
6 $\text{см}^3/\text{мин}$		30%	70%	1,9
7 $\text{см}^3/\text{мин}$		30%	70%	1,9
10 $\text{см}^3/\text{мин}$		30%	70%	1,9

[1] Ю.К. Ундалов и др. *ФТП*, 2015, **49**, 887.

[2] Т.В.Перевалов и др., *ФТТ*, 2019, **61**, 2528.

[3] V.A. Terekhov et. al. *J.El. Spectr..Rel.P..*, 2001, **114-116**, 895.

[4] Е.Р. Domashevskaya et. al., *SIA*, 2018, **50**, 1265.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ И КВАНТОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО ДАВЛЕНИЯ ГАЛОГЕННЫХ, ХАЛЬКОГЕННЫХ И ПНИКТОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Барташевич Е.В.^{1,@}, Цирельсон В.Г.²

¹Южно-Уральский государственный университет (НИУ)

²Российский химико-технологический университет

им. Д. И. Менделеева

@bartashevichev@susu.ru

Идея категоризации нековалентных взаимодействий по типу электрофильного сайта [1, 2] актуализировала вопрос, может ли коэффициент пропорциональности k в линейных корреляциях типа “ E_{bind} vs $P(\Gamma_{\text{бср}})$ ”, играть роль при выявлении общих трендов, определяющих природу водородных (НВ), галогенных (ХВ), халькогенных (ChB), пниктогенных (PnB), тетрельных (ТВ) и т.д. связей. По мере накопления эмпирических данных для нековалентных связей разных типов, стала возможной систематизация закономерностей в поведении характеристик связывания, зависящих от электронной плотности. Мы установили, что, если таким свойством является электростатический потенциал или потенциал, действующий на электрон в молекуле, то общий линейный тренд для ХВ, ChB, PnB возможен только при условии фиксированного нуклеофила внутри выборки. Если рассматриваются локальные значения плотности потенциальной или кинетической энергий электронов, линейный тренд наблюдается только в том случае, если не меняется номер группы Периодической таблицы для атома, предоставляющего свой электрофильный сайт для нековалентного связывания.

Нами также рассмотрены особенности распределения внутреннего квантового электронного давления [3] в молекулярных кристаллах со структурообразующими связями ХВ, ChB, PnB.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №17-03-00406, №20-03-00240

[1] Desiraju G., et. al., 2013, Pure Appl. Chem. 85, 1711–1713.

[2] Aakeroy C., et. al. 2019, Pure Appl. Chem. 91, 1889–1892.

[3] Tsirelson V. et. al. 2019, Acta Cryst B. 75, 201–209.

ДВУХ – И ТРЕХ ВАЛЕНТНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ВАНАДАТАХ СТРОНЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТА: СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Барышникова О.В.,[@] Потаенко М.А., Комарова М.И.,
Стефанович С.Ю., Лазорак Б.И.

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

[@]sheeksana@yandex.ru

Витлокитоподобные ванадаты стронция существенно отличаются от своих кальциевых аналогов меньшими температурами сегнетоэлектрических (СЭ) фазовых переходов и отсутствием ионной проводимости по кальцию [1]. Их твердые растворы позволяют также варьировать такие важные свойства витлокитов, как оптическая нелинейность и двупреломление. Дополнительная коррекция в эти характеристики может быть внесена частичным замещением стронция на двухвалентные катионы свинца и бария.

В работе изучены твердые растворы $\text{Sr}_{9-x}\text{MYb}(\text{VO}_4)_7$, $M = \text{Pb}$ ($0 \leq x \leq 1,5$), Ba ($0 \leq x \leq 2$). Полученные в ходе работы образцы отнесены к структурному типу витлокита (пр.гр. $R3c$). Определена концентрационная область однофазности, установлены параметры элементарных ячеек. Нецентросимметричность строения образцов подтверждена наличием эффекта генерации второй оптической гармоники (ГВГ).

Изучено влияние замещений на величину сигнала ГВГ и ее изменение с температурой. Исчезновение сигнала ГВГ при СЭ переходе определило закономерное влияние замещений на его температуру T_c . Установлено, что замещение катионов Sr^{2+} на Pb^{2+} уменьшает температуру фазового перехода (T_c) с 670 °С до 600 °С, а замещение катионов Sr^{2+} на более крупные катионы Ba^{2+} снижают T_c до 550 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00720).

1. A.A.Belik, M.Takano, M.V.Boguslavsky, S.Yu.Stefanovich and B.I.Lazoryak. Chem. Mater., 2005, **17**, 122-129.

МОДУЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ, ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III)

Беззубов С.И.^{1, @}, Калле П.^{1,2}, Татарин С.В.^{1,2}, Смирнов Д.Е.^{1,2}

¹ИОНХ РАН

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

@ bezzubov@igic.ras.ru

Уникальные физико-химические свойства циклометаллированных комплексов иридия(III) позволяют использовать эти соединения в качестве фотоактивных компонентов фосфоресцентных светоизлучающих диодов, а также в качестве фотосенсибилизаторов в катализе, медицине и при создании эффективных фотовольтаических устройств. Однако, несмотря на то, что известные циклометаллированные комплексы иридия(III) качественно превосходят по вариативности свойств координационные соединения многих других металлов и способны выполнять диаметрально противоположные функции электролюминофора и фотосенсибилизатора, расширение практического использования таких комплексов требует улучшения их различных характеристик.

Оптические и электрохимические свойства, а также реакционная способность комплексов полностью определяются лигандным окружением ионов иридия, однако направленный дизайн соединений, обладающих заданными свойствами, затруднен отсутствием четких представлений о совместном влиянии на целевые характеристики получаемых комплексов таких параметров лигандного окружения как тип циклометаллируемого лиганда, характер вспомогательных лигандов, наличие в структурах обоих типов лигандов электронодонорных, электроноакцепторных заместителей, размер сопряженной системы лигандов и др. В связи с этим, актуальным представляется создание адекватной и наглядной модели, описывающей влияние составных частей циклометаллированного комплекса иридия(III) на его свойства.

В настоящей работе на основе детальных исследований многочисленных серий комплексов и обобщении полученных экспериментальных данных с привлечением результатов квантово-химических расчетов установлены основные факторы, определяющие строение, устойчивость, электронную структуру, а следовательно, оптические и электрохимические свойства циклометаллированных комплексов Ir(III).

При изучении серий комплексов Ir(III) с 2-арилбензимидазолами и различными вспомогательными лигандами определены границы, в которых возможно варьирование свойств комплексов при изменении электронных свойств заместителей в лигандах. В частности, показано, что такие зачастую желательные эффекты, как увеличение светопоглощения комплексов в видимой области спектра и снижение окислительно-восстановительных потенциалов комплексов за счет усиления электронодонорных свойств лигандов сопровождаются неизбежным падением квантовых выходов фосфоресценции, а в ряде случаев приводят к потере комплексами обратимого электрохимического поведения.

При исследовании серий комплексов с 2-арилфенантроимидазолами получены наиболее интригующие результаты идущие в разрез с обычными представления об ионе иридия(III), как наиболее инертном среди октаэдрических ионов *d*-металлов. Показано, что лиганды с расширенной сопряженной системой вызывают стерические затруднения в координационном окружении иона Ir(III), что приводит к стабилизации тригонально-бипирамидальной геометрии. Полученные пентакоординированные комплексы обладают повышенной лабильностью, что продемонстрировано как в растворе, так и в твердой фазе на примере беспрецедентной стереоселективной реакции лигандного обмена у иона Ir(III) с сохранением монокристалла.

Проведенные исследования создают целостную картину влияния циклометаллируемых лигандов класса азолов и перимидинов, а также вспомогательных лигандов класса бипиридинов, дипиридофеназинов, ароматических 1,3-дикетонов и дипириринов на строение и физико-химические свойства циклометаллированных комплексов иридия(III), обеспечивая фундамент для дальнейшего поиска перспективных люминофоров или фотосенсибилизаторов среди этих соединений.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ ФТОРИДОБОРАТОВ С АНТИЦЕОЛИТНОЙ СТРУКТУРОЙ

Беккер Т.Б.^{1,2,@}, Рашенко С.В.^{1,2}

¹Институт геологии и минералогии СО РАН

²Новосибирский государственный университет

@ t.b.bekker@gmail.com

Впервые термин *антицеолитная* структура был использован применительно к соединениям группы минерала майенита. Особенностью подобных структур является наличие положительно заряженного каркаса, сложенного, как правило, крупными щелочноземельными катионами, способного вмещать различные анионные группы.

В докладе будут рассмотрены кристаллохимические особенности фторидоборатов с антицеолитной структурой с каркасами $[(\text{Ba},\text{Sr})_6(\text{BO}_3)_3\text{F}]^{2+}$ и $[\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6]^{6+}$ и их структурных аналогов, взаимосвязь со свойствами.

Характерная особенность фторидоборатов с $[(\text{Ba},\text{Sr})_6(\text{BO}_3)_3\text{F}]^{2+}$ каркасом структурного типа минерала бурбанкита [1] – наличие, наряду с треугольными анионами $(\text{BO}_3)^{3-}$ и одноатомными анионами F^- , анионных групп $[\text{X}_4]^{4-}$, имеющих тетраэдрическую координацию. Именно в таких анионных группах $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{3-}$, находящихся в крупных одиннадцативершинных полостях, осуществляется изоморфное замещение $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ с образованием локальных тетраэдров $[\text{F}_4]^{4-}$. В кристаллах твердых растворов $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ под действием рентгеновского излучения образуются устойчивые центры окраски $[(\text{BO}_3)\text{O}]^{4-}$, обуславливающие поглощение в видимой области спектра и изменение окраски кристаллов до темно-фиолетовой. Центры окраски способны к релаксации после облучения интенсивным источником света с длиной волны 300-400 нм. Интенсивность ЭПР спектров центров $[(\text{BO}_3)\text{O}]^{4-}$ не меняется при комнатной температуре в течение нескольких месяцев, что значительно превышает аналогичные показатели для галогенсодержащих люминофоров [2].

В каркасе $[\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6]^{6+}$ присутствуют каналы вдоль оси *c*, сложенные чередующимися кубами и антикубами из атомов бария,

способными вмещать различные анионные группы. Установлено, что в антикубах могут располагаться $[\text{BO}_3]^{3-}$ и $[2\text{F}]^{2-}$ группы, в кубах – $[\text{F}_4]^{4-}$, $[(\text{Li},\text{Na})\text{F}_4]^{3-}$, $[\text{MnF}_6]^{4-}$, $[\text{Cu}^{2+}\text{F}_6]^{4-}$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{Cu}^+\text{F}_4]^{3-}$ и др., анионные группы. Установлено, что: 1) симметрия анионной группы определяет отсутствие или наличие центра симметрии, что существенно для нелинейно-оптических применений; 2) степень заполнения каркаса анионными группами влияет на оптические свойства кристаллов, такие как, поглощение излучения в видимом и УФ-диапазоне (так, цвет кристаллов $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3][\text{LiF}_4]$ в зависимости от степени заполнения каркаса анионными группами может изменяться от бесцветного до темно-коричневого), положение края поглощения, дихроизм, люминесценция, температура плавления и др. Степень упаковки каркаса анионными группами определяет дефектность кристалла (присутствие электронных и дырочных центров, экситонов) и является ключом для направленного изменения свойств путем изменения размера, заряда и атомной симметрии анионных групп [3-8].

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ 21-19-00097.

- [1] Rashchenko S. V. et al., 2017, *Cryst. Growth Des.* **17**. 6079-84.
- [2] Bekker T.B. et al., 2016, *Cryst. Growth Des.* **16**. 4493-99.
- [3] Rashchenko S. V. et al., 2017, *J. Alloys Compd.* **694**. 1196-00.
- [4] Bekker T.B. et al., 2017, *Inorg. Chem.* **56**. 5411-19.
- [5] Bekker T.B. et al., 2018, *Inorg. Chem.* **57**. 2744-51.
- [6] Bekker T.B. et al., 2018, *J. Am. Ceram. Soc.* **101**. 450-57.
- [7] Bekker T.B. et al., 2020, *Cryst. Growth Des.* **20**. 4100-07.
- [8] Bekker T.B. et al., 2020, *Inorg. Chem.* **59**. 13598-606.

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ И
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ БОРАТОВ
 $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ И $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$**

Бирюков Я. П.¹, Бубнова Р.С.^{1,@}, Филатов С. К.², Поволоцкий А. В.³,

Колесников И. Е.³, Шорец О. Ю.^{1,2}

¹*Институт химии силикатов РАН*

²*СПбГУ, Институт наук о Земле*

³*СПбГУ, Институт химии*

@rimma_bubnova@mail.ru

Бораты редкоземельных элементов и щелочноземельных металлов, допированные Ce^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} , проявляют хорошие люминесцентные свойства, являются как применяющимися, так и перспективными люминофорами для различных приложений, в частности, wLED [1].

В настоящей работе представлены результаты по синтезу (методами многоступенчатого твердофазного синтеза, кристаллизации из охлажденного расплава) два новых бората, моноклинный нового структурного типа $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ [2] и кубический $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ [3]. Кристаллическая структура $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ была решена и уточнена по монокристалльным данным, $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ – по порошковым данным методом Ритвельда. Структура первого состоит из плоских треугольников VO_3 , второго – групп V_2O_5 .

Термические свойства были исследованы методами термического анализа и терморентгенографии. Термическое расширение перечисленных боратов рассматривается с позиций вклада как анионной, так и катионной составляющих.

Люминесценция исследовалась на сериях твердых растворов указанных выше боратов, допированных Eu^{3+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-12106. Рентгенография выполнена в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Спектры поглощения и люминесценция были получены на оборудовании ресурсного центра СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

[1] Duke A.C. et. al, 2018, Chem. Mater. **30**. 2668-2675

[2] Filatov S.K. et. al, 2019, Acta Cryst. **B75**. 697-703

[3] Biryukov Y.P. et. al, 2019, Mat. Chem. Phys. **229**. 355-361

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СПИНОВЫМ СОСТОЯНИЕМ
ЖЕЛЕЗА(III) И СТРУКТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКОЙ КАТИОНА В
МУЛЬТИМАГНИТНОЙ СОЛИ $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-}$**

$\text{Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

Благов М.А.^{1,2,@}, Спицына Н.Г.², Крапивин В.Б.², Симонов С.В.³

¹ *ФФФХИ МГУ имени М.В. Ломоносова*

² *Институт проблем химической физики РАН*

³ *Институт физики твердого тела РАН*

@ max-blagov@mail.ru

Получена и охарактеризована соль $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) [1]. Кристаллическая структура соли **1**, определенная при 150, 297 и 350 К, состоит из чередующихся слоев, образованных параллельными цепочками изолированных π - π -связанных пар катионов $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ и димеризованных $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2]^{2-}$ анионов.

Интерпретация магнитометрических результатов и данных рентгеноструктурного анализа позволили заключить, что постепенный термоиндуцированный спиновый переход с температурой полуперехода $T_{1/2}=195\text{K}$ ($\gamma_{\text{вс}}=50\%$) и узким гистерезисом в 6 К сопряжен со структурной перестройкой этиленовых групп ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) лиганда катиона. Квантово-химические расчеты (B3LYP/6-311++G(d,p)) в программном пакете Gaussian 09 демонстрируют энергетическую выгоду $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ конформера в низкоспиновом (НС, $S=1/2$) состоянии (8,64 кДж/моль) и $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ конформера в ВС состоянии (9,46 кДж/моль), что согласуется с экспериментальными данными. Основываясь на полученных данных, можно заключить, что перегруппировка этиленовых групп лиганда относится к кооперативным кристаллическим эффектам, что объясняет постепенный термоиндуцированный спиновый переход для катионов saltrien-типа.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119092390079-8. При выполнении работы использовалась приборная база вычислительного центра ИПХФ РАН.

[1] N. Spitsyna, N. Ovanesyan, M. Blagov, V. Krapivin, A. Lobach, A. Dmitriev, S. Simonov, L. Zorina, L. Pilia, P. Deplano, A. Vasiliev, O. Maximova, E. Yagubskii. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2020), DOI: 10.1002/ejic.202000873.

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕКОНСТРУКТИВНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ

Блатов В.А.^{1,2,@}

¹*Самарский национальный исследовательский университет им.
академика С.П. Королева*

²*Самарский государственный технический университет*
@ blatov@topospro.com

Реконструктивные преобразования в твердом теле сопровождаются значительными изменениями в системе химических связей, то есть в топологии вещества. Понимание этих механизмов на атомном уровне имеет решающее значение для правильного объяснения и предсказания химических реакций и фазовых переходов в твердых телах и, в конечном счете, для проектирования новых материалов. Моделирование фазовых переходов в кристаллах геометрическими, молекулярными или квантово-механическими методами не учитывает топологические преобразования. В результате химическая природа процессов трансформации (перестройка системы химических связей) фактически игнорируется, что ограничивает предсказательную силу моделей. В данной работе предлагается универсальная модель, основанная на сеточном представлении периодических структур, которая рассматривает любую реорганизацию вещества в твердом состоянии как преобразование периодических графов (сеток). Показано, что этот подход позволяет описать конфигурационное пространство кристалла в терминах топологий систем химических связей и эффективно прогнозировать новые фазы, топологически родственные уже известным фазам. Модель реализована нами в программном комплексе ToposPro (<https://topospro.com>); ее работоспособность продемонстрирована на примерах анализа структурных переходов между известными веществами и поиска новых фаз в простых веществах, ионных и координационных соединениях и молекулярных кристаллах.

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОСБОРКИ ЦЕОЛИТОВ «СВЕРХУ ВНИЗ» И «СНИЗУ ВВЕРХ» МЕТОДОМ ТАЙЛИНГОВ

Блатова О.А.,^{1,2,@} Голов А.А.,¹ Блатов В.А.^{1,2}

¹*Самарский национальный исследовательский университет им.
академика С.П. Королева*

²*Самарский государственный технический университет
@olga_blatova@mail.ru*

Предложена расширенная модель сборки цеолитных каркасов, в которой строительными единицами могут быть как натуральные тайлы (минимальные полости каркаса), так и их части. Построены тайлинги (разбиения каркаса на минимальные полости) для всех известных 248 типов цеолитных каркасов и найдено 400 топологических типов полостей, которые занесены в базу данных (ТТТ коллекцию) программного комплекса ToposPro (<https://topospro.com>). Методом моделирования «сверху вниз» перечислены все возможные способы разбиения каждого из 400 натуральных тайлов на одинаковые половины и найдены 199 новых строительных единиц, которые могут участвовать в сборке цеолитного каркаса. Методом моделирования «снизу вверх» получены полости, которые могут быть построены при помощи различных вариантов соединения 199 половин тайлов. Показано, что наблюдаемое топотаксическое или эпитаксиальное срастание цеолитных минералов может быть представлено как результат нескольких возможных вариантов роста кристаллов при разных способах соединения половин тайлов из одного набора. Рассмотрены многочисленные примеры пар природных и синтетических цеолитов, для которых срастание либо уже наблюдалось, либо еще не было выявлено. Показано, что предложенная модель правильно интерпретирует известные явления срастания и позволяет успешно прогнозировать эти явления.

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

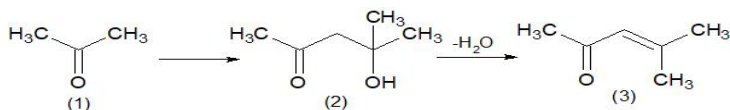
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА CaSnO_3 В ХОДЕ РЕАКЦИИ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АЦЕТОНА

Богдан Т.В.^{1,2@}, Коклин А.Е.², Машенко Н.В.², Богдан В.И.^{2,1}

¹Химический факультет Московского государственного
университета имени М.В.Ломоносова

²Институт органической химии им. Н.А. Зелинского РАН
@ chemist2014@yandex.ru

Синтезированный катализатор CaSnO_3 является высокоактивной альтернативой традиционным промышленным щелочным катализаторам в реакции альдольной конденсации ацетона (1):



Конденсация ацетона при 350 и 120 атм на кристаллической форме катализатора CaSnO_3 -750 протекает с конверсией 23%, при этом селективность по окиси мезитила (3) составляет 86%.

Получено, что степень конверсии зависит от кристалличности катализатора. Так, при 350 °С для CaSnO_3 -750 значения конверсии составляют величину порядка 20%, а для рентгеноаморфного образца CaSnO_3 -450 – порядка 3 %. Обнаружено, что в ходе реакции при 400 °С и 120 атм на изначально рентгеноаморфном CaSnO_3 -450 происходит образование кристаллической фазы. Дальнейшее использование катализатора CaSnO_3 -450 дает значения конверсии такие же, что и образец CaSnO_3 -750, закристаллизованный в токе аргона при температуре 750 °С. Таким образом, кристаллизация катализатора CaSnO_3 в условиях сверхкритического гетерогенно-каталитического эксперимента происходит при существенно более низкой температуре.

Образование кристаллической фазы в ходе реакции в сверхкритических условиях подтверждается данными РФА и ПЭМ образцов CaSnO_3 -450 до и после реакции.

**Стэкинг-взаимодействие семихиноновых радикалов в
условиях экстремальных давлений и температур**
**Богданов Н.Е.^{1,2,@}, Милашинович В³, Захаров Б.А.^{1,2}, Болдырева
Е.В.^{1,2}, Молчанов К³**

¹*Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, Новосибирск, Россия*

³*Институт Рудера Босковича, Загреб, Хорватия*
@ bogdanovne@catalysis.ru

В данной работе было исследовано влияние температуры (100 К – 370 К) и давления (0 – 6 ГПа) на стэкинг-взаимодействия 4-циано-N-метилпиридиниевой соли 5,6-дихлоро-2,3-дицианосемихинона при помощи монокристалльной рентгеновской дифракции.

При охлаждении, анизотропное структурное сжатие сопровождается монотонным изменением в молекулярных стопках анион-радикалов. Разрывы на графиках зависимостей $b(T)$, $c(T)$, $V(T)$ свидетельствуют о наличии фазового превращения между 210 К и 240 К.

При нормальных условиях структура стопки характеризуется наличием длинных и коротких расстояний между радикалами в составе стопки. При давлении 2.55 ГПа, расстояния между радикалами выравниваются, сокращаясь до 2.9 Å, что свидетельствует об образовании цепей π -связанных радикалов. При дальнейшем увеличении давления до 6 ГПа, в структуре стопки снова наблюдается наличие двух различных расстояний между анион-радикалами, причём длина коротких контактов приближается к 2.75 Å, что может свидетельствовать о значительном увеличении ковалентной компоненты в стэкинг-взаимодействии анион-радикалов в сравнении со структурой при нормальных условиях [1]. Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4)

[1] Bogdanov N. E. et al. Pancake-bonding of semiquinone radicals under variable temperature and pressure conditions //Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 2020. – Т. 76. – №. 2. – Р. 285-291.

Структурные аспекты фазового перехода фосфита глициния в сегнетоэлектрическую фазу. Пример радикального влияния выбора оборудования на результаты исследования

Богданов Н.Е.^{1,2,@}, Захаров Б.А.^{1,2}, Чернышов Д.Ю.³, Паттисон Ф.³ Болдырева Е.В.^{1,2},

¹Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный Университет, Новосибирск, Россия

³ESRF, Гренобль, Франция

@ bogdanovne@catalysis.ru

Переход фосфита глициния в сегнетоэлектрическую фазу при 225 К был неоднократно подтверждён в литературе путем измерения физических свойств и колебательных спектров. В этой работе впервые были получены методом монокристалльной рентгеновской дифракции данные об изменениях структуры, соответствующих этому переходу. При этом сопоставление результатов экспериментов, проведенных на источнике синхротронного излучения в Европейском центре синхротронных исследований (Гренобль, Франция) и на лабораторном дифрактометре STOE IPDS II, дали разительно различные результаты (рисунок 1). Наблюдаемые различия связаны с «радиационным разбуханием» образца в случае синхротронного исследования, которое не мешает расшифровке и уточнению структуры, но принципиально искажает выводы о знаке термического расширения образца.

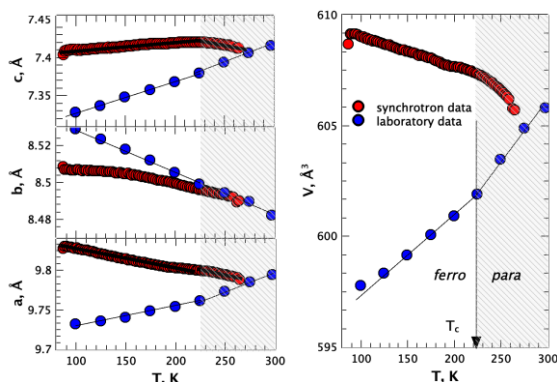


Рисунок 1. Зависимость изменения параметров элементарной ячейки от температуры полученные на синхротронном источнике (красным) и лабораторном оборудовании (синим).

РОЛЬ АНТИСТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ

Боев А.О.^{1,2,@}, Федотов С.С.¹, Абакумов А.М.¹, Стивенсон К.Дж.¹,

Хенкельман Г.², Аксенов Д.А.¹

¹Сколковский институт науки и технологий

²Техасский университет в Остине

@ a.boev@skoltech.ru

Слоистые оксиды переходных металлов, которые широко применяются в качестве катодов для литий-ионных аккумуляторов, склонны к реконструкции поверхности на границе раздела с электролитом [1]. Образование реконструированного слоя зачастую является негативным эффектом, который приводит к деградации электрохимических характеристик катода [2]. Несмотря на то, что данный класс материалов исследуется на протяжении многих лет, механизм поверхностной реконструкции остается плохо изученным.

В данной работе в рамках теории функционала плотности было проведено исследование влияния антиструктурных дефектов на структуру и энергии образования поверхностей в LiNiO_2 , LiCoO_2 , NaNiO_2 , и NaCoO_2 . При помощи метода построения форм Вульфа были предсказаны термодинамически стабильные поверхности частиц рассматриваемых оксидов. Сравнительный анализ структуры и энергетических характеристик пар антиструктурных дефектов в объеме и на поверхности слоистых оксидов показал, что образование таких дефектов может сопровождаться диспропорционированием заряда переходного металла и образованием поляронов малого радиуса. Было установлено энергетически более выгодное образование комплексов антиструктурных дефектов на поверхности по сравнению с их образованием в объеме материала. Также показано, что образование полностью реконструированного поверхностного слоя энергетически невыгодно.

Полученные результаты [3] дают представление о контроле формы синтезируемых частиц, а также вносят вклад в понимание процессов поверхностной реконструкции слоистых оксидов.

[1] Lin F. et al., 2020, Nat. Commun. **5**. 3529.

[2] Zhang H. et al., 2018, Chem. Mat. **30**. 692-699.

[3] Boev A. O. et al. 2021, Appl. Surf. Sci. **537**. 147750.

ФОТОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Бойцова О.В.^{1,2,@}, Садовников А.А.³

¹ИОНХ РАН

²МГУ имени М.В. Ломоносова

³ИНХС РАН

@ boytsova@gmail.com

На примере мезокристаллов диоксида титана будут продемонстрированы способы усиления фотоактивных свойств материала. Будут представлены существующие неорганические мезокристаллы, включая примеры новых подклассов мезокристаллов, и способы их получения. Мезокристаллы представляют собой самоорганизованные твердые частицы, которые состоят из ориентированных в пространстве кристаллитов. Такие структурные особенности позволяют исследователям рассчитывать на улучшение исходных характеристик материалов, например, в гетерогенном катализе или фотокаталитическом разложении органических загрязнений. Опубликованные результаты современных исследований свидетельствуют о многих успешных примерах применения мезокристаллов, в частности, о применении мезокристаллов диоксида титана с улучшенными за счет упорядочения структуры агрегатов наночастиц оптическими свойствами. Например, многие исследователи пытались синтезировать кристаллы TiO_2 с гранями, ориентированными в определенных кристаллографических направлениях. Это обусловлено необходимым взаимодействием между молекулами/ионами и поверхностями кристаллов TiO_2 . Благодаря высокой химической стабильности, нетоксичности, низкой стоимости и уникальным физико-химическим свойствам диоксид титана широко применяется в областях, связанных с энергетикой и окружающей средой, в том числе как материал для солнечных элементов, фотокатализаторов, литий-ионных аккумуляторов. К настоящему времени достигнут значительный прогресс в синтезе материалов TiO_2 с контролируемым фазовым составом, формой и размерами мезокристаллов, формой и упорядочением составляющих мезокристалл нанокристаллитов, поскольку именно эти параметры могут в значительной степени влиять на свойства материалов диоксида титана.

Проведенный анализ существующих публикаций показал перспективность исследований мезокристаллов диоксида титана, материалов на его основе, допированного диоксида титана. На настоящий момент других исследований по получению допированных ванадием мезокристаллов диоксида титана, кроме работ нашей группы, не найдено. То же можно сказать и об исследовании влияния ультразвукового воздействия на такие системы. В работе показано, что допирование мезокристаллов, полученных в присутствии полиэтиленгликоля, небольшим количеством ванадия увеличивает фотокаталитическую активность по сравнению с мезокристаллами анатаза без добавок. Впервые экспериментально с помощью мягкого ультразвукового воздействия на материал установлено, что в фотокаталитической реакции разложения кристаллического фиолетового участвует вся поверхность мезокристаллов диоксида титана.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10212) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ФОТО- И ТЕРМО- МЕХАНИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

Болдырева Е.В.^{1,2,@}, Захаров Б.А.^{1,2}

¹*Новосибирский государственный университет*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*

@eboldyreva@catalysis.ru

Фото- и термо-механические эффекты в кристаллах были описаны еще в 1980х годах, исследовались в 1990е годы в отдельных группах, однако наибольший интерес к ним возник с начала 21 века и с тех пор продолжает расти, причем как с позиций фундаментальной науки, так и с перспективой разработки новых функциональных материалов, супрамолекулярных устройств и «машин» [1-5].

Суть эффекта состоит в том, что фото- или термоиндуцированное превращение в кристалле сопровождается макроскопическими механическими эффектами, такими как изгиб кристалла или его скручивание в спираль, «прыжки» кристаллов на расстояния, на порядки превышающие их размеры, «ползание» кристаллов. Как само превращение, так и макроскопическая деформация могут быть либо обратимыми, либо необратимыми.

В литературе существуют различные подходы к описанию, интерпретации и предсказанию данных эффектов. В предлагаемом докладе мы остановимся на демонстрации того, какие дополнительные возможности в данной области дают кристаллоструктурные исследования с применением порошковой и, особенно, монокристалльной рентгеновской дифракции, в том числе, в условиях высоких давлений и переменных температур [3,6,7].

[1] Болдырева Е.В., 2001, Коорд. химия. **27**(5), 323-350

[2] Naumov P., Chizhik S., Panda M.K., Nath N.K., Boldyreva E., 2015, Chem. Rev. **115**(22) 12440-12490

[3] Chizhik S., Sidelnikov A., Zakharov B., Naumov P., Boldyreva E., 2018, Chem. Sci. **9**(8) 2319-2335

[4] Desta I.T., Chizhik S.A., Sidelnikov A.A., Karothu D.P., Boldyreva E.V., Naumov P., 2020, J. Phys. Chem. A, DOI: 10.1021/acs.jpca.9b10365

[5] Naumov P., Chizhik S., Commins P., Boldyreva E., 2020, In: Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics, Ed. by Y. Koshima, Wiley, 105-138

[6] Sidelnikov A.A., Chizhik S.A., Zakharov B.A., Chupakhin A.P. & Boldyreva E.V., 2016, CrystEngComm **18**(38), 7276-83

[7] Zakharov B.A., Boldyreva E.V. 2019, CrystEngComm. **21**, 10-22

Новые оксалатоникелаты с моно- ($[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$) и биядерным ($[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$) анионом: синтез, кристаллическая структура и свойства

Болталин А.И.^{1,@}, Бахтиярова Л.К.¹, Воробьёва А.А.¹, Максимова О.В.², Васильев А.Н.², Шванская Л.В.³, Лысенко К.А.¹, Троянов С.И.¹,
Морозов И.В.¹

¹Химический факультет МГУ

²Физический факультет МГУ

³Геологический факультет МГУ

@ boltalin@inorg.chem.msu.ru

Благодаря многообразию способов координации аниона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (ox), оксалатные комплексы демонстрируют разнообразные состав и строение. Однако, некоторые анионные оксалатные комплексы встречаются довольно редко. К ним относятся изолированные моноядерные анионы, $[\text{T}(\text{ox})_3]^{4-}$ и биядерные анионы $[\text{T}_2(\text{ox})_5]^{6-}$, в которых в качестве атома-комплексобразователя выступает катион T^{2+} ($\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ [1]). Так, в случае $\text{T}=\text{Ni}$, согласно данным ICSD и CCD, известно лишь одно соединение, содержащее изолированный анион $[\text{Ni}_2\text{ox}_5]^{6-}$ ($(\text{H}_3\text{dien})_2[\text{Ni}_2(\text{ox})_5] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [2]) и не было известно ни одного моноядерного трисоксалатоникелатного комплекса с анионом $[\text{Ni}(\text{ox})_3]^{4-}$.

В ходе анализа литературных данных было обнаружено соединение $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_6$ [3], у которого на кривой Т-зависимости магнитной восприимчивости присутствует широкий максимум, характерный для объектов низкоразмерного магнетизма. Воспроизведение синтеза, приведенного в указанной статье, показало, что однофазный образец $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_6$ является парамагнетиком, а аномальный вид кривой магнитной восприимчивости объясняется наличием в образце примеси, с целью идентификации которой был проведен повторный синтез по следующей схеме. На первой стадии был получен осадок гидроксида с примесью сульфата $\text{Ni}_m(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_l$, который добавляли к насыщенному раствору, содержащему $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении 1:1:1. Образовавшийся зеленый раствор нагревали до 90°C , что сопровождалось осаждением $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, охлаждали до 25°C и отфильтровывали осадок. Концентрации ионов в полученном растворе составили: 0,004, 0,04, 0,06, 0,02 М для Ni^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- и SO_4^{2-} соответственно. Затем раствор упаривали до начала выпадения

кристаллов малорастворимого $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, после чего выдерживали при температуре 40°C в условиях ограниченного испарения H_2O до выпадения зеленых кристаллов ранее неизвестной фазы состава $\text{Na}_8[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5](\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (**I**).

По данным РСА структура **I** относится к моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$, $a=17.4065(4)$ Å, $b=14.6388(2)$ Å, $c=14.8309(3)$ Å, $\beta=92.435(2)^\circ$, $V=3775.65(13)$ Å³, $R=3,76\%$. Отличительной структурной особенностью **I** является наличие димеров $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$, в которых каждый из атомов никеля координирован тремя бидентатными C_2O_4 -группами, две

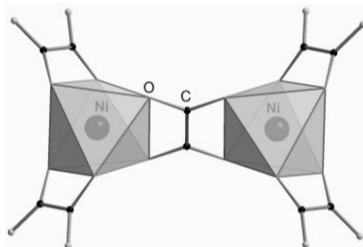


Рис. 1. Димер $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$ в кристаллической структуре **I**.

из которых являются концевыми, а одна – мостиковой (к.ч. Ni = 6) (рис. 1), что делает **I** интересным объектом для изучения магнитных свойств. На основе димеров и связанных с ними катионов натрия образуются ажурные слои, внутри полостей которых, а также между слоями размещаются гидратированные катионы натрия и сульфатные группы.

В ходе работы также был осуществлен синтез оксалатного комплекса с катионом K^+ : предварительно полученный основной нитрат никеля добавляли к насыщенному раствору $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении 1:2. После отделения осадка $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и упаривания раствора при $T=40^\circ\text{C}$ происходит сокристаллизация $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ранее неизвестной фазы $\text{K}_9\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ (**II**). По данным РСА **II** содержит уникальный комплексный анион $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$, не имеющий аналогов в литературе.

Для соединения **I** изучена термическая стабильность, проведена характеристика методом ИК-спектроскопии, исследованы магнитные свойства путем измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости. Структурный мотив и магнитные измерения позволяют установить наличие невзаимодействующих антиферромагнитных димеров $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ ($S = 1$) в структуре **I**, которые определяют низкоразмерный характер поведения магнитной системы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-03-01059.

[1] Kang J. et al., 2011, Z. Kristallogr. NCS, **226**, 353-354.

[2] Román, P. et al., 1996, Inorg. Chem., **35**, 3741-3751.

[3] Narsimhulu M. et al., 2019, J. Mol. Struct. **1178**, 155-161.

МИНЕРАЛОПОДОБНЫЕ БЕЗВОДНЫЕ КАРКАСНЫЕ СУЛЬФАТЫ МЕДИ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ: НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ТОПОЛОГИЙ

Борисов А.С.^{1@}, Сийдра О.И.^{1,2}, Ковругин В.М.³,
Голов А.А.⁴, Депмайер В.⁵, Назарчук Е.В.¹, Хольцхайд А.⁵
¹Санкт-Петербургское отделение, Санкт-Петербургский
государственный университет

²Кольский научный центр РАН, Апатиты

³Университет Бордо, Франция

⁴BRTA, Витория-Гастейс, Испания

⁵Кильский Университет им. Кристиана Альбрехта, Германия
@as_borisov@inbox.ru

В нашей работе [1] представлены результаты синтеза и кристаллохимического исследования структур двух новых пористых каркасных сульфатов меди и щелочных металлов – $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$. Обе стехиометрии ($\text{A}^+_2\text{M}^{2+}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{A}^+_2\text{M}^{2+}_3(\text{SO}_4)_4$) полученных новых соединений были впервые недавно установлены для двух новых фумарольных сульфатных минералов: саранчинаита $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ [2] и ительменита $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ [3].

$\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ – синтезировано путем твердофазных реакций под высоким давлением на установке Voggenger Model LP 1000-540/50. Октаэдры меди в данной структуре, объединяясь по общим ребрам и вершинам с сульфатными тетраэдрами, образуют микропористый каркас, в полостях которого находятся атомы натрия и калия. Параметры элементарной ячейки: $C2/c$, $a = 15.9721(10)$, $b = 9.4576(6)$, $c = 9.0679(6)$ Å, $\beta = 93.6350(10)^\circ$, $V = 1367.02(15)$ Å³, $R_1 = 0.029$.

$\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ получено методом газотранспортных реакций. Структура нового соединения также представляет собой пористый каркас. Четыре симметрично-независимых атома меди демонстрируют различную координацию. Атомы Cu1 и Cu2 образуют октаэдры CuO_6 , атом Cu3 – полиэдры CuO_5 , а атом Cu4 – квадраты CuO_4 . Полиэдры меди по вершинам объединяются с сульфатными тетраэдрами в каркас, в полостях которого находятся атомы К. Параметры элементарной ячейки: $C2/c$, $a = 13.6088(5)$, $b = 11.9627(5)$, $c = 17.0791(7)$ Å, $\beta (^\circ) = 112.4500(10)^\circ$, $V = 2569.72(18)$ Å³, $R_1 = 0.023$.

Помимо описания новых соединений, рассмотрены топологии каркасов всех известных на сегодняшний день синтетических и

природных пористых безводных каркасных сульфатов меди и щелочных металлов. Также с использованием методов BVEL (bond-valence energy landscapes) и *procrystal* была выполнена оценка миграции ионов Na^+ и K^+ в каркасах известных соединений данного класса. Показана перспективность соединений структурного типа криптохальцита для электрохимических приложений.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

- [1] Borisov A.S., Siidra O.I., Kovrugin V.M., Golov A.A., Depmeier W., Nazarchuk E.V., Holzheid A., 2021, J. Appl. Crystallogr. **54**. 237-250.
- [2] Siidra, O. I., Lukina, E. A., Nazarchuk, E. V., Depmeier, W., Bubnova, R. S., Agakhanov, A. A., Avdontseva, E. Yu., Filatov, S. K., Kovrugin, V. M., 2018, Mineral. Mag. **82**. 257-274.
- [3] Nazarchuk, E. V., Siidra, O. I., Agakhanov, A. A., Lukina, E. A., Avdontseva, E. Yu., Karpov, G. A., 2018, Mineral. Mag. **82**. 1233-1241.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ФОСФИДОВ Fe и Ni

Бритвин С.Н.^{1,2,@}

¹*Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9, 199034, Санкт-Петербург, Россия*

²*Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр Российской академии наук, ул. Ферсмана 14, 184209, Апатиты, Россия*
@ sergei.britvin@spbu.ru

Фосфиды системы Fe–Ni–P находят весьма широкое применение в катализе и фотокатализе [1]. Однако при синтезах, как правило, получаются (и изучаются) бинарные соединения подсистем Fe–P или Ni–P [1]. Исследование твёрдых растворов (изоморфных замещений) в синтетических фосфидах Fe и Ni часто затрудняется высокой дисперсностью получаемых продуктов и кристаллохимической близостью данных металлов. В то же время, природные соединения (минералы) класса фосфидов являются хорошими модельными объектами для исследования изоморфизма Fe и Ni, поскольку встречаются в виде достаточно крупных, хорошо образованных кристаллов. В настоящее время в природе известны 11 фосфидов системы Fe–Ni–P [2]:

Минерал	Формула	Структурный тип
Шрейберзит	Fe ₃ P	Fe ₃ P ($\bar{I}4$)
Баррингерит	Fe ₂ P	Fe ₂ P ($\bar{P}62m$)
Аллабогданит	Fe ₂ P	Co ₂ Si ($Pnma$)
Мурашкоит	FeP	MnP ($Pnma$)
Зуктамрурит	FeP ₂	Марказит ($Pn\bar{n}m$)
Меллиниит	Ni ₄ P	Au ₄ Al ($P2_13$)
Никельфосфид	Ni ₃ P	Fe ₃ P ($\bar{I}4$)
Назаровит	Ni ₁₂ P ₅	Ni ₁₂ P ₅ ($I4/m$)
Трансиорданит	Ni ₂ P	Fe ₂ P ($\bar{P}62m$)
Халамишит	Ni ₅ P ₄	Ni ₅ P ₄ ($P6_3mc$)
Негевит	NiP ₂	Пирит ($Pa\bar{3}$)

Нами получены новые данные по кристаллохимии и спектроскопии большинства перечисленных фосфидов. Особое внимание уделено твёрдым растворам в системах FeP–NiP, Fe₂P–Ni₂P и Fe₃P–Ni₃P [3–5].

На последнем примере показано, что замещение Fe ($Z = 26$) на Ni ($Z = 28$) в конкретных позициях кристаллической структуры может быть количественно определено при помощи стандартных монокристаллических дифрактометров (MoK α), без использования эффекта аномального рассеяния [5]. Изоморфные замещения Fe/Ni в природных фосфидах часто следуют весьма сложным кристаллохимическим зависимостям. Полученные результаты могут найти применение при моделировании физико-химических характеристик синтетических фосфидов в системе Fe–Ni–P.

Автор выражает благодарность всем коллегам, участвовавшим в выполнении исследований [2-5]. При проведении работы использовалось оборудование ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследований», «Нанофотоника», «Геомодель», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Санкт-Петербургского государственного университета. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-17-00079).

[1] Chen J.-H., Whitmire K.H., 2018, *Coord. Chem. Rev.* **355**. 271-327

[2] Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Ye., Polekhovsky Yu.S., Krivovichev S.V., Vereshchagin O.S., Shilovskikh V.V., Krzhizhanovskaya M.G., 2020, *Am. Mineral.* **105**. 422-27

[3] Vereshchagin O.S., Pankin D.V., Smirnov M.B., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V., Britvin S.N., 2021, *J. Alloys Comp.* **853**. 156468

[4] Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Ye., Polekhovsky Yu.S., Krivovichev S.V., Krzhizhanovskaya M.G., Vereshchagin O.S., Shilovskikh V.V., Vlasenko N.S., 2020, *Am. Mineral.* **105**. 428-36

[5] Britvin S.N., Krzhizhanovskaya M.G., Zolotarev A.A., Gorelova L.A., Obolonskaya E.V., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V., Murashko M.N., 2021, *Am. Mineral.* **106**. doi 10.2138/am-2021-7766

ИЗОМОРФИЗМ, ХИМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ДИССИММЕТРИЗАЦИЯ Li–ТУРМАЛИНОВ

Бронзова Ю.М.^{1@}, Верещагин О.С.¹, Золотарев А.А.¹, Кузнецова Л.Г.²,
Рождественская И.В.¹, Франк-Каменецкая О.В.¹, Штукенберг А.Г.³.

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, @ paloma22@rambler.ru

² Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия

³ Department of Chemistry and Molecular Design Institute, New York University, New York, USA

Минералы супергруппы турмалина обладают уникальными спектрами кристаллофизических свойств (пиро- и пьезоэлектрический эффект, наличие «диодного» эффекта теплопроводности), благодаря чему находят применение во многих отраслях науки и техники. В соответствии с многочисленными ионными замещениями общая формула турмалина имеет вид [1]: $[^9]X[^6]Y_3[^6]Z_6[^{4}]T_6O_{18}][^{[3]}BO_3]_3V_3W$ ($X=Na^+, Ca^{2+}, K^+, \square$; $Y=Li^+, Al^{3+}$ и др.; $Z=Al^{3+}$ и др.; $T=Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+}$; $B=B^{3+}$; $V=OH^-, O^{2-}$; $W=OH^-, F^-, O^{2-}$). В международном банке данных ICSD в настоящее время содержатся результаты 130 монокристалльных структурных определений Li–содержащих турмалинов (эльбаитов, фторэльбаитов, фторлиддикватитов, дарреллгенриитов, россманинов, оленитов и фторувитов).

Задачей настоящего сообщения является обобщение результатов многолетних исследований кристаллохимии Li (в основном Li–Al)–турмалинов, проводившихся учеными СПбГУ в содружестве с коллегами из Иркутского Института геохимии СО РАН [2–8].

Нами были исследованы кристаллическое строение и ионные замещения в Li–содержащих турмалинах из месторождений России и Таджикистана (Сангиленское нагорье, Центральное Забайкалье, Восточный Памир).

Выявлено упорядоченное распределение OH^- , F^- ионов в эльбаитах, Li–содержащем фторувите и Ca–Li–Al–турмалине, приводящее к расщеплению W–позиции. Длины связи $Y-OH^- = 1.940-2.059 \text{ \AA}$; $Y-F^- = 1.720-1.986 \text{ \AA}$ [5, 6, 8]. В результате в структуре присутствует два типа триад октаэдров: $3Y-OH^-$ (с центром на оси симметрии L_3) и $3Y-F^-$ (с центром, смещенным с оси L_3).

Показано, что особенностью зональных турмалинов из уникальной редкометальной пегматитовой жилы со скаполитом

(Сангиленское нагорье, Тува является доминирование кальция в X-позиции [4-6]. Состав Y, Z, W и V-позиций исследованных турмалинов не соответствует ни одному из известных минеральных видов данной супергруппы. Эволюция элементного состава зональных кристаллов от центра к периферии определяется заселенностью YO_6 октаэдров и заключается в значительном уменьшении содержания ионов Mg^{2+} и увеличении ионов Al^{3+} , Li^+ , Fe^{2+} , что свидетельствует об изменении химической обстановки в процессе минералообразования.

Обнаружено, существенное влияние второй координационной сферы вокруг $W(OH^-, F^-)$ и $V(OH^-)$ -позиций на ближний порядок в Li-Al-турмалинах $[(Li/Al)^Y \sim 1]$ [2]. Выявлено присутствие в структурах, Na-обогащенного и Ca-обогащенного турмалинов, стабильных кластеров: $3Y-W$, $(Y+2Z)-V$, $3Y-W-X$ и $(Y+2Z)-V-X$. Элементный состав, соотношение и упорядоченность распределения кластеров контролируется требованиями локального баланса валентностей и кристаллической структурой.

Показано, что увеличение содержания ионов Li^+ в YO_6 октаэдре Li-Al-турмалинов приводит не только к увеличению его размера, но и к изменению степени искаженности ZO_6 октаэдра и TO_4 тетраэдра [3]. Это хорошо объясняется смещением атома кислорода O_6 , являющегося общей вершиной Y, Z и T-полиэдров, приводящему к увеличению расстояний Y- O_6 , O3- O_6 и соответствующему уменьшению расстояний Z- O_6 , T- O_6

Исследована структурная природа аномальной двуосности Li-Al-турмалинов [7]. Показано, что угол $2V$ в исследуемых турмалинах значимо увеличиваются вдоль направления роста $[0001]$ по мере увеличения содержания ионов Ca^{2+} и уменьшения ионов Na^+ , что сопровождается понижением симметрии кристалла: от тригональной (пр. гр. $R3m$) до моноклинной (пр. гр. Cm) или триклинной (псевдомоноклинной) (пр.гр. $R1$), обусловленным частично упорядоченным распределением катионов Li^+ и Al^{3+} по YO_6 октаэдрам.

[1] Henry D. et al, 2011, Am Mineral. **96**. 895–913

[2] Bronzova Yu. et al, 2019, Phys Chem Miner. **46**. 815-825

[3] Bronzova Yu. et al, 2019, Минералогические музеи. 66-67

[4] Kuznetsova L. et al, 2011, Geol of Ore Dep. **53**. 806-817

[5] Rozhdestvenskaya I. et al, 2008, Cryst Rep. **53**. 250-254

[6] Rozhdestvenskaya I. et al, 2007, Cryst Rep. **52**. 227-231

[7] Shtukenberg A. et al, 2007, Am Mineral. **4**. 675-686

[8] Rozhdestvenskaya I. et al, 2005, Cryst Rep. **50**. 907–913

ИЗОМОРФИЗМ, ХИМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ДИССИММЕТРИЗАЦИЯ Li-Al-ТУРМАЛИНОВ

Бронзова Ю.М.^{1@}, Франк-Каменецкая О.В.

¹ СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия, @ paloma22@rambler.ru

Кристаллическая структура турмалина (пр. гр. $R3m$) хорошо изучена [1-6]. В соответствии с многочисленными ионными замещениями общая формула турмалина может быть записана в следующем виде: $^{[9]}X^{[6]}Y_3^{[6]}Z_6^{[4]}T_6O_{18}[[^{[3]}BO_3]_3V_3W$ ($X = Na^+, Ca^{2+}, K^+, \square$); $Y = Li^+, Al^{3+}$ и др.; $Z = Al^{3+}$ и др.; $T = Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+}$; $B = B^{3+}$; $V = OH^-, O^{2-}$; $W = OH^-, F^-, O^{2-}$. Закономерности сложных изоморфных замещений и связанных с ними деформаций структуры турмалина являются предметами постоянной научной дискуссии [1, 3, 6]. В настоящее время в структурной базе данных неорганических соединений ICSD находятся сведения о ~ 200 определений кристаллической структуры турмалина, что позволяет изучать химические деформации турмалинов различного состава.

Оценку химических деформаций в Li-Al- турмалинах проводили с использованием данных о кристаллических структурах (11 определений) с содержанием примесей (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{4+}) в Y-позиции не более 0.05 ф.ед., взятых из базы ICSD. Анализ химических деформаций исследуемых структур проводили на основе полученных ПЭЯ, длин связей в полиэдрах, а также известных соотношений [3], характеризующих искажения полиэдров. Связи «состав-структура» выявляли с использованием корреляционного анализа ($r \geq 0.75$).

Данные корреляционного анализа показали, что увеличение содержания катионов Li^+ в YO_6 -октаэдре сопровождается увеличением содержания анионов F^- в W-позиции и уменьшением содержания катионов B^{3+} в TO_4 -тетраэдре, что необходимо учитывать при анализе химических деформаций.

Как и следовало ожидать, из соотношения ионных радиусов ($R_{Al}^{VI} = 0,53 \text{ \AA}$, $R_{Li}^{VI} = 0,76 \text{ \AA}$), увеличение соотношения Li^+/Al^{3+} в YO_6 -октаэдре приводит к увеличению его размера. Увеличение длины связи Y-O1 по мере увеличения содержания анионов F^- в W-позиции, хотя должно быть наоборот, хорошо объясняется прямой корреляцией между содержанием фтора и лития и указывает на то, что влияние Li^+ на структурные параметры преобладает. Увеличение соотношения

$\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ в YO_6 -октаэдре, также приводит к увеличению длины общего ребра O3-O6 между YO_6 - и ZO_6 -октаэдрами и, как следствие, незначительному уменьшению искаженности ZO_6 -октаэдра. Более сильная обратная связь проявляется между искаженностью ZO_6 -октаэдра и средним размером YO_6 -октаэдра. Длины связи с общим вершинным кислородом O6 (Y-O6 и Z-O6) также находятся между собой в обратной зависимости.

Размер TO_4 -тетраэдров уменьшается по мере увеличения содержания катионов B^{3+} , что хорошо объясняется соотношением соответствующих ионных радиусов ($R^{\text{VI}}_{\text{B}} = 0,11 \text{ \AA}$ $R^{\text{VI}}_{\text{Si}} = 0,26 \text{ \AA}$). Линейная и угловая искаженности TO_4 -тетраэдров увеличиваются по мере увеличения среднего размера YO_6 -октаэдра и уменьшается с ростом длины связи T-O6 , которая находится в обратной зависимости от соотношения средних размеров YO_6 - и ZO_6 -октаэдров, связанных с TO_4 -тетраэдром через общий атом кислорода O6 .

Отличительной особенностью анализируемых Li-Al -турмалинов является существенное влияние на их параметры элементарной ячейки не только размеров октаэдров (преимущественно YO_6), но и TO_4 -тетраэдров, на геометрию которых существенно влияет присутствие катионов B^{3+} .

Таким образом, на основании полученных результатов, по оценке химических деформаций в структурах Li-Al -турмалинов (оленинов, россманитов, эльбаитов, даррелгенриитов и фторлиддиккоатитов), можно сформулировать следующий вывод: увеличение содержания катионов Li^+ в YO_6 -октаэдре приводит не только к увеличению его размера, но и к изменению степени искаженности ZO_6 -октаэдра и TO_4 -тетраэдра, что связано со смещением атома кислорода O6 , являющегося общей вершиной Y , Z и T – полиэдров, которое приводит к увеличению расстояний Y-O6 , O3-O6 и соответствующему уменьшению расстояний Z-O6 , T-O6 .

- [1] Bosi F., 2018, *Am Mineral.* **103**. 298-306
- [2] Bronzova Yu., 2019, *Phys Chem Miner.* **46**. 815-825
- [3] Ertl A. et al, 2002, *Can Mineral.* **40**. 153–162
- [4] Gorskaya M.G. et al, 1982, *Sov. Phys. Cryst.* **27**. 63-66
- [5] Rozhdestvenskaya I.V. et al, 2005, *Cryst Rep.* **50**. 907–913
- [6] Vereshchagin O.S. et al, 2014, *Eur J Min.* **26**. 309-321

РАЗОРИЕНТИРОВКА ТРЕУГОЛЬНИКОВ VO_3 В БОРАТАХ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Бубнова Р.С.^{1,@}, Юхно В.А.¹, Филатов С.К.²

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

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-
Петербург, Россия
@rimma_bubnova@mail.ru

Многие функциональные свойства боратов определяются относительной ориентировкой треугольников VO_3 [1, 2]. Отмечалось также, что треугольные полиэдры VO_3 стремятся занимать параллельное друг другу расположение, либо близкое к нему [3], но возможны и иные разориентировки. Хорошо известны бораты, в которых такие треугольники параллельны друг другу, например структурный кальцита (β) и арагонита (λ) REEVO_3 (β , $\text{REE} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Y}, \text{Lu}$; λ , $\text{REE} = \text{Nd}, \text{La}$). Также параллельны друг другу триборатные группы, содержащие кольца из трех треугольников, например, известный НЛО-борат $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, фотолуминофор $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ и др. Такие структуры будем считать исходными. Отклонения от параллельности характеризуются углом разориентировки. Иная ситуация в пентаборатных группах, в которых угол между двумя триборатными кольцами, входящими в группу, близок к 90° . Ставится задача выявления ориентационной статистики расположения плоских VO_3 -полиэдров. Очевидно, что подобная статистика является различной для изолированных треугольников и в жестких BO -группах. В анализ включены также боросиликаты, содержащие VO_3 -треугольники и SiO_4 -тетраэдры.

Исследования поддержаны проектом РФФИ 18-29-12106.

- [1] Chen C.T., Wu Y., Li R.K. 1989, Rev. Phys. Chem. **8**. 65–91.
- [2] Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. 2017, Crystals. **7**. 93–125.
- [3] Bubnova R.S., Filatov S. K. Struct. 2016, Chem. **27**. 1647–1662.

Кристаллохимические критерии поиска функциональных оптических материалов

Бубнова Р.С.^{1,@}, Юхно В.А.¹, Филатов С.К.²

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

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-
Петербург, Россия
@rimma_bubnova@mail.ru

Как впервые показано авторами [1], проявлению эффективных НЛО-свойств способствует резкая анизотропия термического расширения и ангармонизм смещений атомов. Отмечалось также [2, 3], что НЛО-свойства зависят от относительной ориентировки треугольников VO_3 и группировок из VO_3 . Часто треугольники TO_3 ($T = \text{V}, \text{C}, \text{N}$) стремятся занимать параллельное друг другу расположение, либо близкое к нему – с. т. кальцита (β) и арагонита (λ) REEBO_3 [4], также параллельны друг другу 3В-группы – кольца из трех VO_3 , например, НЛО-борат $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, фотолюминофор $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ и др. Такое расположение треугольников будем считать исходным, отклонение от параллельности характеризуется углом разориентировки. Однако возможны и иные ориентировки: в 5В-группах угол между двумя 3В-кольцами группы близок к 90° ; реже встречаются бораты с изолированными треугольниками и углом их разориентировки близким к 90° ($\text{BiSr}_3(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$ и др.). Ставится задача выявления ориентационной статистики расположения плоских VO_3 -полиэдров и проявления ими НЛО-свойств.

Критериями выбора неорганической матрицы для люминофоров может быть наличие нескольких катионных помимо предлагаемого ранее разупорядочения и расщепления структурных позиций [5].

Исследования поддержаны проектом РФФИ 18-29-12106.

[1] Shepelev Yu.F., Bubnova R.S., Filatov S.K. et al., 2005, JSSC. **178**. 2987–2997.

[2] Chen C.T., Wu Y., Li R.K. 1989, Rev. Phys. Chem. **8**. 65–91.

[3] Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. 2017, Crystals. **7**. 93–125.

[4] Bubnova R.S., Filatov S. K. 2016, Struct. Chem. **27**. 1647–1662.

[5] Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E. et al. 2017, Solid St. Sci. **70**. 93–100.

НЕОБЫЧНЫЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА ВЕГАРДА ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ЭНЕРГИИ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ПОЛУПРОВОДНИКА

Буйкин П.А.^{1-4,@}, Котов В.Ю.^{1,2}, Илюхин А.Б.¹, Корлюков А.А.⁴

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

²Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики»

³Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН

⁴Институт элементорганических соединений РАН
им. А.Н. Несмеянова

@peterzzz@mail.ru

Гибридные галовисмутаты представляют собой перспективные материалы для солнечной энергетики [1]. Они обладают низкой токсичностью и высокой устойчивостью к внешним воздействиям, в частности к высокой влажности. В рамках данного исследования были получены и структурно охарактеризованы галовисмутаты 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(1-пиридиния) $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$ и $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ (схема 1), а также изучена серия твердых растворов бром-иодовисмутатов $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ ($x = 1-10$).

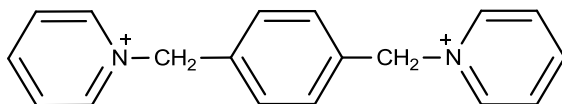


Схема 1. Катион 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(1-пиридиния), $[\text{Py}_2(\text{XK})]^{2+}$

Структуры бромовисмутата $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$ (ширина запрещенной зоны $E_g = 2.43$ эВ) и иодовисмутата $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ ($E_g = 1.84$ эВ) установлены с помощью РСА. Оба соединения кристаллизуются в пр. гр. $I4$, при этом анионные цепи $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]_n^{2n-}$ направлены вдоль оси 4. В структуре иодовисмутата наблюдается разупорядочение аниона ($\sim 1:5$).

Твердые растворы бром-иодовисмутатов $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции, установлены параметры кристаллической решётки и заселенности

позиций галогенов. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) было определено соотношение Вг/І в конечных продуктах.

На основании полученных данных построены зависимости оптической ширины запрещенной зоны (а) и параметров решетки (б) от состава галовисмутатов (рис. 1).

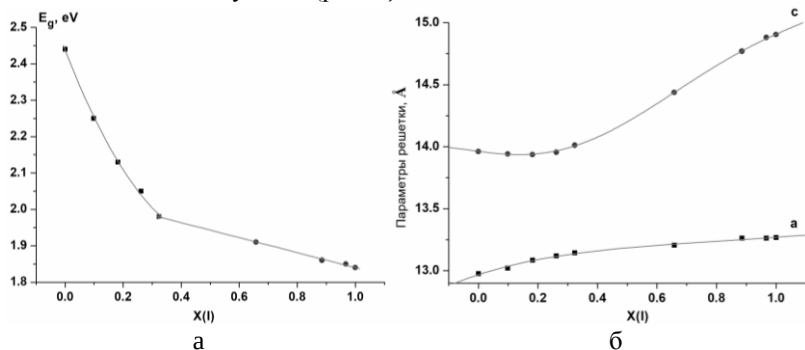


Рис 1. Зависимости значений E_g (а) и параметров решетки (б) от состава (I/(Вг+І)) твердого раствора.

На полученных графиках наблюдается сильное и необычно разнонаправленное отклонение от закона Вегарда. Исходя из анализа заселенности позиций установлено, что при замене атомов брома на атомы иода в твердых растворах атомы иода занимают сначала преимущественно мостиковые положения, и только затем терминальные. По данным DFT расчетов установлено, что для галовисмутатов с линейным анионом $[Bi_2X_{10}]_n^{2n-}$ электронный переход $p(X) \rightarrow p(Bi)$ осуществляется именно с р-орбитали мостикового атома галогена [2], в связи с этим природа мостикового атома галогена в первую очередь влияет на величину E_g . Таким образом, наблюдаемое изменение E_g является следствием того, что в первую очередь замещаются мостиковые атомы галогена.

[1] Sanders S., Stummler D., Pfeiffer P., et al., 2018, Mrs Advances. 3. 3085-3090.

[2] Kotov V.Yu., Ilyukhin A.B., Korlyukov A., et al., 2018, New J. Chem. 42. 6354-6363.

ФОРМА И ВТОРОЙ МОМЕНТ ЛИНИИ ЯМР В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ ЦЕПОЧКАХ ЯДЕР ^1H В МОНОКРИСТАЛЛЕ ГАМБЕРГИТА ($\text{Be}_2\text{VO}_3\text{OH}$).

Васильев С.Г. @, Кузнецова Е.И., Лазарев И.Д., Фельдман Э.Б.

Институт проблем химической физики РАН

@viesssw@mail.ru

В настоящее время активно исследуются возможности использования квантовомеханических систем для решения задач квантовой информатики. Среди таких систем ядерные спины отличаются хорошей изоляцией от взаимодействий с окружающей среды и широкими возможностями управления данной системой при помощи радиочастотных импульсов. Метод ЯМР позволяет создавать многокубитные состояния и наблюдать за их релаксацией экспериментально, как, например, в случае многоквантового (МК) ЯМР в системе спинов, связанных магнитным диполь-дипольным взаимодействием (ДДВ). В настоящее время строгая теория динамики и релаксации МК когерентностей ЯМР развита только для одномерных систем [1]. Одномерные цепочки ядерных спинов являются довольно редкими объектами по причине дальнедействующего характера ДДВ. По отношению к реальным объектам, как правило, применяется термин «квазиодномерные» цепочки, поскольку полная изоляция цепей не встречается в природе. Широко известным примером квазиодномерных цепей являются спины ^1H или ^{19}F в кристаллах фтористого и гидроксипатита [2], соответственно. Особенностью этих изоструктурных кристаллов заключается в том, что расстояние между ближайшими спинами, находящимися в соседних цепях, примерно вдвое превышает расстояние между ближайшими спинами внутри цепи. В результате при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси цепи взаимодействие ближайших спинов внутри одной цепи превышает взаимодействие со спинами соседних цепей примерно в 40 раз.

Недавно нами было обнаружено, что расположение спинов ^1H в структуре кристаллов гамбергита также позволяет рассматривать эту систему в качестве одномерной. Элементарные ячейки фторопатита и гамбергита имеют близкие размеры (около $530 \text{ \AA}^3$), однако последняя содержит в 4 раза больше спинов с большим магнитным моментом (протонов). В этом случае следует ожидать существенного ухудшения изолированности цепей гамбергита. Удаленность ближайших соседей

в соседних цепях в гамбергите всего в 2.1 раза больше расстояния между соседями внутри одной цепи. Более детальные расчеты для цепей ориентированных вдоль магнитного поля, которые учитывают угловую зависимость ДДВ и реальную конфигурацию спинов, показали, что различия со фторапатитом не так велики. Дипольное взаимодействие между спинами соседних цепей в худшем случае в 17 раз меньше, чем со спинами внутри цепи. Гамбергит отличается от фторапатита также наличием в структуре большого количества ядер, обладающих существенным магнитным моментом (^9Be , ^{10}B , ^{11}B). Расчеты показали, что их вклад невелик и доминирующим взаимодействием является взаимодействие между спинами одной цепи. Второй момент линии ЯМР от спинов внутри одной цепи составляет 96% от полного второго момента для ориентации параллельно внешнему полю.

Эксперименты были проведены на ядрах ^1H на частоте 400 МГц (9.4 Тл) на спектрометре Bruker Avance III при комнатной температуре. Были получены угловые зависимости формы линии в монокристалле гамбергита для различных ориентаций во внешнем магнитном поле. Расчеты второго момента линии ЯМР для различных ориентаций показывают хорошее согласие с экспериментом. Обнаружено, что линия ЯМР имеет необычную для жесткой решетки разрешенную форму, характерную для одномерных систем. При изучении угловых зависимостей обнаружено, что проявляются особенности зигзагообразного расположения спинов в квазиодномерных цепочках гамбергита. Зигзагообразное расположение спинов, совместно с хорошей изоляцией цепей, предоставляет широкие возможности варьировать величину ДДВ, включая случаи как однородного ДДВ, когда все константы в цепи одинаковы, так и случай неоднородного ДДВ, когда величина взаимодействия чередуется для последовательных пар спинов в цепи. Полученные новые экспериментальные данные позволяют проверить и развить теории формы линии, динамики и релаксации ЯМР одномерных систем.

[1] Bochkin G.A., Fel'dman E.B., Lazarev I.D., Samoilenko A.A., Vasil'ev S.G., 2019, J. Magn. Reson. **301**. 10–18

[2] Hayashi S., 1960, Nippon Kagaku Zassi **81**. 540-542; W. van der Lugt, W.J. Caspers, 1964, Physica **30**. 1658–1666.

Работа выполнена в рамках проекта Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2020-779).

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТУРМАЛИНОВ, ОБОГАЩЕННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ (La, Nd, Eu, Yb)

Верещагин О.С.^{1,@}, Бритвин С.Н.¹, Вундер Б.², Франк-Каменецкая О.В.¹, Вильке Ф.Д.Х.², Власенко Н.С.³, Шиловских В.В.³, Бочаров В.Н.³, Данилов Д.В.³

¹ИНЗ СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

²Немецкий исследовательский центр геонаук, Потсдам, Германия

³Научный парк СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

@o.vereshchagin@spbu.ru

Турмалины являются самыми распространенными боратосиликатами [1]. Широкое поле стабильности турмалина (~6.5 ГПа / 1000 °С) и наличие пиро- и пьезоэлектрических свойств [2-3] обуславливают возможность его использования в технике. Общая формула минералов надгруппы турмалина $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$, где: $X - Ca, Na, Pb, \square$ (вакансия); $Y - Li, Mg, Fe, Al$; $Z - Mg, Fe, Al$; $T - Si, Al, B$; $V - OH, O$; $W - OH, F, O$ [1]. Сложные изоморфные замещения в X, Y, Z, T, V и W кристаллографических позициях, делают надгруппу турмалина одной из наиболее крупных (>40 минеральных видов). Синтез аналогов турмалина позволяет получить новые природоподобные материалы с заданным свойствами, а также уточнить предельные концентрации катионов и их локализацию в структуре. К настоящему времени в литературе отсутствуют данные о возможности синтеза обогащенных лантаноидами турмалинов. Природные турмалины содержат лантаноиды в незначительном количестве (<10 ppm), что не позволяет установить их валентное состояние и локализовать в структуре.

Ln -турмалины ($Ln = La^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}$) синтезированы гидротермальным методом в золотых ампулах при давлении 0.2 и 4 ГПа и температуре 700 °С. Получены удлиненные призматические кристаллы турмалина размером до 300 мкм. Содержание Ln в турмалинах значительно варьирует: от 0.05 до 0.97 атома на формульную единицу. Установлено, что максимальные содержания лантаноидов уменьшается вдоль ряда $Yb < La \leq Nd < Eu$. Содержание Ln в турмалинах, полученных при низком давлении, в 2-3 раза выше, чем в опытах при высоком давлении. Спектры фото- и катодолюминесценции указывают, что и Eu и Nd входят в структуру турмалина в трехвалентной форме. Данные рентгеноструктурного анализа монокристаллов

указывают, что Eu^{3+} и Nd^{3+} занимают 9-координированную X-позицию в структуре турмалина. Европиевый турмалин имеет фиолетовую, а неодимовый – синюю окраску в холодной катодолуминесценции.

Работа выполнена с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Геомодель», «Нанотехнологии» и «Рентгендифракционные методы исследования». Исследования поддержаны грантом Президента Российской Федерации для молодых кандидатов наук (МК-1832.2021.1.5).

[1] Henry DJ, Novák M, Hawthorne FC, et al, 2011, Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *Am Mineral* 96: 895–913.

[2] Curie J, Curie P, 1882, Phenomenes electriques des cristaux hemiedres a faces inclinees. *J Phys Theor Appl* 1:245–251

[3] Hawkins KD, Mackinnon IDR, Schneeberger H, 1995, Influence of chemistry on the pyroelectric effect in tourmaline. *Am Mineral* 80:491–501.

НОВЫЕ Na,Ni-ФОСФАТЫ: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

Кирюхина Г.В.^{1,2@}, Верченко П.А.¹, Якубович О.В.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

²Институт экспериментальной минералогии РАН

@g-biralo@yandex.ru

Природные фосфаты никеля чрезвычайно редки в силу принципиально различных геохимических свойств сидерофильного никеля и биофильного фосфора. На данный момент известны лишь два минерала – арупит $(\text{Ni,Fe}^{2+})_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и кассидиит $\text{Ca}_2(\text{Ni,Mg})[\text{PO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; причем оба имеют метеоритное происхождение. При этом, разнообразные фосфаты никеля, полученные в лабораторных условиях, представляют интерес с точки зрения и структурной химии, и функциональных свойств – электрокаталитических, электрохимических, адсорбционных, магнитных и др.

Два новых фосфата никеля и натрия, $\text{Na}_2\text{CuNi}[\text{PO}_4]_2$ (I) и $\text{Na}_{17}\text{Al}_7\text{Ni}_5[\text{PO}_4]_{16}$ (II), получены в виде монокристаллов в среднетемпературных гидротермальных условиях. Методом дифракции рентгеновских лучей (Xcalibur-S-CCD, Mo-K α -излучение) изучены их кристаллические структуры: (I) $a = 5.1300(1)$, $b = 8.6729(2)$, $c = 6.8473(2)$ Å, $\beta = 97.104(3)^\circ$, пр. гр. $P2_1/n$, $R = 0.024$; (II) $a = 6.3892(4)$, $b = 19.600(2)$, $c = 10.3570(6)$ Å, пр. гр. $Cccm$, $R = 0.054$.

В моноклинной кристаллической структуре фазы (I) катионы переходных металлов Cu и Ni распределены по двум различным позициям. В октаэдрическом окружении кислородов на расстояниях 2.041(2) – 2.182(2) Å находятся атомы никеля. Медь центрирует искаженный Ян-Теллеровский [4+2] полиэдр с расстояниями 1.903(2) – 2.023(2) Å до четырёх ближайших кислородов, лежащих в экваториальной плоскости, и 2.856(2) Å до двух удаленных кислородных атомов. Делящие общие рёбра полиэдры меди и никеля образуют вытянутые вдоль оси с цепочки, связанные между собой ортофосфатными тетраэдрами в трёхмерный каркас (рис. 1а). В пустотах структуры упорядоченно расположены атомы натрия. Новая фаза изоструктурна $\beta\text{-NaCu}[\text{PO}_4]$, в кристаллической постройке которой обе катионные позиции переходного металла заселены атомами одного сорта.

Ромбическая структура фазы (II) существенно разупорядочена. Катионы Ni^{2+} и Al^{3+} совместно заселяют две октаэдрические позиции. Одна из них, в равной мере заселенная обоими катионами (S.O.F. Ni 0.562), характеризуется расстояниями до кислородных атомов длиной $1.915(1) - 2.072(1) \text{ \AA}$. Вторую позицию преимущественно занимает алюминий (S.O.F. 0.876), расположенный на более близких расстояниях $1.865(1) - 1.952(1) \text{ \AA}$ до кислородных анионов. Октаэдры никеля и алюминия делят общие вершины и ребро с ортофосфатными тетраэдрами, образуя двумерные блоки, параллельные плоскости ac (рис. 1б). Анионные блоки смешанного типа $\{\text{Al}_7\text{Ni}_5[\text{PO}_4]_{16}\}^{17-}$ имеют высокий отрицательный заряд, который компенсируется большим количеством катионов натрия, разупорядоченных по позициям между анионными блоками и внутри каналов, секущих их. Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-1613.2021.1.5.

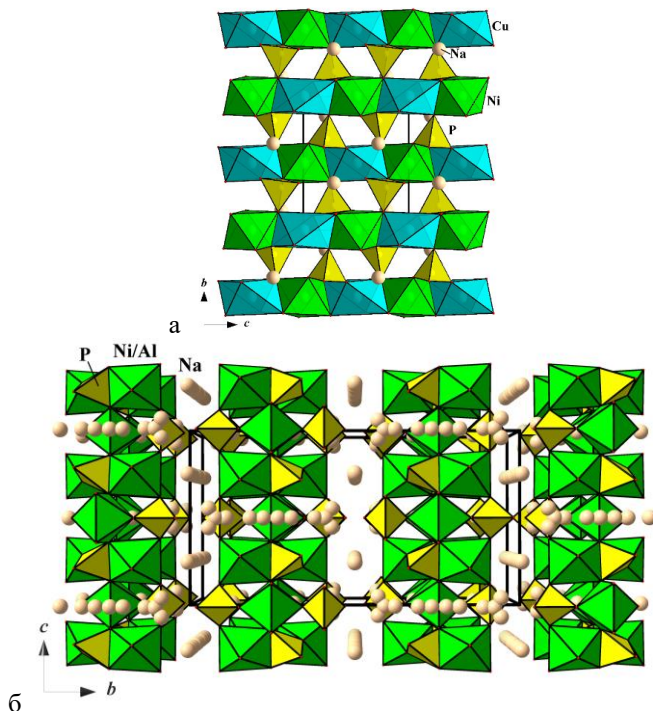


Рис. 1. Кристаллические структуры новых фосфатов никеля и натрия: $\text{Na}_2\text{CuNi}[\text{PO}_4]_2$ (а) и $\text{Na}_{17}\text{Al}_7\text{Ni}_5[\text{PO}_4]_{16}$ (б).

Кристаллохимия галоген-содержащих боратов серебра.

Волков С.Н.^{1,@}, Чаркин Д.О.^{1,2}, Бубнова Р.С.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

@ s.n.volkov@inbox.ru

Хотя галоген-содержащие бораты представляются весьма экзотическими объектами, мы уверены, что их крайне разнообразная кристаллохимия является прекрасной основой для разработки на их основе функциональных материалов для линейной и нелинейной оптики, а также нано- и мезопористых материалов. Недавно нами обнаружены первые галоген-содержащие бораты $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) (Volkov et al., 2020), $\text{M}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{I}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Na}$), $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Br}$.

Новое семейства $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{X}_2$ демонстрирует структуру солевого включения (рис. 1), открытый каркасом с каналами размером около 9 Å и колоссальным ангармонизмом в Ag_2X -подрешетке, который был описан нами с использованием разложения структурного фактора в ряд Грам-Шарли. Структура боратов этого семейства охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа, химический состав анализировали методами пламенной фотометрии и EDX-анализа. Для характеристики использовали также методы термического анализа, ИК- и Рамановской спектроскопии, UV-vis-NIR спектроскопии, порошковой терморентгенографии, проводили квантово-химическое моделирование методом функционала плотности.

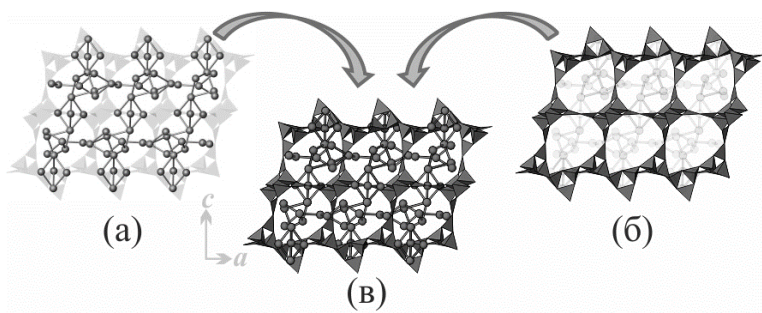


Рис. 1. Ионная (Ag_2I^+) (а) и ковалентная борокислородная (б) подрешетки в структуре $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{I}_2$ (в).

Структура нового семейства галоген-содержащих боратов $\text{M}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{I}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Na}$) образована каркасом из связанных по вершинам гексаборатных групп B_6O_{13} , в то время как триклинный борат $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Br}$ образован слоями из связанных по вершинам три- и тетраборатных групп. Подобный тип слоев встречен впервые. Во всех случаях галоген-серебряная подрешетка депостирует исключительный ангармонизм тепловых колебаний, изучению которого методом рентгеноструктурного анализа и посвящено отчасти это исследование.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-29-12106).

[1] Volkov S., Charkin D., Arsent'ev M., Povolotskiy A., Stefanovich S., Ugolkov V., Krzhizhanovskaya M., Shilovskikh V., Bubnova R. 2020. Inorg. Chem. **59**. 2655–2658.

СРАВНЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ БИКАЛУТАМИДА И АБИРАТЕРОНА В КРИСТАЛЛАХ И КОМПЛЕКСАХ С БЕЛКАМИ

Вологжанина А.В.^{1,@}, Корлюков А.А.^{1,2}, Гойзман М.С.³

¹*ИНЭОС РАН*

²*РНИМНУ*

³ *Drug Technology Co*

@vologzhanina@mail.ru

Изучено распределение электронной плотности и особенности межмолекулярных взаимодействий противораковых лекарственных форм в их кристаллах и в связывающем кармане андрогенного рецептора.

Электронная плотность в кристаллах чистых соединений получена из данных прецизионного рентгеноструктурного эксперимента и проанализирована в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах». Распределение электронной плотности бикалутамида в комплексах с белками восстановлено теоретически из базы данных асферических атомов. Показано, что, хотя конформация молекул в кристалле и комплексе с белком может существенно отличаться, суммарная энергия водородных связей и межмолекулярных взаимодействий в целом близки друг к другу [1].

Несмотря на различия в энергии и природе взаимодействий двух соединений, сравнение взаимного расположения их гидрофильных и гидрофобных фрагментов и карт электростатического потенциала свидетельствует о том, что они способны блокировать одинаковые участки связывающего кармана.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФ (грант 20-13-00241).

[1] Korlyukov A. A., Malinska M., Vologzhanina A. V., Goizman M. S., Trzybinski D., Wozniak K. 2020, IUCrJ 7. 71-82

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ *in situ* ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: СЛАБЫЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Володин А.Д.^{1,@}, Корлюков А.А.¹, Смольяков А.Ф.¹

¹ *Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, Москва, Россия*
@ alex.d.volodin@gmail.com

Кристаллизация *in situ* является наиболее подходящим способом получения кристалла соединения с низкой температурой плавления. Это может быть крайне полезным для определения его структуры с помощью рентгенодифракционных экспериментов. Нами были изучены межмолекулярные взаимодействия и некоторые кристаллические свойства ряда элементоорганических соединений с низкой температурой плавления (энергии решетки, температуры плавления и другие) [1].

Изученные соединения были разделены на две группы: элементоорганические соединения групп 13–16 и фторорганические соединения с атомами других галогенов (Cl, Br, I). Большинство межмолекулярных взаимодействий в первой группе представлены слабыми водородными связями и H $\cdots$ H-взаимодействиями. Кристаллическая упаковка второй группы соединений стабилизируется различными взаимодействиями между атомами галогена в сочетании с водородными связями и взаимодействиями упаковки.

Данные о межмолекулярных взаимодействиях из анализа упаковки кристаллов позволили получить корреляции между энергиями решетки и площадями молекулярной поверхности Хиршфельда, молекулярными объемами и точками плавления.

Данная работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ, проект 19-33-90196).

[1] Volodin, A. D.; Korlyukov, A. A.; Smol'yakov, A. F. *Organoelement Compounds Crystallized In Situ: Weak Intermolecular Interactions and Lattice Energies*. Crystals 2019, 10 (1), 15. <https://doi.org/10.3390/cryst10010015>.

Нитратометаллаты пиридиния и имидазолия: от ионных жидкостей к кристаллическим структурам

Воробьёва А.А.^{1,@}, Болталин А.И.¹, Данилович И.Л.², Васильев А.Н.²,

Кустов Л.М.¹, Тафеенко В.А.¹, Лысенко К.А.¹, Троянов С.И.¹,

Морозов И.В.¹

¹Химический факультет МГУ

²Физический факультет МГУ

@ vorobyova.anna9@gmail.com

Благодаря особенностям координации NO₃-группы нитратные комплексы d-металлов способны формировать структуры различной размерности: как изолированные, так и полиядерные фрагменты, в которых за счет сверхобменного взаимодействия реализуются различные варианты магнитного упорядочения или фрустрированные состояния. В настоящей работе представлены результаты исследования в области синтеза, кристаллического строения и свойств нитратометаллатов с органическими катионами, а именно, нитратометаллатов пиридиния (PyH)_n[TM(NO₃)_m(H₂O)_l] и замещенного имидазолия (Im)_n[TM(NO₃)_m](L)_l где TM – d-элемент.

На первом этапе исследования было изучено взаимодействие нитрата пиридиния с избытком HNO₃ при выдерживании в эксикаторе над P₂O₅. В этих условиях впервые был получен кислый нитрат пиридиния, представляющий собой протонную ионную жидкость (T_{кр}=14±1°C). Согласно данным РСА кристаллическая структура [(PyH)₂(NO₃)] [H₂(NO₃)₃] (I) состоит из катионов [(PyH)₂(NO₃)]⁺ и анионов [(NO₃)(HNO₃)₂]⁻ с ранее неизвестной конфигурацией, содержащих две молекулы HNO₃, объединенные водородными связями с центральной NO₃-группой по *син-анти* типу. Также в аналогичной системе путем взаимодействия хлорида 1-этил-3-метилимидазолия и избытка безводной HNO₃ была получена жидкость с температурой кристаллизации менее 5°C. Для полученных протонных ионных жидкостей изучены каталитические свойства.

Далее проводили синтез нитратометаллатных комплексов d- и f-элементов путем выдерживания азотнокислых растворов гидратов нитратов переходных металлов и нитратов пиридиния/имидазолия в эксикаторе над P₂O₅. В ряде случаев гигроскопичные вещества, полученные в эксикаторе, подвергали перекристаллизации в запаянной ампуле в присутствии безводной HNO₃ и N₂O₄.

Так, в безводной среде впервые был получен островной комплекс состава $(\text{PyH})_2\text{Co}(\text{NO}_3)_4$ (**II**), для которого известны аналоги с однозарядными неорганическими катионами (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+) [1]. При выдерживании азотнокислого раствора **II** в условиях ограниченного доступа влаги воздуха были получены кристаллы состава $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (**III**), а в случае с медью изоструктурное соединение $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (**IV**). Согласно данным РСА кристаллические структуры **III** и **IV** состоят из катионов пиридиния PyH^+ и анионов $[\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$), в которых координационные полиэдры для центральных атомов несколько различаются: искаженный октаэдр $[\text{CoO}_6]$ в **III** и тетрагональная пирамида $[\text{CuO}_5]$ в **IV**. Анионы $[\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ посредством водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ объединены в димеры, в которых может наблюдаться сверхобменное взаимодействие аналогично $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [2]. Действительно, измерение Т-зависимости магнитной восприимчивости для **IV** подтвердило наличие обменного взаимодействия при $T \sim 5 \text{ K}$, в то время как соединение **III** вплоть до температуры 3 K остаётся парамагнитным.

В аналогичной системе были синтезированы нитратные комплексы Fe^{3+} (**V**) и Cr^{3+} (**VI**) с катионом пиридиния. Интересно отметить, что в структуре **V** состава $(\text{PyH}, \text{PyHNO}_2)\text{Fe}(\text{NO}_3)_4$ присутствует как катион пиридиния, так и нитропиридиния, таким образом, можно предположить, что наличие Fe^{3+} в системе катализировало протекание реакции нитрования. Координационное окружение для атома железа в комплексном анионе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_4^-$ додэкаэдрическое $[\text{FeO}_8]$, что характерно для известных комплексов с неорганическими катионами (например, $\text{CsFe}(\text{NO}_3)_4$ [3]).

Также в работе были получены и изучены методом РСА нитратометаллаты имидазолия, в частности, комплекс $(\text{BmIm})_6[\text{La}_4(\text{NO}_3)_{18}](\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)$ (**VII**), где BmIm – катион 1-бутил-3-метилимидазолия. Структура **VII** содержит ранее неизвестные тетраядерные анионы $[\text{La}_4(\text{NO}_3)_{18}]^{6-}$, в которых атомы лантана располагаются в вершинах тетраэдра.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-03-01059.

[1] Morozov I. V. et. al., 2008, Cryst. Reports. 53(2). 237.

[2] Bonner J. C. et al., 1983, Phys. Rev. B 27. 248.

[3] Fedorova A.A. et al., 2002, Russ. J. Inorg. Chem. 47(12).1845.

ВЛИЯНИЕ КООРДИНИРУЮЩЕГО АТОМА МЕТАЛЛА НА МОЛЕКУЛЯРНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Воронина Ю.К.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

ФИЦ Казанский научный центр РАН

juliavoronina@mail.ru

Получение новых координационных соединений зачастую является наиболее разумным способом модифицировать свойства известных и обладающих практической значимостью солей металлов или, наоборот, органических соединений. Однако, любое координационное соединение, обладая сложным молекулярным и электронным строением, не является простой суперпозицией металла и лигандов. Исходя из этого, для направленного дизайна координационных соединений с заданными структурой и свойствами, необходима информация о строении и свойствах металла, исходных солей и лиганда, а также об их взаимном влиянии на свойства друг друга.

В данной работе представлено исследование структуры некоторых органических лигандов в чистом виде и в составе координационных соединений. В частности, исследованы изменения структуры карбоксильной группы, трифенилфосфина и производных пиридина при введении их в координационную сферу различных металлов. Проанализировано изменение молекулярной и электронной структуры указанных групп в комплексах с различным окружением, взаимное влияние различных лигандов внутри координационной сферы одного атома металла, а также степень участия изученных групп в нековалентных взаимодействиях, определяющих структуру кристалла.

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ab initio МЕТОДОВ ПРЕДСКАЗАНИЯ СТРУКТУР И РАСЧЁТА ЭНЕРГИИ ГИББСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Гаврюшкин П.Н.^{1,2,@}, Сагатова Д.^{1,2}, Сагатов Н.^{1,2}

¹*Институт Геологии и Минералогии им В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия*
[@] gavryushkin@igm.nsc.ru, p.gavryushkin@g.nsu.ru

В настоящей работе мы представляем обзор наших теоретических и экспериментальных исследований по поиску новых структур и построению фазовых Р-Т диаграмм карбонатных систем. Акцент в докладе будет сделан на совместном использовании теоретических и экспериментальных методов для решения актуальных проблем кристаллохимии высоких давлений, в частности на появлении структур оксосолей с sp^3 -гибридизованному углеродом в интервале давлений 0-100 ГПа.

В работе будут приведены примеры наших исследований, иллюстрирующие эффективность и ограничения широкого круга теоретических и экспериментальных методов.

Среди теоретических методов:

- 1) Эволюционный метод предсказания структур – код USPEX
- 2) Метод случайного поиска кристаллических структур – код AIRSS.
- 3) Топологический метод поиска структур – код TOPOSPro
- 4) Методы молекулярной динамики для моделирования переходов, связанных с разупорядочиванием структур и определения температур плавления
- 5) Теория функционала плотности – код VASP
- 6) Методы расчёта фононных спектров для оценки динамической стабильности структуры расчёта энергии Гиббса – код PHONOPY
- 7) Методы расчёта спектров координационного рассеяния – код VASP
- 8) Методы анализа распределения электронной плотности – Бадеровский анализ.

Среди экспериментальных методов:

- 1) Техники высокого давления – многопуансонные аппараты и алмазные ячейки

- 2) Рентгеноструктурные методы связанные с использованием техники высокого давления
- 2) Методы высоко-температурной порошковой дифрактометрии
- 3) Методы комбинационного рассеяния при высоких давлениях
- 5) Методы просвечивающей электронной микроскопии для анализа продуктов реакции, извлеченных из алмазной ячейки и для анализа микроструктуры минералов.

В рамках доклада будут подробно рассмотрены следующие результаты.

- 1) Открытие нового класса веществ – ортокарбонаты щелочно-земельных металлов, включающего Mg_2CO_4 , Ca_2CO_4 , Sr_2CO_4 , Ba_2CO_4 методами предсказания структур с последующим экспериментальным синтезом при давлениях 20-100 ГПа и диагностикой.
- 2) Закалка структур ортокарбоната Sr с sp^3 -гибридизованным углеродом до атмосферных условий, извлечение из алмазной ячейки и исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии
- 3) Открытие эффектов динамического разупорядочивания в структурах кальцита и арагонита с последующим анализом экспериментальных данных;
- 4) Открытие новых фаз $CaCO_3$ -VII и арагонит-II с помощью совместного использования методов предсказания структур и *in situ* экспериментов в алмазной ячейке;
- 5) Экспериментальное подтверждение перехода углерода от треугольной к тетраэдрической координации при давлениях порядка 100 ГПа в структуре $CaCO_3$;
- 6) Открытие методами молекулярной динамики гексагонального арагонита – метастабильной фазы, вероятно, образующейся при превращении арагонита в кальцит;
- 7) Установление роли дефектной структуры арагонита на его фазовые переходы, методами молекулярной динамики и просвечивающей электронной микроскопии;
- 8) Установление полиморфизма в кальците, также с помощью первопринципных методов и методов просвечивающей электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-03-00774.

INSIGHTS INTO MECHANOCHEMICAL REACTIONS USING HIGH-PRESSURE XRD AND DFT SIMULATIONS

Kevin Linberg¹, Adam A.L. Michalchuk¹, Ana Belenguer², Boris A. Zakharov^{3,4}, Anna A. Gaydamaka^{3,4,@}, Nico Giordano⁵, Franziska Emmerling¹, Elena V. Boldyreva^{3,4}

¹ *Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Berlin, Germany*

² *Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge, Cambridge, UK*

³ *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia;*

⁴ *Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia;*

⁵ *Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Hamburg, Germany*

@email: a.gaidamaka@g.nsu.ru

The reactivity of organic solids under mechanochemical conditions remains very little understood, though many processes have been found empirically. Importantly, it is not well understood how mechanical treatment induces experimentally observed chemical transformations, and if the elevated pressures arising at the point of impact can play a role in the transformation. To understand this aspect of the mechanochemical reactions, the same compounds need to be explored under high-pressure conditions. As a model system, we considered the reaction between the bis(4-chlorophenyl) disulfide and bis(2-nitrophenyl) disulfide. A powder mixture of these two compounds is known to undergo a disulfide exchange reaction under ball milling conditions. Using a combination of X-ray powder diffraction and dispersion-corrected density functional theory calculations, we investigated how this binary solid system behaves at elevated pressures and whether pressure alone can explain its mechanochemical reactivity. Experimental X-ray diffraction studies at high pressures up to 5 GPa in situ were carried out at station P02.2 of the Petra III synchrotron facility (Hamburg, Germany).

BAZ, AAG, EVB acknowledge support of their participation in these experiments from a grant from RFBR (project 19-29-12026-mk).

СОЛИ ГУАНИНА С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ Т, Р

Гайдамака А.А.^{1,2,@}, Архипов С.Г.^{1,2}, Захаров Б.А.^{1,2}, Сереткин Ю.В.^{2,3},
Болдырева Е.В.^{1,2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

³Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г.
Новосибирск

@a.gaidamaka@g.nsu.ru

Соли гуанина с щелочными металлами представляют интерес в качестве модельных объектов для изучения межмолекулярных взаимодействий между фрагментами гуанина, катионами щелочных металлов и молекулами воды в структурах на основе нуклеиновых кислот. В работе рассматриваются подходы к кристаллизации солей гуанина с щелочными металлами различной стехиометрии из водных, спиртовых и водно-спиртовых растворов. Монокристаллы полученных солей были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа в обычных условиях, а также при пониженных температурах и повышенных давлениях. Фазовый состав поликристаллических образцов был определен с помощью рентгенофазового анализа. Кристаллическая структура натриевой соли с общей формулой $2\text{Na}^+ \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_5\text{O}^{2-} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ была исследована в интервале температур 100 К – 298 К и в интервале давлений 1 атм. - 2.5 ГПа [1]. Кристаллическая структура калиевой соли с общей формулой $\text{K}^+ \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ была исследована в интервале температур 100 К - 300 К [2]. Следует отметить, что в калиевой соли присутствуют две таутомерные формы анионов гуанина и два типа ионов калия с различной координацией. Для обеих солей при помощи программы ThetaToTensor [3] были рассчитаны коэффициенты тензоров термического расширения и графически представлены их характеристические поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и НГУ на оборудовании НОЦ «МДЭБТ» НГУ.

[1] Gaydamaka, A. A., Arkhipov, S. G., Zakharov, B. A., Seryotkin, Y. V., Boldyreva, E. V., 2019, CrystEngComm. **21(30)**, 4484-4492.

[2] Gaydamaka, A. A., Arkhipov, S. G., Boldyreva, E. V., 2021, Acta Crystallographica Section B, in preparation.

[3] Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К., 2013, Физика и химия стекла. **39(3)**. 505–509.

ЛАКТАТЫ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ УНИВЕРСАЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М.*

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

*tsymbarenko@gmail.com

В современном мире колоссальное внимание уделяется развитию новых технологий производства функциональных материалов в виде тонких пленок. Метод химического осаждения из растворов (МОСД) характеризуется высокой воспроизводимостью, технической простотой и эффективным контролем состава и толщины получаемых покрытий. Однако для МОСД требуется разработка стабильных растворов-прекурсоров для каждого вещества. Основными проблемами на этом пути становятся несмачивание раствором подложки, слишком высокая температура термолитиза, образование побочных продуктов, таких как углерод или карбонаты металлов, и ограниченная растворимость, приводящая к кристаллизации исходных соединений и неоднородности получаемых пленок.

Для решения этих проблем в состав растворов в изопропиловом спирте вводят диэтилентриамин: он не только способствует стабилизации раствора и достижению необходимых концентраций компонентов, но и понижает температуру окончательного разложения и гомогенизирует систему на всех стадиях за счет происходящего из-за взаимодействия со следами воды во время сушки гидролиза, предотвратить который до начала пиролитиза позволяет прочность образуемых молочной кислотой с катионами металлов хелатных комплексов. Молочная кислота представляет собой α -гидроксипропионовую кислоту и существует в виде двух оптических изомеров: данная работа посвящена L(S)-молочной кислоте и ее солям – лактатам, которые вместе с полярным фрагментом содержат также алифатическую метиловую группу. Именно данная особенность позволяет использовать лактаты (в смеси с диэтилентриамином и

изопропиловым спиртом) в качестве универсальных растворов-прекурсоров для MOCSД. Кроме того, L-молочная кислота обладает низкой себестоимостью и биосовместима, используется в TALSPEAK-процессе, в составе контрастных агентов для МРТ, а ее соли – как биодобавки и катализаторы при производстве полилактида. – биоразлагаемого полимера молочной кислоты. 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.

Таким образом, фундаментальная цель заключалась в исследовании систем, содержащих молочную кислоту и катионы металлов, и была достигнута для твердых фаз, выделяемых из водных растворов, путем синтеза по оригинальным методикам и характеристики состава, структуры и термического поведения с помощью ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА, лактатов La-Lu, Y, Li, Ca, Sr, Zr, VO, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Pb общей формулы $[M(L\text{-}Lact)_n(H_2O)_m]$. При этом для ряда 3d-элементов доказана изоструктурность опубликованным в литературе, а для большинства лактатов металлов установлены новые структурные типы, характерными чертами которых являются: преимущественно слоистая укладка с торчащими наружу метильными группами и многочисленными водородными связями между молекулами внутри слоя, где сами молекулы могут представлять собой как мономерные фрагменты, так и полимерные цепочки, образованные за счет мостикового типа координации кислородных атомов карбоксильных групп.

Полученные соединения были успешно применены для приготовления растворов, из которых методом MOCSД на монокристалльные подложки (STO(001)) и гибкие ленты с гетероструктурой (LAO(001), LMO(001), MgO(001), хастеллой C276) был нанесен ряд перовскитоподобных оксидных материалов (LaNiO₃-EuNiO₃, LuFeO₃, La_{1-x}Sr_xMnO₃ и т.д.) в виде эпитаксиальных тонких пленок.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-33-70096.

ХИРАЛЬНО-ЗАВИСИМАЯ ГЕОМЕТРИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ КАК КЛЮЧ К ПОНИМАНИЮ ЭНАНТИОФОБНОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕРИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПИРРОЛИНОВ

Герасимова Д.П.^{1,2}, Файзуллин Р.Р.¹, Захарычев Д.В.¹, Сайфина
А.Ф.¹, Вандюкова И.И.¹, Курбангалиева А.Р.², Лодочникова О.А.^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

ФИЦ Казанский научный центр РАН

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский

(Приволжский) федеральный университет

@darya.p_gerasimova@mail.ru

Активное исследование кристаллизации серии *N*-замещённых 4-арилсульфанил-3-галоген-5-гидрокси-3-пирролин-2-онов из раствора и расплава привело нас к обнаружению их повышенной склонности к спонтанному разделению энантиомеров с возможным образованием как моноклинного, так и гексагонального конгломератов на фоне малого «удельного веса» обнаруженных рацемических кристаллов. Ключ к пониманию этой тенденции дало нам рассмотрение геометрии водородносвязанных фрагментов в хиральных кристаллах в сравнении с рацемическими, а именно: более благоприятное взаимное расположение донорной и акцепторной группировок достигается между молекулами одинаковой конфигурации в составе гомохирального ассоциата (спирали) по сравнению с молекулами противоположной конфигурации в составе гетерохиральных ассоциатов (цепочки вдоль плоскости скользящего отражения либо центросимметричного димера). Экспериментальное исследование водородного связывания ключевой серии соединений выполнено методами монокристалльного и порошкового РСА, ИК спектроскопии, ДСК и дополнено данными квантово-химических расчётов изолированных молекул, димерных ассоциатов разного стереохимического состава и кристаллической упаковки.

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ 17-13-01209.

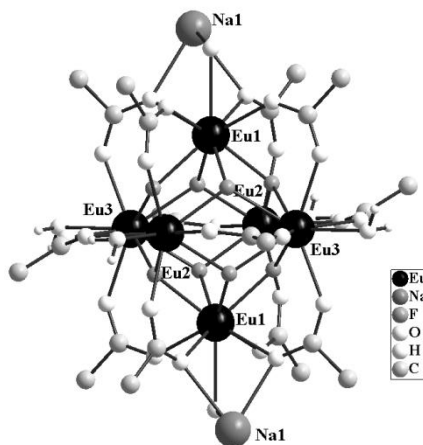
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ФТОРОТРИФТОРАЦЕТАТОВ РЗЭ – NA

Глазунова Т.Ю.¹, Болтков Е.Д.¹, Стешенко Д.А.¹, Белоусов Ю.А.¹,
Кискин М.А.², Лермонтова Э.Х.²

¹Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова
Москва, Россия, ctpayc@mail.ru

Взаимодействием ряда карбонатов РЗЭ с трифторуксусной кислотой в присутствии фторида щелочного металла получено новое семейство фторотрифторацетатометаллатов общей формулы $A_2[Ln_6(\mu_3-F)_8(\eta_2-CF_3COO)_{12}L_6]$, где $A = Na, K$; $Ln = Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu$; $L = CF_3COOH, H_2O$. Кристаллическая структура построена из комплексных анионов $[Ln_6(\mu_3-F)_8(\eta_2-CF_3COO)_{12}L_6]$, связанных в цепи атомами щелочного металла.



Красный цвет
люминесценции комплекса
европия связан с электронными
переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_i$, $i=1-4$,
наиболее интенсивный пик ($i=2$)
имеет длину волны 612 нм. Для
комплекса тербия,
люминесцирующего зелёным
цветом, в спектрах проявляются
четыре интенсивных полосы,
соответствующие переходам
 $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6,5,4,3$), наиболее
интенсивный ($j=5$) лежит при
545 нм. Для комплекса неодима в
спектре люминесценции
проявляются две полосы в

ближней ИК области, причем наиболее интенсивная (1061 нм)
относится к переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$.

Термическое разложение полученных соединений приводит к
образованию смеси $AlLnF_4$ и LnF_3 , где $A = Na, K$; $Ln = Pr, Nd, Eu, Tb, Dy$,
 Tm, Yb, Lu .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-03-01059.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО КОМПЛЕКСА УРАНИЛА С АДИПИНАТ-ИОНАМИ И ЦИАНОГУАНИДИНОМ

Гнедов А.А.^{1@}, Пушкин Д.В.¹, Григорьев М.С.², Сережкина Л.Б.¹

¹ Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, г. Самара, Россия

² Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

@gnedov.1996@mail.ru

В настоящее время изучены комплексы уранила с оксалат-, глутарат-, сукцинат, малонат- и рядом других дикарбоксилат-анионов. Данные о соединениях уранила с адипинат-ионами практически отсутствуют.

Методом изотермического испарения водного раствора впервые осуществлен синтез и проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)_2]$ ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4^{2-}$ – адипинат-ион, $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ – молекулы цианоганидина). Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 6.8421(2)$, $b = 7.8690(2)$, $c = 8.5127(2)$ Å, $V = 398.986(19)$ Å³, пр. гр. $P-1$, $Z = 1$, $R = 0.021$.

Атом U реализует КЧ 8, образуя КП в виде гексагональной бипирамиды UO_6N_2 , в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода уранильной группировки. В экваториальной плоскости расположены 4 атома кислорода адипинат-ионов (выполняют мостиковую функцию, тип координации $Q^{02-4,4}$) и 2 атома азота молекул цианоганидина (тип координации M^1). Катион уранила в структуре имеет линейное и равноплечное строение, расстояния $\text{U}=\text{O}$ составляют 1.776 Å. Полиэдр Вороного-Дирихле атома U представляет собой гексагональную призму, объем которой равен 9.6 Å³.

Структурными единицами кристаллов являются цепочки состава $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)_2]$, которым соответствует кристаллохимическая формула $A(Q^{02})(M^1)_2$ ($A = \text{UO}_2^{2+}$, $Q^{02} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4^{2-}$, $M^1 = \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$). Указанные цепочки распространяются вдоль направления $[01-1]$. Проведен анализ межмолекулярных взаимодействий методом молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле.

Осуществлено ИК–спектроскопическое и термогравиметрическое исследование полученного соединения.

АЦИЛПИРАЗОЛОНАТЫ ПЛАТИНЫ(II) КАК ЛИГАНДЫ В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ С ЛАНТАНИДАМИ: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ

Гончаренко В.Е.^{1, @}, Белоусов Ю.А.¹, Овакимян С.А.¹

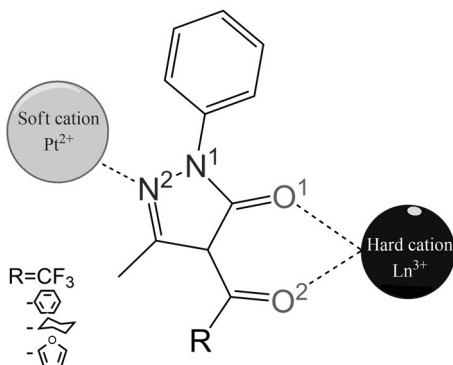
¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

@ victo.goncharenko@gmail.com

1-фенил-3-метил-4-ацил-пиразол-5-оны – хорошо изученный класс лигандов, в большинстве случаев выступающий в качестве гетероциклических аналогов β-дикетонатов. Ацилпиразолонаты многих s-, p-, d- и f- элементов широко изучаются в качестве люминесцентных материалов, противоопухолевых препаратов и в катализе. Однако, до настоящего момента известны крайне немногочисленные представители ацилпиразолонатов платины.

Реакция транс-[Pt(DMSO)₂Cl₂] с HQ^R, R=CF₃, 2-фураноил, C₆H₅, циклогексил в растворе MeOH приводит к образованию комплексов транс-[Pt(DMSO)(HQ^R)Cl₂], в которых ацилпиразолоновый лиганд связан с атомом платины через азот пиразольного кольца. При этом дикетонатный фрагмент остаётся протонированным и стабилизирован водородной связью между атомами O¹ и O².

Раствор транс-[Pt(DMSO)(HQ^R)Cl₂] реагирует с суспензией Ln(OH)₃, Ln=Eu, Gd, Yb с образованием комплексов [Ln(Pt(DMSO)Q^RCl₂)₃(solvent)₂], причём катион лантанида координирован дикетонатным фрагментом, а платины – атомом азота N, как и в исходном соединении.



Использование в качестве источника платины дихлорида PtCl_2 позволило получить комплексы вида транс- $[\text{Pt}(\text{HQ}^{\text{R}})_2\text{Cl}_2]$, которые могут быть прекурсорами гетерометаллических платина-лантанидных координационных полимеров со структурой MOF.

В работе изучены структурные особенности и оптические свойства полученных соединений. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №18-2904029 мк.

УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЗА СЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

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, в том числе за счет межмолекулярных взаимодействий 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. По аналогии с природными супрамолекулярными системами 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 [1].

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 [2,3]. В докладе будет проведен обзор современных данных по основным подходам к дизайну и синтезу различных типов супрамолекулярных систем и фотосенсибилизаторов на основе тетрапиррольных соединений. В докладе будут использованы данные, полученные в научной группе автора доклада [4-12].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-13-00410).

- (1) Koifman, O. I.; Ageeva, T. A.; Beletskaya et al. *Macroheterocycles* **2020**, 13 (4), 311–467.
- (2) Martynov, A. G.; Safonova, E. A.; Tsivadze, A. Y.; Gorbunova, Y. G. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 387, 325–347.
- (3) Abdulaeva, I. A.; Birin, K. P.; Bessmertnykh-Lemeune, A.; Tsivadze, A. Y.; Gorbunova, Y. G. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 407, 213108.
- (4) Lapkina, L. A.; Larchenko, V. E.; Kirakosyan, G. A.; Tsivadze, A. Y.; Troyanov, S. I.; Gorbunova, Y. G. *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (1), 82–85.
- (5) Enakieva, Y. Y.; Sinelshchikova, A. A.; Grigoriev, M. S. et al. *Chem. – A Eur. J.* **2019**, 25 (45), 10552–10556.
- (6) Enakieva, Y. Y.; Sinelshchikova, A. A.; Grigoriev, M. S.; et al. *Chem. – A Eur. J.*

- 2021**, 27 (5), 1598–1602.
- (7) Volostnykh, M. V.; Mikhaylov, M. A.; Sinelshchikova, A. A. et al. *Dalt. Trans.* **2019**, 48 (5), 1835–1842.
- (8) Martynov, A. G.; Polovkova, M. A.; Berezhnoy, G. S. et al. *Inorg. Chem.* **2020**, 59 (13), 9424–9433.
- (9) Rozhkov, A. V.; Krykova, M. A.; Ivanov, D. M. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58 (13), 4164–4168.
- (10) Enakieva, Y. Y.; Zhigileva, E. A.; Fitch, A. N. et al. *Dalt. Trans.* **2021**, 50 (19), 6549–6560.
- (11) Lapkina, L. A.; Sinelshchikova, A. A.; Birin, K. P. et al. *Inorg. Chem.* **2021**, 60 (3), 1948–1956.
- (12) Kolesnikov, I. E.; Kurochkin, M. A.; Meshkov, I. N.; et al. *Mater. Des.* **2021**, 203, 109613.
- (13) Антипин И. С., Алфимов М. В., Арсланов В. В. И др. *Успехи химии.* **2021**, 90, doi:10.1070/RCR5011.

ПОВЕДЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ПОЛЕВОГО ШПАТА С ТОПОЛОГИЕЙ ПАРАЦЕЛЬЗИАНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

¹*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия*

²*Университет г. Байройт, Байройт, Германия*

³*Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия*

@l.gorelova@spbu.ru

Полевые шпаты являются самыми распространенными минералами земной коры и составляют более половины ее объема. В связи с этим исследованию их фазовых отношений, областей стабильности, поведению при экстремальных условиях (высоких температурах и / или давлениях) посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Однако большая часть этих исследований выполнена для таких распространенных полевых шпатов, как альбит, санидин, ортоклаз, анортит и микроклин.

В настоящей работе проводится сопоставление барических деформаций кристаллических структур минералов группы полевого шпата с топологией парацельзиана [1], к которой относится 7 минеральных видов: парацельзиан $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, слаусонит $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, данбурит $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, пековит $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, малеевит $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, херлбатит $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ и стронциохерлбатит $\text{SrBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$. При обычных условиях кристаллическая структура этих минералов является каркасной. Каркас образован из четырех- и восьмичленных колец тетраэдров TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}, \text{Be}, \text{P}$), соединенных между собой по вершинам. Крупные внекаркасные катионы ($\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) расположены в полостях восьмичленных колец тетраэдров.

На настоящий момент методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа и Рамановской спектроскопии *in situ* с использованием ячеек с алмазными наковальнями исследовано поведение при высоких давлениях (до 100 ГПа) шести из семи минералов (за исключением $\text{SrBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$) [2-5].

Исследования показали, что 4 из 6 исследованных минералов ($\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$), $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$) претерпевают фазовые

переходы аналогичным образом с образованием необычных полиэдров TO_5 ($T = Si, Al, Be, P$) [2-4]. Два других минерала ($MB_2Si_2O_8$ ($M = Sr, Ba$)) не образуют высокобарических фаз, содержащих полиэдры TO_5 , однако демонстрируют увеличение диапазона устойчивости с увеличением внекаркасного катиона, что не является типичным для условий высоких давлений [5].

Интересно отметить, что наименее стабильными оказались алюмосиликатные минералы парацельзин и слаусонит, а наиболее стабильным – бериллофосфат херлбатит. При этом изменение состава каркаса оказывает влияние не только на диапазон устойчивости структуры, но и на путь ее трансформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК-2831.2021.1.5.

[1] Кривовичев С.В., 2020, Записки РМО. **149**. 16-66.

[2] Pakhomova A.S., Bykova E., Bykov M., Glazyrin K., Gasharova B., Liermann H.P., Mezouar M., Gorelova L.A., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L., 2017, IUCrJ. **4**. 671–677.

[3] Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.S., Kasatkin A.V., 2019, Sci. Rep. **9**. 12652.

[4] Pakhomova A., Aprilis G., Bykov M., Gorelova L., Krivovichev S., Belov M.P., Abrikosov I.A., Dubrovinsky L., 2019, Nat. Comm. **10**. 2800.

[5] Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Krzhizhanovskaya M.G., Winkler B., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.S., 2020, J. Phys. Chem. C. **124**. 26048–26061.

СИНТЕЗ ИНДОЛИН-ФЕНАНТРОЛИНОВОГО СПИРООКСАЗИНА – ФОТОУПРАВЛЯЕМОГО КОМПОНЕНТА ДЛЯ ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ

Горшков Е. В.^{1,2,@}, Шилов Г. В.¹, Юрьева Е. А.¹, Алдошин С. М.^{1,2}

¹ *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

² *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Москва*

@ e.gor@icp.ac.ru

Вещества, обладающие фотохромными свойствами, являются перспективными материалами, применяемыми в молекулярной электронике, фотонике и спинтронике, создании фотоуправляемых переключателей. Среди большого числа фотохромных соединений особое место занимают спироциклические молекулярные системы, способные связывать ионы переходных металлов и организовывать упорядоченные агрегаты, чувствительные к внешним электрическим полям [1]. В нашей работе был получен фотохромный индолин-фенантролиновый спирооксазин (рис. 1а), способный координировать ионы металлов двумя атомами азота фенантролинового фрагмента. Предполагается, что инициируемое светом превращение лиганда окажет влияние на электронные взаимодействия и магнитные свойства металлокомплекса.

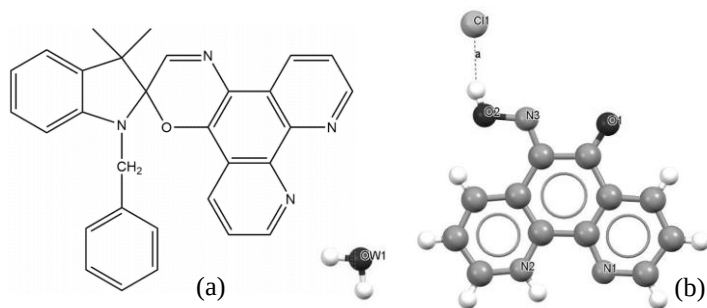


Рис. 1. 1-Бензил-3,3-диметилспиро[индолин-2,2'-[2H-1,4] оксазино [2,3-f][1,10]фенантролин] (а) и 5-гидрокси-6-нитрозо-1,10-фенантролина гидрохлорид (b).

Синтез фотохрома проводился в обычных условиях с насадкой Дина-Штарка и в микроволной лабораторной установке.

Для промежуточного соединения – гидрохлорида 5-гидрокси-6-нитрозо-1,10-фенантролина (рис. 1b) были получены две полиморфные модификации, в которых по-разному сформирована сетка водородных связей.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (грант No. 075-15-2020-779).

[1] Kume S., Nishihara H., 2007, Structure and Bonding, **123**, 79–112.

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Гребенюк Д. И.^{1,@}, Цымбаренко Д. М.¹

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

@ grebenyuk@inorg.chem.msu.ru

Координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют фундаментальный интерес в качестве материалов с перспективными функциональными свойствами. Ионы РЗЭ характеризуются сильным спин-орбитальным взаимодействием и высокой магнитной анизотропией, что открывает возможности для создания на их основе новых люминесцентных и магнитных материалов.

Объектами данного исследования стали комплексы РЗЭ (La–Lu) с циклогексанкарбоновой кислотой (Hchc), являющейся стерическим аналогом пивалевой кислоты [1, 2]. Стерические свойства объемного циклогексанкарбоксилат-аниона приводят к образованию рыхлых и часто разупорядоченных упаковок, вхождению молекул растворителя в поры соединений. Чувствительность методик к изменениям условий синтеза обуславливает сложность воспроизводимого получения продуктов и разнообразие их строения.

Циклогексанкарбоксилаты РЗЭ (La–Lu) синтезировали на воздухе по растворной методике смешением растворов в этаноле нитратов РЗЭ и буферной смеси Hchc/Na(chc). Состав соединений устанавливали по результатам ИК-спектроскопии и ТГА, кристаллические структуры расшифровывали по данным монокристаллической рентгеновской дифракции, фазовый состав подтверждали методом РФА.

Стерические свойства chc[–]-аниона во многих случаях не позволяют синтезировать соединения с дальним порядком, поэтому в дополнение к порошковой рентгеновской дифракции мы воспользовались анализом функции парного распределения (PDF).

Взаимодействие нитратов РЗЭ с буферной смесью Hchc/Na(chc) в этаноле приводит к образованию Ln(chc)₃(H₂O) для большей части ряда (La–Tm). При этом элементы начала ряда (La–Nd) образуют аморфные соединения, а середины и конца ряда (Sm–Tm) —

изоструктурные кристаллические координационные полимеры (Рис. 1).

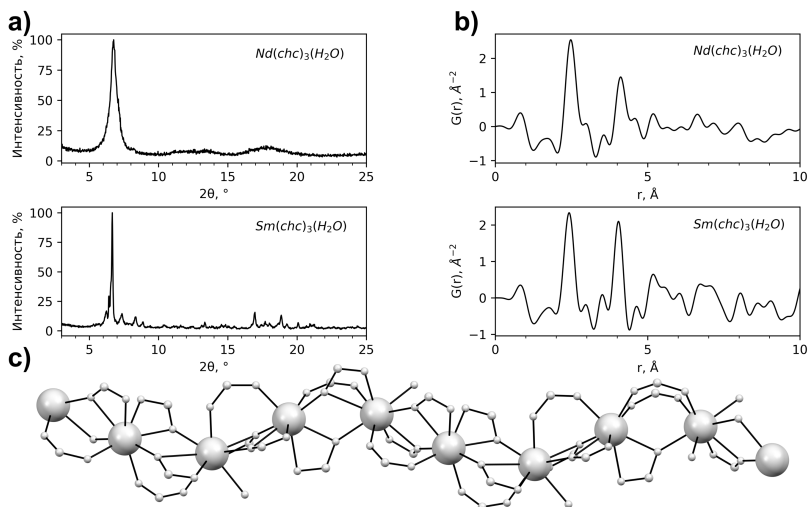


Рис. 1. Дифрактограммы циклогексанкарбоксилатов $\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) (a); функции парного распределения $\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) (b); модель полимерной ленты $\text{Sm}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})$ по данным монокристаллической рентгеновской дифракции (c).

По данным РСТА их структурной единицей является звено волнообразной цепи $\{\text{Ln}_8(\text{chc})_{24}(\text{H}_2\text{O})_8\}$, в котором атомы лантанидов соединяются карбоксилат-анионами мостикового и хелатно-мостикового типа (Рис. 1c). В то же время данные PDF для аморфных и кристаллических соединений на примере Nd и Sm (Рис. 1b) показывают, что максимумы функции парного распределения для них $G(r)$ совпадают, то есть локальная структура сохраняется неизменной по ряду РЗЭ.

[1] D. Grebenyuk, I. Martynova, D. Tsymbarenko. 2019, Eur. J. Inorg. Chem. 3103–3111.

[2] D. Tsymbarenko, I. Martynova, D. Grebenyuk, V. Shegolev, N. Kuzmina. 2018, J Solid State Chem. 258, 876–884.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90313.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ РЗЭ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ОСОБЕННОСТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Гребенюк Д. И.^{1,@}, Цымбаренко Д. М.¹

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

@ grebenyuk@inorg.chem.msu.ru

Полиядерные комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) и координационные полимеры на их основе продолжают привлекать внимание исследователей благодаря разнообразным кристаллическим структурам и уникальным физико-химическим свойствам. В то же время большие координационные числа ионов РЗЭ и структурная гибкость их соединений усложняют создание предсказуемых и воспроизводимых методик их синтеза, что делает поиск новых подходов к синтезу полиядерных комплексов важной задачей координационной химии РЗЭ.

Объектом данного исследования стали гомо- и гетерометаллические гидроксопивалаты лантанидов $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Er}$; Hriv — пивалевая, 2,2-диметилпропановая кислота) и продукты их взаимодействия с диэтилентриамином.

Гидроксопивалаты синтезировали, используя контролируемый гидролиз нитратов РЗЭ в водном буферном растворе, содержащем смесь Hriv/piv^- . По данным монокристаллической рентгеновской дифракции соединения представляют собой 1D координационные полимеры, содержащие в качестве строительного блока одномерной ленты плоский четырехъядерный фрагмент $\{\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_2\}$ (Рис. 1а). Координационное число каждого из двух кристаллографически неэквивалентных атомов металла равно 8, а координационный полиэдр представляет собой додекаэдр с треугольными гранями ($\text{TDD}-8$, D_{2d}). Было установлено существование двух полиморфных модификаций, отличающихся друг от друга мотивом упаковки 1D лент (Рис. 1b и 1c). Измерения магнитной восприимчивости в постоянном поле свидетельствуют о наличии антиферромагнитного упорядочения для $[\text{Er}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ ($T_N = 8.8 \text{ K}$).

В результате дегидратации $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ (триклинная модификация, Рис. 1b) при нагревании образуется $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}$, при регидратации которого происходит «переключение» упаковки

супрамолекулярных лент и образуется моноклинная модификация $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{Pr-Er}$) (Рис. 1с). Низкая кристалличность $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}$ затрудняет изучение структурных трансформаций при дегидратации-регидратации традиционными дифракционными методами, поэтому мы воспользовались анализом функции парного распределения (PDF, Pair Distribution Function) и DFT-расчетами.

Рис. 1. (а) Строение полимерной ленты $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$; (б) упаковка лент триклинной фазы; (с) упаковка лент моноклинной фазы; (д) оптимизированный фрагмент $\{\text{Sm}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}\}$ и данные PDF для $\text{Sm}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}$.

Результаты DFT оптимизации изолированного фрагмента $\{\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}\}$ демонстрируют изменение структурной функции двух пивалат-анионов с мостикового на хелатный, что компенсирует удаление двух молекул воды из исходной структуры, и согласуются с экспериментальными данными PDF для дегидратированного $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}$ (Рис. 1д). Результаты PDF для триклинной, аморфной и моноклинной фаз также свидетельствуют о сохранении локальной структуры кластера в процессах дегидратации и регидратации.

При взаимодействии гидроксопивалатов РЗЭ с диэтилентриамином (deta) происходит более глубокий гидролиз ионов металла с образованием октаэдрических кластеров $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$, $\text{Pr}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4$, $\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ ($\text{Ln} = \text{Gd; Eu, Tb}$) [1].

[1] D. Grebenyuk, I. Martynova, D. Tsymbarenko. 2019, Eur. J. Inorg. Chem. 3103-3111.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект № 19-73-00277).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ

SrScCuS_3

Русейкина А.В.^{1@}, Молокеев М.С.², Григорьев М.В.¹, Остапчук Е.А.¹

¹Институт химии ТюмГУ, Тюмень, Россия

²Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН,

Красноярск, Россия

@adeschina@mail.ru

По данным порошковой рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура впервые синтезированного сульфида SrScCuS_3 . Кристаллы соединения ромбической сингонии, пр. гр. *Smct*, структурный тип KZrCuS_3 с параметрами э. я.: $a = 3.83413$ (3) Å, $b = 12.8625$ (1) Å, $c = 9.72654$ (8) Å (рис.). Кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда с использованием TOPAS 4.2. В качестве исходной модели использованы данные для изоструктурного соединения SrLuCuS_3 [1]. Координаты атомов и тепловые параметры структуры приведены в табл. Факторы достоверности составляли: $R_{wp} = 3.77\%$, $R_p = 2.97\%$, $R_{exp} = 2.61\%$, $R_B = 1.45\%$.

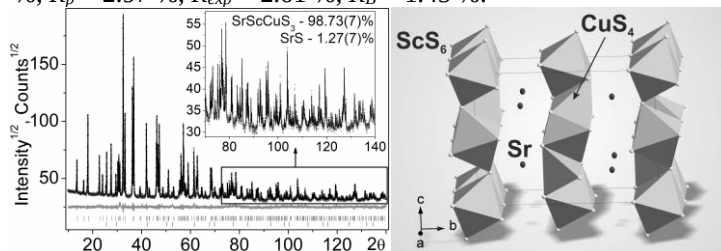


Рисунок. Дифрактограмма образца состава $1\text{Cu}_2\text{S}:1\text{Sc}_2\text{S}_3:2\text{SrS}$ после уточнения структуры методом Ритвельда и структура SrScCuS_3 .

Табл. Координаты атомов и тепловые параметры (Å²) SrScCuS_3

Атом	x	y	z	B_{iso}^*/B_{eq}
Sr	0	0.74744 (7)	0.25	0.247(7)
Cu	0	0.53004 (10)	0.75	1.35 (5)*
Sc	0	0	0	1.04 (5)*
S1	0	0.36612 (12)	0.05590 (14)	0.97 (5)*
S2	0	0.07237 (15)	0.25	1.08 (7)*

[1] Ruseikina A.V., Soloviyov L.A., Grigoriev M.V., Andreev O.V., 2019, Acta Cryst. C75, 584–88.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, СТЕХИОМЕТРИЯ И СТРУКТУРНАЯ СЛОЖНОСТЬ БЕРИЛЛОБОРАТОВ СО СМЕШАННЫМИ TrT -, TT - И $TrTT$ -КАРКАСАМИ

Гридин Д.М.¹, Аксенов С.М.^{2,@}, Банару А.М.³, Кривовичев С.В.^{2,4}

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах

²ФИЦ Кольский научный центр РАН

³МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

²СПбГУ, Институт наук о Земле

@ aks.crys@gmail.com

Природные и синтетические бериллобораты обладают широким кристаллохимическим разнообразием (благодаря двум возможным типам координации атомов бора – тетраэдрической и треугольной) и характеризуются большим числом структурных мотивов [1-2]. Ранее, нами были рассмотрены особенности строения и полиптипии слоистых бериллоборатов, что позволило выявить тополого-симметричную связь среди структурно родственных соединений [3]. С помощью программы ToposPro [4], нами были проанализированы топологические особенности структур бериллоборатов со смешанными TT -, TrT - и $TrTT$ -каркасами (где Tr -треугольник, а T -тетраэдр), а также установлены особенности их стехиометрии (на основе теории смешанных анионных радикалов [5,6]), и параметры сложности [7].

Особенностью структур бериллоборатов является присутствие «бантичного» сочленения (лигандов, поделенных между тремя и более катионов), связанное с дефицитом заряда на «мостиковом» кислороде между бериллием и бором ($\sim 1.3\text{--}1.5$ в.е.). Это существенным образом затрудняет формирование «классических» тетраэдрических каркасов с отношением $T:\text{O}=1:2$. С учетом возможности «висячих» вершин у атоме бора и бериллия общую формулу можно представить в виде:

$$\left[\text{Be}_x \text{B}_y \text{B}_z^{\Delta} \text{O}_{(x+y+z) \left(p^I + \frac{p^{II}}{2} + \frac{p^{III}}{2} \right) + (x+y) \frac{p^{IV}}{2}} \right]^W,$$

где p^N – количество вершин, являющихся «висячими» (p^I) или поделенными между N -числом i -тетраэдров (p^{II-IV}); заряд (W) такого каркаса определяется сортом O -лиганда, который может быть представлен как кислородом, так и фтором и ОН-группой.

Нейтральный TrT -каркас ($W=0$), образованный BO_3 -треугольниками и BeF_4 -тетраэдрами, встречен в полиморфных

модификациях бериллоборатов с общей формулой $\{\text{Be}_2\text{O}(\text{B}^\Delta\text{O}_3)\}$. Ромбическая модификация с $\text{O}=\text{OH}^-$ (минерал гамбергит) состоит из трех типов тайлов $[6^3][3^2.6^2][3^4.6^2]$, в то время как моноклинная и ромбоэдрическая модификация с $\text{O}=\text{F}^-$ содержат всего два – $[6^3][3^4.6^2]$. При этом, наличие в обоих каркасах общих типов тайлов ($[6^3]$ и $[3^4.6^2]$) свидетельствует об их топологическом родстве.

В большинстве структур бериллоборатов каркас выполняет анионную функцию ($\mathbf{W} < 0$), а его отрицательный заряд компенсируется за счет внекаркасных катионов преимущественно щелочных и щелочноземельных элементов. Смешанный тетраэдрический *TT*-каркас встречается в минерале родиците $(\text{K,Cs})\text{Al}_4\{(\text{BeO})_4(\text{B}^\Delta_{12}\text{O}_{24})\}$ и его Cs-аналоге лондоните. Каркас является производным от **SOD** [8] с внедрением дополнительных BeO_4 -тетраэдров в *6R*-кольца *sod*-пустот и характеризуется следующим набором тайлов: $[3^4][3^2.4^3]_6[3^{40}.4^{18}]$.

Отрицательно заряженные *TrT*-каркасы являются наиболее распространенными среди бериллоборатов и присутствуют в структурах $\text{Na}\{\text{Be}(\text{B}^\Delta_3\text{O}_6)\}$, $\text{K}\{\text{Be}_2(\text{B}^\Delta_3\text{O}_7)\}$, $\text{Na}_2\text{Cs}\{\text{Be}_6(\text{BO}_3)_5\}$, $\text{Na}_2\{\text{Be}_4(\text{B}^\Delta_2\text{O}_5)(\text{BO}_3)_2\}$, $\text{K}_3\{\text{Be}_6(\text{B}^\Delta_3\text{O}_6)_2(\text{BO}_3)_3\}$, $\text{Ba}\{\text{Be}_2(\text{BO}_3)_2\}$, а также соединений с общими формулами $\text{A}^+\{\text{Be}_4(\text{BO}_3)\}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{A}^+\{\text{Be}_2(\text{B}^\Delta_2\text{O}_4)(\text{BO}_3)\}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$), $\text{A}^+_xB^{2+}_{1-x}\{\text{Be}_4\text{F}(\text{BO}_3)_3\}\text{X}$ ($\text{A} = \text{Na}; \text{B} = \text{Sr}, \text{Ba}; \text{X} = \text{F}, [\text{BO}_3]$). Единственный пример *TrTT*-каркаса, образованного с участием атомов бора в двух типах координации (треугольной и тетраэдрической), присутствует в структуре $\text{Ca}_3\{\text{Be}_6(\text{B}^\Delta_3\text{O}_{10})(\text{BO}_3)_2\}$.

Расчет параметров сложности показал, что наиболее сложным, с точки зрения структуры, является соединение $\text{Na}_2\{\text{Be}_4(\text{B}^\Delta_2\text{O}_5)(\text{B}^\Delta\text{O}_3)_2\}$ для которого общая сложность $H_{\text{cryst,tot}} = 5684.766$ бит/эл.яч.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-77-10065.

- [1] Hawthorne F.C., Huminicki D.M.C., 2002, Rev. Mineral. Geochem. **50**. 333–403.
- [2] Dehnicke K., Neumüller B., 2008, Z. Anorg. Allg. Chem. **634**. 2703–28.
- [3] Aksenov S.M., 2021, Acta Cryst B. (submitted)
- [4] Blatov V.A. *et al.*, 2014, Cryst. Growth Des. **14**. 3576–86.
- [5] Сандомирский П.А., Белов Н.В. 1984, Кристаллохимия смешанных анионный радикалов. М.: Наука.
- [6] Аксенов С.М. и др., 2020, ЖСХ. **61**. 1856–81.
- [7] Banaru A.M. *et al.*, 2021, Micropor. Mesopor. Mater. (in prep.)
- [8] Chukanov N.V., 2021, Micropor. Mesopor. Mater. (in press)

АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ

Гриджина В.М.¹, Хрыкина О.Н.², Болотина Н.Б.²

¹*РТУ МИРЭА, Москва, Россия*

²*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

vasilisa.gridchina@gmail.com

Гексабориды редкоземельных элементов обладают уникальным многообразием физических свойств, зависящих от состава и внешних условий. Благодаря своей химической устойчивости, прочности, тугоплавкости они применяются в радиоэлектронике в качестве катодных материалов, ядерной технике для регулирования и защиты от излучения, в машиностроении и приборостроении, а также при калибровке высокоточных приборов, предназначенных для структурных исследований кристаллических материалов.

Исследования при низких температурах показали анизотропию свойств, которая противоречит известной информации о структуре [1]. Структурные исследования различными дифракционными методами показали немонотонность зависимостей параметров элементарной ячейки и атомных смещений от температуры в области 100–180 К [2]. В этой же температурной области известно о других искажениях структурных характеристик в высших боридах [3].

Накопленная к настоящему времени экспериментальная информация о физических свойствах высших боридов при низких температурах не может быть соотнесена с информацией о структуре кристаллов по причине практически полного отсутствия структурных данных при температурах ниже комнатной.

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа исследованы монокристаллы гексаборида лантана, который в настоящее время является наиболее широко используемым материалом среди высших боридов редкоземельных элементов (РЗЭ). Структуру всех соединений с общей формулой RB_6 ($R = \text{La-Gd}$) принято относить к кубической сингонии и можно представить в виде двух подсистем: бора и металла. Атомы бора формируют каркас структуры, обеспечивающий высокую прочность кристаллов. Тип катиона, в свою очередь, определяет физические свойства соединения. Структуру можно представить в виде куба, в вершинах которого располагаются октаэдры из атомов бора, а в центре – атом металла.

Для получения зависимости параметров элементарной ячейки от температуры была проведена серия экспериментов с монокристаллом гексаборида лантана на дифрактометре Synergy DW с изогнутым детектором счета фотонов HyPix-Arc 150°. Полные эксперименты с тем же образцом были выполнены на дифрактометре Xcalibur с каппа-геометрией и координатным детектором EOS S2 при температурах 95K, 130K, 293K. Структура решена и уточнена в пр. гр. $Pm-3m$. Итоговые R -факторы расхожимости составили не более 0.9%. Значения остаточной электронной плотности не превышали 1 э/Å^3 .

Также в результате уточнения структуры было обнаружено, что изменение расстояний бор-бор с уменьшением температуры происходит неравномерно внутри октаэдров, состоящих из атомов бора, и между ними. Предположительно, в гексаборидах РЗЭ проявляется коллективный динамический эффект Яна-Теллера, как это было обнаружено ранее в других высших боридов [3]. Это может привести к искажениям решетки и нарушениям распределения электронной плотности в структуре.

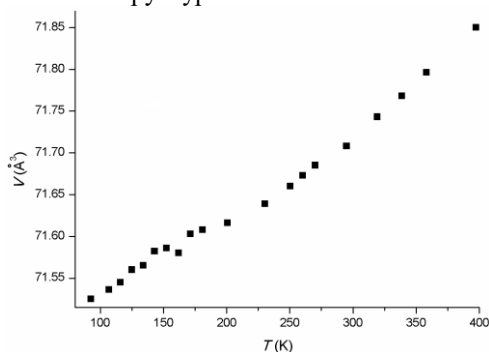


Рисунок 1. Объем элементарной ячейки монокристалла LaB_6 , полученный методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

- [1] Gesley M., 1984, Surface Science. **146**. 583–599
- [2] Trounov V.A., 1992, J. Phys.: Condens. Matter. **5**. 2479
- [3] Khrykina O.N., 2020, SSS. **107**. 106273
- [4] Sluchanko N., 2018, Phys Rev B. **97**. 035150

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ 8А-ФЕНИЛ И 8А-(*n*-ТОЛИЛ)-

ГЕКСАГИДРОПИРРОЛО[1,2-*a*]ПИРИМИДИН-6(2*H*)-ОНОВ

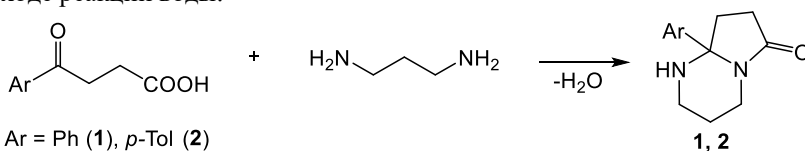
Гринёв В.С.^{1,2,@}, Линькова Е.И.¹, Борисова А.С.¹, Егорова А.Ю.¹

¹Саратовский национальный исследовательский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН
@grinev@ibppm.ru

В современной органической и химии одной из главных проблем является синтез биологически активных конденсированных гетероциклических соединений различных рядов, в частности, пирролопиримидинов, обладающих противовоспалительной, иммуномодулирующей, антиоксидантной [1], антиконвульсантной [2], антагонистической активностью в отношении рецептора меланокортина-4 (MC4R) [3]. Настоящая работа посвящена структурному и конформационному анализу арил-замещённых гексагидропирролопиримидинов.

Синтез соединений проводили в среде апротонных растворителей и в условиях азеотропного отделения выделяющейся в ходе реакции воды:



По данным ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и РСА полученные соединения **1** и **2** были охарактеризованы как 8а-фенил и 8а-(*n*-толил)-гексагидропирроло[1,2-*a*]пиримидин-6(2*H*)-оны соответственно. На рис. 1 представлены структуры молекул **1** и **2**. В молекулах **1**, **2** диазациклогексанный фрагмент находится конформации кресла, пирролидоновое кольцо находится в форме несколько искажённого конверта. Боковой заместитель практически ортогонален усреднённой плоскости молекулы.

Изучение конформационных возможностей органических соединений важно с точки зрения связей структура-свойства (SAR), поскольку различные конформеры могут иметь неэквивалентную аффинность к рецепторам. Для оценки конформационного потенциала синтезированных соединений **1**, **2** нами были исследованы наиболее

стабильные конформации, предсказанные с помощью специализированной программы Frog2.

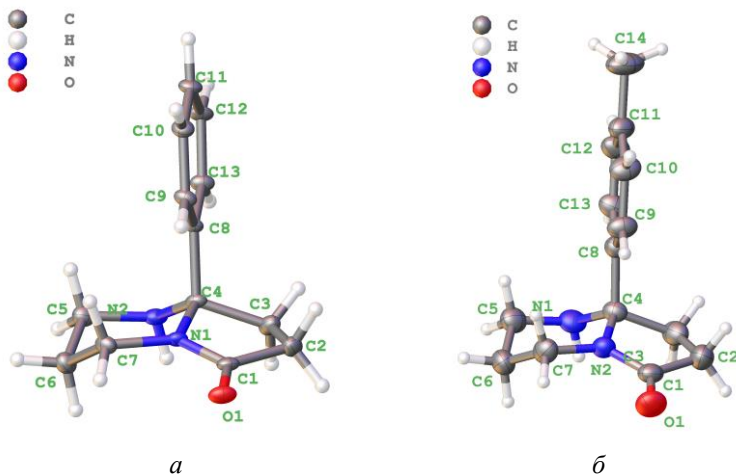


Рис. 1. Структуры молекул **1** (а) и **2** (б) по данным PCA. Эллипсоиды тепловых колебаний представлены с вероятностью 50%.

Сопоставление полученных расчётных данных с имеющимися результатами PCA соединений **1**, **2** позволяет констатировать их хорошее согласие (RMSD координат атомов не превышает 0.167 Å), что наглядно демонстрирует достаточно высокую точность расчётов программой Frog2. Проведённый анализ выявил по три наиболее стабильных конформера, причём расположение атомов, входящих бициклический фрагмент, меняется у конформеров незначительно, в то время как боковой заместитель принимает несколько положений за счёт вращения вокруг простой C–C связи.

Наличие конформационной подвижности позволяет изученным соединениям проявлять широкий спектр биологической активности.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00218).

[1] Katritzky A.R., Qiu G., He H.-Y., Yang B., 2000, J. Org. Chem. **65**. 3683-3689.

[2] Chimirri A., De Sarro A., De Sarro G., Gitto R., Zappala M., 2001, Il Farmaco. **56**. 821-826.

[3] Lee E.C.Y., Carpino P.A., 2015, Pharm. Pat. Anal. **4**. 95-107.

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА, ХИРАЛЬНОСТЬ
МОЛЕКУЛ И СПОСОБНОСТЬ К ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЮ –
СЛУЧАЙ АЛКИЛФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИЦЕРИНА**

Губайдуллин А.Т.®, Бредихина З.А., Файзуллин Р.Р., Лодочникова

О.А., Бредихин А.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
Казанский научный центр РАН*

@ aidar@iopc.ru

В поисках причинно-следственных связей между природой хирально-зависимого гелеобразования и кристаллической структурой, мы исследовали возможность гелеобразования алкилзамещенными фениловыми эфирами глицерина в однородно проведенных экспериментах с использованием нонана в качестве жидкой среды. Из 14 пар рацемических и энантиочистых образцов стабильные гели образуют только восемь энантиочистых диолов. Среди 22 образцов, исследованных методом дифракции на монокристаллах, идентифицировано семь супрамолекулярных мотивов, в том числе четыре двухслойных, из которых только два реализуются в кристаллах гелеобразователей. Рентгендифракционные эксперименты процессов превращения гелей в ксерогели при испарении растворителя показали, что структура фибрилл, образующих гели, основана на кристаллической структуре чистых гелеобразователей. Морфология и размерные характеристики ассоциатов в гелях установлены методом малоуглового рентгеновского рассеяния. По-видимому, сочетание жесткости первичного мотива, обеспечивающей физическую прочность первичных супрамолекулярных ассоциатов, а также гибкости, позволяющей двухслойному ассоциату сворачиваться, например, в многослойную нанотрубку, является необходимым условием образования фибрилл, удерживающих растворитель в геле. А эту комбинацию трудно реализовать для системы плоскостей скольжения, типичных элементов симметрии в кристаллах рацемата, и относительно легко для системы винтовых осей - единственных элементов бесконечной симметрии в кристаллах энантиочистых соединений.

Работа поддержана грантом РНФ (17-13-01209).

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ В КАЛЬЦИЕВЫХ БОРОФОСФАТНЫХ СИСТЕМАХ

Гурбанова О.А.^{1,@}, Евдокимов А.И.¹, Антипин А.В.¹, Димитрова О.В.¹,
Волков А.С.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
геологический факультет.

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН
@ gur_o@mail.ru

Основное разнообразие природных фосфатов приурочено к пегматитам, а самым распространенным среди них является апатит - постоянный акцессорный минерал магматических и метаморфизированных пород. Выпадение фосфорнокислого кальция происходит в самых разных формах при различных температурах от 1500°C до 100°C [1]. Интерес к синтезу кальциевых фосфатов связан с их биосовместимостью, люминесцентными и каталитическими свойствами, но широкое поле кристаллизации апатита существенно усложняет получение новых соединений данного типа. Анализ связи между особенностями состава и структуры, с одной стороны, и условиями кристаллизации с другой, необходим не только для выявления особенностей кристаллогенезиса минералов фосфатов, но и определения оптимальных РТ - условий и составов для поискового синтеза новых потенциальных функциональных материалов.

Эксперименты по кристаллизации фосфатов приводились с использованием ряда минерализаторов, присутствие которых характерно для природных условий (галогениды и карбонаты щелочных металлов). Известно, что во вмещающих породах фосфатных месторождений часто присутствуют минералы бора. Следовательно, можно предположить, что летучие соединения этого элемента были и в материнских растворах, что предполагает их присутствие в естественных минералообразующих фосфатных системах. Изучение влияния минерализаторов на образование фосфатных соединений позволит приблизиться к пониманию явлений происходящих в гидротермальных процессах.

Синтез проходил в гидротермальных системах с кальцием: $\text{CaO} - \text{TO}(\text{T}_2\text{O}_3) - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O} - \text{Z} - \text{H}_2\text{O}$, где $\text{T} - \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{M} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $\text{Z} - \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_2\text{O}_3$ при температуре 260–280°C и

давление 70–100 атм. Компоненты системы брались в равных весовых соотношениях, а концентрация минерализаторов в галогенидно-карбонатных растворах не превышала 20%.

В системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O} - \text{Z} - \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} - \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $\text{Z} - \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{H}_3\text{BO}_3$, вне зависимости от типа минерализатора наблюдалась кристаллизация апатита, но было отмечено, что в зависимости от типа щелочного элемента габитус получаемых соединений меняется по схеме: уплощенно-изометрический (Na^+) $\rightarrow$ удлиненно призматический (K^+) $\rightarrow$ игольчатый (Rb^+, Cs^+). Изучение морфологии апатита имеет большое значение, так как его сорбционные и имплантационные свойства зависят от габитуса [2].

При добавлении в фосфатную систему с кальцием переходных элементов отмечена кристаллизация $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$ соединения со структурным типом витлокиа. При использовании в качестве минерализатора B_2O_3 получено новое соединение со структурным типом $\text{NaFeBP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3$ с составом $\text{Ca}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{P}, \text{O}$. Увеличение концентрации щелочного элемента в системах с натрием привело к формированию $\text{Ca}_{18}\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_{14}$, в то время как в системах с другими минерализаторами вхождение щелочного элемента не наблюдается. Данный факт хорошо согласуется с минералогическими данными, где наибольшее разнообразие кальциевых фосфатов связано с вхождением натрия, нежели других щелочных металлов.

[1] Годовиков А.А. Минералогия, М.: “Недра”, 1983.

[2] Han G.S., Lee S., et al. A Simple Method To Control Morphology of Hydroxyapatite Nano- and Microcrystals by Altering Phase Transition Route. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(8), 3414–3418.

Ln КОМПЛЕКСЫ С ДИАЦЕТИЛБИСГИДРАЗОНАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Гуреев Я.Э.^{1,2,@}, Корчагин Д.В.¹, Шилов Г.В.¹, Моргунов Р.Б.¹,

Алдошин С.М.^{1,2}

¹ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия

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

@gureevyaroslav@mail.ru

В настоящее время большой интерес вызывают исследования, связанные с дизайном мономолекулярных магнитов на основе комплексов 3d - и 4f - ионов в необычном координационном окружении, для формирования которого используются полидентатные лиганды с жёсткой структурой. Одним из примеров такого типа лигандов является недавно предложенный лиганд [1] - бутан-2,3-дион бис(2-гидразинопиридин) (L). В литературе известны редкие примеры комплексов 3d-металлов с данным тетрадентатным лигандом, в частности с Cu(II), Cd(II) и Co(II).

В настоящей работе впервые представлены синтез, структура и свойства комплексов 4f-металлов (на примере диспрозия и эрбия) с тетрадентатным лигандом L. Установлено, что реакция основания Шиффа L с хлоридами Ln^{3+} в мольном соотношении 1:1 приводит к образованию катионных биядерных комплексов состава $[Ln_2L_2(\mu-H_2O)_2(\mu-H_2O)_4]^{6+}$ с шестью изолированными хлорид-анионами (где $Ln = Dy$ и Er). Каждый ион металла координирован одним тетрадентатным лигандом L и четырьмя молекулами воды, две из которых являются мостиковыми между ионами металлов. Ионы РЗЭ имеют достаточно редкое координационное окружение – искажённый додекаэдр с треугольными гранями. Диспрозиевый комплекс демонстрирует в приложенном магнитном поле свойства мономолекулярного магнита со сложным многомоновым характером релаксационных зависимостей.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (грант No. 075-15-2020-779).

[1] Guhathakurta B. etc., 2017, Spectrochimica Acta Part A. **173**, p. 740

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛОВ: КЛЮЧ К ПОНИМАНИЮ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕНЕНИЯ УРАНОВЫХ РУД И ЯДЕРНЫХ ОТХОДОВ

Гуржий В.В.^{1,@}, Тюменцева О.С.¹, Корняков И.В.^{1,2}, Кривовичев С.В.^{1,2}

¹*Каф. Кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный
университет*

²*Кольский Научный Центр РАН*

@ vladgeo17@mail.ru, vladislav.gurzhiy@spbu.ru

Минералы шестивалентного урана образуются как в процессе изменения урановых руд (уранинита, настурана и т.д.) в зонах гипергенеза, являясь, таким образом, вторичными минералами урана, так и в процессе изменения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в условиях хранилищ ОЯТ и геологических могильников. Природные оксо-гидроксо-гидраты уранила считаются продуктами первых стадий изменения уранинита в окислительных условиях. Будучи образованными в результате реакции коренных пород с водными растворами, эти минералы играют важную, если не ключевую, роль в выносе урана в окружающую среду. Кроме того, оксо-гидроксо-гидраты уранила можно рассматривать предшественниками образования других вторичных урансодержащих минералов в результате реакции с растворами, обогащенными различными катионами (обычно одно- и двухвалентными) и оксоанионами. Янечек (1999) упоминает уранил-сульфаты среди продуктов выветривания уранинита в древних природных ядерных реакторах в Габоне. Бураков и др. (1996) и Тетерин и др. (1995) описали активную уранил-карбонатную минерализацию среди вторичных новообразований на 4-м энергоблоке Чернобыльской АЭС. Финч и др. (1999), Юинг (2001), а также многие другие работы отечественных и зарубежных исследователей демонстрируют особенную важность исследования минералов и соединений шестивалентного урана для понимания процессов окисления урановых руд и ОЯТ.

Изучена трансформация синтетического аналога минерала скупит, $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$, при воздействии гидротермального раствора, содержащего ионы Cs^+ и SO_4^{2-} . Изучение кристаллических структур полученных соединений, а также проведенный сравнительный кристаллохимический анализ показали, что большинство уранил-сульфатных минералов кристаллизуется из нагретых растворов, а диапазон температур можно предположить по

способу объединения координационных полиэдров. Присутствие реберно-связанных дипирамид уранила, по всей видимости, указывает на температуры выше 100 °С. Связывание по общим ребрам сульфатных тетраэдров с координационными полиэдрами уранила тоже связано с повышенными температурами, но с более низкими значениями (~ 70–100 °С), что может указывать на процесс роста из остывающих растворов [1,2].

В результате синтетических экспериментов по изучению фазообразования в уранил-карбонатных водных системах удалось получить аналог минерала юингит, $\text{Mg}_8\text{Ca}_8(\text{UO}_2)_{24}(\text{CO}_3)_{30}\text{O}_4(\text{OH})_{12} \cdot 138(\text{H}_2\text{O})$, структура которого основана на уранил-карбонатных нано-кластерах, и в настоящее время считается самой сложной среди всех природных соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 19-17-00038). Рентгеновские исследования и анализ состава кристаллических веществ проведены в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Микроскопии и микроанализа» СПбГУ.

[1] Gurzhiy V.V., Plášil J. Acta Crystallogr., 2019, **B75**, 39-48.

[2] Tyumentseva O.S., Korniyakov I.V., Britvin S.N., Zolotarev A.A., Gurzhiy V.V., Crystals, 2019, **9**, 660.

Теоретические Расчеты Высокочувствительных и селективных датчиков газа аммиака на основе FAPbCl_3 перовскита

*Гуцев Л.Г., Парфёнов А.А., Ямилова О.Р., Сагдуллина, Д.К., Новиков, А.В., Рамачандран, Б.Р. *, Стевенсон, К.Ж., Алдошин, С.М., Трошин П.А.*

**Институт микропроизводства, Технологический университет Луизианы*

Гибридные галогенидные перовскиты являются удивительно многофункциональными материалами, обладающие многими оптоэлектронными свойствами, которые могут быть применены в полупроводниковых фотоэлектронных устройствах. Они также могут быть использованы в качестве высокочувствительных и селективных сенсорных материалов для обнаружения аналитов в газовой фазе. В нашей работе мы продемонстрировали как FAPbCl_3 обладает высокой чувствительностью и селективностью по отношению к газу аммиака. FAPbCl_3 способен селективно обнаруживать аммиак в очень низких концентрациях - до 50 ppb. Нелинейное поведение чувствительности датчика интерпретировалось как доказательство ограниченного числа реакционных центров для газонасыщения. Чтобы подтвердить эту гипотезу были проведены твердотельные теоретические расчеты с применением теории функционала плотности. Поскольку известно, что перовскиты имеют тенденцию быть с одной стороны очень дефекто-устойчивым и с другой дефекто-насыщенным материалом, мы рассмотрели наиболее основные заряженные точечные дефекты и обнаружили, что вакансии хлора создает ловушка для носителей заряда под зонной проводимости. Такие дефекты, как известно, приводят к безызлучательной рекомбинации, которая, следовательно, также увеличивает электрическое сопротивление материала. Этот тип дефекта соответствует $\text{Pb}(p_z)$ висячей связи, которая создает пик под зонной проводимости в спектре плотности состояний материала. Заполнение этого дефекта аммиаком “исцелило” ловушку, в то время как все другие анализируемые

вещества имели гораздо меньший эффект (рис. 1). Таким образом, мы назвали этот эффект механизмом “замок-ключ”, который объясняет высокую чувствительность и селективность датчика.

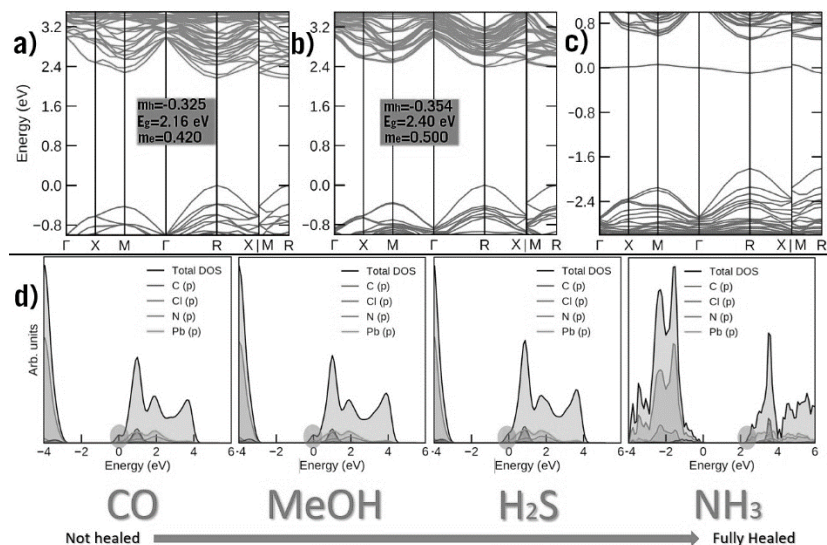
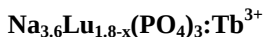


Рис. 6. Зонная структура а. FAPbCl₃ (упорядоченная) б. FAPbCl₃ (неупорядоченная) в. дефект V_{Cl}, создаёт зону глубокого дефекта, в рисунке она выделена красным цветом д. Графики плотности состояний (DOS) газонаполненных вакансий (CO)⁺_{Cl}, (MeOH)⁺_{Cl}, (SH₂)⁺_{Cl} и (NH₃)⁺_{Cl}.

Публикация:

- (1) Parfenov, A. A.; Yamilova, O. R.; Gutsev, L. G.; Sagdullina, D. K.; Novikov, A. V.; Ramachandran, B. R.; Stevenson, K. J.; Aldoshin, S. M.; Troshin, P. A. Highly Sensitive and Selective Ammonia Gas Sensor Based on FAPbCl₃ Lead Halide Perovskites. *J. Mater. Chem. C* **2021**.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ



Д.В. Дейнеко^{1,@}, А.А. Антропов¹, В.А. Морозов¹, Н.Р. Крутяк

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

г. Москва, Россия

² НИИ ЯФ им. Д. В. Скобелыцына МГУ, г. Москва, Россия

@deynekomsu@gmail.com

Искусственное освещение в современную эпоху стало ежедневной потребностью человека и используется во всех аспектах нашей повседневной деятельности. Среди классов веществ, используемых в люминофор-конвертируемых белых светодиодах фосфаты являются одним из наиболее перспективных. Это связано с высокой температурной и химической стабильностью, большой емкостью замещений в кристаллической структуре.

Фосфаты $\text{Na}_{3,6}\text{Lu}_{1,8-x}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ были получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза из стехиометрических количеств Na_2CO_3 , Lu_2O_3 , Tb_4O_{11} и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Концентрация допирующего катиона трехвалентного тербия составляло $x = 0.01, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$.

Структуры образцов были исследованы методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре D8 Advance diffractometer. Уточнение параметров элементарной ячейки методом ЛеБейля позволило установить закономерный рост при замещении $\text{Lu}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, что согласуется с большим ионным радиусом допирующего люминесцентного катиона Tb^{3+} , по сравнению с Lu^{3+} , $r_{\text{VI}}(\text{Tb}^{3+}) = 0.92 \text{ \AA}$, $r_{\text{VI}}(\text{Lu}^{3+}) = 0.86 \text{ \AA}$. В области концентраций $0 \leq x \leq 0.4$ фосфаты являются $\text{Na}_{3,6}\text{Lu}_{1,8-x}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ однофазными, и кристаллизуются в структурном типе NASICON с пр.гр. $R-3m$. Зависимость параметров a , c и объема V элементарной ячейки приведены на рис. 1.

Были изучены спектры возбуждения (PLE) и излучения фотолюминесценции (PL) образцов фосфатов. На спектрах излучения фотолюминесценции присутствуют основные полосы, отвечающие переходам катиона тербия из основного уровня $^5\text{D}_4$ на возбужденные уровни $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$. Главный эмиссионный переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ на 540 нм

расщеплен на две компоненты, что связано с присутствием Tb^{3+} в двух неэквивалентных позициях.

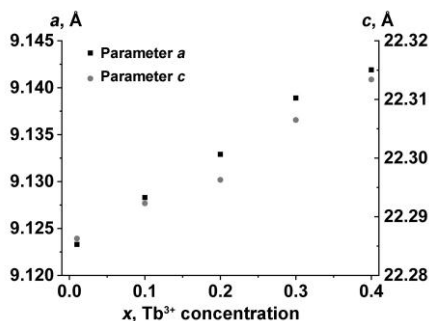


Рис. 1. Зависимость параметров a , c элементарной ячейки от x , концентрации Tb^{3+} в $Na_{3,6}Lu_{1,8-x}(PO_4)_3 \cdot xTb^{3+}$.

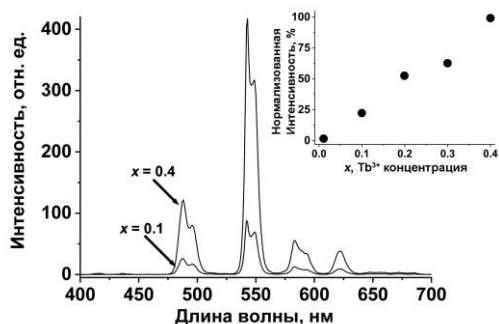


Рис. 2. Спектры излучения фотолюминесценции для $Na_{3,6}Lu_{1,8-x}(PO_4)_3 \cdot xTb^{3+}$. Вкладка демонстрирует концентрационную зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции от концентрации Tb^{3+} .

Синтезированные фосфаты демонстрируют хорошую стабильность люминесценции при нагревании, что позволяет рассматривать их в качестве термостабильных люминофоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-77-10013)

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТОВ $\text{Ca}_{9.5-x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$

Дейнеко Д.В.^{1,@}, Морозов В.А., Никифоров И.В.¹, Лазорьяк Б.И.¹

¹Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
@ deynekomsu@gmail.com

Для задач наружного освещения, требующего большой мощности и подводимого напряжения, и, соответственно, претерпевающего нагрев в процессе эксплуатации, используются неорганические люминофоры. Материалы на базе таких веществ обладают высокой термической стабильностью и низким термическим тушением люминесценции. К настоящему времени накоплен обширный материал по различным классам веществ, применяемых данной отрасли. Тем не менее, недостатки в LED (Light Emitting Diode) технологии связаны либо с дорогостоящим синтезом, либо с низкой эффективностью излучения и квантовым выходом. В связи с возрастающими запросами населения в плане потребления электроэнергии, разработка новых материалов является актуальной темой.

Среди изучаемых классов неорганических веществ фосфаты со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ представляют особый интерес за счет своей обширной изоморфной емкости. Таким образом, в кристаллическую матрицу возможно введение катионов РЗЭ ряда, которые обладают внутрицентровыми 4f-4f излучающими переходами. Кристаллохимическое моделирование самой матрицы позволяет получать интенсивные люминесцентные свойства и высокие квантовые выходы. Так, при введении катионов Zn^{2+} [1] или Mg^{2+} [2] возможно увеличить интегральную интенсивность люминесценции в 2 раза. Для выявления кристаллохимических основ формирования свойств в данной работе был синтезирован твердый раствор фосфатов $\text{Ca}_{9.5-x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ путем стандартного твердофазного метода из стехиометрических количеств CaCO_3 , MgO , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 , при $x = 1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6$ и 1.

Структуры образцов были исследованы методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре D8 Advance diffractometer (Bruker Corp., Germany). Уточнение структур методом Ритвельда показало, что наблюдается возрастание заселенностей кристаллографических позиций $M1$, $M2$ и $M3$ катионами Eu^{3+} (Рис. 1). В то же время остальные позиции $M4$ и $M5$ полностью заняты Ca^{2+} и Mg^{2+} , соответственно. Достоверность такого распределения подтверждают не только низкие R-факторы, но и анализ спектрально-люминесцентных свойств. На спектрах излучения фотолюминесценции присутствует только 3 полосы, которые отвечают локализации люминесцентных центром РЗЭ катиона европия в 3-х неэквивалентных кристаллографических позициях.

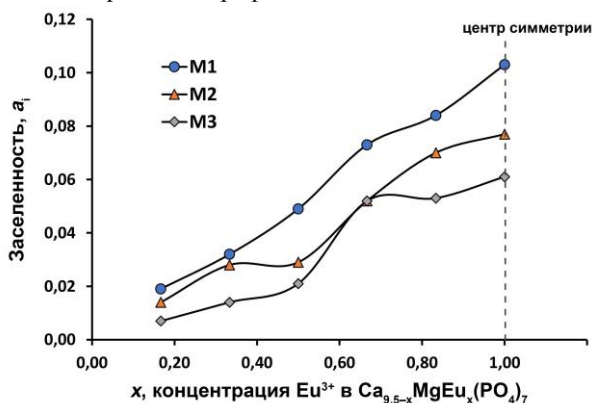


Рис. 1. Распределение замещающих катионов Eu^{3+} в твердом растворе $\text{Ca}_{9,5-x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ по кристаллографическим позициям.

Таким образом проведенный анализ позволит целенаправленно получать заданные люминесцентные характеристики в твердых растворах со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-77-10013).

[1] Lazoryak B.I. 2018, Mat. Res. Bull. **104**. 20-26.

[2] Deyneko D.V. 2019, CrystEngComm. 21, 5235.

ПОИСК НОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Дембицкий А. Д.^{1,@}, Аксенов Д. А.¹, Федотов С. С.¹

¹ Сколковский институт науки и технологий (Сколтех)

@ artem.dembitsky@skoltech.ru

Успех практического внедрения натрий-ионных аккумуляторов (НИА) обусловлен разработкой электродных материалов с высокой удельной энергоемкостью и мощностью, а также твердых электролитов, обладающих высокой ионной проводимостью. Ключевым параметром, определяющим данные характеристики компонентов НИА, является энергетический барьер миграции иона натрия в кристаллической решетке.

В данной работе предложена методика поиска электродов и твердых электролитов для НИА среди аммонийсодержащих соединений базы данных кристаллических структур (Inorganic Crystal Structure Database 2020, ICSD). Ранее было показано, что ионы NH_4^+ в оксоанионных соединениях могут быть химическим путем заменены на ионы Na^+ с сохранением структурного типа, что позволяет получать новые натрийсодержащие соединения [1]. Таким образом, для соединений из ICSD, подходящих по химическим и структурным критериям, проведен анализ диффузионной подсистемы ионов Na^+ методом валентных усилий (BVEL) [2]. Для представителей с низкими энергиями активации миграции по BVEL и трехмерной картой миграции впоследствии рассчитаны барьеры миграции методом теории функционала плотности (DFT-NEB). По результатам скрининга, из базы данных ICSD отобрано более ста соединений в качестве новых перспективных электродов и твердых электролитов для НИА. Одним из ярких примеров является катодный материал NaFeSO_4F (структурный тип KTiOPO_4) с теор. удельной емкостью 138 мАч/г, демонстрирующий крайне низкие барьеры миграции в трех кристаллографических направлениях согласно DFT-NEB. Данный метод скрининга не ограничен аммонийсодержащими оксоанионными фазами и может быть применен к более широкому набору соединений, для которых возможен ионный обмен на интересующий подвижный ион.

Работа поддержана РНФ (грант 20-73-10248).

[1] Mu et al, 2016 *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 19, pp. 7141–7147

[2] M. Sale and M. Avdeev, 2012 *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 45, no. 5, pp. 1054–1056

**БОРАТЫ $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4\text{:Er}^{3+}$ И $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$: ТЕРМИЧЕСКОЕ
ПОВЕДЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ,
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ**

Демина С.В.^{1,2}, Шаблинский А.П.¹, Бубнова Р.С.¹, Фирсова
В.А.¹, Бирюков Я.П.¹, Поволоцкий А.В.⁴, Колесников И.Я.³, Филатов
С.К.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова, РАН,
Санкт-Петербург, Россия ²Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-
Петербург, Россия

³Ресурсный центр СПбГУ «ОЛМИВ», Санкт-Петербург,
Россия

⁴Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
rimma_bubnova@mail.ru

На сегодняшний день актуальной задачей является поиск высокоэффективных люминофоров, в том числе, в системе $\text{REE}_2\text{O}_3\text{--BaO--B}_2\text{O}_3$. Допированные бораты этой системы являются хорошими люминофорами и применяются в LED дисплеях [1].

Бораты $\text{Ba}_3\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$, относящихся к семейству $A_3\text{REE}_2(\text{VO}_3)_4$, где $A = \text{Ca, Sr, Ba}$, а $\text{REE} = \text{Y, Ln, Bi}$ [1–5] были получены методом кристаллизации из расплава при медленном охлаждении расплава от температуры 1350 °С. Было проведено допирование бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ по формуле: $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$).

Кристаллическая структура бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ впервые уточнена в анизотропном приближении методом рентгеноструктурного анализа до значения R -фактора $R = 0.037$. Оба бората кристаллизуются в ромб. синг., пр. гр. $Pnma$. Параметры элементарной ячейки бората $\text{Ba}_3\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$: $a = 7.708(2)$, $b = 16.614(6)$, $c = 8.943(2)$ Å, $V = 1145.3(4)$ Å³, а бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$: $a = 7.701(2)$, $b = 16.517(5)$, $c = 8.985(3)$ Å, $V = 1143.0(4)$ Å³, $Z = 4$.

Кристаллические структуры данных боратов содержат плоские треугольные радикалы VO_3 , предпочтительно

ориентированные в плоскости *bc*. В структуре есть три независимые кристаллографические позиции для катионов, две из которых общие, а одна частная.

Рассчитаны коэффициенты термического расширения в широком интервале температур для $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$. Коэффициенты термического расширения бората $\text{Ba}_3\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ при температуре 25 °С: $\alpha_a = 14.1(2)$, $\alpha_b = 6.0(7)$, $\alpha_c = 12.4(1)$, $\alpha_V = 32.5(3) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, а бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ при той же температуре: $\alpha_a = 10.5(9)$, $\alpha_b = 13.0(1)$, $\alpha_c = 12.9(5)$, $\alpha_V = 36.4(5) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Интересно, что на графиках зависимости параметров элементарной ячейки от температуры бората $\text{Ba}_3\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ наблюдается изгиб при температуре приблизительно 600 °С. У бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ подобный изгиб происходит при температуре приблизительно 700 °С.

Измерены спектры люминесценции, возбуждения люминесценции и кинетические кривые серии твердых растворов при помощи спектрофлуориметра Horiba Fluorolog-3.

- [1] Хамаганова Т.Н, 1995, Известия Академии Наук. 187-200.
- [2] Палкина К.К. и др., 1972, Журнал неорг. химии. 4. 341-343.
- [3] Volkov S.N. et al., 2013, Z. Kristallogr. 436-443.
- [4] Shablinskii A.P. et al., 2017, Solid St. Sciences. 1-19.
- [5] Shablinskii A.P. et al., 2019, Journal of Luminescence. 116714.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда
(проект № 18-29-12106).*

ФОСФАТЫ $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ln}^{3+}$, ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ

Дихтяр Ю.Ю.¹⁾, Дейнеко Д.В.¹⁾, Болдырев К.Н.²⁾

1) *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

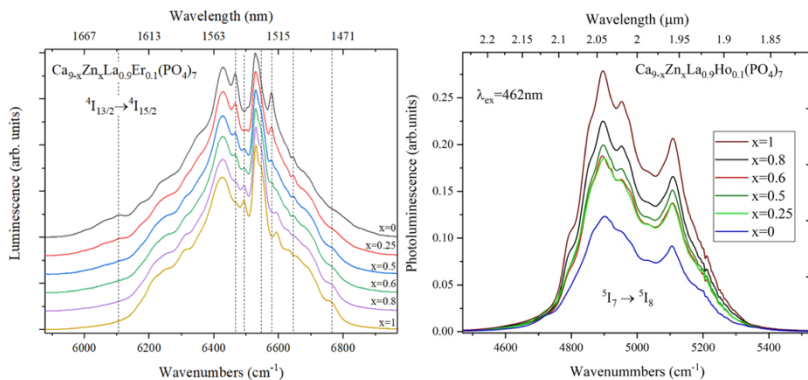
2) *Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Россия*

urasha-kun@mail.ru

Несмотря на то, что молекулярные механизмы перерождения обычных клеток организма в раковые до сих пор остаются не совсем ясны, в настоящее время проводится поиск эффективных лекарств и средств диагностики от данного заболевания. Тераностические агенты – вещества, которые можно использовать как для визуализации, так и для терапевтических целей представляют интерес для решения данной проблемы.

Ионы Er^{3+} , Ho^{3+} в определенной матрице являются перспективными активаторами в качестве биологической метки. Интересной кристаллической матрицей для допирования ионами РЗЭ являются фосфаты со структурой минерала витлокита. Фосфаты состава $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$) изоструктурны минералу витлокиту и кристаллизуются в полярной ($R3c$) или центросимметричной ($R\bar{3}c$) федоровских группах, в зависимости от содержания катионов Zn^{2+} . Данные соединения рассматриваются как перспективные материалы для дизайна материалов, способных люминесцировать в ближнем ИК-диапазоне, что позволит в дальнейшем их использовать для тераностических целей.

В настоящей работе исследовали влияние катионов Zn^{2+} и Sr^{2+} на люминесцентные свойства витлокитоподобных твердых растворов, допированных катионами Er^{3+} , Ho^{3+} . Полученные образцы охарактеризованы методом РФА, ГВГ и люминесценции. Исследованы диэлектрические свойства составов с Er^{3+} для более детального установления пространственной группы симметрии – нецентросимметричной $R3c$, или центросимметричной $R\bar{3}c$, так как рентгенографически данные группы симметрии неразличимы в условиях лабораторного рентгенографического эксперимента.



На представленных рисунках видно изменение формы спектра в зависимости от концентрации ионов Zn^{2+} . Видны множественные пики для основных переходов, что связано со Штарковской структурой основного и возбужденного состояния каждого из центров люминесценции (3 в случае группы $R3c$ и 2 в случае группы $R\bar{3}c$). Монотонное перераспределение расщеплений переходов связано с различным влиянием кристаллического поля, которое также меняется в зависимости от концентрации ионов Zn^{2+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19- 77-10013.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИТТРИЕВОГО СКАНДАТА, ВЫРАЩЕННОГО МЕТОДОМ МИНИ-ПЬЕДЕСТАЛА С ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ

Добрецова Е.А.^{1,@}, Кирюхина Г.В.^{2,3}, Якубович О.В.², Симонов С.В.⁴,
Воронов В.В.¹, Алимов О.К.¹, Гурьев Д.А.¹, Русанов С.Я.¹, Кашин
В.В.¹, Кутовой С.А.¹, Власов В.В.¹, Цветков В.Б.¹

¹*Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской
академии наук*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, кафедра
кристаллографии и кристаллохимии*

³*Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С.
Коржинского РАН*

⁴*Институт физики твердого тела РАН*

@ elenadobretsova89@gmail.com, eadobr@kapella.gpi.ru

Кристаллы иттриевого скандата, легированные редкоземельными ионами, были выращены из высокочистых оксидов Sc_2O_3 , Y_2O_3 методом мини-пьедестала с лазерным нагревом

Первичная характеристика кристаллической структуры YScO_3 была выполнена методом рентгенофазового анализа для части кристалла, перетертого в порошок. Спектр содержит хорошо выраженные узкие пики (рис. 1а), что указывает на высокую степень кристалличности материала. Согласно рентгенодифракционным данным, фаза гомогенна и относится к структурному типу биксбиита (рис. 1б) с пространственной группой $Ia\bar{3}$ и параметрами элементарной ячейки $a = 10.228(1) \text{ \AA}$). На рисунке проиндексированы наиболее интенсивные пики.

Методом рентгеноструктурного анализа была уточнена кристаллическая структура иттриевого скандата. Атомы Y и Sc занимают две симметрически независимые позиции 8b (локальная симметрия C_{3i}) и 24d (локальная симметрия C_2) практически в равных соотношениях. Два типа полиэдров ($M1\text{O}_6$ и $M2\text{O}_6$), статистически заполненные атомами Y и Sc, образуют шахматную упаковку, как в структуре флюорита [1, 2]. Большие октаэдрические пустоты между основными структурными полиэдрами могут служить в качестве дополнительных позиций для примесных редкоземельных ионов.

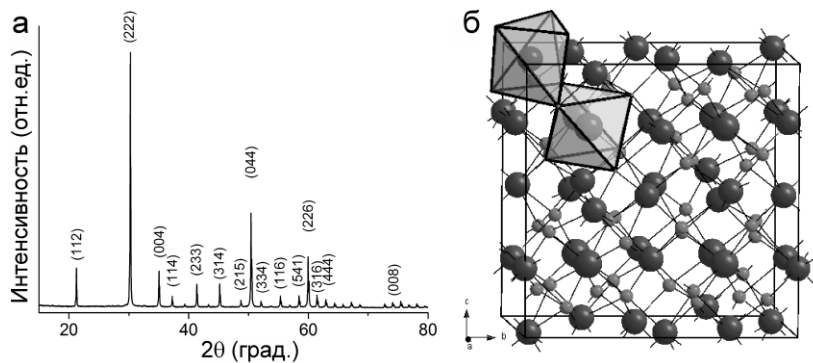


Рисунок 1. а) Рентгенограмма $YScO_3$. Проиндексированы наиболее интенсивные пики. б) Кристаллическая структура иттриевого скандата с пространственной группой $Ia\bar{3}$.

- [1] Moore P., Araki T., 1976, Am. Mineral. **61**. 1226-1240
 [2] Alimov O. et. al., 2020, Cryst. Growth Des. **20**. 4593–4599.

ZnO MULTIPOD HIERARCHICAL NANOFORMS MODELING

S. V. Avilov, E. P. Domashevskaya, L. A. Bitutskaya

Voronezh State University

ftt@phys.vsu.ru

The modelling of ZnO formation with the DFT method (Gaussian package) and molecular dynamics simulations (CP2K package) have shown that the thermodynamic conditions during the gas-transport synthesis define the ZnO tetrapods formation medium as a stochastic medium with self-assembly, controlled by the critical parameters of temperature and pressure in the reactor.

Polymorphic transitions were studied from the perspective of polyhedral nanocluster stability at the nanoscale.

It is shown that in a gaseous environment among cubic, hexagonal prism, spherical, octahedral, icosahedral clusters with primary structures of B3, B4 and B1 in the size range from 7 to 500 atoms only octahedral clusters $Zn_{146}O_{140}$ and $Zn_{85}O_{80}$ pass geometry optimisation while approximately preserving the initial crystal structure. These octahedral clusters showed stability for more than 1 ps as a result of molecular dynamics simulations at temperatures from 70 to 1500 K. The PM6 parametrisation method was used for the simulations [1].

Due to the compatibility of the [111] plane of a B3 ZnO crystal and the [0001] plane of a B4 ZnO crystal [2] a model of a symmetry-driven transformation at the nanoscale is proposed. An octahedral core provides four tetrahedrally oriented growth plains that define the symmetry of four interconnected ZnO crystals of the B4 polymorphic modification, thermodynamically stable at normal conditions.

Defining the transformation area as a formation center and using nonlinear models of multi-element dynamic system self-assembly [3] the formation of hierarchical ZnO nanoforms such as ZnO tetrapods can be described. An example demonstrating the variability of the developed approach is the model of an array of ZnO multipods (fig. 2) that is generated with a single iterative algorithm (the chaos game process with a conditionally modified attractor).

1. S.V. Avilov, A.V. Tuchin, A.N. Shebanov, E.P. Domashevskaya, Crystallography Reports. 2019. **64** (2). P. 212–215.

2. Ding Y., Wang Z.-L., Sun T., Qiu J., 2007, Lett. of Appl. Phys. **90**, No. 15. P. 153510.

3. Avilov S., Lamon L., Hristozov D., Marcomini A., 2017, Environment International. **99**. P. 78–86.

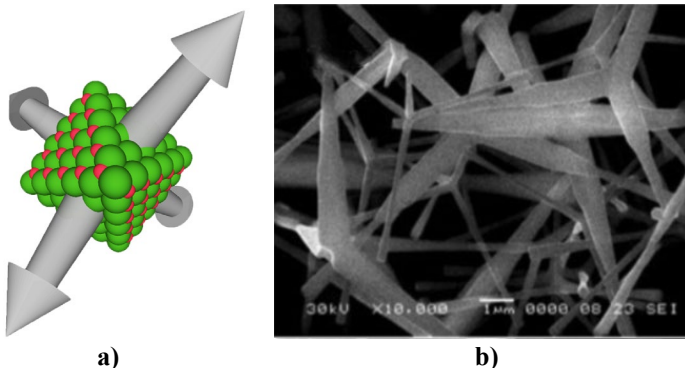


Fig. 1. a) Octahedral $\text{Zn}_{146}\text{O}_{140}$ clusters with the B3 structure as formation centres of ZnO tetrapods. Arrows indicate the [0001] directions of the B4 crystals growing on the core.

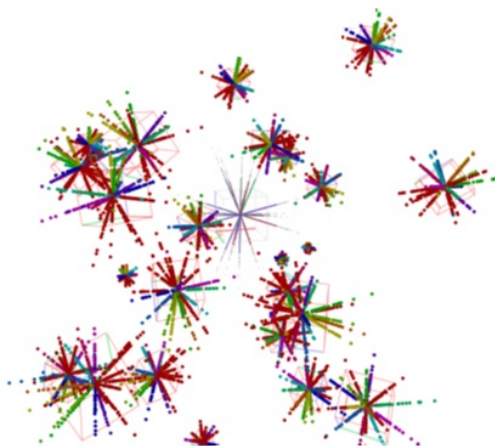


Fig. 2. The ZnO multipod array model.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КАЛЬЦИЙ-КАДМИЙ ФОСФАТОВ С ВИТЛОКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Жуковская Е.С.®, Сипина Е.В., Дейнеко Д.В.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
® evg.zhukovskaya@gmail.com*

Светодиоды давно зарекомендовали как крайне эффективные источники света. Наилучший индекс цветопередачи демонстрируют RGB-диоды, в которых белый свет складывается из красной, зеленой и синей компонент. Одной из наиболее перспективных неорганических матриц для светодиодных материалов являются фосфаты со структурой типа минерала витлокита [1].

В работе были синтезированы новые витлокитоподобные фосфаты кальция-кадмия, содержащие редкоземельные элементы. Синтез проводился твердофазным методом из стехиометрического количества оксидов РЗЭ, кадмия, карбоната и гидрофосфата кальция марки не ниже «х.ч.». Были получены однофазные образцы состава $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$, где $R = \text{La-Er}$. Наибольший интерес с точки зрения среди них представляет фосфат, содержащий европий, поскольку он люминесцирует в красной области спектра, которая для современных светодиодов является на данный момент наиболее проблемной.

На основе данных рентгеновской дифракции на синхротронном излучении уточнена структура соединения $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$. Известно, что аналогичные фосфаты могут кристаллизоваться как в пр.гр. $R\bar{3}c$, так и $R\bar{3}c$, однако по рентгеновским данным различить их проблематично. Согласно данным, полученных методом генерации второй оптической гармоники, сигнал ГВГ для данного образца очень мал ($I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2) < 0.1$), что говорит о центросимметричности структуры и ее принадлежности к пр.гр. $R\bar{3}c$. Анализ заселенностей показывает катионы кадмия и европия распределены между позициями $M1$, $M3$ и $M5$, имеющимися в структуре, а позиции $M4$ и $M6$ свободны. Уточнение показало, что структура $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$ подобна структурам центросимметричных соединений $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg, Zn}$). Все катионы M^{2+} замещают кальций в позиции $M5$, в то время как редкоземельный элемент замещает кальций в позициях $M1$ и $M3$.

Спектр фотолюминесценции (рис. 1) демонстрирует типичное для иона европия излучение из возбужденного состояния 5D_0 в основное состояние 7F_J .

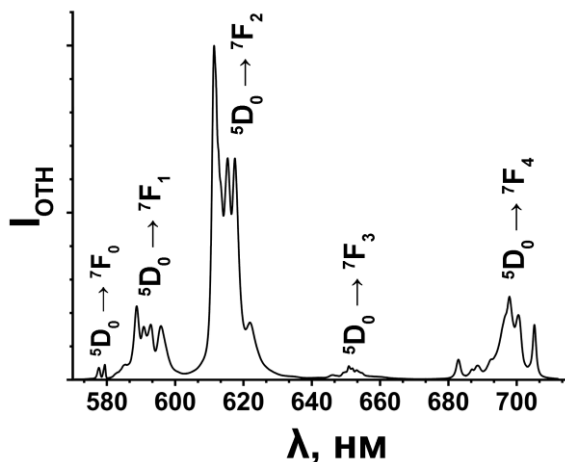


Рисунок 1 – Спектр фотолюминесценции $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$

Особого внимания заслуживает переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ в области 574–581 нм, содержащий два пика, что говорит о наличии неэквивалентных позиций европия. Это может служить свидетельством отсутствия центра инверсии, но это противоречит данным ГВГ для данного образца. Однако уточнение структуры в нецентросимметричной пространственной группе $R\bar{3}c$ приводило к худшим параметрам достоверности, чем в случае $R\bar{3}c$. Вероятно, возникновение второго пика на спектре люминесценции связано с возникновением локальной доменной структуры, содержащей как центросимметричные, так и нецентросимметричные фрагменты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 19-77-10013.

[1] Sun W., Jia Y., Pang R., Li H., Ma T., Li D., Fu J., Zhang S., Jiang L., Li C., 2015, ACS Appl. Mater. Interf. 7, 25219–25226.

КЛАСТЕРИЗАЦИЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ ЗОНАЛЬНЫХ ПО СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЦИРКОНОВ

Замятин Д.А.^{1@}

¹*Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия*

[@] *zamyatin@igg.uran.ru*

Неоднородность по химическому составу и степени кристалличности (метамиктности) минерала циркона несет информацию об условиях кристаллизации и истории его вторичных изменений. Изучение зонального строения зерен осуществляется на поперечном срезе и является необходимым предварительным этапом для локальных аналитических методов (ЭЗМА, ЛА-ИСП-МС, ВИМС, КР-спектроскопия, фото- и катодOLUMИНЕСЦЕНЦИЯ). Как правило, анализ зональности циркона проводится по парам BSE- и CL-изображений, чувствительным к степени метамиктности. Визуальный анализ человеком существенно ограничивает объем обрабатываемых изображений и обуславливает его субъективность. Решение задачи исследования внутреннего строения микронееднородных минералов и типизации выделяемых зон может быть выполнено с использованием компьютерных программ кластеризации изображений с частичной или полной автоматизацией процесса.

Цель работы – рассмотрение различных методов кластеризации изображений зональных цирконов и выявление наиболее эффективных; анализ факторов, влияющих на результативность кластеризации.

Методы и образцы. BSE-, CL-изображения и концентрационные элементные карты регистрировались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM-6390LV и электронно-зондовом микроанализаторе (ЭЗМА) Cameca SX100. КР-спектры получены на спектрометре LabRAM HR800 Evo. Анализ изображений и их кластеризация выполнялись с использованием оригинального программного комплекса [1], в котором реализован JPD-метод [2] количественного совместного анализа двух и более изображений, основанный на построении многомерных JPD-гистограмм и их кластеризации с построением JPD-карт. Разделение зерен циркона на зоны по кристалличности осуществлялось по вариациям яркости BSE- и CL-изображений. В качестве образцов использовались гетерогенные цирконы различной степени кристалличности и состава [3].

Результаты. Метод разложения *JPD*-гистограмм на совокупность гауссовых функций с заданием стартовых значений показал достаточно хорошее совпадение модели с реальным распределением [1]; он позволяет визуализировать карты зональности по кристалличности [3]. Сопоставлены методы автоматической кластеризации *k-means*, *affinity propagation*, *mean-shift*, *spectral clustering*, *ward hierarchical clustering*, *agglomerative clustering*, *DBSCAN*, *OPTICS*, *Gaussian mixtures*, *Birch* [4]. Наиболее эффективным для использованных изображений проявил себя *DBSCAN*.

Выполнен анализ влияния параметров СЭМ и ЭЗМА на качество *JPD*-гистограмм и результаты кластеризации BSE- и CL-изображений, элементных карт – использованы различные время накопления сигнала, ускоряющее напряжение, ток и размер пучка электронов. Показано, что с увеличением контраста изображений и пространственного разрешения значительно возрастает эффективность кластеризации. Для уменьшения шумовой составляющей исходных изображений методом медиан и/или гауссовых функций корректировалась яркость пикселей с учетом окружения. Установлено, что применение математических методов подавления шума с использованием малого окружения пикселей ведет к улучшению, а большого – к ухудшению *JPD*-гистограммы путем возникновения дополнительных артефактов. При отсутствии артефактов кластеризация выполняется корректнее. Сформулированы принципы выбора участков крупных зерен.

Значения FWHM колебательной моды B_{1g} (1008 см^{-1}) циркона использованы для измерения степени метамиктности структуры и калибровки яркостей BSE и CL, что позволило методом *JPD*-анализа получить количественные карты зональности цирконов по степени кристалличности. Проведен анализ возможных областей применения *JPD*-методики и показано, что методы кластеризации и *JPD*-анализа могут быть применены для различных зональных минералов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-77-00074. Автор благодарен Киселеву П.Г. за реализацию методов в программном коде на языке Python и продуктивные обсуждения.

- [1] Zamyatin D.A., 2020, AIP Conf. Proc. **2313**. 060019
- [2] Hajnal J. V., Hill D. L. G., Hawkes D. J., 2001, Medical Image Registration, CRC Press
- [3] Замятин Д.А. и др., 2019, ДАН. **485**. 479-83
- [4] <https://scikit-learn.org/stable/modules/clustering.html>

СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

Захаркин М.В.^{1,2,@}, Дрожжин О.А.^{1,2}, Антипов Е.В.^{1,2}, Стивенсон К.Дж.²

¹ Московский Государственный Университет

² Сколковский институт науки и технологий

@ maksim.zakharkin@skolkovotech.ru

Одним из перспективных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов является $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, демонстрирующий обратимую ёмкость более 110 мАч/г на высоких токах заряда и разряда в течение десятков тысяч циклов с малой потерей ёмкости [1]. При замещении ванадия на более дешёвый марганец возрастает рабочее напряжение и удельная ёмкость [2]. В данной работе с помощью *operando* дифракции рентгеновского излучения изучены фазовые превращения в $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ во время заряда-разряда при разных отсечках по напряжению.

В случае гальваностатического циклирования $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ в пределах потенциалов 2.5 – 3.8 В отн. Na/Na^+ при заряде и разряде наблюдаются несколько областей однофазного и двухфазного механизма деинтеркаляции натрия. Извлечение натрия из исходных $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ приводит к “ $\text{Na}_3\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ” по однофазному механизму. Затем натрий извлекается по двухфазной “ $\text{Na}_3\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ” – “ $\text{Na}_2\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ” реакции. Следует отметить, что около состава “ $\text{Na}_2\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ” наблюдается узкая область твёрдорастворного механизма. Дальнейшее извлечение натрия происходит через двухфазную реакцию с образованием состава “ $\text{Na}_{1+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ” при заряде до 3.8 В. Обратная реакция внедрения натрия на разряде в этом случае проходит через те же области (де)интеркаляции натрия.

Извлечение натрия из $\text{Na}_{1+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 1$) осуществляется по однофазному механизму. В случае заряда соединений $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x \geq 0.4$) выше 3.8 В особенности двухфазных реакций сглаживаются при последующих циклах разряда-заряда [3-5]. Таким образом, частичное замещение V^{3+} на Mn^{2+} приводит к повышению энергоёмкости соединений $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ на 10%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 17-73-30006).

- [1] Saravanan K., C. W. Mason, A. Rudola, K. H. Wong, P. Balaya, *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, p. 444–450.
- [2] Zhou W., L. Xue, X. Lü, H. Gao, Y. Li, S. Xin, G. Fu, Z. Cui, Y. Zhu, J. B. Goodenough, *Nano Lett.* **2016**, 16 (12), p. 7836-7841
- [3] Chen F., Kovrugin, V. M., David, R., Mentré, O., Fauth, F., Chotard, J.-N., Masquelier, C. *Small Methods.* **2018**, 2, p. 1800218
- [4] Zakharkin M V., Drozhzhin O A., Tereshchenko I V., Chernyshov D, Abakumov A M., Antipov E V., Stevenson K J. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 11 (1), p. 5842-5846
- [5] Zakharkin M.V., Drozhzhin O.A., Ryazantsev S., Antipov E.V., Stevenson K.J. *J. Power Sources* **2020**, 470, 1–8

Синтез и строение катионных циклометаллированных комплексов Ir (III) с различными полииодидными анионами

Захаров А.Ю.^{1@}, Калле П.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹ *ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

² *Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
@alexan.zakharov@ya.ru

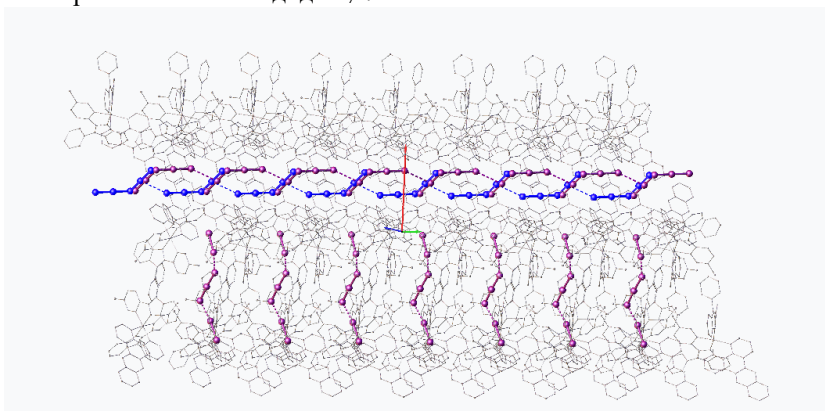
Один из эффективных способов преобразования солнечной энергии в электрическую основан на использовании солнечных элементов, сенсibilизированных красителем (DSSC). Важной парой в ячейке DSSC являются краситель (комплекс переходного металла) и медиатор (окислительно-восстановительная пара I_3^-/I^-), которые постоянно обмениваются электронами: молекула окисленного красителя восстанавливается йодидом. Однако при рекомбинации может происходить и обратный процесс: переход электрона с возбужденного фотосенсибилизатора на йодид-анион. Для разработки эффективных и стабильных ячеек необходимы исследования подобных процессов побочного переноса электронов в ячейке, а также создание модельной системы с эффективным пространственным разделением зарядов. Однако, так как исследование системы «краситель-медиатор» в растворе затруднено из-за высокой подвижности частиц в жидкой среде, мы предлагаем в качестве модельной системы рассматривать сокристаллы красителя и медиатора. В подобной системе сохраняется суть происходящих процессов, а перенос электронов существенно облегчается за счет плотной упаковки.

В работе подобраны условия кристаллизации содинений с заданной архитектурой полииодидов (от I_3^- до I_∞^-), систематически изучено строение полученных кристаллов. На основе анализа кристаллических упаковок широкой серии образцов предсказано, что перенос заряда может осуществляться в системах, где присутствуют полииодидные цепи.

В частности, методом РСА исследована серия кристаллов катионных иридиевых комплексов с 1-фенил-2-арилбензимидазолами и различными полииодидными противоионами. Комплексы с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином в качестве якорного лиганда формируют кристаллическую упаковку за счет прочных водородных связей между карбоксильными группами, что приводит к вынужденной изоляции трийодид-анионов в пустотах кристалла. При замене 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина на дипиридофеназин,

формирование кристаллической упаковки происходит за счет более слабых направленных взаимодействий, что приводит к большему разнообразию образующихся полииодидов, в частности к образованию полииодидных цепей.

Особый интерес представляют сокристаллы на основе комплексов с хлорсодержащими бензимидазольными лигандами: в них одновременно могут присутствовать, как островной I_7^- , стабилизированный галогенными контактами с атомами хлора, так и бесконечные полииодидные цепочки I_∞^- . При УФ-облучении таких сокристаллов молекулы полииодидов в цепях сближаются, тогда как островные полииодиды остаются неизменными. Кроме того, наблюдается уменьшение длин связей иридия с атомами в ближней координационной сфере. Это позволяет предположить, что Ir (III) при УФ-облучении может частично окисляться, передавая электроны на полииодидные цепи I_∞^- , которые лучше делокализуют электроны, чем изолированные полииодиды I_7^- .



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10084).

**СОЕДИНЕНИЯ С КУБООКТАЭДРИЧЕСКИМИ
ФРАГМЕНТАМИ $\{Pd(Pt)_3M\}$ ($M - p/\text{3d-МЕТАЛЛ}$): ОТ
БИНАРНЫХ СИСТЕМ К ТРОЙНЫМ И ЧЕТВЕРНЫМ**

Захарова Е.Ю.^{1,2,@}, Маханёва А.Ю.¹, Кузнецов А.Н.^{1,2}

¹ *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991,
Москва, Россия*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
119991, Москва, Россия
@zah-elena@mail.ru*

Упорядоченные интерметаллические соединения (ИМС) представляют собой интересный объект исследований как из-за их структурного разнообразия, так и разнообразия физических свойств. Сам факт их существования заслуживает объяснения, однако они также интересны тем, что часто обладают сложными структурными мотивами и необычными системами химических связей, не говоря уже об иногда уникальных и потенциально полезных свойствах и сложной взаимосвязи «структура-свойства». Более того, если трехмерную интерметаллическую систему разбавить типичным неметаллом, ситуация становится еще менее очевидной. Эта концепция хорошо иллюстрируется с использованием богатых переходными металлами смешанных халькогенидов и пниктидов палладия (платины) с непереходными металлами, а также рядом 3d-металлов.

В центре внимания наших исследований находятся интерметаллиды TM_3M типа $AuCu_3$ или родственного типа (где $TM = Pd, Pt$; $M - p/\text{3d-металл}$) как исходные соединения для сложных тройных и четверных фаз. Структурной единицей таких интерметаллидов является металл-центрированный кубооктаэдр $\{TM_3M\}$ из атомов палладия или платины. Упаковка этих единиц может варьироваться в зависимости от типа составляющих, но единицы остаются прежними. Мы получили и охарактеризовали серию тройных и четверных халькогенидов и пниктидов на основе фрагментов типа TM_3M со структурами, варьирующимися от 2D линейных структур срастания до открытых каркасных 3D-структур. Нам удалось проследить родство между структурами типа $AuCu_3$, $TiAl_3$, $ZrAl_3$, $Ni_{5.66}SbTe_2$, Pd_5TiAs , Pd_8In_2Se , $Pd_{17}In_4Se_4$, $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$ на примере соединений в тройных и четверных системах [1-4].

Чтобы лучше понять принципы формирования и стабильности таких соединений, мы изучили их электронные структуры и

химические связи, как в орбитальном (CONP), так и в прямом (ELF, ELI-D) пространстве, в тройных и четверных соединениях и их бинарных прародителях на основе квантовохимических расчетов в рамках DFT. Показана близость электронного строения тройных и четверных фаз и их бинарных прародителей. Наряду с общими чертами в электронных структурах и схемах связывания также выявлены и обсуждены их различия в зависимости от типа металла, центрирующего кубооктаэдра, а также халькогена или пниктогена, входящего в состав соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 НННО_а) в части работ, связанных с четверными системами, а также при поддержке РНФ (грант 19-13-00451) при работах в тройных системах.

[1] Zakharova E.Yu., Churakov A.V., Doert Th., Kuznetsov A.N., 2013, Eur. J. Inorg. Chem. **36**. 6164-69.

[2] Zakharova E.Yu., Kazakov S.M., Götze A., Kohlmann H., Kuznetsov A.N., 2018, J. Solid State Chem. **265**. 266-73.

[3] Zakharova E.Yu., Dobroljubov E.O., Kazakov S.M., Khrustalev V.N., Kuznetsov A.N., 2019, J. Solid State Chem. **276** (8). 217-225.

[4] Kuznetsov A.N., Stroganova E.A., Zakharova E.Yu., 2019, Rus. J. Inorg. Chem. **64** (13). 1625-40.

**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕЖФАЗНЫХ
РАВНОВЕСИЙ И ТРАНСФОРМАЦИЙ ПОЛИМОРФНЫХ
МОДИФИКАЦИЙ МЕТИМАЗОЛА**

Захарычев Д.В.^{1,@}, Файзуллин Р.Р.¹, Сайфина А.Ф.¹,

Лодочникова О.А.¹

¹*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН*

@ dzakhar@iopc.ru

Установлено, что лекарственный препарат метимазол образует полиморфные кристаллические формы, индексируемые в дальнейшем α , β . На основании полученных методом ДСК их термодинамических характеристик построена энергетическая диаграмма системы, демонстрирующая, что форма α термодинамически стабильна во всем интервале температур, где она наблюдаема. Ее кристаллизация происходит через стадию образования метастабильной формы β , которая достаточно стабильна кинетически, но при том способна демонстрировать необратимую спонтанную твердофазную трансформацию в α . В свою очередь фаза α существует в виде двух модификаций, между которыми в относительно узкой области температур в окрестности ~ 60 °С наблюдается высоко обратимый твердотельный переход, характеризующийся аномально низкой эффективной энтальпией (~ 100 Дж/моль). Показано, что данная трансформация может быть описана как фазовый переход второго рода.

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ 17-13-01209

НЕОБЫЧНАЯ МНОГОУРОВНЕВАЯ СТРУКТУРА МИНЕРАЛА ИЛЬМАЙОКИТА

Золотарев А.А.^{1,@}, Кривовичев С.В.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский Государственный Университет, СПб, Россия

²ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

@ aazolotarev@gmail.com

В последнее время был описан ряд очень сложных минералов со структурами, которые никогда не встречались у синтетических материалов. В этой связи одним из объектов наших структурных исследований стал минерал ильмайокит - редкий титаносиликат, найденный в Ловозерской тундре, Кольский полуостров [1]. Ильмайокит $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ba})_{10}\text{Ti}_5\text{Si}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_{44} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – неустойчивый водный титаносиликат характерного ярко-желтого цвета [1-2]. Вследствие неустойчивости минерала возникают объективные трудности изучения его различными аналитическими методами. Так ранее для ильмайокита были получены только частичные рентгенодифракционные данные, недостаточные для структурных исследований [1-3].

Кристаллическая структура ильмайокита (образец № 86969 из коллекций Минералогического музея РАН им. Ферсмана) была расшифрована и уточнена нами впервые в пространственной группе $C2/c$ до R -фактора 0.081 [4]. Параметры элементарной ячейки: $a = 35.908(5)$, $b = 27.784(3)$, $c = 33.126(4)$ Å, $\beta = 96.494(3)^\circ$, $V = 32836(7)$ Å³, $Z = 96$.

Кристаллическая структура ильмайокита основана на титаносиликатном каркасе беспрецедентной сложности, состоящем из SiO_4 и TiO_6 полиэдров. Октаэдры TiO_6 , объединяясь по ребрам, формируют димеры, которые посредством кремнекислородных тетраэдров связываются в тригонально-призматические титаносиликатные кластеры, в центре которых располагаются редкоземельные катионы. Два типа таких кластеров, в свою очередь, объединяются через сложный силикатный каркас в единую постройку, полости которого заполнены катионами Na^+ , Ba^{2+} и молекулами H_2O .

Как было отмечено ранее, кристаллические структуры минералов и неорганических соединений имеют иерархическую организацию. При этом большое количество иерархических уровней структурной организации (иерархическая глубина) отражает высокую

степень сложности системы. С этой точки зрения кристаллическая структура ильмайокита обладает многоуровневой иерархической системой – выделяется 8 уровней [4]. Сложность кристаллической структуры ильмайокита может быть оценена и количественно с помощью методики предложенной С.В. Кривовичевым [5-7]. Результирующие параметры таковы: число атомов в приведенной элементарной ячейке (v) равно 1416, количество информации Шеннона на атом (IG) составляет 8.468 битов, а количество информации Шеннона на элементарную ячейку (IG, total) составляет 11990.129 бит. Последнее значение ставит ильмайокит на третье место среди самых сложных минералов, известных на сегодня после юингита (23477.507 бит на ячейку; [8]), и моррисонита (13588.350 бит на ячейку; [9]). Поскольку как юингит, так и моррисонит содержат наноразмерные кластеры, то ильмайокит является наиболее сложным минералом с каркасной структурой и по своей сложности очень близок к паулингиту-(Ca) (11590.532 бит на ячейку; [10]).

Данная работа поддержана грантом РНФ № 19-17-00038. Исследования проведены с использованием оборудования РЦ РДМИ и РЦ «Геомодель» Научного парка СПбГУ.

[1] Буссен И.В., Ганнибал Л.Ф., Гойко Е.А., Мерьков А.Н. и Недорезова А.П., 1972, Записки ВМО. **101**. 75-79

[2] Гойко Е.А., Буссен И.В., Ганнибал Л.Ф., Липатова Е.А., 1974, Уч. Зап. Ленингр. Гос. Унив. **15**. 174-181

[3] Cámara F., Bindi L., Tribaudino M., Vescovi F., Bacchi A., 2010, 89th SIMP meeting. 258

[4] Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Cámara F., Bindi L., Zhitova E.S., Hawthorne F. & Sokolova E., 2020, IUCrJ. **7**. 121-128

[5] Krivovichev S.V., 2012, Acta Cryst. **A68**. 393-398

[6] Krivovichev S.V., 2013, Miner. Mag. **77**. 275-326

[7] Krivovichev S.V., 2014, Angew. Chem. Int. Ed. **53**. 654-661

[8] Olds T. A., Pla'sil J., Kampf A. R., Simonetti A., Sadeghaski L. R., Chen Y. S. & Burns P. C., 2017, Geology. **45**. 1007-1010

[9] Kampf A. R., Hughes J. M., Nash B. P. & Marty J., 2016, Can. Mineral. **54**. 145-162

[10] Passaglia E., Gualtieri A. & Marchi E., 2001, Eur. J. Mineral. **13**. 113-119

НЕОБЫЧНАЯ МЕАНДРОВАЯ СТРУКТУРА ЦЕПОЧКИ В НОВЫХ КОМПЛЕКСАХ 4f-3d МЕТАЛЛОВ $\{[\text{Ln}(\text{dapsc})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}_n \cdot 3n(\text{H}_2\text{O})$

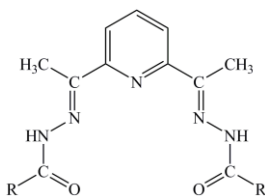
Л. В. Зорина^{1,@}, С. В. Симонов¹, В. Д. Сасновская², Э. Б. Ягубский²

¹Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка МО

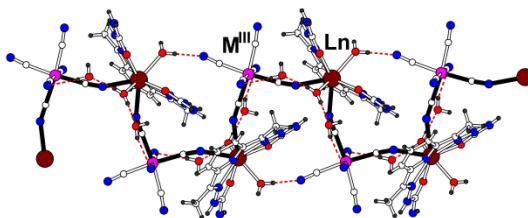
²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка МО

zorina@issp.ac.ru

Синтезированы и изучены новые комплексы 4f-3d металлов состава $\{[\text{Ln}(\text{dapsc})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}_n \cdot 3n(\text{H}_2\text{O})$, где $\text{Ln}/\text{M}^{\text{III}} = \text{Dy}/\text{Cr}$ (**1**), Dy/Fe (**2**), Ho/Cr (**3**) и Ho/Fe (**4**). Кристаллы **1-4** имеют одинаковую структуру (пр. гр. $P2_1/c$), в которой катионы $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{dapsc})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ и анионы $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ связаны через цианидные группы аниона в бесконечные цепочки. $\text{Ln}(\text{III})$ ион является 9-координационным, поэтому магнитные цепочки имеют совсем другое строение по сравнению с 7-координационными комплексами переходных металлов $\{[\text{M}^{\text{II}}(\text{dapsc})][\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}_n$ [1, 2]. В последних цепочки являются приблизительно линейными, т.к. ионы металла связаны через *trans*-CN лиганды аниона и цианидные мостики ортогональны плоскости пентагонального *dapsc* лиганда. В структурах **1-4** цепочки имеют форму меандра (см. рис.), поскольку в связывании участвуют *cis*-CN группы аниона, и оба CN-мостика расположены с одной стороны *dapsc* (углы C-M^{III}-C и N-Ln-N в цепочке ≈ 95 и 75° , соответственно). Форма цепочки дополнительно стабилизируется водородными связями.



dapsc (R = NH₂)



$\{[\text{Ln}(\text{dapsc})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}_n$

Работа проводилась в рамках госзадания для ИФТТ РАН и ИПХФ РАН и при поддержке РНФ (грант №18-13-00264).

[1] Sasnovskaya V.D. et al., Inorg. Chem. **56** (2017) 8926-8943.

[2] Zorina L.V. et al., Chem. Eur. J. **25** (2019) 14583-14597.

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТА(II) (ГИДРОКСИМЕТИЛ)ТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

Зыкова А.Р.^{1@}, Шарутин В.В., Шарутина О.К.

¹Южно-уральский государственный университет (национальный
исследовательский университет), Челябинск, Россия

@ aesya@mail.ru

В последние десятилетия гексагалогеноплатиновые комплексы занимают особое место в современной химии ввиду их повсеместного применения в катализе и медицинской химии [1, 2]. Многофункциональность ионных комплексов платины делает их привлекательными для реализации синтетического потенциала.

Ранее, взаимодействием гексахлороплатиноводородной кислоты с хлоридами органилтрифенилфосфония, нами были синтезированы соответствующие гексахлороплатинаты(IV) и изучено их строение.

В продолжении исследований, изучено взаимодействие гексахлороплатиноводородной кислоты с хлоридом (гидроксиметил)трифенилфосфония (1:2 мольн.) в смеси ацетонитрил/вода. Установлено, что в результате реакции образуется смесь комплексных соединений Pt(II): тетрахлороплатинат(II) (гидроксиметил)трифенилфосфония и дихлоробис(трифенилфосфин)платина.

Строение $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}]_2[\text{PtCl}_4]$ и $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, координация аниона $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ плоскоквадратная (углы ClPtCl составляют 180° и 90°). Атомы фосфора в катионах находятся в тетраэдрическом окружении. Наличие слабых водородных связей между катионами и анионами является неотъемлемой характеристикой гексагалогеноплатиноватов(IV) органилтрифенилфосфония. В кристалле $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}]_2[\text{PtCl}_4]$ каждый анион имеет короткие контакты с четырьмя катионами ($\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}$, $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$). Цепочки из катионов связаны друг с другом водородными связями $\text{C}\cdots\text{H}-\text{C}$.

[1] Bell K.J., 2008, Angew. Chem., Int. Ed. V.47. P. 1745.

[2] Zhao J., 2018, Molecules. V. 23, N. 6. P. 1397.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОКОМПОЗИТАХ $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$.

Ивков С.А.¹, Ситников А.В.², Домашевская Э.П.¹

¹Воронежский государственный университет

² Воронежский государственный технический университет

ftt@phys.vsu.ru

Комплексные исследования нанокompозитов переменного состава $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ методами рентгеновской дифракции XRD, рентгеновской электронной спектроскопии XPS и инфракрасной спектроскопии IR показали, что относительное содержание металлического сплава CoFeZr в бескислородном нанокompозите наиболее существенным образом влияет на его атомную структуру, субструктуру, фазовые превращения и проводимость материала.

В результате самоорганизации в неравновесных условиях ионно-плазменного распыления при определенных концентрационных соотношениях металлической и диэлектрической составляющих нанокompозитов происходят взаимно обратные (антибатные) фазовые переходы из аморфного в нанокристаллическое состояние металлического сплава с увеличением его содержания в композите и обратный переход диэлектрической фазы MgF_2 из нанокристаллического в аморфное состояние.

При малых концентрациях ($x \leq 25$ at.%) сплав CoFeZr находится в рентгеноаморфном состоянии в виде металлических кластеров, распределенных в нанокристаллической матрице MgF_2 , представленной на дифрактограммах Рис. 1 двумя основными рефлексами (110) и (220) при углах $2\theta = 32^\circ$ и $2\theta = 67^\circ$.

Первый порог образования нанокристаллов CoFeZr на основе гексагональной α -Co решетки происходит при относительном содержании сплава $x \sim 25-30$. Примерно в этом же диапазоне $x \sim 30-35$ диэлектрическая матрица MgF_2 претерпевает антибатное превращение из нанокристаллического в аморфное состояние.

Второй фазовый переход из гексагональной структуры нанокристаллов CoFeZr в кубическую ОЦК структуру на основе α -Fe в

аморфной диэлектрической матрицы MgF_2 происходит с увеличением концентрации сплава до $x \sim 40\text{--}45$, т.е. в области порога перколяции.

С увеличением x межплоскостное расстояние наиболее интенсивной линии d_{110} диэлектрической матрицы MgF_2 увеличивается от 3,327 до 3,344 Å из-за роста микронапряжений в наноккомпозитах.

Размеры нанокристаллов сплава CoFeZr (по Шерреру) составляют около 15–20 нм на стеклянной подложке и около 25–30 нм на ситалловой при их одинаковой ориентации в плоскости базиса гексагона.

XPS исследования подтверждают наличие преобладающего типа металлических связей в кластерах и нанокристаллах CoFeZr , несмотря на окисление тончайших поверхностных слоев, а также ионных связей в диэлектрической матрице MgF_2 , сохранившихся в результате самоорганизации в неравновесных условиях ионно-плазменного распыления.

Две особенности на кривой зависимости удельного сопротивления наноккомпозитов от концентрации сплава могут быть обусловлены: первая ($x \sim 25$) - образованием нанокристаллов гексагональной симметрии из кластеров аморфного сплава, а вторая ($x \sim 40$) в области порога перколяции - совпадает с фазовым переходом нанокристаллов из гексагональной структуры в кубическую.

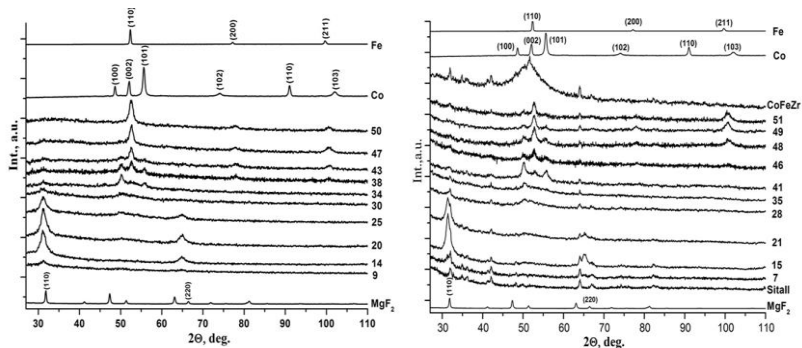


Рисунок 1. Дифрактограммы наноккомпозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ разного состава (x) на стеклянной (слева) и ситалловой (справа) подложках.

Новые комплексы с переносом заряда на основе полициклических ароматических углеводов и F_xTCNQ ($x=2, 4$)

Ившин К.¹, Метлушка К.¹, Зиннатуллин Р.¹, Никитина К.¹,

Крупская Ю.², Кнупфер М.², Катаева О.¹

¹*ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН*

²*Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW-Dresden)*

@ kamil.ivshin@yandex.ru

Органические мультикомпонентные системы с переносом заряда обладают уникальными физическими свойствами, в частности оптическими и электронными, которые не присущи отдельным компонентам, что привело к их широкому использованию в молекулярной электронике. В качестве молекул доноров могут выступать ароматические полициклические углеводороды, а в качестве молекул акцепторов – хиноноподобные структуры, в частности производные тетрацианохинодиметана – $TCNQ$.

Известно, что электронные свойства комплексов с переносом заряда во многом определяются супрамолекулярной организацией молекул в кристалле, степенью переноса заряда, но в то же время зависят и от периферических взаимодействий, в которых участвуют молекулы донора и акцептора.

Так, одним из нас [1] было показано, что электронные свойства в серии фтор-замещенных $TCNQ$ принципиально меняются в зависимости от количества атомов фтора в молекуле. Подвижность носителей заряда в полевых транзисторах (ПТ) на кристаллах $TCNQ$ и F_4TCNQ значительно ниже, чем для F_2TCNQ . Кроме того, в первых двух случаях подвижность носителей заряда возрастает с увеличением температуры, тогда как для ПТ на кристалле F_2TCNQ подвижность носителей заряда имеет максимум в области низких температур. Главным образом эти различия определяются периферическими взаимодействиями с участием атомов фтора, водорода и азота.

Для выяснения взаимосвязи акцепторной способности фтор-замещенных $TCNQ$, периферических взаимодействий с участием фтора, топологии донорных компонентов и степенью переноса заряда, нами были получены бикомпонентные кристаллы с участием *тетрацена* и *хризена* в качестве донорных компонентов и молекул F_2TCNQ и F_4TCNQ в качестве акцепторов. F_xTCNQ ($x=2, 4$) и донорные молекулы связаны посредством $\pi \cdots \pi$ контактов и периферических $C \cdots N$ и $C-F \cdots H$ взаимодействий.

В серии полученных комплексов выделяется структура кристалла *тетрацен- F_2TCNQ* , в которой наблюдаются взаимодействия акцепторных молекул не только с донорами, но и между собой посредством $N \cdots H$ взаимодействий с образованием цепочки акцепторов вдоль кристаллографической оси [010]. В других системах взаимодействий между молекулами акцептора не наблюдается.

Степень переноса заряда в полученных комплексах составляет в пределах 0,1-0,2 e

Работа поддержана Российским Научным Фондом (грант № 21-13-00220).

[1] Krupskaya. Y., 2015, Adv. Mater. **27**. 2453-2458

**Исследование межмолекулярных взаимодействий в сокристалле
тетрацен- F_4 TCNQ посредством топологического анализа
распределения экспериментальной электронной плотности**
Ившин К.¹, Катаева О.¹, Нор М.², Хампел С.², Бюхнер Б.², Кнупфер М.²
¹*ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН*
²*Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW)*
@ kamil.ivshin@yandex.ru

Методом переноса пара были выращены монокристаллы комплекса с переносом заряда *тетрацен- F_4 TCNQ* высокого качества и были исследованы методами ИК- и УФ-спектроскопии, а также проведено изучение природы межмолекулярных взаимодействий и оценена их энергия на основе топологического анализа функции распределения электронной плотности, полученной из прецизионного рентгеноструктурного исследования кристалла при температуре 100 К. Оценка величины переноса заряда различными методами дает значение в диапазоне 0,10 e -0,20 e .

Донорные и акцепторные молекулы связаны посредством $\pi \cdots \pi$ взаимодействий. Суммарная энергия этих нековалентных контактов равняется примерно 11,3 ккал/моль на одну молекулу акцептора. Анализ электронной плотности выявил области положительной деформационной электронной плотности, направленные в сторону областей отрицательной деформационной электронной плотности.

Одномерная стопка дополнительно связана несколькими C–N $\cdots$ N и C–F $\cdots$ N неклассическими водородными связями. Энергия C–N $\cdots$ N взаимодействий равна 11,4 ккал/моль, что примерно сопоставимо с величиной энергии $\pi \cdots \pi$ взаимодействий, а C–F $\cdots$ N – 5,1 ккал/моль.

Все описанные выше контакты принадлежат взаимодействиям по типу закрытых оболочек

**Синтез и характеристика твердых растворов
(Ca, Sr)[C₂O₄] $\cdot$ nH₂O: фазовый состав, морфология кристаллов и
ионные замещения**

Изатулина А.Р., Русаков А.В., Кузьмина М.А., Франк-Каменецкая О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет

alina.izatulina@mail.ru

Для выяснения закономерностей включения Sr в оксалаты кальция (уэвеллит и уэдделлит) были синтезированы и исследованы твердые растворы (Ca,Sr)[C₂O₄] $\cdot$ nH₂O (n = 1, 2). Показано, что фазовый и элементный состав синтезированных твердых растворов, а также морфология их кристаллов сильно зависят от концентрации Sr в растворе. Впервые было показано наличие двух серий твердых растворов: изоморфного (Ca, Sr)[C₂O₄] $\cdot$ (2,5 – x)H₂O (Пр.гр. I4 / m) и изодиморфного Ca[C₂O₄] $\cdot$ H₂O (Пр.гр. P21/c) - Sr[C₂O₄] $\cdot$ H₂O (Пр.гр. P1). В природе оксалаты кальция найдены в биопленках, образующихся в результате взаимодействия продуктов метаболизма микроорганизмов с подстилающими породами. Результаты этой работы показали возможность различных ионных замещений в позициях кальция в кристаллических структурах оксалатов кальция, что открывает новую страницу в кристаллохимии солей щавелевой кислоты. Закономерности этих ионных замещений определяются как минеральным и элементным составом подстилающей породы, так и видовым составом населяющих их микроорганизмов. Например, мы обнаружили примеси стронция в кристаллах уэдделлита и уэвеллита талломах лишайников на Sr-содержащих апатитовых породах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-17-00141). Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ СИЛАНОЛЬНЫХ И СИЛОКСАНОВЫХ СВЯЗЕЙ В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ КРЕМНИЕВЫХ КИСЛОТ

Изотова Е.Д.^{1@}, Рудакова М.А.¹, Крутьева М.А..², Акберова Н.И.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань,
420008, Россия

²Юлихский исследовательский центр, г. Юлих, Германия

@ izotova.e.d@gmail.com

Теоретическое изучение процессов олигомеризации, формирования аморфных силикатов и структур с кристаллической решеткой требует использовать модели, адекватно описывающие изучаемые процессы. Особый интерес представляет применение реакционных силовых полей, позволяющих отслеживать структурные преобразования, что позволит отследить динамику и характер образования сложных молекулярных ансамблей.

В представляемой работе моделирование процессов олигомеризации кремниевых кислот проводилось с использованием реакционного силового поля FG [1]. Общий потенциал складывается из двухтельного потенциала Борна – Майера – Хаггинса (ВМН) и обобщенного трехтельного потенциала Стиллингера – Вебера (RSL2)[2]. Следует отметить, что параметры силового поля, изначально описывают структуру кварца, однако позднее авторы расширяют область применимости подхода и для описания поведения кремниевых кислот в водных растворах [3].

Изучаемая система на начальном этапе молекулярной динамики представлена равноудаленными молекулами ортокремниевой кислоты ($\text{Si}(\text{OH})_4$), которые в ходе проведения численного эксперимента взаимодействуют друг с другом, что приводит к формированию разнообразных структур с большим размером. Ранее продемонстрировано, что разнообразие низших олигомеров и их частотная характеристика, полученные с применением силового поля FG, сопоставима с экспериментом [2].

В связи с тем, что протоколы экспериментов моделирования конденсации кремниевых кислот, подразумевают использование высоких температур 1500–3000K [1, 3, 4] остается открытым вопрос о стабильности образующихся структур и их "времени жизни". В связи с этим в работе уделено особое внимание двум вопросам:

- оценка “времени жизни” ковалентной связи Si-O, которая может образоваться в процессе роста олигомерной цепи (силоксановая связь), а также связь, которая образуется при непосредственном взаимодействии с растворителем (силанольная связь).

- оценка “времени жизни” связей в образовавшемся олигомере. Для этого был выбран сформированный олигомер на последнем шаге молекулярной динамики, содержащий 13 атомов кремния и отслежены траектории существования связей в выбранной молекуле.

Для анализа “времени жизни” связей определялось количество соответствующего типа связей в составе выбранных олигомеров, зарегистрированных на последнем этапе молекулярной динамики или на 3 нс эксперимента. Затем, наличие, установленных вышеуказанном образом связей, регистрировалось на каждом шаге молекулярной динамики с учетом полученной “траектории” образования каждого олигомера в течение последних 250 пс эксперимента.

В результате установлено, что все силоксановые связи, обнаруженные в составе олигомеров на конечном этапе моделирования, сформировались и оставались неизменными 90 пс из исследованных 250 пс. В то время как процесс формирования силанольных связей продолжался в течении всего времени эксперимента для 20% системы, неизменными же в течение последних 90 пс оставалось около 40% силанольных связей.

[1] Feuston B.P., 1990, J. Phys. Chem. 94. 5351–56. doi: 10.1021/j100376a035

[2] Изотова Е.Д., 2020, Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. 162. 5–26. doi: 10.26907/2541-7746.2020.1.5-26

[3] Rao N.Z., 2004, J. Phys. Chem. B. 108. 12418–28. doi: 10.1021/jp049169f

[4] Rimsza J.M., 2018, Mater. Degrad. 2. doi: 10.1038/s41529-018-0039-0

ДЕСОЛЬВАТАЦИОННЫЕ SCSC ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ 4d- И 5f- МЕТАЛЛОВ

Илюхин А.Б.^{1, @}, Коротеев П.С.¹, Гавриков А.В.¹, Ефимов Н.Н.¹

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН
@ ilyukhin@gmail.com

Переходы монокристалл-монокристалл (Single crystal-to single crystal, SCSC) – группа структурных превращений, в ходе которых изменения молекулярной и/или кристаллической структуры вещества, не сопровождаются разрушением монокристалла. В случае координационных соединений (КС) значительная часть SCSC переходов обусловлена потерей сольватных и/или координированных молекул растворителей [1]. Поэтому обнаружение и изучение подобных переходов как инструмента направленного варьирования важных функциональных свойств КС (например, магнитных [2]) является чрезвычайно важной и актуальной задачей. В докладе обсуждаются подобные превращения разнوليгандных карбоксилатов Cd(II) и Ln(III).

Монокристалл $[\text{Cd}_2(\text{OOC}\text{Cym})_4(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH}$ ($\text{Cym} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$) на воздухе при 296 К претерпевает SCSC превращение, в ходе которого сольватная молекула EtOH вытесняет координированную молекулу H_2O с образованием соединения $[\text{Cd}_2(\text{OOC}\text{Cym})_4(\text{EtOH})_4]$ (Рис.1). Циклы $\text{R}_2^1(8) + \text{R}_1^1(6)$ при этом переходят в два $\text{R}_1^1(6)$ цикла, происходит двукратное уменьшение объема элементарной ячейки с повышением симметрии кристалла (пр.гр. P2_1 и $\text{P2}_1/\text{c}$ при 100 и 296 К соответственно).

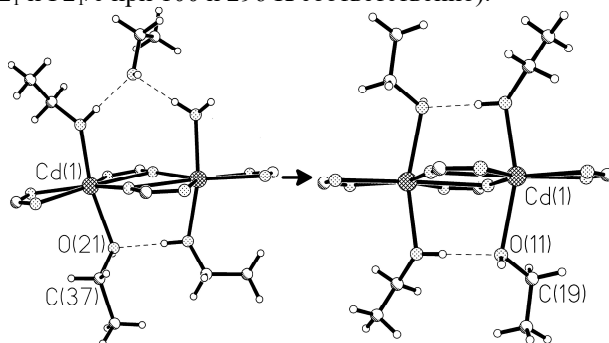


Рис.1

Для другого карбоксилата $\text{Cd} - [\text{Cd}(\text{OOC}\Sigma\text{ym})_2(\text{Phen})_2] \cdot n\text{MeCN}$, содержащего хелатный (η^2) и монодентатный (η^1) ΣymCOO^- лиганды ($n=2$) – установлено, что выдерживание монокристалла в перфторированном масле приводит к поэтапной потере сольватных молекул MeCN , а также к увеличению КЧ Cd с 7 ($n=2$), через 7+1 ($n=1$) до 8 ($n=0$) за счет $\eta^1 \rightarrow \eta^2$ перекоординации ΣymCOO^- (во всех трех кристаллах пр.гр. P-1, $V=2145, 1968, 1944 \text{ \AA}^3$, расстояние Cd-O 3.36, 2.82, 2.62 $\text{\AA}$ для $n=2, 1, 0$ соответственно).

В структуре гетеролептического ферроценкарбоксилата $[\text{Dy}_2(\text{OOCFc})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMSO} \cdot 3\text{MePh}$ ($\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$), синтезированного согласно [3], сольватные молекулы MePh образуют слои. Выдерживание монокристалла этого соединения в перфторированном масле при 5 °C в течении 30 дней привело к полному удалению MePh и получению монокристалла $[\text{Dy}_2(\text{OOCFc})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMSO}$. Строение слоя $[\text{Dy}_2(\text{OOCFc})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMSO}$ в кристаллах обоих КС одинаково. Данное SCSC превращение сопровождается значительным уменьшением объема элементарной ячейки (с 2266 до 1892 $\text{\AA}^3$) при сохранении симметрии кристалла (пр.гр. P-1).

Обсуждается методика проведения SCSC десольватации.

[1] Chaudhary A., Mohammad A., Mobin S. M. *Cryst. Growth Des.* **2017**. V.17. P.2893;

[2] Song Y.-M., Luo F., Luo M.-B., Liao Z.-W., Sun G.-M., Tian X.-Z., Zhu Y., Yuan Z.-J., Liu S.-J., Xua W.-Y., Feng X.-F. *Chem. Commun.* **2012**. V.48. P.1006;

[3] Efimov N., Koroteev P., Gavrikov A., Ilyukhin A., Dobrokhotova Z., Novotortsev V. *Magnetochemistry*. **2016**. V.2. P.38.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, грант 16-13-10407

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭНАНТИОЧИСТОГО
МЕТИЛ-2,3-БИС-(2,5-ДИОКСОПИРРОИДИН-1-ИЛ)-
ПРОПАНОАТА ИЗ РАЦЕМИЧЕСКОГО РАСТВОРА**

Исламов Д.Р.^{1@}, Ильин А.В.², Сайфина А.Ф.¹, Герасимова Д.П.¹,

Лодочникова О.А.¹

¹*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
Казанский научный центр РАН*

²*Казанский (Приволжский) федеральный университет*
@daut1989@mail.ru

Хиральность привлекает внимание химиков с тех пор, как Пастер объяснил это явление на молекулярном уровне, выполнив первое рацемическое разделение в 1848 году. Эффективное разделение хиральных смесей на чистые энантиомеры имеет большое значение как в фундаментальной химии так и в фармацевтической промышленности. Одним из наиболее эффективных методов осуществления энантиоочистки рацемической смеси является преимущественная кристаллизация. Однако с помощью этого метода можно отделить только небольшую часть хиральных органических молекул, поскольку рацемические кристаллы зачастую являются более стабильным, чем соответствующее энантиоочищенные кристаллы.

В данной работе обсуждается пример образования рацемических и энантиоочищенных кристаллов из рацемического раствора метил-2,3-бис-(2,5-диоксопирроидин-1-ил)-пропаноата.

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ 17-13-01209.

ВЫДЕЛЕНИЕ, ОЧИСТКА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГТФАЗЫ ERA ИЗ ЗОЛОТИСТОГО СТАФИЛОКОККА ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДОМ РСА

Исламов Д.^{1@}, Ключкова Э.¹, Бикмуллин А.¹, Валидов Ш.¹,
Юсупов М.², Усачев К.¹.

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет

²IGBMC, University of Strasbourg, France.

@daut1989@mail.ru

Одним из механизмов стресс-ответа, обеспечивающего выживание патогенных бактерий в неблагоприятных условиях, является выведение из цикла трансляции активных рибосом и их сохранение в неактивной форме (гибернация). Это дает клеткам патогенных микроорганизмов шанс пережить давление антибиотиков. В геноме патогенной бактерии *Staphylococcus aureus* было обнаружено 15 незаменимых белков, которые принадлежат к суперсемейству низкомолекулярных ГТФаз. Одним из таких белков является ГТФаза Era, которая участвует в процессе биогенеза (сборка 30S субъединицы) и стабильности рибосом, и может связываться, как с незрелой, так и со зрелой 30S рибосомной субъединицей. В настоящее время отсутствуют данные о строении и взаимодействии фактора Era с рибосомой *S. aureus*, которые, в свою очередь, могли бы показать каким образом точечные мутации в гене *era* могут увеличивать устойчивость к антибиотикам.

В рамках данной работы ген *era* из *S. aureus* был проклонирован для гетерологической экспрессии в клетках *E. coli* и проведена последующая очистка белка методом металл-хелатной аффинной хроматографии и гель-фильтрации. В результате были оптимизированы протоколы выделения и очистки белка и подобраны буферные условия для растворимости. Конечный препарат белка был сконцентрирован до 10 мг/мл и использовался для дальнейшего скрининга условий кристаллизации методом диффузии водяных паров в модификации «висячая капля». В результате были получены кристаллы белка Era в комплексе с негидрализующим аналогом ГТФ GppCp размером 100 мкм пригодные для дальнейших структурных исследований методом РСА.

Работа выполнена за счет средств гранта РФФИ 21-74-20034.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАММЕРИТА И ЕГО ТРЕТЬЕЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ

Исмагилова Р.М.^{1@}, Житова Е.С.^{1,2}, Золотарев А.А.¹, Кривовичев С.В.^{1,3}

¹ Санкт-Петербургский Государственный Университет

² Институт Вулканологии и Сейсмологии РАН

³ ФИЦ Кольский Научный Центр РАН

@ rezeda.m.ismagilova@gmail.com

Известно три полиморфных модификации соединения $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, две из которых установлены в природе – ламмерит и ламмерит-β, а также третья модификация ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ -III) – аналога которой в природе пока не было обнаружено. Ламмерит встречается в зонах окисления медно-полиметаллических руд и среди продуктов деятельности вулканических фумарол, например, среди продуктов эксгаляций Большого Трещинного Толбачинского Извержения (вулкан Толбачик, Камчатка, Россия) известны ассоциации ламмерита с его полиморфом ламмеритом-β [1, 2]. Синтетический аналог ламмерита и $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ -III получают методом гидротермального синтеза [3]. Ламмерит и ламмерит-β кристаллизуются в моноклинной сингонии, в пространственной группе $P2_1/a$, а третья модификация – в триклинной $P-1$ [1, 2, 3]. Структурный мотив ламмерита описывается цепочками двух типов, октаэдрическим и октаэдро-тетраэдрическим. Октаэдрические цепочки состоят из октаэдров CuO_6 , связанных по ребрам, а октаэдро-тетраэдрические представлены тетраэдрами AsO_4 , чередующимися с октаэдрами CuO_6 . Цепочки плотно связаны друг с другом посредством общих кислородных вершин [2]. В структуре ламмерита-β медные полиэдры (тетрагональные пирамиды CuO_5 , тригональные бипирамиды CuO_5 и искаженные октаэдры CuO_6), соединяясь по ребрам и вершинам, образуют шестичленные кольца. Такие кольца связываются между собой с помощью тетраэдра AsO_4 в вдвоенные «рифлёные» слои, которые, в свою очередь, объединяются в трехмерную постройку тетраэдрами AsO_4 [1]. В структуре $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ -III димеры Cu_2O_8 и квадраты CuO_4 соединяются по вершинам, образуя медно-кислородные слои, которые объединяются в единый каркас посредством AsO_4 тетраэдров [3].

Синтетический аналог ламмерита был получен в результате гидротермального синтеза при температуре 200 °С с соотношением

исходных реагентов $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и CsH_2AsO_4 1:1. Следует отметить, что при соотношении реагентов 3:2 и при прочих равных условиях была получена триклинная модификация $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ с незначительной примесью аналога ламмерита. Это объясняется образованием в ходе синтеза серной кислоты, содержание которой зависит от исходного количества сульфатных анионов, источником которых послужил реагент $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, в случае кристаллизации триклинной модификации содержание серной кислоты составило 53.1 г/л, а при образовании ламмерита - 18.9 г/л. Следовательно, синтез ламмерита происходит в менее кислой среде, а образование триклинной модификации с небольшой примесью ламмерита происходит в условиях повышенной кислотности раствора.

Высокотемпературная рентгеновская дифракция $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ -III и ламмерита проводилась в интервале температур 25-900 °С. Обе модификации $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ стабильны в интервале температур 25-900 °С. Коэффициенты теплового расширения ламмерита α_{max} и α_{min} при $T=500$ °С равны 11.1 и 8.3×10^{-6} °С⁻¹, соответственно. Коэффициенты теплового расширения α_{max} и α_{min} $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ -III при той же температуре составляют 17.6 и 1.5×10^{-6} °С. Из этого следует, что в случае ламмерита анизотропия термического поведения проявлена слабо, соотношение $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$ варьируется в пределах от 1.4 до 2.7, в зависимости от температуры, в то время как третья модификация резко анизотропна, $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$ в среднем составляет 16.3.

Максимальное расширение ламмерита происходит вдоль структурных цепочек. Вероятно, анизотропия теплового поведения ламмерита вызвана шарнирными деформациями медно-кислородных октаэдров в этих цепочках. Анизотропия теплового поведения $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ -III определяется слоистым мотивом структуры, максимальное расширение происходит перпендикулярно слоистости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-35-90007. Эксперименты проводились с использованием оборудования ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного Парка СПбГУ.

[1] Starova G.L., Vergasova L.P., Filatov S.K., Britvin S.N., Ananyev V.V., 2011, *Zapiski RMO*. **140(5)**. 46-51

[2] Hawthorne F.C., 1986, *American Mineralogist*. **71**. 206-209.

[3] Effenberger H., 1988, *Monatshefte Fur Chemie Chemical Monthly*. **119(10)**. 1103–1112.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ Zn-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ: АНАЛИЗ БАЗЫ ДАННЫХ ICSD

Кабанов А.А.^{1,2,@}, Морхова Е.А.^{1,2}, Ляйзеганг Т.^{1,3}, Адамс Ш.⁴, Блатов В.А.^{1,2}

¹ Самарский государственный технический университет

² Самарский национальный исследовательский университет им.

академика С.П. Королева

³ Фрайбергская горная академия

⁴ Национальный университет Сингапура

@ artkabanov@mail.ru

Мультивалентные металл-ионные аккумуляторы привлекают значительное внимание исследователей благодаря высокой теоретической удельной объёмной емкости и доступности материалов для их производства. Однако поиск подходящих активных материалов с высокой подвижностью мультивалентных рабочих ионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) является нетривиальной задачей. В данном исследовании мы последовательно применили различные теоретические подходы для поиска Zn-ионных кристаллических проводников и анализа их ионной проводимости.

Вначале из базы данных ICSD были отобраны все Zn-содержащие тернарные и кватернарные кислород-содержащие соединения. Далее, при помощи программы ToposPro [1] был проведен анализ свободного пространства в соединениях, и отобраны структуры с пустотами, подходящими по размеру для диффузии ионов Zn^{2+} . Всего было найдено 334 соединения, в которых теоретически возможна диффузия ионов цинка, из них 83 соединения ранее не исследовались в качестве цинк-ионных проводников.

На следующем этапе был применен метод валентных усилий связи (BVSE), реализованный в программе SoftBV [2], и определена энергия миграции E_m для каждого типа ионов в структуре. В выборке были оставлены только те соединения, в которых наименьшая энергия миграции у ионов цинка – всего было идентифицировано 27 таких соединений. Для этих соединений была рассчитана ионная проводимость в рамках кинетического метода Монте-Карло (программа SoftBV). В результате была определена группа из девяти наиболее перспективных соединений, обладающих низкой энергией

активации диффузии ионов цинка и высокими значениями ионной проводимости. Для этих соединений энергия активации диффузии была пересчитана в рамках более точной теории функционала электронной плотности (DFT), реализованной в программе VASP [3], а также посчитана энергия образования вакансий E_V . Полученные результаты схематично представлены на рисунке 1 и опубликованы в [4].

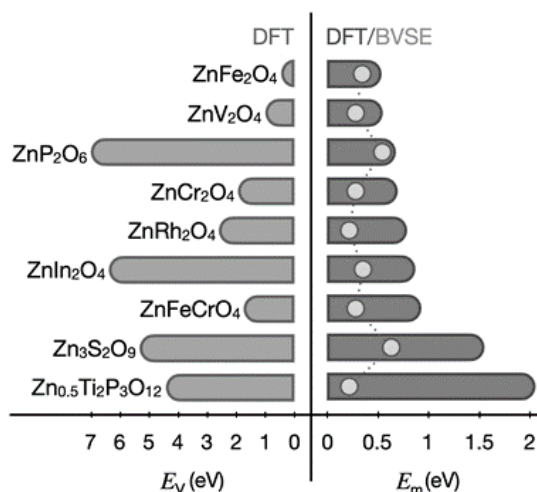


Рисунок 1. Список наиболее перспективных Zn^{2+} -ионных проводников, а также соответствующие значения энергии миграции E_m ионов цинка, независимо рассчитанные в рамках методов DFT и BVSE, и энергии образования вакансии в подрешётке цинка E_V .

Работа выполняется при поддержке грантов РНФ 19-73-10026 и РФФИ 20-33-90018.

[1] Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M., 2014, Cryst. Growth Des. **14**(7). 3576-3586.

[2] Chen H., Wong L.L., Adams S., 2019, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **75**(1). 18-33.

[3] Kresse G., Furthmüller, J. 1996, Phys. Rev. B. **54**(16). 11169.

[4] Morkhova E.A., Rothenberger M., Leisegang T., Adams S., Blatov V.A., Kabanov A.A., отправлено в журнал.

Топологическая классификация атомных сеток минералов

Кабанова Н.А.

*Самарский Государственный Технический Университет,
Международный научно-исследовательский центр по
теоретическому материаловедению (МНИЦТМ), г. Самара,
Самарская область, Россия, weterster@gmail.com*

В основе принятой в настоящее время классификации минералов лежат химический состав и кристаллическая структура. Большое внимание уделяется также генезису и роли различных минералов в строении горных пород: одни встречаются редко и представляют собой лишь незначительные и необязательные включения; другие слагают основную массу, определяя их свойства. Современная номенклатура минералов базируется на кристаллохимической основе и регулярно уточняется. В настоящее время появляется все больше работ, в которых для поиска различных закономерностей исследуются топологические характеристики кристаллической структуры минералов [1].

Недавний всплеск интереса к периодическим атомным сеткам и тайлингам применительно к описанию топологии таких материалов, как координационные полимеры и металлоорганические каркасы (MOF) способствовал распространению топологического метода анализа кристаллических структур во все сферы материаловедения.

В данной работе при помощи комплекса TOPOSPRO [2] были проанализированы атомные сетки минералов, содержащихся в базе данных American Mineralogist Crystal Structure Database [3]. Кристаллические структуры рассортированы по основным топологическим типам. Найдены взаимосвязи между минералами, принадлежащим к одному кристаллохимическому типу.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-73-10026

[1] Блатов В. А. Методы топологического анализа атомных сеток // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. С. S166-S173.3.

[1] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576-3586.

[3] <https://rruff.info/AMS/amcsd.php>

ПЕРВЫЙ ПРОВОДЯЩИЙ СПИН-КРОССОВЕР
НА ОСНОВЕ КАТИОННОГО КОМПЛЕКСА Mn(III)
С ЭЛЕКТРОНОАКТИВНЫМ TCNQ
С ГИСТЕРЕЗИСОМ 50 К

Казакова А.В.^{1,@}, Тиунова А.В.^{1,2}, Корчагин Д.В.¹, Ягубский Э.Б.¹

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

²*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
г. Москва, Россия*

@ kazakova@icp.ac.ru

Явление спин-кроссовера (СКО) представляет собой изменение спинового состояния металлокомплексов между высокоспиновым и низкоспиновым, сопровождающееся изменениями локальной среды 3d-металлов с заселенностью d-оболочки от d^4 до d^7 . Комплексы переходных металлов способны проявлять СКО под воздействием внешних факторов, таких как температура, давление и облучение светом. Внутриатомные переходы электронов в 3d-металлах влияют, в основном, только на магнитные и оптические свойства координационных соединений.

В последние годы активно ведутся работы по синтезу молекулярных систем, сочетающих проводимость с СКО в одной кристаллической решетке. Проводимость в таких системах обеспечивается носителями заряда в органических ион-радикальных слоях. Для формирования проводящей подсистемы можно использовать 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (TCNQ). Акцепторы и доноры электронов в этих системах переноса заряда должны находиться в состоянии частичного восстановления или окисления, чтобы способствовать повышению проводимости.

Переходы между спиновыми состояниями в системах d^4 металлов являются редкими и представлены, в основном, комплексами Mn(III) и Cr(II), в которых один электрон переходит между t_{2g} и e_g орбиталями. Mn(III) является особенно интересным кандидатом для СКО, поскольку имеет ярко выраженный эффект Яна–Теллера (JT) в высокоспиновом состоянии (HS).

Известные комплексы Mn(III) с основаниями Шиффа (N₄O₂) находятся в высокоспиновом состоянии вплоть до гелиевых температур и не проявляют СКО. Использование модифицированного основания Шиффа с углеродным скелетом, увеличенным на две метиленовые группы, позволило получить комплекс, проявляющий СКО. Кислород в этом соединении находится в *транс*-положении, в отличие от ранее известных комплексов (рис. 1).

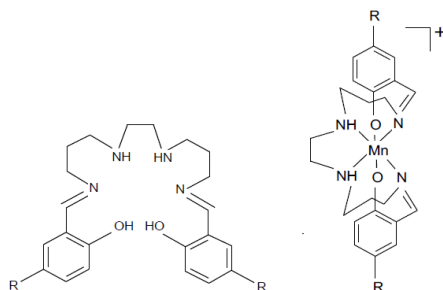


Рисунок 1. Схематичное строение лиганда-основания Шиффа (R = Cl (**I**), Br (**II**)) и комплекса [Mn(5-R-sal-N-1,5,8,12)]⁺

Спин-кроссовер системы с широкими петлями гистерезиса привлекают большее внимание, поскольку имеют большой потенциал для практического применения в устройствах молекулярной памяти. В настоящей работе впервые был использован электроноактивный TCNQ в качестве противоиона в комплексах Mn (III) с семейством лигандов sal-N-1,5,8,12. Синтезированы два изоморфных комплекса: [Mn(5-Cl-sal-N - 1,5,8,12)]TCNQ_{1.5}·2CH₃CN, (**I**) и [Mn(5-Br-sal-N - 1,5,8,12)]TCNQ_{1.5}·2CH₃CN (**II**). Исследована их кристаллическая структура методом PCA И EXAFS-спектроскопии, изучены магнитные и проводящие свойства. Установлено, что комплекс **I** демонстрирует скачкообразный спиновый переход с рекордной шириной гистерезиса 50 К при T_c[↓] = 73 К и T_c[↑] = 123 К, в то время как комплекс **II** не показывает спинового перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2020-779).

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МОРФОТРОПНЫЕ
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В ГРУППЕ СОЕДИНЕНИЙ
 $M[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_n$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; n = 0-1.0$)**

Калашникова С.А.^{1@}, Корняков И.В.^{1,2}, Гуржий В.В.¹

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

²*Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, Россия*

kalashnikova.soff@gmail.com

Монокристаллы соединений $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ (**1**), $\text{K}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**2**), $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ (**3**) и $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**4**) были получены методом изотермического испарения при комнатной температуре. Использовались растворы дигидрата ацетата уранила, карбоната аммония и хлорида натрия, калия, рубидия и цезия для **1**, **2**, **3** и **4** соответственно. Отобранные монокристаллы были изучены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа при температуре 100 К для **2**, **3**, **4** и 296 К для **1** с использованием дифрактометра Bruker Карра Apex II Duo.

Параметры элементарных ячеек были определены методом наименьших квадратов [1]. Структуры соединений решены прямыми методами и уточнены с использованием программ Shelx, интегрированных в комплексе Olex2. **1**: $P2_13$, $a = 10.721(6) \text{ \AA}$, $V = 1232.4(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1 = 0.041$. **2**: $I4_1/a$, $a = 14.222(5)$, $c = 25.715(8) \text{ \AA}$, $V = 5201(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$, $R_1 = 0.037$. **3**: $I4_1/a$, $a = 13.787(3)$, $c = 27.511(7) \text{ \AA}$, $V = 5230(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$, $R_1 = 0.037$. **4**: $P\bar{1}$, $a = 8.353(4)$, $b = 11.008(5)$, $c = 15.354(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.409(11)$, $\beta = 100.140(9)$, $\gamma = 96.370(9)^\circ$, $V = 1297.5(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1 = 0.036$.

Структуры **1**, **2** и **3** содержат один симметрично неэквивалентный катион уранила. Структура **4** содержит два независимых катиона уранила. Каждый уранил-ион в экваториальной плоскости координирован шестью атомами кислорода, принадлежащих трем ацетатным группам. Образованные таким образом гексагональные дипирамиды (координиционные полиэдры атомов U^{6+}) имеют три общих ребра с (CH_3COO) -группами, формируя уранил-три-карбонатные кластеры, являющиеся основой структуры соединений **1–4**.

Количество кристаллографически неэквивалентных ацетатных групп увеличивается от одной в структуре **1** до трех в структуре **2** и **3** и шести в структуре **4**, при этом увеличивается количество независимых атомов урана и понижается симметрия (от кубической в структуре **1** до триклинной в структуре **4**).

Основные структурные различия, приводящие к морфотропным изменениям в семействе соединений $M[(UO_2)(CH_3COO)_3](H_2O)_n$ ($M = Na, K, Rb, Cs; n = 0-1.0$) связаны с ионными радиусами щелочных катионов. Первое преобразование связано с замещением атомов Na атомом K, в результате чего симметрия понижается с кубической $P2_13$ до тетрагональной $I4_1/a$. Это связано со значительной разницей между ионными радиусами атомов Na и K ($\sim 0.44 \text{ \AA}$). Замещение атомов K атомами Rb не приводит к существенным изменениям структуры, так как различие между ионными радиусами не столь значительно, как в предыдущем случае ($\sim 0.06 \text{ \AA}$). Замещение атомов Rb на атомы Cs так же приводит к структурным изменениям в виду более существенного различия между ионными радиусами ($\sim 0.17 \text{ \AA}$), в результате чего симметрия понижается до триклинной.

Работа выполнена при поддержке СПбГУ, а также гранта Российского Научного Фонда № 18-17-00018. Рентгеновские исследования проведены в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

[1] Korniyakov I.V., 2020, Z. Kristallogr. 10.1515/zkri-2019-0070

СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ПРИРОДА ОКРАСКИ КАРЛТОНИТА (МОН-СЕНТ-ИЛЕР, КАНАДА) И ФТОРКАРЛТОНИТА (МУРУН, РОССИЯ)

Канева Е.В.^{1,2@}, Шендрик Р.Ю.¹, Радомская Т.А.^{1,2}

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

²Иркутский национальный исследовательский технический
университет

@kev604@mail.ru

Карлтонит и фторкарлтонит (F-аналог карлтонита) - редкие силикаты, кристаллизующиеся в породах щелочных массивов Мон-Сент-Илер (Канада) и Мурун (Россия). Кристаллическая структура минералов состоит из силикатных слоев, слоев Na- и Ca-центрированных полиэдров, и катионов K, занимающих полости внутри восьмигранных силикатных колец. Молекулы воды расположены в полостях двойных силикатных слоев. Изолированные CO₃-группы соединены вершинами с полиэдрами внутри Na-Ca-слоев. Канадский карлтонит по сравнению с фторкарлтонитом из Мурунского массива имеет более низкое содержание F (~0.7 вес% vs ~1.1 вес%), K₂O (~3.61 вес% vs ~4.35 вес%) и SrO (~0.06 вес% vs ~0.22 вес%), вместе с тем более высокое среднее содержание Al₂O₃ (~0.11 вес% vs ~0.04 вес%). Соответственно, рассчитанная атомная доля F, замещающего группу OH в кристаллической структуре, для изученного карлтонита находится в диапазоне от 0.36 до 0.41 атомов в формульной единице по сравнению с 0.53-0.67 во фторкарлтоните. Усредненная формула карлтонита из Мон-Сент-Илера: K_{0.82}Na_{4.03}Ca_{3.92}Sr_{0.01}Si_{7.98}Al_{0.02}O₁₈(CO₃)_{3.85}(OH_{0.61}F_{0.39})·0.97H₂O; тогда как K_{0.99}Na_{3.86}Ca_{3.87}Sr_{0.02}Si_{7.99}Al_{0.01}O₁₈(CO₃)_{3.81}(F_{0.60}OH_{0.40})·1.11H₂O – формула, полученная для Мурунского фторкарлтонита.

Уточнение кристаллической структуры карлтонита выявило структурное разупорядочение: позиция атома K расщеплена на две под-позиции, K1 и K2, которые согласно уточнению, заполнены на ~ 89 и 6%, соответственно. При этом атом K во фторкарлтоните упорядочен. В остальном, никаких существенных структурных

различий между изученными кристаллами карлтонита и фторкарлтонита не наблюдается.

ИК-спектры карлтонита и фторкарлтонита совпадают в области колебаний $(\text{CO}_3)^{2-}$ комплексов и силикатного радикала, однако в области $3000\text{--}3900\text{ см}^{-1}$, структура полос, связанных с валентными колебаниями H_2O отличается. По данным ИК-спектроскопии фторкарлтонит содержит больше воды в структурных полостях, тогда как в карлтоните наблюдается интенсивный пик при 3580 см^{-1} , связанный с гидроксил-анионом, который замещает фтор. Во фторкарлтоните интенсивность этой полосы значительно слабее.

В карлтоните и фторкарлтоните также наблюдалась фотолюминесценция с максимумом около 400 нм при возбуждении в области 330 нм . Это свечение вызвано $5d\text{--}4f$ переходами в ионах Ce^{3+} , которые замещают ионы кальция. В силу того, что кристаллическое поле этого лиганда немного различается в карлтоните и фторкарлтоните, длинноволновая полоса возбуждения люминесценции во фторкарлтоните смещена в область более коротких длин волн по сравнению с карлтонитом.

Впервые была установлена природа синей окраски карлтонита и фторкарлтонита. На основе изучения спектров оптического поглощения и ЭПР сделан вывод о том, что синяя окраска вызвана наличием в структуре минералов радикалов $(\text{CO}_3)^{\bullet-}$. Термический отжиг приводит к уменьшению яркости окраски образцов и сигнала ЭПР в них. Кристаллы становятся прозрачными, и ЭПР сигнал исчезает в образцах, прогретых до температуры 650 К . Однако окраска восстанавливается при радиационном облучении образцов.

Авторы благодарят П. Плечова, предоставившего образец карлтонита для исследования, и С. Слепнёва и А. Романенко за предоставленный для изучения образец фторкарлтонита, а также М. Митичкина, О. Белозерова и В. Даниловскую за сотрудничество.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Ученого Совета ИРНИТУ № 18-РАН-2020.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ НИТРАТЫ СКАНДИЯ, ИТТРИЯ, ИНДИЯ – МОЧЕВИНА – ВОДА

Караваяев И.А.^{1,@}, Савинкина Е.В.¹, Давыдова М.Н.¹, Бузанов
Г.А.², Григорьев М.С.³

¹*МИРЭА-Российский технологический университет
(Институт тонких химических технологий имени М.В.
Ломоносова)*

²*Институт общей и неорганической химии имени Н.С.
Курнакова*

³*Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина РАН
@ mister.karavaev@inbox.ru*

Комплексные соединения нитратов переходных и редкоземельных элементов с амидными лигандами стали объектом повышенного интереса исследователей в связи с развитием высокотемпературного самораспространяющегося синтеза в растворах – solution combustion synthesis (SCS). Данный метод позволяет получать разнообразные наноразмерные материалы, которые находят применение в качестве катализаторов, люминофоров и компонентов различных супрамолекулярных систем.

Нам удалось выделить из водных растворов и охарактеризовать комплексы нитратов скандия, иттрия и индия с мочевиной. Было показано, что в системах $M(NO_3)_3$ -Ur- H_2O реализуется соотношение 1:4 (для комплексов Y, Sc) и 1:6 для комплекса In. Комплексы состава 1:2, 1:1 выделить из водных растворов не удалось. Для установления состава и индивидуальности полученных комплексов использовали элементный анализ, ИК-спектроскопию, РФА, термический анализ (термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию). Структуры всех комплексов были определены методом РСА.

Комплексы индия и иттрия имеют ионное строение – $[In(Ur)_6](NO_3)_3$, $[Y(Ur)_4(H_2O)(NO_3)_2]NO_3$. Для скандия, в зависимости от условий синтеза, может быть получен либо биядерный комплекс $[(NO_3)(H_2O)(Ur)_2Sc(\mu-OH)_2Sc(Ur)_2(H_2O)(NO_3)](NO_3)_2$, либо комплекс состава $[Sc(Ur)_4(H_2O)(NO_3)_2]NO_3$, в котором координационное число скандия равно 9.

Все комплексы были подвергнуты термической деструкции. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии удалось

определить температурные интервалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Методом РФА показано, что конечными продуктами термической деструкции являются оксиды скандия, иттрия и индия, причем оксид скандия, исходя из данных РФА, является наноразмерным.

Информация о составе и строении полученных комплексных соединений поможет выбрать оптимальные условия для синтеза наноразмерных оксидов переходных металлов и лантаноидов методом СВС.

Рентгеноструктурный анализ выполнен в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Рентгенофазовый анализ проведен в ЦКП ИОНХ РАН.

[1] Solubilities Data Series—Volume 13: Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates: S. Siekierski, M. Salomon and T. Mioduski (Editors), Pergamon, London, 1983.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННО ГИБКИХ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ – ПРЕКУРСОРОВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Кендин М.П.^{1,@}, Цымбаренко Д.М.²

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва,
Россия

@ mr.kendin@mail.ru

В настоящей работе мы представляем синтез, кристаллическую структуру и термическое поведение пропионатов (Prop^-) и изовалератов ($^i\text{Val}^-$) редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln), а также их разнолигандных комплексов (РЛК) с моноэтаноламином (МЕА) и диэтилен-триамином (DETA) – прекурсоров РЗЭ-содержащих оксидных наноматериалов (тонких пленок, наночастиц и т.д.).

В рамках работы были синтезированы сольваты общего состава $\text{LnProp}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{HProp}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}$) и $\text{Ln}^i\text{Val}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$). По данным рентгеновской дифракции в исследуемых системах установлено существование структур различной топологии: молекулярной ($[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0,5\text{HProp}$, $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4^i\text{Val}_6]$), цепочечной ($[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и слоистой ($[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$, три модификации, из них два политипа) [1]. Модификация исходных сольватов хелатирующими аминлигандами приводит к образованию кристаллических РЛК цепочечного ($[\text{Ln}_2(\text{DETA})\text{Prop}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$), молекулярного ($[\text{Ln}(\text{DETA})_2\text{Prop}_3]$, $[\text{Ln}_2(\text{DETA})_2\text{Prop}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$) и ионного ($[\text{Ln}(\text{DETA})_2\text{Prop}_2]\text{Prop} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $(\alpha, \beta)\text{-}[\text{Ln}(\text{DETA})_2\text{Prop}_2]\text{Prop}$) строения, которые обладают низкими ($<750^\circ\text{C}$) температурами разложения.

Растворы $\text{Ln}^i\text{Val}_3\text{-DETA-}^i\text{PrOH}$ показывают высокую эффективность в химическом осаждении тонких пленок, как было продемонстрировано на примере пленок $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{hastelloy}$ и $\text{LaLuO}_3/\text{SrTiO}_3$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-33-70096.

[1] Kendin M., Tsybarenko D., 2019, J. Anal. Appl. Pyrol. **140**. 367-375

НОВЫЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИ ВЕРОЯТНЫЕ ОКСОСОЛИ КАЛИЯ И МАРГАНЦА: ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Кирюхина Г.В.^{1,2,@}, Якубович О.В.¹

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

²Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка

@g-biralo@yandex.ru

Три новые минералогически вероятные оксосоли калия и марганца получены в среднетемпературных гидротермальных системах в виде монокристаллов. С использованием синхротронного излучения в низкотемпературных условиях ($\lambda = 0.64066 \text{ \AA}$, $T = 100 \text{ K}$, $R = 0.0248$) изучена триклинная кристаллическая структура нового трубчатого силиката, $\text{K}(\text{K}_{0.72}\text{Na}_{0.28})\text{Mn}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (рис. 1а), высококалийевого аналога манаксита, редкого минерала ультрааппаитовых пегматитов [1]. Методом рентгеноструктурного анализа также решены моноклинные кристаллические структуры двух новых фосфатогидратов $\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{P}_2\text{O}_7]_2$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 293(2) \text{ K}$, $R = 0.0233$) и $\text{KMn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 152(5) \text{ K}$, $R = 0.0156$).

Для трёх новых оксосолей выделены морфотропные ряды, детальный кристаллохимический анализ которых позволил выявить корреляции между параметрами элементарных ячеек соединений ряда, их структурными особенностями и размером катионов, формирующих кристаллические структуры.

Установлены топологические связи с минералами производных структурных типов. Структуру нового дифосфата $\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{P}_2\text{O}_7]_2$ образуют колонки октаэдров (рис. 1б), топологически сходные с колонками делящих ребра полиэдров, участвующих в формировании кристаллической структуры фаррингтонита $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, минерала метеоритов, где он сингенетичен с оливином [2]. В кристаллической постройке новой фазы $\text{KMn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]$ (рис. 1в) выделена катионная подструктура алюмофосфатных слоёв $[(\text{AlO}_2)_2(\text{PO}_4)_2]_\infty$ топологии полевых шпатов – одних из самых распространённых в земной коре минералов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ по гранту № 19-77-00081.

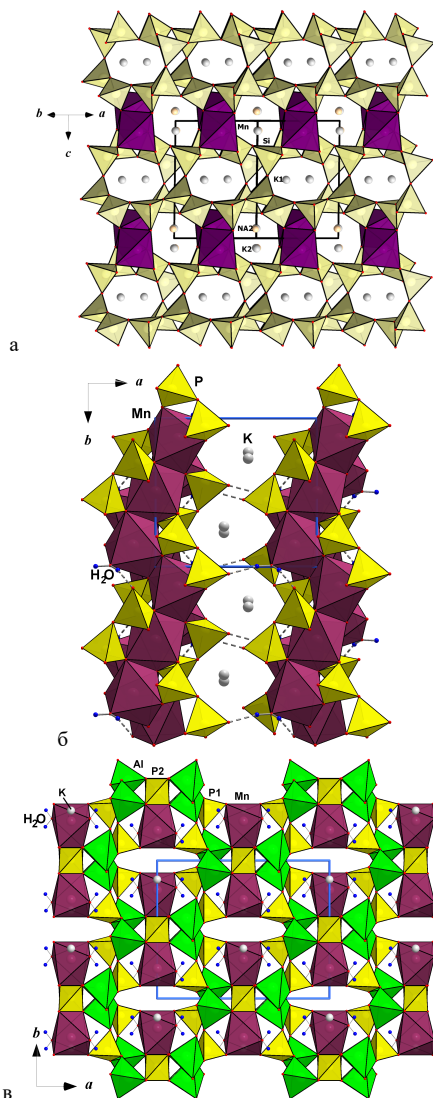


Рис. 1. Кристаллические структуры новых оксосолей:

$K(K_{0.72}Na_{0.28})Mn[Si_4O_{10}]$ (а), $K_2Mn_3(H_2O)_2[P_2O_7]_2$ (б), $KMn(H_2O)_2[Al_2(PO_4)_3]$ (в).

[1] Кирюхина Г.В., Якубович О.В. и др., 2020, Кристаллография. **65**. 32-39.

[2] Кирюхина Г.В., Якубович О.В. и др., 2016, Кристаллография. **61**. 774-781.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) И ИРИДИЯ(III) С β -ДИКЕТОНАМИ

Киселева М.А.^{1,2,@}, Захаров А.Ю.¹, Беззубов С.И.¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
@ marina.kiseleva@chemistry.msu.ru

В настоящее время циклометаллированные комплексы платиновых металлов активно используются в качестве фотосенсибилизирующего красителя в солнечных ячейках. Однако возникает потребность в увеличении эффективности таких устройств, что может быть достигнуто путем модификации лигандов или заменой металла. Ранее проводились работы по изучению влияния различного лигандного окружения в комплексах рутения(II) и иридия(III), но исследований для комплексов родия(III) практически не существует. Кроме того, сравнение структур аналогичных комплексов родия и иридия имеет важное значения для возможности предсказания их свойств.

В связи с этим, в рамках настоящей работы была поставлена цель выяснить, как замена иридия(III) на родий(III) влияет на структуру, оптические и окислительно-восстановительные свойства комплексов, а также сформулирована задача выявить корреляции между природой заместителей в β -дикетонатном «якорном» лиганде и упомянутыми выше свойствами комплексов. Для этого были синтезированы две аналогичные серии из 4 циклометаллированных комплексов родия (III) и иридия (III) с 2-фенилпиридином в качестве модельного «антенного» C^N -лиганда и различными ароматическими β -дикетонами.

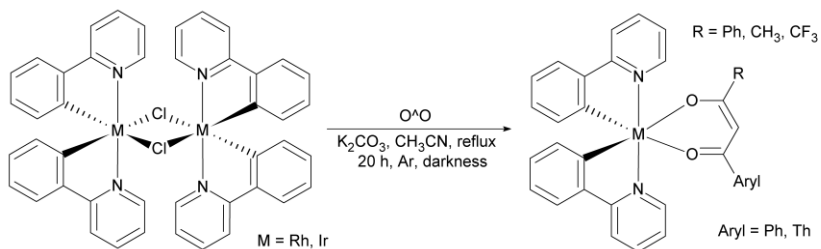


Схема 1. Синтез циклометаллированных комплексов.

Полученные соединения охарактеризованы ^1H ЯМР, масс-спектрометрией высокого разрешения, а также проведено полное структурное исследование комплексов. Впервые получены две различные структуры родиевого димера с мостиковыми атомами хлора, не изоструктурные димеру на основе иридия. Показано, что разнолигандные дикетонатные комплексы образуют различные кристаллические упаковки в зависимости от координированного дикетоната, тогда как замена металла на упаковку не влияет. При помощи электронной спектроскопии поглощения и циклической вольтамперометрии были установлены зависимости положения длинноволновых полос в спектрах комплексов и редокс-потенциалов от металла и β -дикетонатного лиганда.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10084)

МАГНИТНОЕ РАЗБАВЛЕНИЕ И ИЗМЕНЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

Кискин М.А.^{1@}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

Москва, Россия

mkiskin@igic.ras.ru

Главная особенность кристаллов сохранять периодичность активно используется для допирования с целью реализации уникальных индивидуальных свойств допируемого вещества для создания магнитных, люминесцентных или оптически-активных материалов. Изоляция парамагнитной частицы в диамагнитной матрице снижает вероятность обменных и/или диполь-дипольных взаимодействий между ними.

В этой работе приведены результаты применения подхода магнитного разбавления мооядерного комплекса кобальта(II) аналогичным комплексом цинка, которое сопровождается изменением кристаллической решетки и переключением жесткой магнитной оси на легкую. Методом рентгеновской дифракции показано, что постепенная замена парамагнитных ионов кобальта Co(II) ($S = 3/2$) на диамагнитные ионы Zn(II) в кристаллах состава $[\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{piv})_2(2\text{-NH}_2\text{-Py})_2]$ (**1_x**) (где piv – анион пивалиновой кислоты, 2-NH₂-Py – 2-минопиридин, $x = 1, 0.9, 0.75, 0.5, 0.25, 0.1, 0.03, 0.01, 0$) способствует изменению локального координационного окружения искаженного октаэдрического на искаженное тетраэдрическое (рис. 1), что выражается в изменении магнитных характеристик.

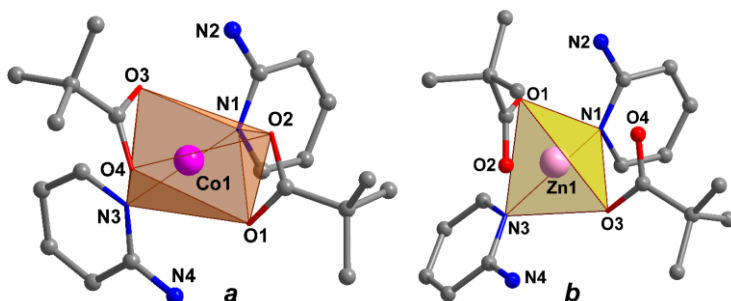


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов $[\text{Co}(\text{piv})_2(2\text{-NH}_2\text{-Py})_2]$ (a) и $[\text{Zn}(\text{piv})_2(2\text{-NH}_2\text{-Py})_2]$ (b).

САМОСБОРКА И САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ.

Клечковская В.В.^{1,@}, Орехов А.С.^{1,2}, Кононова С.В.³

¹*Первый химический институт РАН*

¹*Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова, ФНИЦ*

«Кристаллография и фотоника» РАН

²*НИЦ «Курчатовский институт»*

³*Институт высокомолекулярных соединений РАН*

@ klechvv@crys.ras.ru

Одна из перспективных областей, интенсивно разрабатываемая в последнее время, - изготовление тонких пленок из чередующихся слоев поликатиона и полианиона, получаемых путем последовательного нанесения на различные поверхности противоположно заряженных полиэлектролитов из водных растворов. Известно, что в растворах диффузионные столкновения противоположно заряженных полиионов приводят к их ассоциации благодаря установлению случайных межцепных солевых связей, то есть к образованию интерполимерных комплексов. Затем была обнаружена способность макроскопических образцов слабо сшитых полиэлектролитных гидрогелей поглощать противоположно заряженные линейные полиэлектролиты из водных растворов с образованием путем самосборки сшитых интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) [1].

Важным направлением, где используются ИПЭК является создание первапорационных разделительных мембран на основе природных и синтетических полимеров [2]. Существуют результативные способы получения диффузионных слоев путем самосборки ИПЭК на стадии пленкообразования, и первапорационные мембраны, содержащие интерполимерные комплексы в составе диффузионных слоев, отличаются высокой производительностью и селективностью при выделении полярных жидкостей. Однако на сегодня спектр разработанных/используемых эффективных мембран, характеризующихся высокой селективностью в процессах разделения пенетрантов, близких по своим физико-химическим свойствам, ограничен. Причина кроется в том, что изучались и анализировались только свойства, а не структура, хотя очевидно, что транспортные

свойства зависят от структуры каждого из формирующих мембрану слоев. Поскольку в литературе отсутствовали сведения, касающиеся структурных изменений, происходящих с полиэлектролитными компонентами, участвующими в образовании ИПЭК, данная работа была нацелена на решение задачи получения как можно более подробных данных о структурных характеристиках полислоистых полимерных композитов для визуализации их морфологических особенностей и выявления структурных перестроек в процессе формирования образца.

Объектами для исследования были выбраны модельные полислоистые пленки, перспективные для создания первапорационных мембран, формируемые на основе слоев хитозана (ХЗ) и различных природных полисахаридов (обладающих аналогичным стереорегулярным строением цепей, относительно высокой жесткостью, сильными межмолекулярными взаимодействиями). Было показано, что на стадии формирования пленки из раствора полимера в результате его полива на поверхность другого полимера, находящегося в гелеобразном состоянии, в области контакта могут происходить изменения надмолекулярной организации. Показано, что целый ряд факторов - химическая структура полимеров, местоположение и количество взаимодействующих групп, состав комплексов, условия получения и последующая обработка материалов – могут оказывать определяющее влияние на транспортные свойства. Предполагается, что образующиеся при этом самоорганизующиеся структуры ИПЭК определяют селективные свойства мембраны.

Процесс комплексообразования между ХЗ и сульфэтилцеллюлозой (СЭЦ) в качестве противоионов изучали в работах [3,4]. Были получены первые результаты для определения структурных особенностей самоорганизующейся пленки с использованием рентгеновской дифракции (дифрактометры ДРОН 3М и ДИФРЭЙ), растровой низковольтной (ускоряющее напряжение до 3,5 кВ) электронной микроскопии (Versa 3D, FEI, США) с полевым эмиссионным электронным источником (FEG) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Было обнаружено, что взаимодействие между положительно заряженными группами ХЗ - (NH_3^+) и отрицательно заряженными группами СЭЦ - (SO_3^-) сопровождается конформационными изменениями и приводит к самосборке ИПЭК слоя. Впервые на РЭМ-изображениях был визуализирован ИПЭК слой, оценена его толщина, подтверждено присутствие в нем ионов азота и серы. Обнаружена также кристаллизация ХЗ вблизи границы в двух

полиморфных модификациях: гидратированной и негидратированной. Отметим, что ХЗ легко растворяется при низком рН, что включает протонирование его аминогрупп, которое способствует отталкиванию цепей, диффузии протонов и противоионов вместе с водой внутри геля, реализации вторичных взаимодействий и способности повторно образовывать супрамолекулярные структуры посредством водородной связи после выпаривания растворителя. По-видимому именно этим объясняется самоорганизация цепей ХЗ в приграничном слое.

Поскольку такие модельные пленки показывают хорошие пермапорационные свойства но механически не прочны, целесообразно было их формировать на микропористой подложке, В качестве подложки для последовательного осаждения слоев полиэлектролитов использовали асимметричную микропористую мембрану поли (дифенилсульфон-N-фенилфталимида) (ПАИ-SO₂), Особый интерес представлял вопрос о том, каковы структурные и морфологические особенности композитной пленки, сформированной на поверхности микропористого полимерного субстрата. Также как и в модельной пленке были визуализированы все слои и границы между ними (Рис.1). Оказалось, что в процессе самоорганизации принимают участие все полимеры многослойного композита (при дополнении модельной пленки подложкой ПАИ-SO₂ цепи ХЗ кристаллизуются вблизи границы ХЗ/СЭЦ только в безводной модификации).

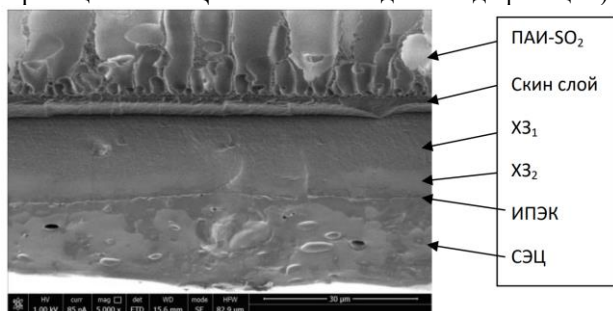


Рис.1 СЭМ-изображение поперечного скола мембраны ПАИ-SO₂-ХЗ-ПЭК-СЭЦ. ХЗ1 – аморфный, ХЗ2 – кристаллический, толщина ИПЭК слоя $\approx$ 500 нм.

Разработанные методики изучения структуры слоистых полимерных систем, чувствительных к воздействию пучка ускоренных электронов, могут быть применены и для других композитных полимерных полислоистых систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части получения электронно-микроскопических данных. Обработка экспериментальных данных была проведена при частичной финансовой поддержке стипендии президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-1363.2021.1.

- [1] Кабанов В.А., 2005, Успехи химии **74** (1), 5-23.
- [2] Petzold G., Schwarz S., 2006. *Separ. and Purif. Technol.*, 51 (3), 318–24.
- [3] Баклагина Ю. , Кононова С., Петрова В. и др.2013. *Кристаллография*, 58 (2), 287-94
- [4] Kononova S., Kruchinina E., Petrova V. et al. 2018. *Cellulose*. N2. 1-21/

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ AlON

Козлова А.П.^{1@}, Акопджян Т.Г.^{1,2}, Рупасов С.И.¹, Панкратов В.³

¹НИТУ «МИСис», Москва, Россия

²ИСМАН им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Россия

³Институт физики твердого тела Латвийского Университета, Рига, Латвия

@kozlova.ap@misis.ru

Керамика из оксинитрида алюминия (AlON) представляет большой интерес благодаря сочетанию ее термомеханических свойств [1] и прозрачности в УФ-, Вид- и ИК-диапазонах длин волн [2, 3]. В связи с этим AlON – перспективная замена монокристаллам сапфира и закаленным стеклам во многих областях науки и техники [4].

Основными методами синтеза порошка AlON являются твердотельная реакция AlN и Al₂O₃ [5,6] и карботермическое восстановление Al₂O₃[7]. Недостатками этих методов является необходимость использования дорогостоящего мелкодисперсного AlN и необходимость высокотемпературной (1700 °С) выдержки в электрических печах в течение длительного времени. Недостатком карботермического восстановления также является загрязнение материала остаточным углеродом, что приводит к образованию пор в процессах последующей консолидации и спекания. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – высокоэффективный метод получения порошков и керамики, в частности нитридной керамики [8]. В открытых источниках отсутствует информация о возможности получения прозрачной AlON керамики из СВС-порошков. Это обусловлено недостаточностью экзотермичности реакций образования AlON и, как следствие, отсутствием чистых однофазных порошков AlON, полученных методом горения. Нами предложен метод получения чистого однофазного порошка AlON горением смеси Al/Al₂O₃ в азоте при высоком давлении с добавлением Mg(ClO₄)₂ или KClO₄, что позволило повысить температуру горения и получить однофазный порошок.

Мы использовали свободное спекание порошка AlON, полученного методом СВС, без приложения внешнего давления в течение 2-6 ч при температуре 1930 °С со спекающей добавкой 0,5 масс. % Y₂O₃, чтобы получить прозрачную керамику из порошка СВС.

Оптические характеристики образцов измерялись на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary-5000 (Agilent Technologies). Измерены образцы керамики в виде полированных пластин толщиной ~1,5 мм. Спектры диффузного отражения порошков проанализированы на основе функции Кубелки-Мунка. Оценка ширины запрещенной зоны E_g проводилась в рамках формализма для зависимости коэффициента поглощения в области фундаментального края. Люминесцентные свойства керамик и порошков исследованы при ВУФ-возбуждении на фотолюминесцентной экспериментальной станции FINESTLUM1 синхротронной линии FinEstBeAMS [9,10,11] накопительного кольца 1,5 ГэВ синхротронного центра MAX IV (Лунд, Швеция).

Показано, что оптические и люминесцентные свойства керамических образцов зависят от времени спекания керамики, от технологии получения порошков AlON. Во всех исследованных керамических образцах при возбуждении 45 эВ при низкой температуре наблюдались две основные полосы люминесценции при 280 и 350 нм. В спектрах возбуждения люминесценция 350 нм наблюдается выраженный экситонный пик при 5,6 эВ, тогда как люминесценция 280 нм может быть возбуждена только при глубоких ВУФ-возбуждениях. Примечательно, что интенсивность люминесценции 280 нм зависит от образца. Установлена корреляция между параметрами синтеза AlON керамик и интенсивностью полосы высокоэнергетической люминесценции. Рассмотрены центры люминесценции, ответственные за обе полосы, и процессы переноса энергии от основной решетки к центрам люминесценции.

Исследование было профинансировано РФФИ в соответствии с исследовательским проектом № 19-08-00655.

- [1] Hartnett T.M., 2006, *Ceramic Transactions*. **178**. 19–35
- [2] Corbin N.D., 1989, *J. European Ceram. Society*. **5**. 143–154
- [3] Boey F.Y., 1999, *J. Mater. Proces. Technology*. **89–90**. 478–480
- [4] McCauley J.W., 2009, *J. European Ceram. Society*. **29**. 223–236
- [5] Bandyopadhyay S., 2002, *J. Am. Ceram. Society*. **85**. 1010–1012
- [6] Wang Y., 2010, *J. Physics D: Appl. Physics*. **43**. 275403
- [7] Zheng J., 1995, *J. European Ceram. Society*. **15**. 1087–1100
- [8] Borovinskaya I.P., 2014, *Nitride Ceramics*. 1–47
- [9] Pankratov V., 2019, *Radiation Measurements*. **121**. 91-98
- [10] Pärna R., 2017, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A*. **859**. 83-89
- [11] Pankratov V., 2020, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*. **474**. 35-40

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОНОВ

Коняева И.А.^{1,2,@}, Сафин Д.А.³

¹Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий,
Национальный исследовательский Томский политехнический

университет

²ООО «НИОСТ»

³Тюменский государственный университет

@ konyaevaia@niost.sibur.ru

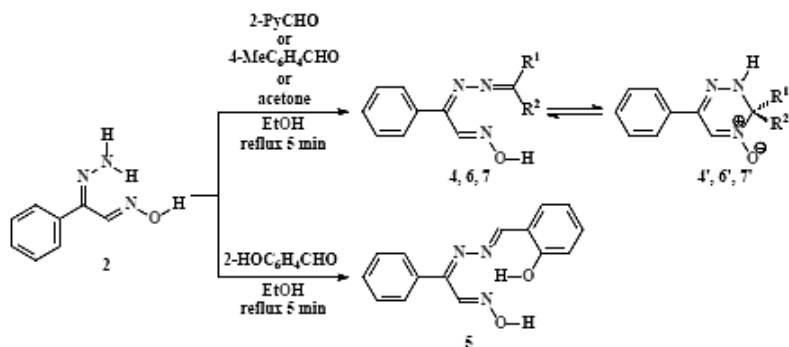
Нитроны являются важными строительными блоками для природных и биологически активных соединений, используемых в качестве спин-ловушек и лекарственных препаратов. Все это привлекает большой интерес к нитронам как в фундаментальных исследованиях, так в качестве реагентов для различных синтетических стратегий.

Нами было обнаружено, что синтез 5-фенил-2,2'-бипиридина (Phbpy) может протекать через образование 6-фенил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин-4(3H)-ола, который быстро изомеризуется в соответствующий нитрон на основе 3,4-дигидро-1,2,4-триазина, а именно 6-фенил-3-пиридин-2-ил-2,3-дигидро-1,2,4-триазин-4-оксид (4') [1]. Это побудило нас для более детального изучения реакции конденсации оксима гидразонфенилацетальдегида (2), полученного из 2-изонитрозоацетофенона (1), с другими альдегидами. Реакция соединения 2 с салициловым альдегидом и 4-метилбензальдегидом приводит к оксиму (2-гидроксibenзилиден)-гидразоно-2-фенилацетальдегида (5) и оксиму (4-метилбензилиден)-гидразоно-2-фенилацетальдегида (6), соответственно. Оксим 6 находится в растворе в равновесии с его циклическим изомером 6-фенил-3-(4-метилфенил)-2,3-дигидро-1,2,4-триазин-4-оксидом (6'). Также было обнаружено, что соединение (2) реагирует с ацетоном с образованием 3,3-диметил-6-фенил-2,3-дигидро-1,2,4-триазин-4-оксида (7'), который также существует в растворе. в равновесии со своим нециклическим изомером – оксимом 2-фенил-2-(пропан-2-илиденгидразоно)-ацетальдегидом (7).

Образование полученных нитронов и оксимов было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа, что дало возможность получить соответствующие корреляции в растворах.

Мы полагаем, что обнаруженная нами альтернатива получения нитронов придаст дополнительный стимул дальнейшим исследованиям их свойств. В частности, исследованное нами равновесие нитрон-оксим

может оказаться действенным инструментом для переключения, например, термо- и фотохромных свойств разработанных соединений как в твердой фазе, так и в растворах.



$R^1 = H, R^2 = 2\text{-Py}$ (4, 4'); $R^1 = H, R^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (6, 6'); $R^1 = R^2 = \text{Me}$ (7, 7')

[1] Safin D.A., Mitoraj M.P., Babashkina M.G., Kubisiak P., Robeyns K., Filinchuk Y., J. Org. Chem., **2017**, 82, 1666–1675.

СЕМИКООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Er^{III} С ПЕНТАДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ (N_3O_2)

Копотков В.А.^{1, @}, Корчагин Д.В.¹, Симонов С.В.², Зорина Л.В.²,
Якушев И.А.³, Ягубский Э.Б.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН*

²*Институт физики твердого тела РАН*

³*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

@ slavaoven@mail.ru

Важнейшим направлением современных исследований в области молекулярного магнетизма является синтетический поиск новых координационных соединений на основе d - и f -элементов с органическими полидентатными лигандами. Экспериментальные и теоретические исследования семикоординационных металлокомплексов с пентагональной бипирамидальной геометрией показали, что такие соединения являются перспективным анизотропными носителями спина [1]. В этой связи большой интерес представляет получение и изучение магнитных свойств семикоординационных комплексов эрбия(III). Форма $4f$ электронной плотности иона Er^{3+} близка к «вытянутой» (prolate) [2], вследствие этого природа аксиальных лигандов может оказывать значительное влияние на анизотропию комплексов эрбия.

В данной работе впервые синтезированы семикоординационные комплексы $[(\text{Et}_3\text{H})\text{N}]^+[\text{Er}(\text{H}_2\text{DAPS})\text{Cl}_2]^-$ (1), $[\text{Er}(\text{DAPT})(\text{OPPh}_3)_2]^+[\text{ClO}_4]^-$ (2), $[\text{Er}(\text{DAPMBH})(\text{OPPh}_3)_2]^+[\text{ClO}_4]^- \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (3), $[\text{Er}(\text{DAPT})(\text{OP}(\text{Cy})_3)_2]^+[\text{ClO}_4]^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (4) и $[\text{Er}(\text{DAPS})(\text{OP}(\text{Cy})_3)_2]^+[\text{ClO}_4]^- \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (5), изучены кристаллические структуры и магнитные свойства.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физики низких температур и сверхпроводимости, МГУ к.ф.-м.н. Максимовой О.В. и к.ф.-м.н. Захарову К.В. за выполнение магнитных измерений. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-13-00264-П) и с использованием приборной базы АЦКП ИПХФ РАН.

[1] Rebilly J.-N., Charron G., Riviere E., Guillot R., Barra A.-L., M. Duran Serrano, van Slageren J., Mallah T., 2008, Chem. Eur. J. **14**. 1169-1177.

[2] Rinehart J.D., Long J.R., 2011, Chem. Sci. **2**. 2078-2085.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ СТИЛЛУЭЛЛИТА И ТАДЖИКИТА

Копылова Ю.О.^{1,2,@}, Кржижановская М.Г.^{1,2}, Бочаров В.Н.³, Власенко
Н.С.³, Шиловских В.В.³

¹*Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9, 199034, Санкт-Петербург, Россия*

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Российская академия наук, наб. Макарова 2, 199034, Санкт-Петербург, Россия*

³*Научный парк СПбГУ, РЦ «Геомодель», Санкт-Петербургский государственный университет, ул. Ульяновская 1, 198504, Санкт-Петербург, Россия.*

@yuliua.kopylova@gmail.com

Боросиликаты являются интересными объектами исследования в связи с разнообразием их структур и физических свойств. Такие особенности боросиликатов, как прозрачность для широкого диапазона излучений, химическая и термическая устойчивость, высокий порог оптического повреждения обуславливают их ценность для использования в качестве оптических материалов. Данное исследование посвящено исследованию кристаллических структур, термических и оптических свойств редких и малоизученных редкоземельных минералов, стиллуэллита и таджикита, с месторождения Дара-и-Пиоз (Таджикистан).

Поликристаллы образцов рентгенографированы на воздухе в диапазоне температур от -180 до 1200°C с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV (CoK α -излучение, 40 кВ, 30 мА, PSD-детектор DtexUltra, шаг 30°C). Для фазового анализа использовали базу данных PDF-2 (2020) и пакет программ PDXL. Для расчетов КТР использовали программу ThetaToTensor [1]. Химический состав определялся на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N. Рамановские спектры и спектры фотolumинесценции были записаны на рамановском спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. Также получены первичные структурные данные посредством дифракции рентгеновских лучей на монокристалле.

По данным химического анализа упрощенные формулы минералов выглядят следующим образом: стиллуэллит-(Ce,La,Nd)BSiO₅, таджикит - Ca_{3,5}(Y,Ce,Nd,La)_{2,5}(Ti,Fe)Si_{4,2}B_{4,4}O₂₂. Для стиллуэллита и таджикита, имеющих в составе редкоземельные

элементы, наблюдалась слабоинтенсивная люминесценция в синей и красной областях соответственно.

По данным терморентгенографии стиллуэллит, как и его германиевый аналог LaBGeO_5 [2], претерпевает полиморфное превращение в области 500-600°C, хотя по данным [3] для LaBSiO_5 это превращение регистрировали при 155°C. При повторном эксперименте на другой поликристаллической пробе переход оказался сдвинутым вниз по температуре приблизительно на 200°C, что мы связываем с неоднородностью химического состава кристаллов. Стиллуэллит испытывает расширение во всем температурном интервале вдоль зигзагообразной цепочки, образованной кольцами из тетраэдров SiO_4 и VO_4 вдоль [001]; незначительное сжатие отмечается в перпендикулярном направлении вдоль [100], после перехода структура расширяется только положительно. Распад стиллуэллита начинается около 1000°C с образованием перклевиты $(\text{Ce,La,Nd})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и церианита CeO_2 ; в первом эксперименте фиксировалась незначительная примесь со структурой типа $\text{R}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($\text{R}=\text{Ca,Sr}$), что подтверждает предположение о неоднородности состава минерала.

Таджикит по данным химанализа представлен сильно зональными кристаллами, обогащенными иттрием или церием. Минерал претерпевает превращение в той же области температур, однако распад фиксируется существенно ниже (870°C) с образованием титанита и Са-силиката РЗЭ. Термическое расширение в области превращения сопровождается сжатием вдоль [100] (перпендикулярно цепочкам $[\text{B}_4\text{Si}_4\text{O}_{22}]$) и суммарным объемным отрицательным расширением, что может быть связано с потерей ОН групп при нагреве.

Авторы приносят благодарность профессору И.В. Пекову за образцы минералов и ресурсным центрам «Рентгенодифракционных методов исследований», «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета за возможность осуществления исследований и вычислений. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-29-12106).

[1] Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K., 2013, Glass Physics and Chemistry.**39**.347-350

[2] Belokoneva E.L., Shuvaeva V.A., Antipin M.Yu., Leonyuk N.I., 1996, Zhurnal Neorganicheskoy Khimii.**41**.1097-1101.

[3] Ono Y., Takayama K., Kajitani T., 1996, Journal of the Physical Society of Japan.**65**.3221-3228

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА КРИСТАЛЛОХИМИЮ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Тi-СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИЛАПАТИТОВ

Корнеев А.В.^{1,*}, Франк-Каменецкая О.В.¹, Кузьмина М.А.¹

¹*Кафедра кристаллографии, Институт Наук о Земле, Санкт-Петербургский Государственный Университет*

* a_v_korneev@list.ru

Согласно многочисленным исследованиям, Ti-содержащий гидроксилapatит обладает фотокаталитической активностью, сопоставимой с активностью коммерческих фотокатализаторов на основе диоксида титана [1,2]. Такой материал обладает усиленной бактерицидной активностью и является перспективным для биомедицинских задач. Закономерности вхождения титана в апатит и природа фотокаталитической активности апатита, однако, слабо изучены. Согласно Ribeiro [3], в структуре апатита титан способен замещать ионы кальция либо фосфора, что приводит к увеличению либо уменьшению параметра a элементарной ячейки, соответственно. Изучение фотокаталитической активности Ti-содержащего гидроксилapatита невозможно без синтеза монофазных образцов, который осложнён из-за образования анатаза TiO_2 , устойчивого в широком интервале концентраций и pH.

Нами были синтезированы три серии синтезов гидроксилapatитов методом осаждения в присутствии ионов титана в растворе ($T=90-95^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8-11$). Для первой и второй серий использовали растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и TiCl_3 (с различным порядком добавления), и растворы NH_4OH и HCl для поддержания pH. Для третьей серии использовали растворы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 и $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$. Соотношение Ti/Ca в растворе во всех сериях варьировали от 0.01 до 0.60. Полученные осадки были изучены различными методами (порошковая рентгенография, рамановская и ИК спектроскопия, СЭМ, рентгеноспектральный микроанализ, ПЭМ, спектроскопия диффузного отражения и др.)

По данным порошковой рентгенографии, во всех сериях образовался гидроксилapatит. Однако по данным рамановской спектроскопии во всех образцах 1 серии ($\text{Ti/Ca}=0.01-0.60$) присутствует анатаз, а в некоторых образцах 2 серии ($\text{Ti/Ca}=0.10-0.60$) – неидентифицированная фаза (вероятно, с высоким содержанием

титана). В образцах 3 серии синтезов при $Ti/Ca > 0.03$ обнаружен аморфный диоксид титана.

ПЭЯ гидроксилapatитов 1 серии значительно увеличиваются с ростом содержания титана. Параллельно усиливаются линии H_2O и CO_3^{2-} на ИК-спектрах. Таким образом, изменения параметров, вероятно, связаны с замещениями OH^- на H_2O и PO_4^{3-} на CO_3^{2-} . Параметр а гидроксилapatитов 2 серии уменьшается в интервале $Ti/Ca = 0.01 - 0.40$ и увеличивается в интервале $Ti/Ca = 0.40 - 0.60$, в то время как параметр с практически не меняется. Параллельно усиливаются линии H_2O и CO_3^{2-} на ИК-спектрах. Такое изменение параметров можно объяснить вхождением ионов титана в апатит (преимущественно, в позицию кальция). Параметр а гидроксилapatитов 3 серии увеличивается с ростом содержания титана, в то время как параметр с практически не меняется. Линии H_2O и CO_3^{2-} на ИК спектрах также не меняются. Такое изменение параметров можно объяснить вхождением титана в позицию фосфора.

Рост содержания титана в апатите сопровождается уменьшением величины запрещённых зон осадков, вплоть до величины запрещённой зоны анатаза. Образцы 2 серии синтезов также продемонстрировали антимикробную активность, ингибируя спороношение грибов *Aspergillus niger* при облучении ультрафиолетовой лампой. Образцы 3 серии ($Ti/Ca = 0.01-0.03$), в свою очередь, проявили способность к разложению фенола при освещении Hg-Xe лампой, но на порядок слабее, чем фотокатализатор на основе TiO_2 .

Полученные данные подтверждают вхождение ионов титана в апатит параллельно с образованием микропримесей других соединений титана, что значительно усиливает фотокаталитическую активность материала в целом. Согласно полученным данным, фотокаталитическая активность Ti-содержащего гидроксилapatита значительно слабее, чем активность коммерческих фотокатализаторов на основе TiO_2 .

Исследование поддержано грантом РФФИ № 19-17-00141 и грантом президента РФ для гос. поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2526.2020.5

[1] Wakamura, M., Hashimoto, K., Watanabe, T., 2003, Langmuir, **19**, 3428-3431.

[2] Tsukada, M., Wakamura M., Yoshida, N., Watanabe, T., 2011, J. Mol. Catal. A: Chem., **338**, 18–23.

[3] Ribeiro C.C., Gibson I., Barbosa, M.A., 2006, Biomaterials, **27**, 1749-1761

Последние достижения методов монокристалльной
дифракции от компании
Rigaku Oxford Diffraction.

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

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

В первую очередь хотелось бы рассказать про результат развития основной системы на базе отпаянных микрофокусных трубок. Высокая яркость, модифицированный гониометр, возможность работать с детекторами как собственного производства (Hupix) так и с детекторами Dectris различных типов. Отсутствие шума электроники детекторов. Появилась возможность использовать новые комплексы термостатирования – на одной системе можно успешно использовать температурный диапазон от 15 до 1200 Кельвина.

В России в Институте Кристаллографии запущена первая система на базе вращающегося анода на длинах волн Ag/Mo с изогнутым детектором с покрытием 150 градусов. Важным преимуществом таких систем является возможность работы с очень слабо рассеивающими кристаллами.

В линейке доступных детекторов появился детектор Nuriх Arc 100 для захвата 100 градусов телесного угла вокруг кристалла.

Появились новые комплексы автоматизации для центрирования кристаллов и их автоматической загрузки – для работы с нестабильными кристаллами, либо для лабораторий с высокой пропускной способностью.

В Политехническом Университете (СПбПУ) разработана новая приставка для изучения структуры кристаллов и пленок под воздействием магнитного/электрического полей, в том числе под нагревом.

Новые особенности и функции ПО CrysAlis Pro позволяют эффективнее работать как с новыми модулями автоматизации и скрининга, так и традиционно сложными задачами – экспериментами под высоким давлением и расшифровкой данных с двойниковых кристаллов.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ГОМОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ХИРАЛЬНЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ АМИНОКИСЛОТ

Котельникова Е.Н.^{1@}, Исаков А.И.¹, Золотарев А.А. мл.¹, Крючкова
Л.Ю.¹, Бочаров С.Н.¹, Лоренц Х.²

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

²*Институт динамики комплексных технических систем
Макса Планка, Магдебург
kotelnikova.45@mail.ru*

Подавляющее большинство изученных хиральных систем представлено энантиомерами одного вещества. Гораздо меньше сведений содержится в литературе о хиральных системах, состоящих из энантиомеров разных веществ. Большое разнообразие аминокислот и относительно простое строение их молекул позволяют считать аминокислоты удачными модельными объектами для изучения бинарных хиральных систем обоих типов.

Обсуждаются результаты экспериментального изучения фазовых равновесий и кристаллического строения дискретных эквимольных и неэквимольных соединений и твердых растворов, формирующихся в хиральных системах энантиомеров и диастереомеров *одной аминокислоты* [1, 2, 4, 5, 6] и в системах энантиомеров *двух разных аминокислот* [3, 4, 5, 6, 7].

В связи с отсутствием в литературе единого подхода к систематике и терминологии дискретных соединений с хиральными молекулами, нами предложена *систематика* эквимольных и неэквимольных дискретных органических соединений, формирующихся в хиральных бинарных системах одного вещества (гомомолекулярные соединения) и в бинарных системах разных веществ (гетеромолекулярные соединения) [7]. Основу систематики составили химические и кристаллографические характеристики дискретных соединений.

Кроме того, введены представления о *гомомолекулярных и гетеромолекулярных димерах* в связи с анализом литературных данных (CSD, 8 и др.) и установлена связь между типом молекулярных димеров и строением радикала, или боковой цепи (разветвленная или

неразветвленная) и конформацией (вытянутая или изогнутая) молекул гетеросоединения.

Объекты исследования – аминокислоты: L-треонин (L-Thr), D-треонин (D-Thr), L-*allo*-треонин (L-aThr), L-фенилглицин (L-Phgly), D-фенилглицин (D-Phgly), L-валин (L-Val), L-изолейцин (L-Ile), L-лейцин (L-Leu), L-аланин (L-Ala) и L-серин (L-Ser). Методы исследования: рентгенография, рентгеноструктурный анализ, терморентгенография, жидкостная хроматография, ДСК, ИК спектроскопия и др. В каждой системе изучено по 12-15 составов.

Установлено, что в системе диастереомеров L-Thr—L-aThr формируются непрерывные твердые растворы. В системах диастереомеров L-Thr—D-Thr и энантиомеров L-Ala—L-Ser пределы твердых растворов весьма ограничены. В системе L-Phgly—D-Phgly образуется эквимольное соединение, или истинный рацемат, а в системах энантиомеров L-Val—L-Leu, L-Val—L-Ile и L-Leu—L-Ile формируются неэквимольные гетеросоединения V₂I (Val:Ile = 2:1), V₃L (Val:Leu = 3:1) и L₃I (Leu:Ile = 3:1) и ограниченные твердые растворы. В литературе неизвестны другие примеры неэквимольных гетеросоединений с молекулами одинаковой хиральности.

Исследования выполнены в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

[1] Taratin N.V., Lorenz H., Binev D., Seidel-Morgenstern A., Kotelnikova E.N., 2015, Cryst Growth & Des. **15**. 137-44.

[2] Isakov A.I., Kotelnikova E.N., Lorenz H., 2015, Chem Eng Technol. **38** (6). 1047-52.

[3] Isakov A.I., Kotelnikova E.N., Muenzberg S., Bocharov S.N., Lorenz H., 2016, Cryst Growth & Des. **16**. 2653-61.

[4] Kotelnikova E.N., Isakov A.I., Lorenz H., 2017, CrystEngComm. **19** (14). 1851-69.

[5] Kotelnikova E.N., Isakov A.I., Lorenz H., 2018, CrystEngComm. **20**. 2562-72.

[6] Kotelnikova E.N., Isakov A.I., Kryuchkova L.Yu., Zolotarev A.A. Jr, Bocharov S.N., Lorenz H., 2019, In: Processes and phenomena on the boundary between biogenic and abiogenic nature. Springer. Chapter **37**. 695-719.

[7] Isakov A.I., Lorenz H., Zolotarev A.A. Jr., Kotelnikova E.N., 2020, CrystEngComm. **22**. 986-97.

[8] Dalhus B., Görbitz C.H., 1999, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **55**(9). 1547-55.

Структурные особенности и термические свойства β-дикетонатов тяжелых щелочных металлов

Кочелаков Д.В.^{1,2,@}, Викулова Е.С.¹, Куратьева Н.В.^{1,2}

¹Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,
Россия

@pi-3@outlook.com

Данная работа направлена на выявление зависимости структурных характеристик и термических свойств β-дикетонатов тяжелых щелочных металлов от природы катиона (K, Rb, Cs) и терминальных заместителей R в скелете аниона (RCOCHCOR'). Для этой цели синтезирована обширная серия соединений, где один из заместителей фиксирован R=CF₃, а второй варьируется R'={Me, Et, ⁱPr, ^tBu, CF₃, Ph}. Кроме того, исследовано влияние увеличения длины фторированного заместителя, где R=Me, R'={CF₃, C₂F₅, C₃F₇}.

Полученные соединения охарактеризованы ИК-спектроскопией, данными элементного анализа; с помощью термогравиметрии найдены диапазоны стабильности, температуры плавления.

Методом РСА определены структуры M(CF₃COCHCOC₆H₅)(H₂O), M={K, Rb}; M(CF₃COCHCO^tBu)(H₂O)_x, M={K, Rb}, x={0..1}; K(CF₃COCHCOEt); M(MeCOCHCOC₂F₅)(H₂O), M={K, Cs}. Благодаря высоким КЧ щелочных металлов и соотношению катион:анион = 1:1 соединения имеют полимерную структуру преимущественно слоистого типа. Для дополнения координационной сферы катиона в структуру могут включаться молекулы воды из реакционной смеси. Помимо характерного окружения катионов (КЧ=8, образовано 8 атомами O/4O_{H2O}+4F/4O+2F), наблюдается тенденция увеличения КЧ с ростом ионного радиуса металла (например, КЧ(K)=6, КЧ(Cs)=9). Для акватированных соединений внутри слоя формируются водородные связи средней силы, а между слоями присутствуют только Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Показано, что M(CF₃COCHCOC₆H₅)(H₂O), M={K, Rb, Cs}; M(CF₃COCHCO^tBu)(H₂O), M={Rb, Cs} обладают гомеотипией. Среди структурно близких соединений, также замечено кратное отношение параметров ячейки, за счет изменения ориентации анионов. Выявлены различные типы координации анионов, определяемые их строением.

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НАНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА

Крамынин С.П.

Институт физики ДФИЦ РАН

kraminin@mail.ru

Для расчета свойств объемно центрированного кубического (ОЦК) кристалла W представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми-Леннард-Джонса [1]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума, $b > a > 1$ – параметры.

Расчеты термодинамических свойств производились на основе формализма из [2]. Для расчётов свойств ОЦК-вольфрама были использованы следующие параметры: масса атома $m(W) = 183.85$ а.е.м.; $k_n(\infty) = 8$ – первое координационное число в макрокристалле и $k_p = 0.6802$ – коэффициент упаковки ОЦК-структуры. Параметры потенциала (1) были определены оптимизацией по изотерме уравнения состояния $P(v/v_0, T = 300 \text{ К})$ и по коэффициенту теплового расширения при $P = 0$ и $T = 300 \text{ К}$. Здесь v/v_0 – отношение удельных (на атом) объемов кристалла при давлении P и температуре T , и при $P = 0$ и $T = 0 \text{ К}$. Полученные таким образом значения параметров (1) для вольфрама соответственно равны (здесь k_B – постоянная Больцмана):

$$r_0 = 2.7365 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 25600 \text{ К}, \quad a = 3.9, \quad b = 7.9. \quad (2)$$

Для расчета размерных зависимостей свойств нанокристалла вольфрама нами была использована RP-модель, представленная в [2].

На рис. 1 показана изотерма уравнения состояния макрокристалла ОЦК-W. Сплошная линия – расчётные значения для макрокристалла вдоль изотермы 300 К. Остальные символы и кривые на графике – литературные данные. Как видно из рис. 1 наша зависимость хорошо согласуется с данными других авторов.

На рис. 2 показаны рассчитанные с помощью потенциала (1) и формализма из [2] две изотермические зависимости давления от нормированного объема (v/v_0) для макро- и нано-кристалла W, с числом атомов $N = 83$ и кубической формой поверхности. Две нижние

линии – изотермы $T = 300$ К, две верхние линии – изотермы 3000 К. На рис. 2 имеются характерные точки, представленные в **таблице 1**.

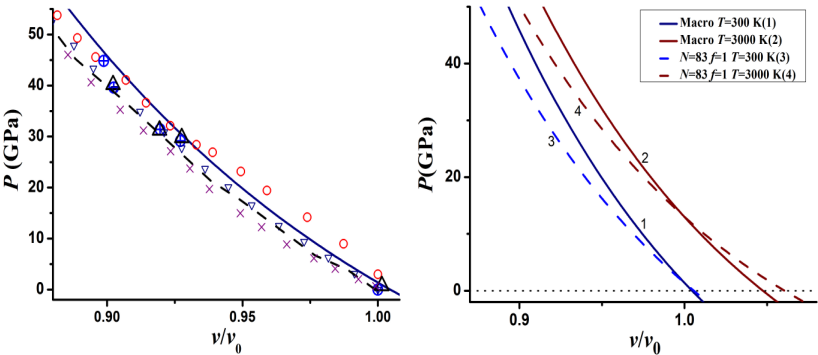


Рис. 1. Изотерма уравнения состояния макро-кристалла ОЦК W при $T = 300$ К.

Рис. 2. Уравнение состояния для макро- и нано-кристалла W при $T = 300$ и 3000 К.

Таблица 1. Параметры характерных точек на рис. 1 и 2. Здесь введены обозначения: Θ – температура Дебая, $\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln v)_T$ – первый параметр Грюнайзена, (m) обозначает, что значение для макрокристалла: $N = \infty$, (n) – для нанокристалла: $N = 83$ в виде куба.

v/v_0	P GPa	T К	Значение	Θ К	γ
0.999	2.01	300	(m) $N = \infty$, P не зависит от размера	336.21	1.4135
1.001	12.72	3000	(m) $N = \infty$, P не зависит от размера	335.26	1.4135
1.005	0	300	(m) $N = \infty$, $P = 0$	333.37	1.4136
1.006	0	300	(n) $N = 83$, $P = 0$	299.22	1.4139
1.047	0	3000	(m), $N = \infty$, $P = 0$	314.63	1.4137
1.061	0	3000	(n) $N = 83$, $P = 0$	277.52	1.4141

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11013_мк.

[1] Магомедов М.Н., 2006, Теплофизика Высоких Температур. Т. **44**. № 4. С. 518-533. DOI: 10.1007/s10740-006-0064-5

[2] Магомедов М.Н., 2019, Физика Твердого Тела. Т. **61**. № 4. С. 757-764. DOI: 10.1134/S106378341904019X

ОБ ИЗМЕНЕНИИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ С УМЕНЬШЕНИЕМ РАЗМЕРА НАНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА

Крамынин С.П.

Институт физики ДФИЦ РАН

kraminin@mail.ru

Изотермы уравнения состояния и барические зависимости удельной поверхностной энергии (σ) грани (100) ОЦК кристалла вольфрама рассчитывались на основе формализма, представленного в [1]. Изменение функции σ с уменьшением размера нанокристалла рассчитывалось на основе предложенной ранее RP-модели, представленной в [2, 3].

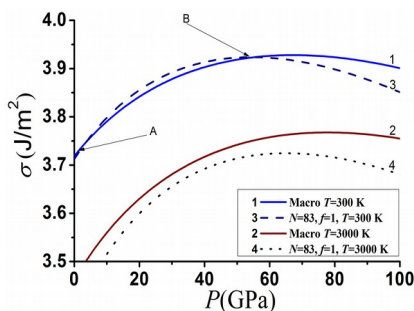


Рисунок 1. Барические зависимости $\sigma(P)$ для макро- и

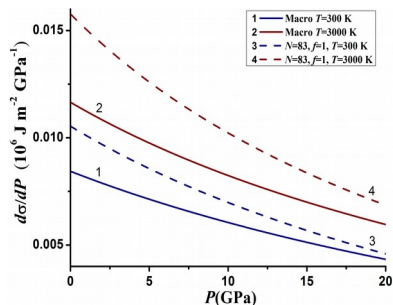


Рисунок 2. Изоморфно-изотермические зависимости функции $(\partial\sigma/\partial P)_T$ для двух изотерм: 300 и 3000 К.

Изотермы барических зависимостей $\sigma(P)$ грани (100) при $T = 300$ и 3000 К для макро- и нано-кристаллов (с числом атомов $N = 83$) вольфрама приведены на рис. 1. Сплошные кривые 1 и 2 – зависимости для макрокристалла, кривые 3 и 4 – зависимости для нанокристалла с $N = 83$. На рис. 1 присутствуют Р-точки (названные так в [2]), где пересекаются изотермы макро- и нано-кристалла: $\sigma(\infty) = \sigma(N=83)$. Для $T = 300$ К эти Р-точки имеют координаты: $P_A = 3.42$ ГПа и $\sigma(P_A) = 3.74$ Дж/м²; $P_B = 55.56$ ГПа и $\sigma(P_B) = 3.92$ Дж/м². Как было указано в [2], при $T = 300$ К на интервале $P_A - P_B$ при изотермо-изобарическом уменьшении

числа атомов происходит рост величины σ для нанокристалла. Вне этого интервала, либо при высоких температурах функция $\sigma(N)$ всегда уменьшается при изотермо-изобарическом уменьшении числа атомов N .

На рис. 2 показаны изоморфно-изотермические зависимости функции $(\partial\sigma/\partial P)_T$ от давления для изотерм 300 и 3000 К. Показано, что при изоморфно-изобаро-изотермическом уменьшении числа атомов N или при изоморфно-изобаро-изомерном увеличении температуры T происходит рост значения $(\partial\sigma/\partial P)_T$ на данном интервале давления.

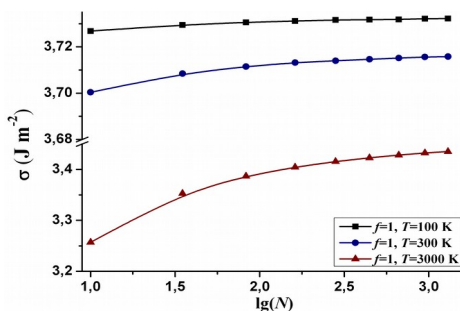


Рисунок 3. Изоморфно-изобарические размерные зависимости функции σ для трех изотерм 100, 300 и 3000 К.

На рис. 3 представлены изоморфно-изобарические ($P = 0$) размерные зависимости σ для трех изотерм: 100, 300 и 3000 К. Показано, что при изотермо-изобаро-изоморфном увеличении N или при изобаро-изомерно-изоморфном уменьшении T происходит рост значения σ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11013_мк.

[1] Магомедов М.Н., 2015, Российские Нанотехнологии. Т. **10**. № 1-2. С. 76-83. DOI: 10.1134/S1995078015010127

[2] Магомедов М.Н., 2018, Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. № 2. С. 103-116. DOI: 10.1134/S1027451018010299

[3] Магомедов М.Н., 2019, Физика Твердого Тела. Т. **61**. № 4. С. 757-764. DOI: 10.1134/S106378341904019X

КРИСТАЛЛОХИМИЯ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНО– И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ

Кржижановская М.Г.^{1,2@}, Волков С.Н.², Юхно В.А.², Копылова Ю.О.^{1,2},

Бритвин С.Н.¹, Горелова Л.А.¹, Верецагин О.С.¹, Бубнова Р.С.²

¹*Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет*

²*Институт химии силикатов РАН, С.-Петербург*

@mariya.krzhizhanovskaya@spbu.ru

Щелочноземельные боросиликаты, допированные редкоземельными элементами (РЗЭ) являются на настоящий момент признанными перспективными люминофорами. Для новых люминесцентных материалов в литературе часто приводят лишь данные о химическом составе шихты, рентгенограммы и оптические характеристики. Задачей этой работы было детальное исследование кристаллических структур и свойств (термических и люминесцентных) боросиликатов Ca, Sr и РЗЭ в зависимости от химического состава, с целью определить, насколько термические и люминесцентные характеристики зависят от вариаций состава (вариации катиона, соотношения B/Si, M/РЗЭ) и кристаллической структуры. В качестве базовых составов для эксперимента использовали структуры цепочечных боросиликатов двух семейств M_3BSiO_8 (M = Ca, Sr, Eu, Yb, Er) [1-2] и $RBSiO_5$ (R = Ce, La, Nd). По данным монокристаллической дифрактометрии для M_3BSiO_8 (M = Ca, Sr) при увеличении содержания допанта позиция катиона-хозяина расщепляется и растет интенсивность люминесценции. Термическое поведение исследовано в интервале -180 до 1200 °С на поликристаллах, люминесценция при обычных условиях. Все изученные составы обладают невысокими коэффициентами термического расширения и слабой анизотропией, максимальное расширение во всех структурах отмечается вдоль боросиликатных цепей.

Авторы благодарны ресурсным центрам «Рентгенодифракционных методов исследований» и «Геомодель» СПбГУ. Работа выполнена при поддержке РФФИ (18-29-12106).

[1] Yukhno V. et al., 2018, Solid State Sci. **83**, 82–89.

[2] Krzhizhanovskaya M. G. et al., Mater. Chem. Phys. **260**.

Синтез и исследование элленбергеритоподобного фосфата никеля

Крикунова П.В.^{1, 2, @}, Шванская Л.В.¹

¹МГУ имени М.В.Ломоносова, Геологический ф-т, г. Москва

²ИЭМ РАН имени Д.С. Коржинского, г. Черноголовка

@krikunova.pv@gmail.com

Минералоподобные фосфаты, содержащие переходные и щелочные металлы, представляют большой интерес как перспективные катодные материалы для портативных источников энергии [1], а также являются интересными для фундаментальных исследований благодаря нетривиальным магнитным свойствам. В данной работе структурно и магнитно охарактеризован новый никелевый фосфат – структурный аналог элленбергерита, $(\text{Mg}, \text{Ti}, \text{Zr}, \square)_2\text{Mg}_6(\text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}, \text{P})_2\text{Si}_6\text{O}_{28}(\text{OH})_{10}$, минерала высоких давлений и температур.

Соединение $\text{Na}_{0.32}\text{Ni}_{0.32}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3[\text{PO}_4\text{H}_{0.56}]_3[\text{HPO}_4]$ синтезировано в гидротермальных условиях при температуре 210°C и давлении до 300 атмосфер. Исследования на СЭМ позволили определить морфологию кристаллов и подтвердить их качественный состав. Светло-зеленые иголки размером не более 3 мкм образуют сферические сростания, в составе присутствуют катионы Ni, P, O, Na. Фосфат $\text{Na}_{0.32}\text{Ni}_{0.32}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3[\text{PO}_4\text{H}_{0.56}]_3[\text{HPO}_4]$ кристаллизуется в гексагональной сингонии, $R\bar{6}_3mc$, параметры эл. яч. $a = b = 12.4708$ (2) Å, $c = 4.9435$ (1) Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Его кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда в программе Jana2006 [2] до $wR_p = 0.0243$, $R_p = 0.0186$ и $R_2 = 3.17$ в изотропном приближении колебаний для всех атомов. Установлено, что структура нового фосфата изотипна со структурами, описанных ранее фосфата кобальта [3], арсенатов никеля [4] и ванадата кобальта [5], структурного типа элленбергерита. Основными строительными фрагментами кристаллической структуры нашего соединения являются sdвоенные цепочки из связанных ребрами и гранями октаэдров никеля, которые, соединяясь по вершинам, образуют каркас, укрепленный тетраэдрами фосфора. Особенностью нашего соединения является статистическое заполнение гексагональных каналов структуры атомами никеля и натрия, что подтверждается как результатами проведенного уточнения, так и данными микрорентгеноспектрального анализа и расчетом баланса валентных усилий.

С точки зрения топологии магнитной подсистемы изучаемое соединение представляет интересный случай сочетания двух взаимопроникающих подрешеток различной размерности из катионов никеля в двухвалентном состоянии. Октаэдры никеля, связанные ребрами и гранями, образуют трехмерную постройку. Катионы никеля в смешанной с катионами натрия позиции в центре гексагональных каналов, фактически, формируют дефектные цепочки или кластеры: изолированные октаэдры, димеры, с меньшей вероятностью тримеры – из октаэдров, вытянутые вдоль оси с кристаллической структуры.

Кривые зависимостей магнитной восприимчивости от температуры, измеренные в поле $B = 0.1$ Т в двух режимах: при охлаждении в отсутствие поля (ZFC) и в поле (FC), совпадают в интервале высоких температур и демонстрируют широкий корреляционный максимум в области от 70 до 200 К, что может быть связано с пониженной размерностью магнитной подсистемы для $\text{Na}_{0.32}\text{Ni}_{0.32}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3[\text{PO}_4\text{H}_{0.56}]_3[\text{HPO}_4]$. При понижении температуры кривая FC имеет слабую аномалию, которая может быть приписана установлению дальнего магнитного порядка при температуре около 66 К, либо быть связана с наличием структурного перехода. На кривой температурной зависимости теплоемкости, измеренной в нулевом поле, также присутствует пик при температуре 66 К. Проводятся дополнительные исследования для установления природы наблюдаемого поведения нашего соединения при низких температурах, которое является более комплексным по сравнению с родственными соединениями: $\text{Ni}_{1-x}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{AsO}_4\text{H}_{2x/3})_3(\text{HAsO}_4)$ арсената [4] и $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ фосфита [6]. Для последних были установлены переходы в антиферромагнитные фазы со скошенными спинами при температурах $T_N=42$ К и $T_N=67$ К, соответственно.

Работа осуществлена при поддержке РФФ (грант № 19-77-00081).

[1] O.Yakubovich, N. Khasanova and E. Antipov. Minerals 2020, 10(6), 524; <https://doi.org/10.3390/min10060524>

[2] Petricek, V., et al. (2014). Z. Kristallogr. 229(5), 345-352.

[3] Yakubovich, O.V. et al. 2015 The Royal Soc. of Chem. 44(26). 11827-11834

[4] Robert, W. et al. 2003 Inorg. Chem. 42. 4160-4164

[5] Zhang, S.-Y. et al. Jour. of Sol. State Chem. 2015 225. 78-82

[6] Poienar, M., et al. 2015 Sol. State Sci. 39. 92-96

СИСТЕМА ЭНАНТИОМЕРОВ РАЗНЫХ ИЗОМЕРОВ

АМИНОКИСЛОТ L-ЛЕЙЦИН – L-ИЗОЛЕЙЦИН

Крючкова Л.Ю.¹ @, Котельникова Е.Н.¹, Золотарев А.А.¹, Х. Лоренц²

¹ *Санкт-Петербургский государственный университет*

² *Макс-Планк институт*

@ Kryuchkova.2106@gmail.com

Методом рентгеновской дифракции изучен 21 состав в системе L-лейцин – L-изолейцин. Образцы получены из водных растворов методом изотермического испарения. Одинаковость формул Leu and Ile ($C_6H_{13}NO_2$) «сближает» систему энантиомеров разных изомеров с системой энантиомеров одного соединения. В свою очередь, разное строение молекул изомеров изученной системы «сближает» ее с системой энантиомеров разных соединений.

Результаты наших исследований позволяют считать, что пределы твердых растворов в этой системе ограничены. Составы Leu/Ile = 85/15, 80/20, 70/30 and 20/80% представляют собой твердые растворы (ss) типа ssLI and ssIL соответственно. Остальные составы системы представлены в основном двухфазными смесями.

Для понимания природы этих смесей нами были выполнены монокристалльные исследования двух кристаллов, выращенных в ходе одного и того же эксперимента. Расшифрованные кристаллические структуры этих кристаллов оказались идентичны ($R = 5.1$ и 5.2%). S.G. $P2_1$; параметры моноклинной ячейки: $a = 9.6380(3)$ Å, $b = 5.28235(17)$ Å, $c = 14.6160(7)$ Å and $\beta = 104.128(4)^\circ$; $Z=4$; формула $C_6H_{13}NO_2$.

Кристаллическая структура характеризуется двумя неэквивалентными позициями. 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 неэквимольное дискретное соединение LI_3 (Leu:Ile = 1:3 mol %), подобно соединению V_2I в системе L-валин–L-изолейцин [1]. На основе соединения LI_3 также могут формироваться твердые растворы. Соответственно могут быть выделены двухфазные смеси двух типов: ssLI + ssLI₃ and ssLI₃ + ssIL.

Работа выполнена в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

[1] Isakov A. I., Kotelnikova E. N., Muenzberg S., Bocharov S. N., and Lorenz H., 2016, Cryst. Growth Des., **16** (5), 2653–2661.

**$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ ($0 < x \leq 1$) – НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ
СЕМЕЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ
ФРАНЦИСИТА**

Кузнецова Е.С.[@], Бердонос П.С., Долгих В.А.

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

[@] e.kuznetsova@inorg.chem.msu.ru

Минерал францисит $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ и его синтетические аналоги в последние годы вызывают пристальный интерес исследователей. Этот интерес обусловлен уникальной кристаллической структурой минерала: с одной стороны, особенное расположение атомов меди обуславливает формирование магнитной подсистемы пониженной размерности, что вызывает интерес с точки зрения физики; с другой стороны, данный объект является исключительным благодаря возможности проведения разнообразных замещений с сохранением принципиальных особенностей структуры. Так, за последние годы была продемонстрирована возможность замещения хлора на бром и иод [1], селена на теллур [2], а висмута – на атомы лантаноидов [3, 4]. При этом только в одном случае – при замене атома халькогена – наблюдалось существенное искажение структуры. Из литературы [5] известно также о существовании ряда фаз $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ ($0 \leq x \leq 0.6$).

На сегодняшний день семейство соединений со структурой францисита насчитывает более 20 представителей. Этот ряд изоструктурных соединений предоставляет возможность проследить взаимосвязь между химическим составом, изменениями в кристаллической структуре и магнитными свойствами фаз.

В настоящей работе методом ампульного синтеза был получен непрерывный ряд твёрдых растворов $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ ($0 < x \leq 1$). Все полученные фазы изоструктурны родоначальнику семейства. Соединение $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{TeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ получено в виде монокристаллов методом газотранспортных реакций. В докладе обсуждаются структурные параметры новых фаз, а также приводится сравнение с уже известными представителями семейства франциситоподобных соединений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта «Перспектива» № 19-33-60093.

[1] Millet P., Bastide B., Pashchenko V., Gnatchenko S., Gapon V., Ksari Y., Stepanov A. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of francisite compounds $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I). // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 1152-1157.

[2] Becker R., Johnsson M. Crystal structure of $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{TeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$: a Kagomé lattice type compound. // Solid State Sciences. 2005. V. 7. P. 375-380.

[3] Berrigan R., Gatehouse B.M. $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, the Erbium Analogue of Francisite. // Acta Cryst. C. 1996. V. 52. P. 496-497.

[4] Бердоносков П.С., Долгих В.А. Селенит-оксогалогениды меди-РЗЭ со структурой типа францисита: синтез, структурные характеристики. // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53. №9. С. 1-6.

[5] Wu H.C., Tseng W.J., Yang P.Y., Chandrasekhar K.D., Berger H., Yang H.D. Anisotropic pressure effects on the Kagome $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ metamagnet. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 265002.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ХРОМОВЫХ БОРАТОВ С ТЯЖЕЛЫМИ РЕДКИМИ ЗЕМЛЯМИ

Кузьмин Н.Н.^{1,2,3@}, Мальцев В.В.¹, Волкова Е.А.¹, Болдырев К.Н.^{2,3}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Москва, Россия

²Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (национальный
исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

@kolyanfcmlm@gmail.com

Аннотация. В работе представлены результаты изучения субсолидусной области псевдобинарных систем $LnCr_3(BO_3)_4-K_2Mo_3O_{10}$ (Ln – Gd–Lu) в температурном интервале 1130-900 °С. Для хантитоподобных боратов, кристаллизующихся в этих системах, проведено исследование зависимости спектральных свойств от концентрации растворителя в системе.

Введение.

В настоящее время значительный интерес вызывают боратные соединения из-за их выдающихся физических свойств. Так, например, бораты RBO_3 (R – La–Lu) являются перспективными материалы для люминофоров [1]. Ортобораты MBO_3 , содержащие переходные элементы Cr, Fe, Ti, V, интересны своими магнитными свойствами [2]. Поскольку эти соединения уже хорошо исследованы, стоит необходимость поиска новых материалов с интересными физическими свойствами. Искать такие соединения можно в многокомпонентных системах. В настоящей работе изучено фазообразование в псевдобинарных системах состава $LnCr_3(BO_3)_4-K_2Mo_3O_{10}$ (Ln – Gd–Lu).

Результаты и выводы.

Кристаллы редкоземельных хромовых боратов получены из высокотемпературного раствора-расплава с использованием растворителя $K_2Mo_3O_{10}$ по методике, описанной в работе [3]. Исходная шихта готовилась из реактивов: Ln_2O_3 , Cr_2O_3 , B_2O_3 , K_2MoO_4 , MoO_3 квалификации не ниже ХЧ. В платиновом тигле она нагревалась до 1130 °С, выдерживалась в течение суток, после чего охлаждалась до 900 °С со скоростью 1 °С/ч, дальше до 300 °С по 10 °С/ч. Полученные кристаллы освобождались от вмещающей их затвердевшей массы в концентрированной соляной кислоте. После чего полученные фазы идентифицировались при помощи РФА анализа и ИК-спектроскопии.

В результате проделанной работы определено, что в изученных системах имеют место бораты двух семейств. Первое семейство соединений имеет структурный тип минерала хантита (некоторые представители, описаны в работах [3,4]), в котором кристаллизуются бораты с наиболее крупными редкими землями – от Gd до Er. Вторым семейством являются соединения со структурным типом минерала доломита [5], в котором кристаллизуются бораты с редкими землями от Tm до Lu. Определены поля стабильности этих соединений в псевдобинарных системах $LnCr_3(BO_3)_4$ – $K_2Mo_3O_{10}$.

Известно, что хантитоподобные редкоземельные хромовые бораты имеют несколько политипных модификаций с пр. гр. $R32$ и $C2/c$ [4]. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что для подобных соединений имеется зависимость кристаллизующейся политипной модификации от состава исходной шихты: чем больше в системе $K_2Mo_3O_{10}$, тем больше ромбоэдрической модификации в хантитоподобных боратах.

Благодарности

Исследование фазообразования и синтез кристаллов осуществлялись за счет средств Российского научного фонда (проект № 19-12-00235), спектроскопические исследования выполнялись при поддержке гранта РНФ №19-12-00413.

[1] Pan W., Wang P., Xu Y., Liu R., 2015, Thin Solid Films. **578**. 69-75

[2] Иванова Н.Б., Руденко В.В., Балаев А.Д., Казак Н.В., Марков В.В., Овчинников С.Г., Эдельман И.С., Федоров А.С., Аврамов П.В., 2002, ЖЭТФ. **121**. 2. 354-362

[3] Leonyuk N.I., Leonyuk L.I., 1995, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.. **31**. 179-278

[4] Borovikova E.Y., Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Kurazhkovskaya V.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I., 2013, Vibrational Spectroscopy. **68**. 82-90

[5] Vicat J., Aleonard S., 1968, Materials Research Bulletin. **3**. 7. 611-620

ФАЗОВАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ СОЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ СКАНДИЯ И ТЕРБИЯ

Кулебякин А.В.^{1,@}, Борик М.А.¹, Кораблёва Г.М.^{1,2}, Курицына И.Е.^{1,2},
Ломонова Е.Е.¹, Мызина В.А.¹, Табачкова Н.Ю.^{1,3}, Числов А.С.^{1,3}

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН*

²*Институт физики твердого тела РАН*

³*НИТУ «МИСЦ»*

@ kulebyakin@lst.gpi.ru

Материалы на основе диоксида циркония известны тем, что имеют высокую ионную проводимость при температурах около 900 °С, поэтому они находят применение в качестве твердого электролита в твердооксидных топливных элементах.

Стабилизация диоксида циркония оксидом скандия приводит к получению материала с наибольшей проводимостью среди материалов на основе ZrO_2 , но его транспортные характеристики нестабильны в течение длительного времени работы электрохимического устройства, вследствие присутствия в этой системе метастабильных фаз. Дополнительное легирование твердых растворов $ZrO_2 - Sc_2O_3$ оксидами редкоземельных элементов позволяет получать стабильные кубические твердые растворы с высокой проводимостью.

Цель настоящей работы - оценить влияние на фазовый состав, структуру и электрофизические свойства введения в твердые растворы $ZrO_2 - x$ моль.% Sc_2O_3 ($x = 8, 9$ и 10) дополнительного легирующего оксида тербия в концентрации от 1 до 2 мол.%.

В качестве образцов для исследования использовали монокристаллы твердых растворов, которые были выращены методом направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере. Фазовый состав образцов контролировали методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифрактометрии. Исследования транспортных характеристик кристаллов проводили методом импедансной спектроскопии в температурном интервале 450 – 900 °С в частотном диапазоне 1 Гц-5 МГц.

Показано, что стабилизация ZrO_2 совместно 9 мол.% Sc_2O_3 и 1 мол.% Tb_2O_3 позволяет получить кристаллы с псевдокубической структурой, которые обладают высокой фазовой устойчивостью и максимальной проводимостью во всем температурном интервале.

Работа подготовлена при поддержке гранта РНФ № 19-72-10113.

Кристаллохимия и структурная сложность селенатов и селенитов уранила.

Купорев И.В.[@], Гуржий В.В.

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

[@]st054910@student.spbu.ru

Проводя сравнительный анализ структурных особенностей природных и синтетических соединений, можно наметить характер связи между структурой и условиями образования [1].

В рамках данной работы рассмотрены структуры известных на данный момент уранил-селенитных минералов, а также ряд синтетических соединений уранила с селенитными и селенатными оксоанионами. Проанализированы топологии структурных комплексов, а также их геометрические и химические вариации в рамках каждой топологии; определена структурная и топологическая сложность [2].

Исследование показало, что практически для всех синтетических соединений данной группы реализуется максимально возможная симметрия U-Se комплекса (цепочки или слоя), независимо от наполнения межслоевого пространства. В тоже время, из-за воздействия межслоевых катионов и молекул H₂O, для всех природных соединений максимальная симметрия комплекса оказалась выше структурной. Параметры сложности структур в целом для минералов также оказались выше, чем для синтетических соединений со схожей или близкой архитектурой, что может указывать на большую стабильность конфигураций, реализованных в природных соединениях. Слоистые комплексы с плотными топологиями, образованные полиэдрами, связанными по ребрам, ассоциированы с гидротермальным происхождением, и соответствующие минералы, скорее всего, образовались в схожих условиях. В тоже время для цепочечных комплексов данная зависимость носит более сложный характер.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета и Российского Научного Фонда (грант № 18-17-00018).

[1] Gurzhiy V.V., Kuporev I.V., Kovrugin V.M., Murashko M.N., Kasatkin A.V., Plášil J., 2019, Crystals. **9**. 639

[2] Krivovichev S.V., 2012, Acta crystallogr A. **68**. 393-98

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА СТАНЦИИ РСА КУРЧАТОВСКОГО ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Лазаренко В.А.¹, Зубавичус Я.В.², Дороватовский П.В.¹

¹*НИЦ «Курчатовский институт»*

²*Институт катализа им. Борескова СО РАН*

@ Vladimir.a.lazarenko@gmail.com

На данный момент монокристалльная дифракция остается самым востребованным и распространенным методом для решения пространственных структур различной сложности для задач координационной химии и биологии. Использование источника синхротронного излучения для проведения такого типа экспериментов позволяет достигать высокого разрешения за наикротчайшее время.

Несмотря на повседневное увеличение спроса на решение задач координационной химии и соответственно работы с малыми молекулами, количество синхротронных станций для монокристаллической дифракции на small molecules мало, а приоритет отдается станциям по белковой кристаллографии. 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.

Для возможности отказа от использования зарубежных источников синхротронного излучения, одна из установок Курчатовского источника синхротронного излучения была оптимизирована для работы с кристаллическими образцами в режиме массовых потоковых измерений, что позволило ей стать прибором не имеющим аналогов в России для проведения такого типа экспериментов [1]. Впоследствии для увеличения качества получаемых данных, дифрактометр со станции Белок был перенесен на станцию РСА. Проведен raytracing станции РСА и показано заметное увеличение потока фотонов на образце по сравнению со станцией Белок, где ранее запускалась потоковая съемка монокристаллических низкомолекулярных объектов [2]. Была проведена оптимизация всех этапов решения структуры и демонстрация качества получаемых данных на примере различных классов соединений.

- [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] Roman D. Svetogorov, Pavel V. Dorovatovskii, Vladimir A. Lazarenko, Crystal Research & Technology, 2020, in press

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Лазорьяк Б.И.[@], Стефанович С.Ю., Морозов В.А.

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

[@] bilazoryak@gmail.com

В работе выявлены вклады разных кристаллохимических факторов в образование дипольных моментов в структуре типа β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [1]. Повышение нелинейно-оптической активности обусловлено следующими факторами: а) наличием катионов с не поделенной электронной парой (Pb^{2+} , Bi^{3+}); б) размещением различных катионов в позициях М1 и М2 структуры, которые связаны псевдоцентром симметрии и/или различным распределением двух и более разных катионов в позициях М1 и М2; в) большой разницей расстояний между М1 - М3 и М2 - М3 позициями структуры (позиция М3 находится в псевдоцентре симметрии); д) расщеплением позиции М4 на две/три позиции М4₁, М4₂ и М4₃; е) расщеплением позиции М3 на две М3₁ и М3₂. Перечисленные факторы увеличивают нелинейную оптическую активность при введении катионов с радиусом более 0.8 Å. Установлено, что нелинейно-оптические свойства могут быть изменены на порядок посредством изовалентного замещения катионов Ca^{2+} на Pb^{2+} или Ba^{2+} . Максимальное значение нелинейной активности ($I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2) = 620, 50 \pm 5 \text{ } \mu\text{m}$) обнаружено для $\text{Ca}_{5,6}\text{Pb}_{4,9}(\text{VO}_4)_7$.

Фазовое превращение из полярной фазы в центросимметричную сопровождается сложной перестройкой структуры. В работе показано, что при таком переходе половина тетраэдров Э1O_4 на оси третьего порядка поворачивается на 180 град. В результате половина полиэдров позиции М6 превращаются в полиэдры позиции М4 и наоборот. Наличие катионов в позиции М4 затрудняет переворот тетраэдра Э1O_4 т.к. переворот может осуществиться только после перехода катиона из позиции М4 в позицию М6. При отсутствии катионов в позиции М4 препятствия для переворота тетраэдра отсутствуют и фазовый переход реализуется при более низких температурах. Установлено, что введение небольшого числа некоторых малых катионов в позицию М5 структуры может радикально изменять свойства. Замещение катионов кальция на магний, цинк и кадмий в

$\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ с образованием $\text{Ca}_8\text{MeR}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{R} = \text{PЗЭ}, \text{Y}$) сопровождается изменением свойств из сегнето- на антисегнетоэлектрические. Симметрия меняется из нецентро- в центросимметричную. Такой переход также сопровождается заметным изменением люминесцентных свойств.

В работе также показано, что введение двух- и трехвалентных катионов в структуру типа $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ сопровождается уменьшением температуры фазового перехода сегнето-/антисегнетоэлектрик-параэлектрик. Изменение температуры фазового перехода связано с увеличением объема элементарной ячейки и как следствие более легким поворотом тетраэдров ЭЮ_4 и подвижностью катионов в структуре. Температура фазового перехода антисегнетоэлектрик-параэлектрик всегда ниже температуры перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик.

Соединения $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ (как поликристаллические так и монокристаллические) обладают полидоменностью, связанной с термодинамическими особенностями сегнетоэлектрического фазового перехода. Так выращенные монокристаллы при высоких температурах ($\sim 1797 \text{ K}$) находятся в параэлектрической форме. При охлаждении сегнетоэлектрическая фаза независимо зарождается в разных точках кристалла с образованием полидоменного кристалла с сегнетоэлектрическими свойствами. Генерируемые таким образом случайно расположенные доменные стенки отрицательно влияют на эффективность генерации второй оптической гармоники. Для улучшения оптических характеристик данного класса соединений необходимо получать фазы с заселенной М4 позицией. В этом случае фазовый переход параэлектрик-сегнетоэлектрик будет зарождаться только в нескольких центрах и это приведет к меньшей полидоменности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00929).

[1] Dickens B., Schroede L. W., Brown W. E., 1974, J. Solid State Chem. **10**. 232-248.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА СТРУКТУР МНОГОСЛОЙНОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Леньшин А.С.,^{1@} Пешков Я.А.¹, Величко К.Е.¹, Канныкин С.В.¹,

Минаков Д. А.¹

¹*Воронежский государственный университет*

@lenshinas@mail.ru

В работе для исследования особенностей морфологии и состава образцов пористого кремния, полученного при одностадийном и двухстадийном электрохимическом травлении, были использованы методики ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, рентгеновской рефлектометрии, ИК и люминесцентной спектроскопии.

Образцы пористого кремния были получены методом электрохимического травления при различных плотностях тока в растворе плавиковой кислоты [1]. Средний диаметр основного вида пор в образцах макропористого кремния составил 150–200 нм. Рентгеновские эмиссионные USXES Si L_{2,3} спектры образцов были получены на уникальном лабораторном рентгеновском спектрометре - монохроматоре «PCM-500». Данная методика чувствительна к локальной парциальной плотности состояний атомов определенного сорта, благодаря чему возможна полуколичественная оценка относительного содержания фаз в данном материале. В случае пористого кремния USXES Si L_{2,3} спектры отражают распределение Si 3s+ Si 3d состояний с преобладанием Si 3s.

Анализ фазового состава методом USXES показывает, что содержание оксидной фазы в образцах спустя два месяца после получения образцов не превышает 15 процентов (SiO_x/SiO₂). Определенная методом рентгеновской рефлектометрии величина пористости поверхностного слоя образцов макропористого кремния составляла около 30 %.

Работа по отработке методик формирования слоев пористого кремния различной пористости выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 19-72-10007. Часть работы выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZGU-2020-0036 в рамках Государственного Задания Вузам.

[1] Леньшин А.С. и др., 2021, Конд. ср. и межф. гран.. **23(1)**. 41–48.

**Сравнение влияния внешнего давления на структуры двух
гетероспиновых комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_{\infty}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Allyl}$)**

Летягин Г.А.^{1,2,@}, Романенко Г.В.¹, Марюнина К.Ю.¹,

Овчаренко В.И.¹

¹Международный томографический центр СО РАН,
г. Новосибирск, Россия.

²Новосибирский государственный университет

@ gl@tomo.nsc.ru

Дышащие кристаллы – гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ со стабильными нитроксильными радикалами – известны своей способностью к проявлению при внешних воздействиях – изменении температуры, давления и пр. – магнитно-структурных фазовых переходов.¹⁻³ Данные переходы связаны с трансформациями координационного окружения иона $\text{Cu}(\text{II})$, входящего в гетероспиновый обменный кластер $\{>\text{N}-\text{O}^{\bullet}-\text{Cu}-\text{O}^{\bullet}-\text{N}<\}$, и приводят к изменению эффективного магнитного момента.

В данной работе представлены результаты изучения компрессионно-индуцированных изменений структур двух полимерно-цепочечных комплексов гексафторацетилацетоната меди(II) со спин-мечеными алкилпиразолами L^{R} ($\text{R} = \text{Et}, \text{Allyl}$) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]$ с мотивом цепи «голова-голова». Обнаружены принципиальные различия в ходе трансформаций кристаллических структур этих комплексов, вызванных охлаждением кристаллов и повышением давления. При этом, приложение давления к кристаллам, как $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]$, так и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Allyl}}]$, приводит к схожим изменениям структуры, тогда как температурно-индуцированные изменения структур данных комплексов существенно различаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (18-13-00380 и 17-13-01022).

[1] V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya. *Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes* / In: *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, Ed. M. A. Halcrow, Wiley-VCH, New York, 2013. P. 239-280.

[2] M. V. Fedin, et al., 2015, *Coord. Chem. Rev.* **289–290**, 341–356.

[3] K. Yu. Maryunina, et al., 2015, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 7788-7791.

ИНДУЦИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ СТЕРЕОИЗОМЕРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ И СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ХИРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ: РОЛЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТОНОВ

Лодочникова О.А.^{1,2}

*¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН*

*²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский
(Приволжский) федеральный университет
@ lod_olga@mail.ru*

Супрамолекулярная химия возникла в 70-х годах прошлого века в продолжение и развитие идей традиционной химии, с заимствованием ряда ключевых понятий, в том числе супрамолекулярного синтона. История стереохимии составляет более двух веков, при этом принято выделять два её аспекта – статический и динамический. Понятие статической стереохимии также было вполне удачно расширено на супрамолекулярную область, в значении области химии, исследующей взаимное расположение строительных блоков в составе сложных ассоциатов. В то же время, накопление большого количества информации о разного рода супрамолекулярных ассоциатах, различным и сложным образом сформированных посредством водородных связей, вызывает о необходимости перенесения идеологии и основных понятий раздела динамической стереохимии в супрамолекулярную область. Подобно тому, как классическая динамическая стереохимия рассматривает пространственные особенности протекания реакций, так супрамолекулярная динамическая стереохимия призвана отвечать на вопросы особенностей связывания молекул в ассоциаты посредством межмолекулярных взаимодействий. Назрела необходимость введения понятия стереохимической трансформации – «умножении стереохимических сущностей» молекулы на стадии формирования ряда сложных супрамолекулярных ассоциатов.

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ 17-13-01209.

**ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ
 α -CrPO₄ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Лучинин Н.Д.^{1,@}, Самарин А.Ш.¹, Федотов С.С.¹, Антипов Е.В.^{2,1}

¹*Сколковский институт науки и технологии (Сколтех), 143026,
Москва, Россия*

²*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия*

Nikita.Luchinin@skoltech.ru

При создании электродных материалов металл-ионных аккумуляторов всегда учитываются три ключевых взаимосвязанных фактора – состав, структура, свойство. Для того, чтобы процесс накопления энергии был обратим подвижный ион, в данном случае, катион щелочного металла, должен быть обратимо де/интеркалирован из кристаллической решетки в раствор электролита и наоборот. При этом, величина ионной проводимости неорганической фазы является одним из решающих факторов при выборе соединения для создания электродного материала[1].

Высокими значениями удельной ионной проводимости, как правило, обладают соединения со слоистой или каркасной структурой, образующей «ионные» каналы или пути диффузии катионов. Одной из таких каркасных кристаллических решеток является структурный тип α -CrPO₄ [2]. Структура α -CrPO₄ образована октаэдрами [MO₆] и тетраэдрами [PO₄], связанными между собой по вершинам и ребрам и формирующими, таким образом, два типа каналов вдоль направлений *a* и *b* (Рис. 1.а, 1.б). Структурный тип α -CrPO₄ имеет схожий структурный мотив с модификацией фосфата титанила калия (KTiOPO₄ – КТФ) (Рис. 1.в, 1.г), причем при разложении некоторых аммониевых солей возможен переход КТФ модификации в α -CrPO₄ [3].

Нашей научной группой предложена методика синтеза α -MPO₄ фосфатов трехвалентных металлов с использованием промежуточного соединения NH₄M^{III}PO₄F (M = Cr, Ti, V, Fe и др.), которое может быть получено гидротермальным методом синтеза.

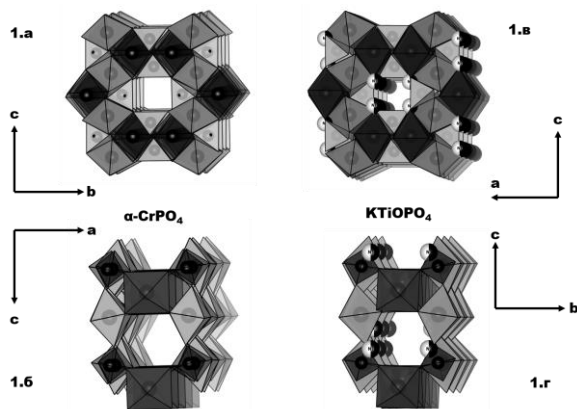


Рисунок 1. Структурный мотив $\text{KTiOPO}_4 - \alpha\text{-CrPO}_4$.

В докладе будут рассмотрены кристаллохимические особенности фазообразования фосфатов $\alpha\text{-MPO}_4$, кристаллизующихся в структурном типе $\alpha\text{-CrPO}_4$, а также способы управления процессом перехода $\text{КТФ-NH}_4\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4\text{F}$ в $\alpha\text{-MPO}_4$ посредством допирования и получения твердых растворов. Будут подробно представлены и разобраны кристаллические структуры, уточненные с использованием комплекса дифракционных, спектроскопических и микроскопических методов, и приведены примеры использования полученных нами новых соединений $\alpha\text{-VPO}_4$, $\alpha\text{-TiPO}_4$, $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$, $\alpha\text{-V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$ в качестве электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов с детальным исследованием электрохимических свойств.

Работа поддержана грантом РНФ (20-73-10248).

Литература:

- [1] Masquelier C., Croguennec L., 2013, Chem. Rev., 113, 6552–6591.
- [2] Attfield J.P., Sleight A.W., Cheetham A.K., 1986, Nature, 322, 620–622.
- [3] Fedotov S.S., Samarin A.Sh., Nikitina V.A., Stevenson K.J., Abakumov A.M., Antipov E.V., 2019, ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 12431-12440.

**МИКРОПОРИСТЫЕ И МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-
ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА
ОСНОВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ $\{M_{12}(RCOO)_{12}(glycolate)_6\}$:
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Лысова А.А.[@], Самсоненко Д.Г., Коваленко К.А., Дыбцев Д.Н., Федин
В.П.

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

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой одно- (1D), двух- (2D) или трехмерные периодические структуры, состоящие из ионов или кластеров металлов, связанных между собой мостиковыми органическими лигандами. Зачастую после удаления молекул растворителя соединения оказываются пористыми, что позволяет использовать их в качестве адсорбентов для широкого круга приложений (хранение и разделение газов, очистка воздуха и вод и пр.). В данной работе нами получены две серии МОКП, каждая из которых состоит из пяти соединений, на основе двенадцатиядерных кольцеобразных строительных блоков $\{M_{12}(RCOO)_{12}(glycolate)_6\}$ ($M = Zn^{2+}$, $RCOOH = 2,5$ -тиофендикарбоновая (H_2tdc) или изофталевая (H_2iph) кислота, $glycolate =$ депротонированный многоатомный спирт (этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,2-бутандиол, 1,2-пентандиол или глицерин)). Небольшие различия в геометрии дикарбоксилатного лиганда (H_2tdc и H_2iph) приводят к существенным различиям в кристаллической структуре: в случае H_2tdc МОКП НИС-10 кристаллизуются в тригональной группе симметрии и представляют собой микропористые соединения с одномерными каналами, образованными кольцами $\{Zn_{12}(RCOO)_{12}(glycolate)_6\}$, размер которых зависит от длины алкильного хвоста гликоля; в случае H_2iph МОКП НИС-20 образуют кубическую объемноцентрированную упаковку, в которой кольца $\{Zn_{12}(RCOO)_{12}(glycolate)_6\}$ собираются в мезопористую структуру с размером максимальной полости 25 Å, входы в которую реализуются через кольца $\{Zn_{12}(RCOO)_{12}(glycolate)_6\}$, и, следовательно апертура этих входов также варьируется в зависимости от используемого в синтезе гликоля.

Были исследованы адсорбционные свойства данных соединений по отношению к N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 и C_6H_{12} .

Выяснилось, что наилучшую адсорбционную селективность CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_4$ и $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_4$ демонстрирует соединение **НПС-10-GI** (GI = глицерин) благодаря возможности возникновения водородных связей между ОН-группой гликоля в составе каркаса и молекулами адсорбатов. Данное соединение, напоминающее по своей структуре α -циклодекстрин, демонстрирует также размер-селективную сорбцию катионов щелочных металлов из растворов и люминесцентный отклик на катионы Cs(I). Увеличение длины алкильного хвоста в серии НПС-10 меняет тенденцию предпочтительной адсорбции бензола из бензол-циклогексановых паровых и жидких смесей, типичную для МОКП, на противоположную, и соединения **НПС-10-Bu** и **НПС-10-Pe** становятся первыми примерами МОКП, демонстрирующими предпочтительную адсорбцию циклогексана. Примечательно также, что все соединения микропористой серии НПС-10 демонстрируют предпочтительную адсорбцию этана по отношению к этилену, в то время как обратная $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ селективность чаще всего встречается в литературе. Такое необычное поведение МОКП становится еще более заметным для мезопористой серии НПС-20: так, например, факторы адсорбционной селективности $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$, рассчитанные по IAST (теория идеального адсорбционного раствора) для соединения **НПС-20-Bu** достигают 18.8 при 273 К и 15.5 при 298 К для эквимоллярных газовых смесей при давлении 1 бар, что является рекордными значениями для МОКП. Квантово-химические расчеты и детальный анализ кристаллической структуры показали, что большее количество адсорбционных мест, энергетически более предпочтительных для адсорбции этана, по сравнению с количеством мест, энергетически более выгодных для адсорбции этилена, ответственно за такую необычную селективность в разделении смесей этан-этилен. Соединения серии НПС-20 также демонстрируют предпочтительную адсорбцию этана по отношению к ацетилену с максимальной селективностью $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$ 10.9 для эквимоллярных газовых смесей при давлении 1 бар. На сегодняшний день это первый пример МОКП с $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$ селективностью.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-04001.

[1] Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A., Khrustalev V.N., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P., 2019, J. Am. Chem. Soc. **141**. 17260-17269

[2] Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P., 2020, Angew. Chem. Intern. Ed. **59** 20561-20567

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЫСОКОДЕФЕКТНЫХ ФЛЮОРИТПРОИЗВОДНЫХ R_2TiO_5 ($R = Er, Tm, Yb, Lu$)

Ляшенко Л.П.^{1@}, Щербакова Л.Г.², Колбанев И.В.², Тартаковский
И.И.³, Максимов А.А.³, Светогоров Р.Д.⁴, Зубавичус Я.В.⁴,

¹*Институт проблем химической физики РАН*

²*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН*

³*Институт физики твердого тела РАН*

⁴*Курчатовский институт*

@lyash@icp.ac.ru

В разупорядоченных флюоритоподобных моно- и поликристаллах R_2MO_5 ($R = Gd, Y, Sc; M=Ti, Zr, Hf$), впервые наблюдали образование нанодоменов ($\sim 10\div 600$ нм), с различной степенью упорядочения [1-2]. В данной работе методами дифракции синхротронного рентгеновского излучения и Раман спектроскопии изучены явления порядок-беспорядок в высоко дефектных флюоритпроизводных твердых растворах (TP) $xR_2O_3 \cdot (1-x)TiO_2$ ($R = Er, Tm, Yb, Lu; 0.5 \leq x \leq 0.6$) [3]. Установлено, что в процессе синтеза изученных TP происходит образование двух кубических фаз одинакового состава: разупорядоченной флюоритоподобной (F) ($Fm3m$) и сопряженной с ней с различной степенью упорядочения пирохлорподобной (P) ($Fd3m$), состоящей из нанокристаллических и наномасштабных (< 100 нм) доменов. Параметры кристаллических решеток кубических P - и F -фаз различаются незначительно во флюоритной установке, поэтому сопряжение их кристаллических решеток может происходить через слои, создаваемые дислокациями, микродвойниками, дефектами упаковки и другими структурными дефектами. В области существования TP ($0.5 \leq x \leq 0.6$) параметры кристаллических решеток F -фаз подчиняются правилу Вегарда.

В Раман-спектрах R_2TiO_5 ($R=Er, Tm, Yb, Lu$) присутствуют две широкие полосы в низко- и одна в высокочастотной областях с максимумами при $\sim 100\text{-}176, 292\text{-}390$ и $720\text{-}745\text{ см}^{-1}$, характеризующие P - и F -фазы соответственно. Из сравнения рентгенографических и Раман-данных следует, что максимумы на фоне широких полос P -фазы соответствуют кристаллическим доменам с определенной степенью порядка в массе наномасштабных (< 100 нм) частиц с различной степенью упорядочения. В отличие от

рентгенофазового анализа, где основные дифракционные отражения *F*- и *P*-фаз практически не разрешаются, в Раман-спектрах их интенсивные полосы находятся в различных частотных областях, что позволило достоверно установить присутствие этих фаз в кристаллическом и наномасштабном (<100 нм) состояниях в образцах изученных систем.

СЭМ исследования показали, что микроструктура Er_2TiO_5 состоит из зерен, имеющих свою субструктуру – когерентно внедренные в матрицу нано- и микродомены размером от ~40 нм до 1 мкм (рис. 1а). Микроструктура плавленных кристаллов, также не однородна и содержит нанодомены размером ~10÷50 нм (рис. 1б).

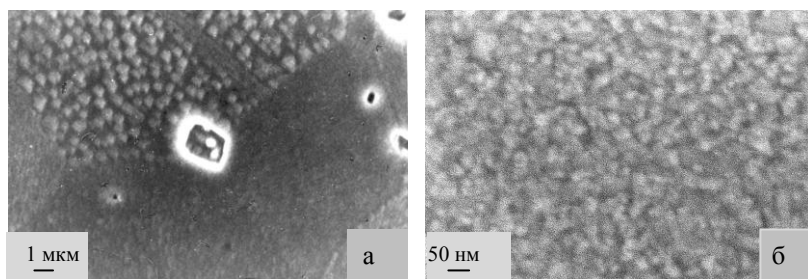


Рис. 1. Микрофотографии поверхности Er_2TiO_5 : а – поликристалл, б – плавленный кристалл

Образование нанодоменов с различной степенью упорядочения в изученных *TP* обусловлено внутренними напряжениями, возникающими из-за высокой плотности структурных дефектов в их элементарных ячейках.

[1] Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Karelin A.I., Smirnov V.A., Kulik E.S., Svetogorov R.D., Zubavichus Ya.V. // Inorg. Mater. 2016. **52**. 483–489. DOI: 10.1134/S0020168516050095.

[2] Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Tartakovskii I.I., Maksimov A.A., Svetogorov R.D., Zubavichus Ya.V. // Inorg. Mater. 2018. **54**. 245–252. DOI: 10.1134/S0020168518030093.

[3] Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Tartakovskii I.I., Maksimov A.A., Svetogorov R.D., Zubavichus Ya.V., Kolbanev I.V. // Inorg. Mater. 2020. **56**. 190–197. DOI: 10.1134/S002016852002011.

О ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВАХ ГЦК КРИСТАЛЛА РОДИЯ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
объединенного института высоких температур РАН

mahmag4@mail.ru

Для расчета поверхностных свойств родия (Rh), имеющего гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру был использован метод из [1, 2]. Представим парное межатомное взаимодействие в однокомпонентном кристалле в виде потенциала Ми-Леннард-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры. Для определения параметров потенциала (1) был использован метод из [3]. Данным методом для ГЦК-Rh было получено: $r_0 = 2.532 \cdot 10^{-10}$ м, $D/k_B = 11214.52$ [K], $b = 5.34$, $a = 3.35$.

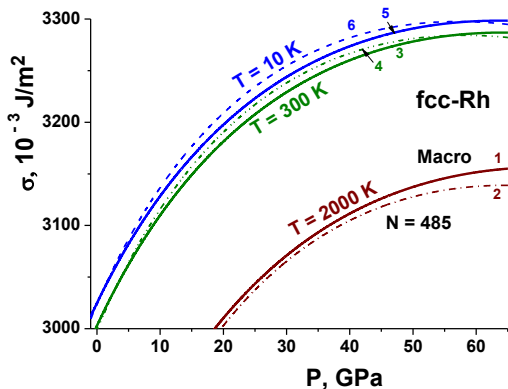
Используя эти значения потенциала (1), методом из [1, 2] были рассчитаны следующие значения: σ – удельная (на единицу площади) поверхностная энергия грани (100), $\sigma'(T)_V = (\partial \sigma / \partial T)_{VN}$ – изохорная и $\sigma'(T)_P = (\partial \sigma / \partial T)_{P,N}$ – изобарная производные σ по температуре T , $\sigma'(P)_T = (\partial \sigma / \partial P)_{T,N}$ – изотермическая производная σ по давлению P , $\Delta_p = -(\partial \ln \sigma / \partial \ln \Sigma)_{T,N}$ – логарифмическая производная σ по площади поверхности Σ . Здесь V и N – объем и число атомов кристалла. Результаты, полученные при $P = 0$ и $T = 10, 300, 1000$ и 2000 К представлены в **Таблице**. Во втором столбце представлено нормированное значение объема v/v_0 , соответствующее $P = 0$ и указанной температуре, $v_0 = [\pi/(6k_p)]r_0^3 = 11.478$ [Å³], $V_0 = v_0 N_A = 6.9122$ [cm³/mol], где k_p – коэффициент упаковки: $k_p(\text{ГЦК}) = 0.7405$.

T К	v/v_0	$\sigma(100)$ мДж/м ²	$-\sigma'(T)_V$ мкДж/(м ² К)	$-\sigma'(T)_P$ мкДж/(м ² К)	$\sigma'(P)_T$ мДж/(м ² ГПа)	Δ_p
10	1.00409	3024.77	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-8}$	12.75	1.0061
300	1.00897	3002.98	62.13	115.26	13.18	1.0246
1000	1.02914	2916.12	65.89	128.12	14.65	1.0837
2000	1.06158	2784.18	64.88	135.77	17.12	1.1716

Экспериментальное значение удельной поверхностной энергии, измеренное при $T > 1000$ К, равно $\sigma/[\text{мДж/м}^2] = 2660 \pm 290 = 2370 - 2950$ [4], а теоретические оценки, полученные при $T = 0$ К, лежат в

интервале: $\sigma(100)/[\text{mJ/m}^2] = 2710 - 3040$ [4]. Данных для производных функции σ , которые указаны в таблице, в литературе пока нет.

Метод из [1, 2] позволяет также изучить эволюцию поверхностных свойств как при изоморфном (при постоянной форме) уменьшении размера нанокристалла, так и при изомерном (при постоянной числе атомов N) изменении его формы. На **Рисунке** представлены барические зависимости поверхностной удельной



энергии для ГЦК-Rh. Расчеты выполнены как для макро- ($N = \infty$), так и для нанокристалла кубической формы, состоящего из $N = 485$ атомов. Сплошными линиями 1, 3, 5 показаны зависимости для макро-, а тонкими линиями 2, 4, 6 – для нано- кристаллов при $T = 2000, 300, 10$ K,

соответственно. Как видно из Рисунка, при $P = 0$ величина σ уменьшается с уменьшением N тем заметнее, чем выше температура. Но при низких T и высоких P на изотерме $\sigma(P)$ имеются две P-точки, в которых зависимости $\sigma(P)$ для макро- и нано- кристаллов пересекаются. т.е. в этих P-точках σ не зависит от N : $\sigma(N) = \sigma(\infty)$. С ростом температуры P-точки сближаются и выше определенной температуры их уже нет.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_мк).

[1] Магомедов М.Н., 2019, Российские Нанотехнологии, **14**, 1-2, 19-30. DOI: 10.1134/S1995078019010063

[2] Магомедов М.Н., 2020, Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед., **11**, 88-100. DOI: 10.1134/S1027451020060105

[3] Магомедов М.Н., 2020, Физика Твердого Тела, **62**, 7, 998-1003. DOI: 10.1134/S1063783420070136

[4] Patra A., Bates J.E., Sun J., Perdew J.P., 2017, Proceedings of the National Academy of Sciences, **114**, 44, E9188-E9196. DOI: 10.1073/pnas.1713320114

МЕТОД РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПО ТЕРМОУПРУГИМ СВОЙСТВАМ КРИСТАЛЛА

Магомедов М.Н.

*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
объединенного института высоких температур РАН
mahmag4@mail.ru*

Сделан анализ и указаны недостатки существующих методов определения 4-х параметров парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннард–Джонса, который имеет вид:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры.

В связи с тем, что существующие методы не позволяют корректно определить параметры потенциала (1), нами в [1] был предложен новый метод самосогласованного расчета параметров потенциала (1) по измеренным при $T = 0$ К и $P = 0$ значениям: параметру решетки и молярной энергии сублимации (L_{00}), а также по измеренным при $P = 0$ и $T = 300$ К значением коэффициента теплового расширения: $\alpha_p = (\partial \ln V / \partial T)_P$, и модуля упругости: $B_T = -V(\partial P / \partial V)_T$. Из рассчитанных таким путем наборов значений r_0 , D , b и a отбирается тот, который при расчете уравнения состояния: $P(300$ К, $v/v_0=0.8$), дает наилучшие результаты. Здесь T – температура, P – давление, $v = V/N$ – удельный объем, V и N – объем и число атомов в кристалле $v_0 = \pi r_0^3 / (6k_p)$, k_p – коэффициент упаковки структуры. Расчет функций: P , α_p , B_T при аргументах T и v/v_0 осуществлялся методом из [2].

Метод был апробирован на кристаллах 15 однокомпонентных веществ: для 8 ГЦК кристаллов (Cu, Ag, Au, Al, Ni, Rh, Pd, Pt) и для 7 ОЦК кристаллов (α -Fe, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W). Расчеты свойств кристаллов, сделанные при различных температурах, показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Полученные новым методом из [1] параметры межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса (1) представлены в таблице. Также в таблице представлены рассчитанные методом из [2] при $T = 300$ К и $P = 0$ значения: α_p – коэффициент теплового расширения, B_T – модуль упругости, Θ – температура Дебая и $\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln V)_T$ – первый параметр Грюнайзена. Значения L_{00} и r_0 были взяты из работы [3].

Таблица. Параметры потенциала Ми–Леннард-Джонса (1) и свойства, полученные при расчете с использованием указанных параметров.

Крис- талл	r_0 [3] 10^{-10} м	D / k_B К	b	a	α_p 10^{-6} К^{-1}	B_T ГПа	Θ К	γ
Cu	2.544	6849.84	9.63	2.70	49.29	130.19	316.43	1.930
Ag	2.877	5766.03	10.28	2.93	55.54	86.78	211.54	2.040
Au	2.870	7446.04	15.75	2.78	43.04	164.37	197.10	2.951
Al	2.854	6620.30	11.15	1.96	69.82	72.07	355.06	2.181
Ni	2.484	8736.92	9.39	2.65	38.20	173.57	375.93	1.891
Rh	2.532	11214.52	5.34	3.35	25.90	155.61	390.21	1.219
Pd	2.745	7656.80	10.04	3.43	34.26	156.50	290.48	2.000
Pt	2.766	11400.70	11.65	3.05	25.34	237.97	249.00	2.270
Fe	2.450	12653.77	7.71	3.12	33.93	156.64	420.76	1.611
V	2.606	15622.48	7.52	3.08	27.35	156.24	455.97	1.580
Nb	2.854	21765.36	9.34	2.53	24.13	169.78	327.84	1.890
Ta	2.856	23608.03	7.74	3.16	18.58	192.30	280.47	1.621
Cr	2.485	12222.45	6.40	4.41	17.48	173.81	644.14	1.390
Mo	2.721	19972.52	8.05	3.93	16.41	243.08	452.91	1.670
W	2.738	25710.94	8.82	3.44	15.01	295.66	330.13	1.800

Указано, что данный метод позволяет не только определить параметры парного межатомного потенциала (1), но и на основании полученных результатов позволяет указать более достоверные значения для L_{00} , Θ , γ и для других свойств, которые трудно измерить. Это особенно актуально для тугоплавких металлов.

На основе полученных параметров потенциала (1), методом из [4] для указанных металлов рассчитаны значения σ – удельной поверхностной энергии, ее изохорная и изобарная производные по температуре, и изотермическая производная σ по давлению.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_мк).

[1] Магомедов М.Н., 2020, Физика Твердого Тела. **62**. 7. 998-1003. DOI: 10.1134/S1063783420070136

[2] Магомедов М.Н., 2015, Журнал Технической Физики. **85**. 11. 48-54. DOI: 10.1134/S1063784215110195

[3] Janthon P., Luo S.(Andy), Kozlov S.M., et al., 2014, J. Chemical Theory and Computation. **10**. 9. 3832-3839. DOI: 10.1021/ct500532v

[4] Магомедов М.Н., 2017, Кристаллография. **62**. 3. 487-504. DOI: 10.1134/S1063774517030142

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ И СОКРИСТАЛЛОВ МИКОНАЗОЛА

Манин А.Н.^{1,@}, Дрозд К.В.¹, Воронин А.П.¹, Чураков А.В.², Перлович Г.Л.¹

¹ *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*
@ alexnmanin@gmail.com

Миконазол (1-[2-(2,4-дихлорфенил)-2-[(2,4-дихлорфенил)метокси]этил]-1-Н-имидазол, MCL) - синтетический противогрибковый препарат второго поколения, относящийся к группе производные имидазола. Его синтезировали и начали применять более 40 лет назад. Несмотря на многообещающие свойства этого препарата, его применение в клинической практике в настоящее время весьма ограничено: препараты на основе MCL в основном используются только в виде мазей или суппозиториев. Одной из причин, по которой MCL не назначают перорально, является его чрезвычайно низкая растворимость в воде (<1 мкг / мл).

Целью данной работы является поиск новых твердых форм с лучшей растворимостью по сравнению с коммерческой формой MCL. В рамках данной работы были поставлены следующие задачи: оценка эффективности теоретических и экспериментальных методов скрининга многокомпонентных кристаллов MCL; исследование структурных особенностей образования солей и сокристаллов MCL, а также поиск зависимостей физико-химических свойств новых форм MCL от их строения.

В нашей работе мы изучили образование сокристаллов миконазола с рядом дикарбоновых кислот, включая щавелевую (Ox1Ac), малоновую (MlnAc), янтарную (SucAc), глутаровую (GluAc), адипиновую (AdpAc), пимелиновую (PimAc), фумаровую (FumAc), малеиновую (MleAc), DL-яблочную (MalAc) и DL-винную (TartAc) кислоты. Семь многокомпонентных молекулярных кристаллов были выделены и идентифицированы различными аналитическими методами, включая дифференциальную сканирующую калориметрию, термогравиметрический и рентгенофазовый анализ. Был выращен монокристалл и расшифрована кристаллическая решетка нового сокристалла [MCL+AdpAc] (2:1). Все многокомпонентные кристаллы с дикарбоновыми кислотами имеют прочный кислотно-имидазольный гетеросинтон, образованный водородной связью O—H···N и

поддерживающим контактом $\text{C-H}\cdots\text{O}$, с полной энергией взаимодействия в пределах $52\text{--}55\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Конформационный анализ молекул MCL в полученных кристаллах показал, что значения торсионных углов метоксиэтильного фрагмента чувствительны к изменению плотности упаковки молекул в кристалле. Термический анализ показал, что термодинамические и теплофизические характеристики рассматриваемых двухкомпонентных молекулярных кристаллов сильно зависят как от специфических взаимодействий (наличие участков донорно-акцепторного взаимодействия и образования водородных связей), так и от неспецифических взаимодействий - поляризуемости молекул.

Работа выполнена при поддержке РФФ №19-13-00017.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ КЛОТРИМАЗОЛА И ТИОКОНАЗОЛА

Манин А.Н.^{1,@}, Дрозд К.В.¹, Бойцов Д.Е.¹, Чураков А.В.², Перлович
Г.Л.¹

¹ *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*
@ alexnmanin@gmail.com

Клотримазол и тиокконазол – противогрибковые лекарственные средства из группы производных имидазола. Из-за того, что оба соединения являются крайне гидрофобными, они относятся ко 2-ому классу Биофармацевтической классификационной системы, т.е. лекарственных средств, обладающих хорошей проницаемостью, но низкой растворимостью. Одним из перспективных способов решения проблемы низкой растворимости лекарственных средств является получение на их основе многокомпонентных кристаллов (соли, сокристаллы).

Согласно анализу Кембриджской базы структурных данных (КБСД) было установлено, что для клотримазола известно четыре соли с ароматическими карбоновыми кислотами и один сокристалл с адипиновой кислотой, в отличие от тиокконазола, для которого не известно ни одной соли и/или сокристалла. С другой стороны, супрамолекулярный $N_{\text{arom}} \cdots \text{COOH}$ гетеросинтон является наиболее часто образующимся гетеросинтоном в многокомпонентных кристаллах. Кроме того, учитывая постоянство данного синтона в сокристаллах/солях подобных противогрибковых препаратов с дикарбоновыми кислотами [1-3] нами была исследована возможность сокристаллизации клотримазола и тиокконазола с рядом насыщенных и ненасыщенных дикарбоновых кислот (щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая, пимелиновая, фумаровая и малеиновая) и D,L-винной кислотой.

Было подтверждено образование шести новых многокомпонентных кристаллов с объектами исследования. Методом медленной кристаллизации из различных органических растворителей были получены монокристаллы для клотримазола и тиокконазола с D,L-винной кислотой, расшифрованы и проанализированы их кристаллические структуры. Исследованы термофизические свойства полученных многокомпонентных кристаллов. Обнаружено, что

несмотря на то, что в отличие от клотримазола, тиоконазол с D,L-винной кислотой образует гидратированную форму соли, в обоих кристаллических структурах реализуется супрамолекулярный $N_{arom} \cdots COOH$ гетеросинтон.

Работа выполнена при поддержке РНФ №19-13-00017.

[1] Remenar J.F., Morissette S.L., Peterson M.L., Moulton B., MacPhee J.M., Guzman H.R., Almarsson O., 2003, J. Am. Chem. Soc. **125**. 8456-57

[2] Kastelic J., Hodnik Ž., Šket P., Plavec J., Lah N., Leban I., Pajk M., Planinsek O., Kikelj D., 2010, Cryst. Growth Des. **10**. 4943-53

[3] Martin F.A., Pop M.M., Borodi G., Filip X., Kacso I., 2013, Cryst. Growth Des. **13**. 4295-4304

НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)\text{Cl}_3$

Маринчев С.С.^{1,а}, Абдульмянов А.Р.¹, Григорьев М.С.², Пушкин Д.В.¹,
Сережкина Л.Б.¹

¹Самарский национальный исследовательский университет имени
академика С.П. Королева

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН, Москва

@marinchevsergey@mail.ru

К настоящему времени структурно изучены пропионатоуранилатные комплексы с такими одновалентными катионами как K^+ , NH_4^+ [1], Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ [2]. Во всех структурах катион уранила образует группировку $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$. Несомненный интерес представляет замена пропионат-иона в структуре данных соединений на анионы галогенпроизводных пропионовой кислоты с целью изучения влияния атома галогена на электронодонорную способность лиганда и установления характеристик галоген-галогенных взаимодействий в структурах полученных соединений.

Поэтому первоначальной целью нашей работы явился синтез комплекса уранила с анионом $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, содержащего катион цезия во внешней сфере. Для синтеза использовали UO_3 , CsCl и $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ в мольных соотношениях 1:3:5. UO_3 растворяли в водном растворе $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, добавляли CsCl , и полученный раствор подкисляли 5% раствором HNO_3 до $\text{pH}=2$. В результате изотермического испарения полученного раствора через два дня выделялись желтые прозрачные монокристаллы, состав и строение которых были изучены методами ИК-спектроскопии и РСА. Однако, было установлено, что ион $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ не вошел в состав полученного соединения.

Полученные кристаллы соответствовали составу $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)\text{Cl}_3$. Координационным полиэдром атомов U является пентагональная бипирамида UO_4Cl_3 с атомами кислорода ионов уранила в аксиальных позициях. Два атома кислорода, находящихся в экваториальной плоскости координационного полиэдра урана, принадлежат нитрат-иону, который координируется к урану бидентатно-циклически с образованием четырехчленного цикла (тип координации B^{01}). Три атома хлора, принадлежащие трем хлорид-ионам, координированы в экваториальной плоскости катиона урана монодентатно (тип координации M^1) (рис.). Основными структурными единицами полученных кристаллов являются группировки состава $[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)\text{Cl}_3]^-$, относящиеся к кристаллохимической группе AB^{01}M^3

(A = UO₂, B = NO₃, M = Cl) комплексов уранила, связанные с внешнесферными катионами цезия электростатическими взаимодействиями.

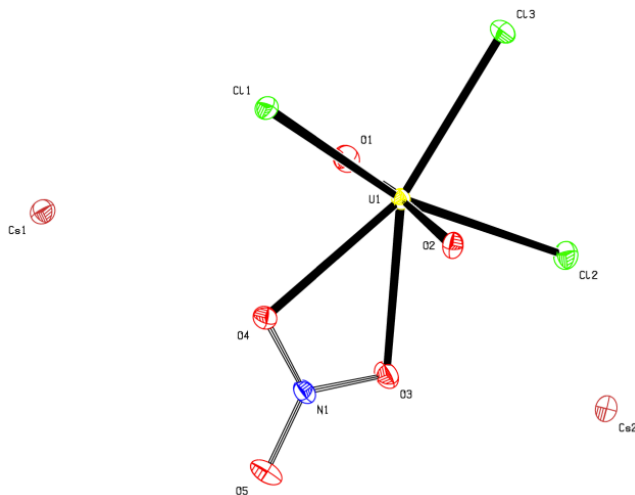


Рис. Строение Cs₂(UO₂)(NO₃)Cl₃

Полученное нами соединение кристаллизуется в пространственной группе P2₁/c и является новой модификацией ранее изученного в [3] полиморфа Cs₂(UO₂)(NO₃)Cl₃, кристаллизующегося в пространственной группе P2₁/n.

Проведен кристаллохимический анализ галоген- и нитратсодержащих комплексов уранила с помощью полиэдров Вороного-Дирихле.

[1] Сережкина Л. Б., Пересыпкина Е. В., Вировец А.В., Абдульмянов А.Р., Сережкин В. Н., 2012, Радиохимия. **54**. 495 – 499

[2] Бурков В. И., Мистрюков В. Э., Михайлов Ю.Н., Чукланова Е.Б., 1997, Журн. неорган. химии. **42**. 391 - 395

[3] Evgeny V. Nazarchuk, Oleg I. Siidra, and Sergey V. Krivovichev, 2014, Zeitschrift für Naturforschung. **66**. 142-147.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ШПИНЕЛЕЙ СОСТАВА $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Маршеня С.Н.^{1,@}, Федотов С.С.¹, Антипов Е.В.^{1,2}

¹Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

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

@ Sergey.Marshenya@skoltech.ru

Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) на основе оксида лития марганца со структурой шпинели состава LiMn_2O_4 были впервые открыты Таккереем в 1983 [1] и получили широкое распространение в промышленности. Однако такой материал имел ряд недостатков, большая часть которых связана с использованием пары $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в качестве электрохимически активного центра. Частичное замещение марганца на двухвалентный никель для состава $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ привело к увеличению рабочего потенциала до 4.7 В и улучшило циклируемость. Таким образом, высоковольтные катодные материалы состава $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ стали активно исследовать в качестве материалов для ЛИА. Свойства электродного материала находятся в сильной зависимости от условий его получения, что делает оптимизацию синтеза важной задачей.

Цель работы – синтез оксидов состава $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ различными методами синтеза и установление взаимосвязи между способом получения материала, морфологией и электрохимическими свойствами.

Показано, что путем соосаждения карбонатов переходных металлов и последующего отжига с литийсодержащим компонентом возможно получение полых шарообразных частиц, в то время как гидротермальная обработка позволяет получить плотные сферы, размерами 1-3 мкм (Рис. 1а). Соосаждение гидроксидов приводит к образованию октаэдрических частиц с размерами 0.5-1 мкм (Рис. 1б), согласно данным сканирующей электронной микроскопии.

Наибольшие значения емкости 132 мАч/г (при силе тока 0.33С) характерны для образца, полученного гидротермальной обработкой карбонатов, в то время как наивысшее значение ёмкости при тех же скоростях циклирования для образцов, полученных из гидроксидов 117 мАч/г.

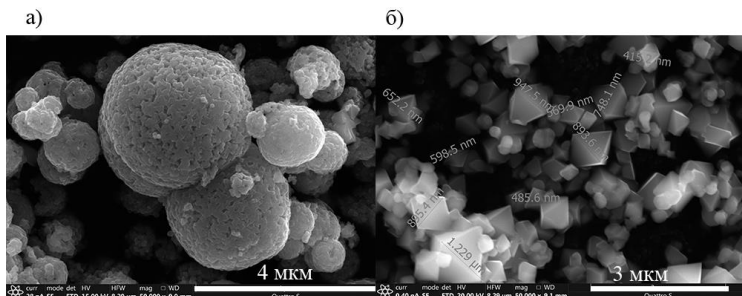


Рисунок 1. Микрофотографии образцов $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ полученных методом а) гидротермальной обработке карбонатных прекурсоров и б) гидротермальной обработке гидроксидных прекурсоров.

Для всех образцов наблюдается дополнительные окислительно–восстановительные процессы вблизи 4 В, что свидетельствует о наличии Mn^{3+} . Дополнительный отжиг в токе кислорода при температуре 600°C позволяет значительно снизить количество Mn^{3+} (Рис. 2).

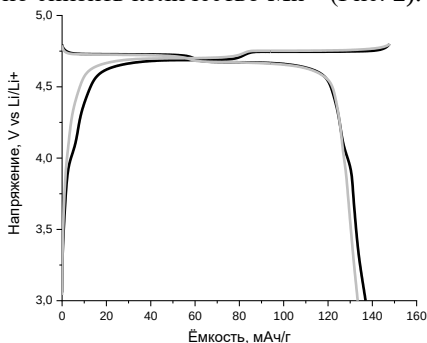


Рисунок 2. Гальваностатические кривые $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ полученного гидротермальной обработкой карбонатов; чёрная кривая – без отжига в кислороде, серая – с финальным отжигом в кислороде.

В докладе будут подробно рассмотрены условия синтеза шпинельных материалов и их влияние на морфологию и функциональные свойства.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-12097.

[1] Thackeray M. M. и др., 1983, Materials Research Bulletin. 18. 461-472.

СЖИМАЕМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КВАНТОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ

Матвейчук Ю.В.¹, Собалев С.А.¹, Барташевич Е.В.¹, Цирельсон В.Г.^{1,2}

¹⁾ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия, matveichukyv@susu.ru

²⁾ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Тензоры жесткости равновесных структур кристаллов галогенов (Hal_2), гексагалобенозолов (C_6Hal_6 , $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и диборида магния, рассчитанные методом DFT в CRYSTAL17, проанализированы при увеличивающемся гидростатическом сжатии – 0, 1, 5, 10, 20 ГПа. Волновые функции использовались для квантово-топологического анализа электронной плотности в программе TOPOND14. Пространственные зависимости линейной сжимаемости и модуля Юнга, а также их анизотропия, получены с помощью онлайн-инструмента ELATE [1]. Изменения этих макроскопических механических характеристик кристаллов были сопоставлены с изменениями микроскопических характеристик – электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и квантового электронного давления $QEP(\mathbf{r})$ [2], в том числе в критических точках электронной плотности.

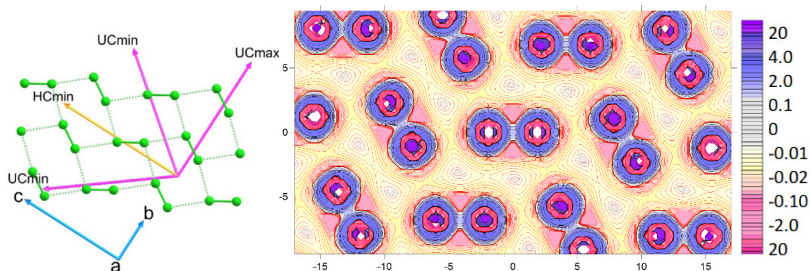


Рис. 1. Оси минимальной и максимальной сжимаемости и карта $QEP(\mathbf{r})$ в плоскости bc кристаллов Cl_2 . Все величины выражены в а.е.

В рассмотренных кристаллах обнаружено хорошее соответствие между расположением областей положительных значений $QEP(\mathbf{r})$ и ориентацией осей наибольшего сопротивления кристаллической структуры внешним одноосным (характеризуемого модулем Юнга) и гидростатическим (характеризуемого линейной сжимаемостью) напряжениям. Обычно такие области вытянуты вдоль ковалентных связей ($\text{B}-\text{B}$, $\text{Hal}-\text{Hal}$), расположенным в слоях в Hal_2 и MgB_2 . В этих областях

наблюдаются наименьшие изменения $\rho(\mathbf{r})$ и $QEP(\mathbf{r})$, а также длин связей при увеличении внешнего давления. Оси наименьшего сопротивления гидростатическому напряжению ориентированы либо ортогонально слоям в кристаллах NaI_2 и MgB_2 , либо под большим углом к плоскости NaI_3 -синтонов, образованных тремя галогенными связями, то есть параллельно стопкам молекул в кристаллах C_6NaI_6 [3]. В этих направлениях в основном вытянуты области с отрицательным $QEP(\mathbf{r})$, и они могут легче поддаваться дальнейшему сжатию. При увеличении внешнего давления $\rho(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ и $QEP(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ показывают наибольшие относительные изменения вдоль осей наибольшей сжимаемости.

В кристалле MgB_2 ориентация осей минимальной одноосной (UC) и гидростатической (HC) сжимаемости наблюдается параллельно слоям благодаря «сотовой» структуре связей B–B [4]. Однако, ось максимальной сжимаемости при одноосном напряжении ориентирована почти вдоль связи Mg–B, как и область наибольших относительных изменений $QEP(\mathbf{r})$ при увеличении давления. Сжимаемость при гидростатическом внешнем напряжении, более изотропно характеризующая сопротивление кристалла, проявляет максимальное значение вдоль оси, ортогональной слоям из B–B связей. В кристаллах NaI_2 определяются две оси наименьшей одноосной сжимаемости (рис. 1) под углом около 75° друг к другу, соответствующие направлениям фрагментов $\text{NaI} \dots \text{NaI} - \text{NaI} \dots \text{NaI}$, образующих мотивы с галогенными связями внутри слоя. Наименьшая гидростатическая сжимаемость наблюдается в направлении биссектрисы указанного угла. Отметим, что параллельно осям максимальной одноосной сжимаемости в кристаллах NaI_2 происходит более легкое сближение мотивов внутри слоя по сравнению со сближением слоев друг с другом. Ось максимальной гидростатической сжимаемости ортогональна слоям из атомов галогенов. Расположение областей с положительным и отрицательным $QEP(\mathbf{r})$ в кристаллах NaI_2 и их изменение с увеличением давления также соответствует наблюдаемой анизотропии механических свойств.

Таким образом, квантовое электронное давление выступает эффективным инструментом для оценки анизотропии механических свойств кристаллов и анализа ее природы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №20-03-00240.

¹ <http://progs.coudert.name/elate>

² V. Tsirelson, A. Stash, I. Tokatly, Mol. Phys. 114 (2016) 1260-1269

³ E. Bartashevich, S. Sobalev, Y. Matveychuk, V. Tsirelson, Acta Cryst. B76 (2020) 514-523

⁴ Y. Matveychuk, E. Bartashevich, K. Skalyova, V. Tsirelson, Mater. Today Commun. 26 (2021) 101952

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ Ln^{III} С *N*-(3,5-ДИТРЕТБУТИЛ-2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)ИЗОНИКОТИНОГИДРАЗИДОМ

*А.К. Матюхина¹, Е.Н. Зорина-Тихонова¹, К.А. Бабешкин², М.А. Кискин¹,
И.Л. Еременко¹.*

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений¹

Лаборатория магнитных материалов²

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

matyukhinaanya@gmail.com

Молекулы координационных соединений, образующие высокоспиновые системы с большим расщеплением в нулевом поле, при низких температурах способны сохранять остаточную намагниченность^[1,2]. Высокая магнитная анизотропия, характерная для редкоземельных элементов, и возникающая в сочетании эффектов спин-орбитального взаимодействия и структурного искажения, снижающего симметрию, обуславливает увеличение высоты энергетического барьера, что способствует более длительной магнитной релаксации, то есть обеспечивает сверхплотную магнитную память^[2]. Мономолекулярные магнетики находят применение в спинтронике и в квантовых компьютерах, где в качестве логических кубитов используется направление магнитного момента электрона в конкретной квантовой точке^[3,4].

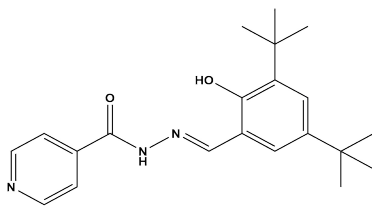


Рис. 1: H_2L

В данной работе описаны результаты синтеза и структурное разнообразие координационных соединений Ln^{III} (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Lu}$) с основанием Шиффа (далее H_2L) в различных условиях. Варьирование растворителя и условий кристаллизации приводит к образованию соединений различного строения.

При взаимодействии нитрата редкоземельного металла с *N*-(3,5-дитретбутил-2-гидроксибензилиден)изоникотиногидрази́дом (рис. 1) и триэтиламино́м в качестве депротонирующего агента (соотношение реагентов 1:3:3) в метаноле образовывались моноядерные комплексы $[\text{Ln}(\text{HL})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Lu}$), которые в кристалле упакованы изолированно (рис. 2). Координационное окружение атома лантанида образовано двумя лигандами и двумя мо-

лекулами метанола. Если в качестве растворителя использовали MeOH и MeCN (1:1), то комплекс связывался в 2D-полимер $[Ln(HL)(L)(MeOH)]_n(MeOH)_2(MeCN)_3$ (где $Ln = Gd, Tb, Dy$) при помощи атома азота пиридинового кольца (рис. 3). Каждый атом металла координирует три молекулы лиганда: две хелатирующие молекулы занимают по три координационных места у атома металла, а третья молекула хелатно связана соседним атомом металла и координируется атомом азота пиридинового фрагмента. Координационное окружение обоих структур соответствует TDD-8.

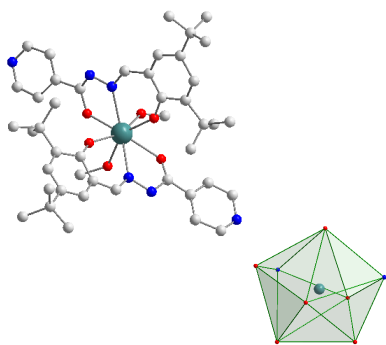


Рис. 2: $[Ln(HL)_2(MeOH)_2]$ (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны)

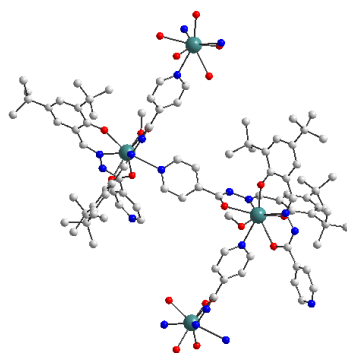


Рис. 3: $[Ln(HL)(L)(MeOH)]_n$ (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны)

Для соединений строения $[Ln(HL)_2(MeOH)_2] \cdot 2MeOH$ (где $Ln = Gd, Dy$) были исследованы магнитные свойства в температурном интервале 2-300K и низкотемпературное магнитное поведение в динамическом АС-режиме. По результатам частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости было показано, что комплексы являются представителем одноионных магнитов со следующими характеристиками: для соединения диспрозия(III) эффективный барьер ($\Delta E_{eff}/kB$) составляет 27K и время релаксации (τ_0) $7.6 \cdot 10^{-7}$ с в поле 1000 Э, для комплекса гадолиния(III) – $\Delta E_{eff}/kB = 9K$ и $\tau_0 = 1.4 \cdot 10^{-6}$ с в поле 2500 Э.

- [1] H.L.C. Feltham, S. Brooker // Coord. Chem. Rev., 2014, 276, 1;
- [2] L. Bogani, W. Wernsdorfer // Nat. Mater., 2008, 7, 179;
- [3] M.N. Leuenberger, P. Loss // Nature, 2011, 410, 789;
- [4] G. Aromi // Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 537.

НОВЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ И ПНИКТИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФРАГМЕНТЫ ТИПА AuCu_3 : СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

Маханёва А.Ю.^{1,@}, Захарова Е.Ю.^{1,2}, Нестеренко С.Н.¹,

Чураков А.В.², Кузнецов А.Н.^{1,2}

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991,
Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
119991, Москва, Россия

@nastya.makhaneva@mail.ru

Структурный тип AuCu_3 входит в пятерку самых распространенных мотивов строения бинарных интерметаллидов. Его структурными единицами являются центрированные кубооктаэдры, соединенные посредством общих граней, причем в центре кубооктаэдра находится один тип атомов, а в вершинах - другой. Бинарные интерметаллиды типа AuCu_3 могут выступать в качестве прототипов структурных блоков в тройных и четверных интерметаллических соединениях (ИМС), причем на сегодняшний день получено достаточно много ИМС, содержащих неметаллы, в которых есть фрагмент типа AuCu_3 на основе металла 10 группы.

Интересной тенденцией является то, что для никеля среди подобных соединений известны только смешанные халькогениды семейств $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$ и $\text{Ni}_{10-x}\text{M}_2\text{Ch}_2$ (M = металлы 13-15 группы, Ch = S, Se, Te), а для палладия и платины известно много пниктидов и несколько халькогенидов со структурами Pd_5TlAs и $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$. Единственным пересечением по структурным типам между Ni- и Pd-содержащими соединениями является тип $\text{Ni}_{5.66}\text{SbTe}_2$, который у Pd представлен единственным соединением $\text{Pd}_{6.52}\text{SnTe}_2$, а для Pt не представлен вовсе. В данной работе было получено новое соединение в системе Pd-In-Te, и были выращены его кристаллы. По данным локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) соединение имеет состав $\text{Pd}_{6.5(1)}\text{In}_{1.0(1)}\text{Te}_{2.0(1)}$. По данным рентгеновской дифракции полученная фаза изоструктурна соединению $\text{Pd}_{6.52}\text{SnTe}_2$, и, таким образом, является вторым пересечением по структурным типам между Ni- и Pd-содержащими соединениями.

Помимо того, что блоки типа AuCu_3 могут срastаться с бинарными блоками, они могут срastаться и с более сложными тройными блоками. На сегодняшний день известно только два

четверных структурно охарактеризованных пниктида $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_{7.3}\text{Mg}_{0.7}\text{P}_{3.3}$, содержащих фрагмент типа AuCu_3 на основе металла 10 группы [1]. Их структура построена путем чередования гетерометаллических фрагментов типа AuCu_3 с трехэлементными фрагментами типа CaBe_2Ge_2 .

В данной работе был осуществлен поиск и синтез ряда четверных соединений, изоструктурных пниктиду $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, в системах Eu-Pt-X-P , где $\text{X} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{In}$, а также в системах R-Pt-Al-P , где $\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}$. В большинстве систем методом высокотемпературного ампульного синтеза с использованием Pb в качестве флюса были выращены кристаллы искоемых соединений. Данные ЛРСА подтверждают образование четверных фаз во всех исследованных системах, причем усредненный состав кристаллов R:Pt:X:P близок к искомому 2:7:1:3 (для всех систем, кроме Sr-Pt-Al-P).

Для кристаллов, полученных в системе Ca-Pt-Al-P , был проведен рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Bruker Smart Apex 2, снабженный CCD детектором), который показывает, что фаза $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{3.0(3)}$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр.гр. I4/mmm , $a = 3.99645(16) \text{ \AA}$, $c = 26.8219(11) \text{ \AA}$, $V = 428.39(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0203$, $wR_2 = 0.0503$) и является изоструктурной сложному пниктиду $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, тем самым становясь вторым структурно охарактеризованным соединением, относящимся к данному структурному типу. В системе Sr-Pt-Al-P также были получены кристаллы, но их усредненная стехиометрия, рассчитанная из данных ЛРСА, а также параметры, полученные из данных рентгеновской дифракции (тетрагональная сингония, $a = 18.9768(4) \text{ \AA}$, $c = 3.96411(9) \text{ \AA}$), заметно отличаются от стехиометрии и параметров фаз $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{3.0(3)}$. Таким образом, в данной системе образовался новый четверной пниктид, относящийся к другому, возможно, ранее неизвестному, структурному типу.

В данной работе также было охарактеризовано электронное строение полученных ИМС и химическая связь в них. Квантовохимические расчеты зонной структуры периодических кристаллов проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW).

[1] Lux C., Wenski G., Mewis A., 1991, Z. Naturforsch. **46**(8). 1035-38

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 НННО_а).

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$: СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ПРИЛОЖЕНИИ К СИНТЕЗУ ФИШЕРА-ТРОПША

Маханёва А.Ю.^{1,@}, Захарова Е.Ю.^{1,2}, Казаков С.М.¹, Куликова М.В.³,
Чудакова М.В.³, Иванцов М.И.³, Дементьева О.С.³, Кузнецов А.Н.^{1,2}

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991,
Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
119991, Москва, Россия

³ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Россия

@nastya.makhaneva@mail.ru

Методом высокотемпературного ампульного синтеза при 700°C получена серия твердых растворов $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x=0.33, 0.5, 0.67$) [1]. Установлено, что концентрационная граница замещения находится в пределах $0.67 < x < 0.8$. Кристаллическое строение образцов установлено по данным порошковой дифракции полнопрофильным методом Ритвельда. Структуры полученных твердых растворов относятся к структурному типу NiAs (гексагональная сингония, пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$) и построены путем статистического замещения атомов Te на атомы Bi в структуре PdTe.

Квантовохимические расчеты зонной структуры показывают металлический характер проводимости для всех составов и качественную близость электронного строения PdTe, PdBi и твердых растворов (основной вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми вносят d -орбитали Pd).

Проведены каталитические измерения в синтезе Фишера-Тропша (интервал температур 200–260°C, шаг 20°C) с использованием смеси трех твердых растворов, PdTe и PdBi в качестве добавок к стандартному кобальтовому катализатору ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [2]. Исследуемые образцы механически смешивались со стандартным в соотношении 1:1.

Установлено, что введение добавок PdTe и $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ значительно улучшает как активность катализатора, так и селективность по отношению к жидким фракциям исходной каталитической системы, в то время как добавление PdBi ухудшает каталитическую активность системы даже по сравнению со

стандартом. Введение в состав катализатора добавки смеси твердых растворов или PdTe способствует сдвигу каталитической активности в область более низких температур, в присутствии же PdBi степень превращения СО практически не изменяется по сравнению с каталитической системой без добавок. В общем случае введение добавки PdTe_{1-x}Bi_x или PdTe способствует смещению молекулярно-массового распределения углеводородов в сторону образования продуктов с большей молекулярной массой: в их присутствии возрастает доля дизельной фракции C₁₁-C₁₈ и твердых восков C₁₉₊.

[1] Zakharova E.Yu., Makhaneva A.Yu., Kazakov S.M., Kuznetsov A.N., 2019, *Rus. J. Inorg. Chem.* **64** (12). 1486-93

[2] Zakharova E.Y., Makhaneva A.Y., Kulikova M.V., Chudakova M.V., Ivantsov M.I., Dementyeva O.D., Kuznetsov A.N., 2020, *Funct. Mater. Lett.* **13** (4). №2041001

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО_a).

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\alpha\text{-Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4$ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ МЕТАЛЛ- ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.

Мацаев Б.А.^{1,@}, Лучинин Н.Д.², Федотов С.С.²

¹Химический факультет МГУ им. Ломоносова, г. Москва, Россия

²Сколковский институт науки и технологий, г. Москва, Россия

@ 210bulat@gmail.com

С непрерывно растущим рынком ЛИА и вместе с тем высокой стоимостью лития возникает спрос на более доступные системы с другими щелочными металлами в системе, в частности, Na-ионные аккумуляторы. Одним из актуальных направлений является синтез катодных материалов для Na-ионных аккумуляторов.

Цель данной работы – синтез и исследование полученного фосфата $\alpha\text{-Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4$, стабилизированного в структурном типе $\alpha\text{-CrPO}_4$ при термическом разложении $\text{NH}_4\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}$ [1,2].

Фосфат $\alpha\text{-Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4$ синтезирован впервые путем термического разложения гидротермально полученного прекурсора $\text{NH}_4\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}$ в атмосфере O_2 при 600°C [3]. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) определен катионный состав продукта, соответствующий формуле $\alpha\text{-Fe}_{0.82(2)}\text{Cr}_{0.18(2)}\text{PO}_4$. С помощью сканирующей электронной микроскопии охарактеризована морфология отожженного образца, представляющего собой сферические и эллипсоидные частицы от 1 до 3 мкм (рис. 1).

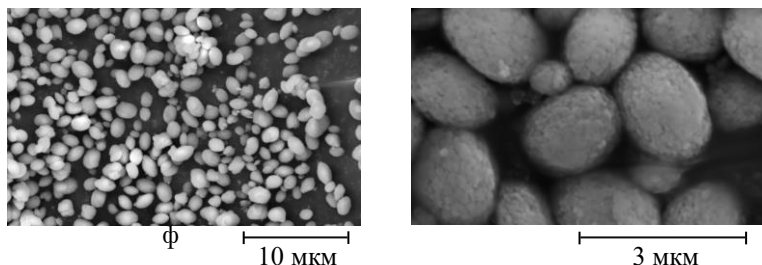


Рис.1. Микрофотографии $\text{Fe}_{0.82(2)}\text{Cr}_{0.18(2)}\text{PO}_4$. Масштаб изображений 10 и 3 мкм.

Согласно данным рентгеновской дифракции соединения $\text{NH}_4\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}$ и $\alpha\text{-Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4$ изоструктурны KTiOPO_4 и $\alpha\text{-$

CrPO_4 соответственно. Кристаллическая структура $\alpha\text{-Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4$ содержит протяженную систему каналов и пустот, доступную для обратимой де-/интеркаляции ионов щелочных металлов, что позволяет позиционировать $\alpha\text{-Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4$ в качестве электродного материала для металл-ионных аккумуляторов. Измерение электрохимических свойств материала $\alpha\text{-Fe}_{0.82(2)}\text{Cr}_{0.18(2)}\text{PO}_4$ проводили методом циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования в литиевой и натриевой системах (рис. 2). Показано, что материал обладает обратимой электрохимической активностью в диапазоне потенциалов 1.8-4.3 В отн. Li/Li^+ со средним потенциалом 3.2 В и удельной емкостью 90 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, соответствующей 67.2% от теоретически возможной. При потенциале 3.5 В де-/интеркаляция идет по двухфазному механизму, чему соответствует плато на кривой гальваностатического циклирования.

В докладе будут подробно рассмотрены особенности и взаимосвязь синтеза, кристаллической структуры и электрохимических свойств для фосфата $\alpha\text{-Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4$.

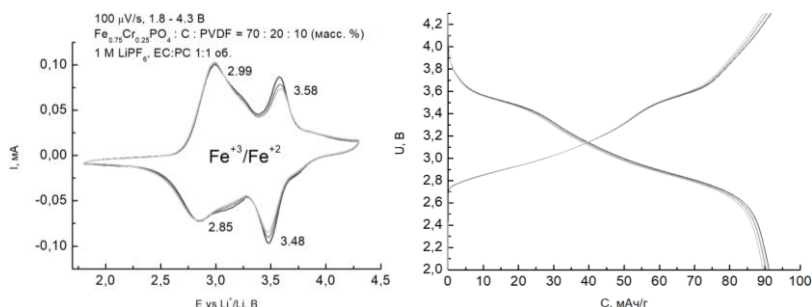


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма и кривая гальваностатического циклирования $\text{Fe}_{0.82(2)}\text{Cr}_{0.18(2)}\text{PO}_4$ в литиевой ячейке.

Работа поддержана РНФ (грант 20-73-10248).

[1]. Attfield, J. P., Sleight, A. W., & Cheetham, A. K., 1986, *Nature*. **322**. 620–622.

[2]. Fedotov S. S., Samarin A. Sh., Nikitina V. A., Stevenson K. J., Abakumov A. M., Antipov E. V., 2019, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **11**, 12431-12440.

[3]. Mazan B., Mesa J. L., et al., 2004, *Chem. Mater.* **16**. 5249-5259.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ГИДРОПЕРОКСОКОМПЛЕКС СВИНЦА Ph_3PbOOH : СИНТЕЗ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Медведев А.Г.^{1,@}, Михайлов А.А.¹, Гришанов Д.А.^{1,2}, Чураков А.В.¹,
Шарилов М.Ю.¹, Трипольская Т.А.¹, Лев О.², Приходченко П.В.¹

¹Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия

²The Casali Center of Applied Chemistry, The Institute of Chemistry, The
Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel

@medvedev.chem@gmail.com

Координационные пероксосоединения представляют большой научный и практический интерес, который обусловлен их высокой реакционной способностью и широким спектром биологической активности. Несмотря на актуальность этой области координационной химии ряд направлений в химии пероксокомплексов остается недостаточно исследованным. В частности, относительно мало изучены координационные соединения р-элементов с пероксидсодержащими лигандами. В связи с этим получение и характеристика новых координационных соединений р-элементов с пероксидсодержащими лигандами является актуальной задачей. На сегодняшний день известны только четыре структурно охарактеризованных гидропероксокомплекса р-элементов (В, Sn, Si и Ge) с локализованными протонами гидропероксогруппы среди более 130 пероксокомплексов р-элементов. Гидропероксокомплексы Sn, Si и Ge получены и впервые структурно охарактеризованы в лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН [1, 2].

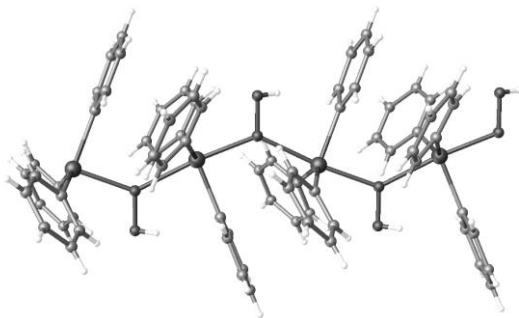


Рис. 1. Зигзагообразные цепи в кристаллической структуре Ph_3PbOOH .

Впервые получен и структурно охарактеризован пероксокомплекс свинца - гидропероксид свинца Ph_3PbOOH . Данное соединение является первым примером кристаллического 1D координационного полимера гидропероксокомплексов. Кристаллическая структура Ph_3PbOOH представлена зигзагообразными бесконечными цепями, параллельными оси a . Фрагменты Ph_3Pb в цепях плоские и соединены гидропероксолигандами, формируя тригонально-бипирамидальное окружение Pb, с углом O-Pb-O $173.99(5)^\circ$.

Исследована каталитическая активность кристаллического гидропероксида свинца.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10208).

[1] Medvedev A.G., Grishanov D.A., Churakov A.V., Mikhaylov A.A., Lev O., Prihodchenko P.V., 2020, CrystEngComm. **22**. 1922-8

[2] Churakov A.V. Sladkevich S., Lev O., Tripol'skaya T.A., Prihodchenko P.V., 2010, Inorg. Chem. **49**. 4762–4

ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С
N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ
Миняев М.Е.^{1@}, Прима Д.О.¹, Чернышев В.М.^{1,2}, Анаников В.П.^{1,2}

¹*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН*

²*Южно-Российский государственный политехнический
университет им. М.И. Платова*

@ mminyaev@ioc.ac.ru

Комплексы палладия с N-гетероциклическими карбенами (Pd/NHC) являются широкоизвестными прекатализаторами в реакциях кросс-сочетания [1-4]. Из ~2000 установленных структур Pd/NHC-комплексов (КБСД, версия 5.40) свыше 1400 содержат галоген. Количество структур существенно уменьшается при переходе от хлоридных комплексов (~850 структур) к йодидным (чуть более 200). Такой тенденции, отчасти, может способствовать образование мультидоменных кристаллов для некоторых Pd/NHC/I-комплексов. Систематический анализ кристаллографических параметров строения Pd/NHC-комплексов позволит выявить влияние особенностей их строения на свойства каталитических систем.

Использование дифрактометра «Bruker D8 Quest», снабженного детектором «Photon III», позволило установить строение более 25 моно- и биядерных Pd/NHC/Hal-комплексов (где Hal=Cl, I; NHC — различные 5-членные N-гетероциклические карбеновые лиганды). Например, мооядерный комплекс с 1,3-димезителимидазол-2-илиденовым лигандом, $(1,3\text{-Mes}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{C}_3)_2\text{PdI}_2$, демонстрировал двойникование кристаллов. В димерном комплексе $[(1,3\text{-Mes}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{C}_3)\text{PdI}]_2(\mu\text{-I})_2 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$ (рацемический двойник, присутствуют элементы псевдосимметрии) все атомы Pd и I лежат в одной плоскости, тогда как в аналогичном комплексе $[(1,3\text{-(2,6-}^1\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{N}_2\text{C}_3)\text{PdI}]_2(\mu\text{-I})_2$ имеется перегиб $\text{Pd}_2\text{I}_4\text{C}_2$ ядра. Детальные сведения о строении этих и прочих исследованных комплексов будут представлены в докладе.

[1] Hopkinson M.N., 2014, Nature, **510**, 485-496.

[2] Astakhov A., Soliev S., Gordeev E., Chernyshev V., Ananikov V., 2019, Dalton Trans., **48**, 17052-17062.

[3] Eremin D.B., Denisova E.A., Kostukovich A.Yu., Martens J., Berden G., Oomens J., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P., 2019, Chem. Eur. J., **25**, 16564-16572.

[4] Astakhov A.V., Khazipov O.V., Chernenko A.Yu., Pasyukov D.V., Kashin A.S., Gordeev E.G., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P., 2017, Organometallics, **36**, 1981-1992.

**СИНТЕЗ, УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
Rb{V[BP₂O₈(OH)]} И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
СМЕШАННЫХ КАРКАСОВ В СТРУКТУРАХ СОЕДИНЕНИЙ С
ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ A⁺{M³⁺[BP₂O₈(OH)]}**

Миронова Ю.С.¹, Аксенов С.М.^{2,@}, Ямнова Н.А.³, Волков А.С.³,

Гурбанова О.А.³, Димитрова О.В.³

¹МИТХТ им. М.В. Ломоносова

²ФИЦ Кольский научный центр РАН

³МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет

@ aks.crys@gmail.com

Борофосфаты представляют обширный класс неорганических соединений [1–4], которые рассматриваются как перспективные материалы для применения в современных технологиях [5].

Кристаллическая структура моноклинного соединения RbV[BP₂O₈(OH)] (**1**) была решена ранее [6], но характеризовалась высоким значением итогового *R*-фактора (~11.1%), что послужило стимулом к его повторному изучению, а также сравнительному топологическому анализу моноклинных и триклинных представителей семейства борофосфатов с общей формулой A⁺{M³⁺[BP₂O₈(OH)]} [1,2].

Монокристаллы **1** получены гидротермальным методом (*T* = 270–280°C; *P* = 80 атм.) в системе Rb₂O–V₂O–B₂O₃–P₂O₅–Z–H₂O (*Z* – минерализатор; соотношении компонент 1:1:3:3). Параметры ячейки: *a* = 9.3699(8), *b* = 8.3162(7), *c* = 9.6707(8) Å, β = 102.073(9)°, *V* = 736.89(11) Å³, пр. гр. *P*2₁/*c*. Структура уточнена до итогового *R*₁ = 4.52%.

Кристаллическая структура **1** в целом аналогична ранее изученной [6]. Ее основу составляют борофосфатные цепочки, которые объединяются с помощью VО₆-октаэдров (Рис. 1а). В каркасе присутствует система параллельных каналов, направленных вдоль [100], заполненных катионами Rb⁺. Топологический анализ *MT*-каркаса показал, выполненный с использованием программы ToposPro [7] что он состоит из трех типов тайлингов: [3².4²][4².8²][3².4.6.8⁴]. В структурах триклинных представителей семейства присутствуют открыто-разветвленные четырехчленные изолированные борофосфатные кольца, которые объединяются с помощью МО₆-октаэдров [2], а *MT*-каркас образован одним тайлингом [8] – [3².4⁵.6³.8²]. Каркас содержит широкие каналы, идущие вдоль [100], заполненные A⁺-катионами (Рис. 1б).

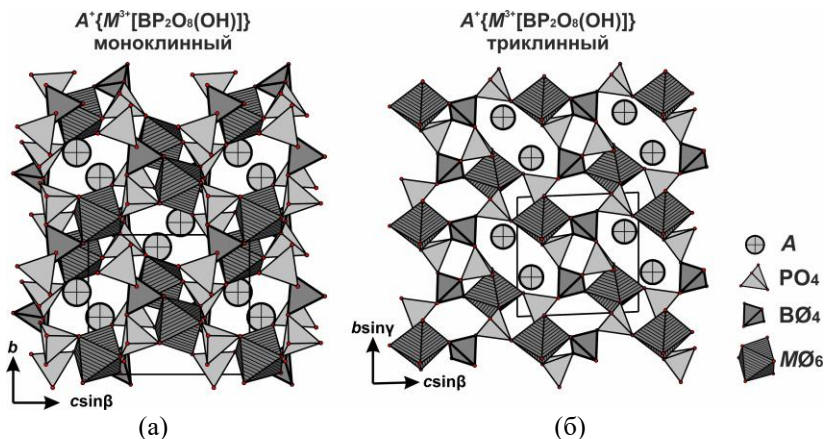
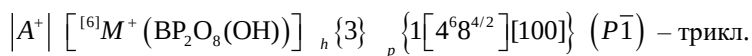
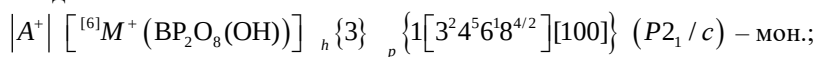


Рис. 1. Общий вид кристаллических структур моноклинных (а) и триклинных (б) представителей семейства борофосфатов с общей формулой $A^+\{M^{3+}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]\}$.

В соответствии с рекомендациями Международной цеолитной ассоциации и Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) кристаллохимические формулы представителей семейства борофосфатов с общей формулой $A^+\{M^{3+}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]\}$ можно записать в виде:



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-77-10065.

1. Ewald B. et al., 2007, Z. Anorg. Allg. Chem. **663**. 1517–40
2. Yakubovich O. et al., 2013, Z. Kristallogr. **228**. 509–19
3. Гурбанова О.А., Белоконова Е.Л., 2007, Кристаллография. **52**. 651–60.
4. Li M., Verena-Mudring A., 2016, Cryst. Growth Des. **16**. 2441–58.
5. Maspoch D. et al., 2007, Chem. Soc. Rev. **36**. P. 770–818.
6. Engelhardt H. et al., 2000, Z. Kristallogr. NCS. **215**. 203–4.
7. Blatov V.A. et al., 2014, Cryst. Growth Des. **14**. 3576–86.
8. Аксенов С.М. и др. 2020, ЖСХ. **61**. 1856–81.

НОВЫЕ ИОДАЦЕТАТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА – СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Митина Д.С.^{1@}, Уханов А.С.¹, Давыдов Д.И.¹, Савченков А.В.¹,
Пушкин Д.В.¹, Григорьев М.С.², Сережкина Л.Б.¹

¹ Самарский национальный исследовательский университет имени
академика С.П. Королева, г. Самара, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН, г. Москва, Россия
@ mds-98@yandex.ru

В последние десятилетия интенсивно изучаются координационные соединения уранила, содержащие в своем составе в качестве лигандов анионы одно- и многоосновных карбоновых кислот [1]. Большинство карбоксилатуранилатов с анионами одноосновных карбоновых кислот (L) содержат островные комплексные группировки $[\text{UO}_2(\text{L})_3]^-$. Несмотря на это, при использовании в качестве лиганда аниона трихлоруксусной кислоты в структурах обнаружено существование комплексных частиц иного состава – $[\text{UO}_2(\text{L})_5]^{3-}$ [2]. Интерес представляет изучение взаимодействия ионов уранила с анионами иодзамещенных аналогов уксусной кислоты.

Методом изотермического испарения водных растворов получены новые комплексные соединения следующих составов: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{UO}_2(\text{mia})_3]$ (**I**), $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{UO}_2(\text{mia})_3][\text{UO}_2(\text{mia})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**), $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{UO}_2(\text{mia})_3][\text{UO}_2(\text{mia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**III**) и $\text{K}[\text{UO}_2(\text{mia})_3]$ (**IV**) (где mia – моноиодацетат-ионы). Кристаллические структуры комплексов I–IV установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Соединение I кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$, $a = 14.021(3)$, $b = 20.687(5)$, $c = 17.470(4)$ Å, $\beta = 95.517(7)^\circ$, $Z = 8$, $R = 0.0585$. Кристаллы II и III триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 1$, $R = 0.0473$ (II), 0.0450 (III). Кристаллы IV кубические, $a = 20.5891(3)$ Å, пр. гр. $P2_13$, $Z = 20$, $R = 0.0489$.

Атомы урана в структурах всех полученных комплексов реализуют КЧ 8, образуя КП в виде гексагональной бипирамиды UO_8 , в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода катионов UO_2^{2+} . Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана представляют собой гексагональные призмы, значения объемов которых находятся в интервале 9.17–9.37 Å³.

В структурах I и IV каждый ион уранила координирует в экваториальной плоскости три моноиодацетат-иона (тип координации

B^{01-4} , обозначение типов координации дано в соответствии с [3]), образуя комплексные группировки $[UO_2(mia)_3]^-$. Уранилсодержащие одноядерные структурные группировки связаны в каркас за счет взаимодействий с внешнесферными катионами.

В структурах II и III один из двух кристаллографических сортов атомов урана координирует в экваториальной плоскости три моноиодацетат-иона (тип координации B^{01-4} [2]), другой – два карбоксилат-иона и две молекулы воды. Структурными единицами кристаллов соединения являются одноядерные группировки $[UO_2(mia)_3]^-$ и $[UO_2(mia)_2(H_2O)_2]$, которым соответствуют кристаллохимические формулы $A(B^{01})_3$ и $A(B^{01})_2(M^1)_2$ ($A = UO_2^{2+}$, $B^{01} - mia$, $M^1 - H_2O$) соответственно.

С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле проведен анализ невалентных взаимодействий и выявлена значительная роль водородных связей в формировании супрамолекулярных структур синтезированных комплексов. Определены типы координации моноиодацетат-ионов в комплексах d - и f -металлов по данным CSD.

Осуществлено ИК спектроскопическое и термогравиметрическое исследование синтезированных соединений.

[1] Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C., 2014, Coord. Chem. Rev. V. 266-267. № 1. P. 69-109.

[2] Savchenkov A.V., Uhanov A.S., Grigoriev M.S., et al., 2021, Dalton Trans. V. 50. P. 4210–4218.

[3] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., et al., 2009, Acta Cryst. V. B65. P. 45–53.

ВЫРАЩИВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ ($R = \text{Y, La, Gd}$)

Д.Д. Митина^{1, @}, В.В. Мальцев¹, Н.И. Леонюк¹, К.Н. Горбаченя²,
Р.В. Дейнека², В.Э. Кисель², А.С. Ясюкевич², Н.В. Кулешов²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Центр оптических материалов и технологий Белорусского
национального технического университета,
пр. Независимости, 65, Минск, 220013 Беларусь

@varya-mitya@mail.ru

Получение кристаллических материалов сложного химического состава для современных компактных технических устройств нового поколения связано с теоретическими, методическими и инструментальными проблемами, которые возникают при их кристаллизации из многокомпонентных сред. К подобного рода объектам, относятся тугоплавкие ортобораты с общей формулой $\text{RAI}_3(\text{BO}_3)_4$ (**RAB**, R – иттрий или другой редкоземельный элемент, сокращенно - РЗЭ), изоструктурные малораспространенному карбонатному минералу хантиту $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ [1,2]. Физические свойства и широкий спектр применения в разных областях кристаллов $\text{RAI}_3(\text{BO}_3)_4$ стали причиной для поиска новых материалов из класса боратов, в частности, пентабораты $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ (**RMB**), где R – лантаноиды. Среди них кристаллы $\text{Nd:LaMgB}_5\text{O}_{10}$ представляют собой новый перспективный лазерный материал [3].

В предлагаемой работе исследованы и оптимизированы условия спонтанной раствор-расплавной кристаллизации **RMB** и оценены перспективы выращивания этих кристаллов на затравках. Таким образом с применением растворителя $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ получены монокристаллы $(\text{Er, Yb})\text{:YMgB}_5\text{O}_{10}$ (Er, Yb:YMBO) оптического качества (рис.1), измерены их теплопроводность [4] и оптические характеристики на предмет дальнейшего применения в качестве элементной базы лазеров с диодной накачкой, работающих в ближнем ИК-диапазона 1.5–1.6 мкм.

Для монокристалла Er, Yb:YMBO определены основные спектрально-люминесцентные свойства. В спектрах поперечных сечений поглощения в спектральной области около 1 мкм наблюдаются две интенсивные полосы поглощения с пиками на длинах волн 937 нм и 975 нм. Максимальное значение поперечного сечения поглощения

составляет 1.5×10^{-20} см² на длине волны 975 нм и соответствует поляризации *E//Ng* (рис.2). Спектральная ширина полосы поглощения составляет 3.5 нм. В спектрах в спектральной области 1450-1550 нм для поляризации *E//Nm* максимальное значение поперечного сечения поглощения достигает 1.6×10^{-20} см² на длине волны 1482 нм. Время жизни уровня ⁴I_{13/2} ионов Er³⁺ в кристалле Er(2 ат.%, Yb 11 ат.%) составило 390±20 мкс. Времена жизни уровня ²F_{5/2} иона Yb³⁺, в кристалле Yb:YMBO составило 580±10 мкс. Оценка эффективности переноса энергии от ионов иттербия к ионам эрбия осуществлялась по сокращению времени жизни иона Yb³⁺ при соактивации ионами Er³⁺. Эффективность переноса энергии от ионов иттербия к ионам эрбия достигала 84%.



Рис.1. Монокристалл Y_{0.87}Yb_{0.11}Er_{0.02}MgB₅O₁₀ (масштабная сетка 1мм)

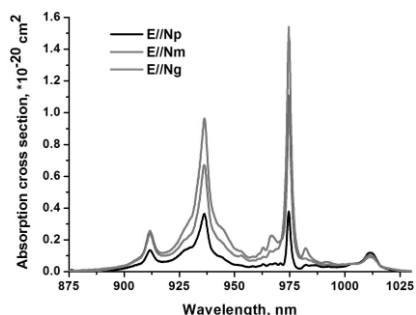


Рис.2. Поперечное сечение поглощения в области 1мкм для кристалла Er,Yb:YMBO

Показано, что кристалл Er,Yb:YMgB₅O₁₀ является перспективным для применения в качестве активной среды безопасных для глаз лазеров спектрального диапазона 1.5-1.6 мкм.

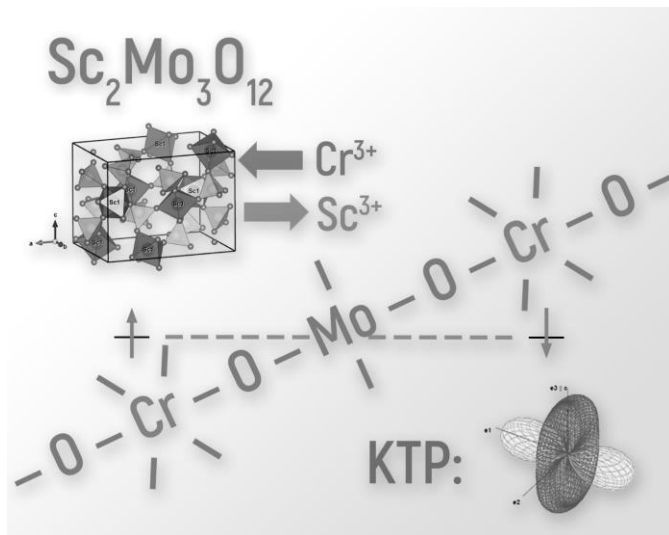
Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФ (проект № 19-12-00235).

- [1]. Ballman. A. A., 1962, Am. Mineral. **47**. № 11–12. 1380–1383.
- [2]. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I., 1995, Prog. Cryst. Growth Charact. **31**. № 3–4. 179–278.
- [3]. Chen H., Huang Y., Li B., 2015, Opt. Lett. **40**. № 20. 4669–4662.
- [4]. Д.Д. Митина и др. Неорганические материалы – 2020. – Том 56 (2). - С. 1-12.

МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sc}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Монгилёв И.В.^{1@}, Королев Д.А.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург 199034, Россия
@st064813@student.spbu.ru



В последнее время увеличилось количество публикаций, посвященных материалам с отрицательным коэффициентом теплового расширения (далее – КТР). Причиной повышенного интереса выступает необходимость повысить устойчивость изделий к тепловому удару за счёт создания материалов с перестраиваемым КТР. Среди систем, в которых КТР может варьироваться от отрицательных до положительных значений выгодно выделяются малоизученные твёрдые растворы на основе ромбического $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, благодаря относительной простоты получения, разнообразному химическому составу и низкой гигроскопичности. При этом поиск оптимального состава ведётся эмпирически. Не рассматривается электронное строение твёрдых растворов, характер взаимодействия между атомами в них, хотя именно

эта информация напрямую связана со всеми физическими свойствами полученной керамики.

Как известно, молибдат скандия и молибдат хрома могут существовать в ромбической (*Pbcn*) и моноклинной (*P2₁/a*) модификациях. Переход ***P2₁/a*** $\rightleftharpoons$ ***Pbcn*** для $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ осуществляется при 180 и 658 К соответственно, при том отрицательный КТР свойственен именно ромбическим структурам.

Целью данного исследования было выявить влияние хрома на термическое поведение и температуры фазовых переходов твёрдых растворов состава $\text{Sc}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$).

Образцы были синтезированы твердофазным методом, подвергнуты рентгенофазовому анализу с последующим уточнением параметров элементарной ячейки, низко- и высокотемпературной рентгенографии, а также измерению магнитной восприимчивости методом Фарадея.

В результате работы было доказано, что хром локализован в позициях скандия и имеет степень окисления 3+. Установлено, что атомы хрома в кристаллической решётке существуют в виде антиферромагнитных димеров или тримеров, связанных друг с другом через тетраэдры из атомов молибдена.

Уточнены параметры элементарной ячейки для всех исследованных растворов и установлен нетривиальный характер заполнения атомами хрома неэквивалентных кристаллографических позиций в моноклинной фазе, который проявляется в стремлении атомов хрома занимать в первую очередь наиболее искаженные полиэдры.

Установлены температуры фазовых переходов из моноклинной в ромбическую модификацию, которые зависят нелинейно от количества введенного хрома во всем концентрационном интервале. Показано, что при комнатной температуре твердые растворы с концентрацией $x \leq 0.3$ имеют ромбическую структуру, а при $x > 0.3$ – моноклинную.

Обнаружены значительные различия в поведении КТР α_c для чистого молибдата скандия и твердых растворов.

ЭВОЛЮЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЬ-ОЛОВЯННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2$ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Морозов А.В.^{1,2,@}, Антипов Е.В.^{1,2}, Абакумов А.М.¹

¹Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, Россия

²Московский Государственный Университет, Москва, Россия

@ Anatolii.Morozov@skoltech.ru

Новые оксидные соединения со слоистой структурой на основе $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ являются перспективными катодными материалами для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря их высокой удельной ёмкости. Однако наличие нескольких фазовых переходов в процессе заряда/разряда и возможное выделение газообразного кислорода при высоких потенциалах на практике вызывают проблемы, связанные с безопасностью и сроком службы этих катодных материалов.

На примере другого класса соединений - слоистых оксидов на основе натрия, было показано, что введение в структуру катионов олова способствует подавлению многоступенчатых фазовых переходов при заряде/разряде материала [1]. Более того, в процессе замещения части Ni на Sn наблюдался рост значения среднего разрядного потенциала из-за увеличения полярности связи Ni-O [2]. Однако на практике слоистые оксиды на основе Li в большинстве случаев слабовосприимчивы к допированию катионами Sn [3], и получение материалов со смешанным составом $\text{LiNi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ напрямую не представляется возможным. Таким образом, перспективным подходом для получения литиевых никель-оловянных слоистых оксидов является получение твёрдых растворов на основе $\text{NaNi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ с последующим электрохимическим замещением Na на Li.

В рамках доклада будут представлены результаты работы по получению $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2$ методом электрохимического замещения Na на Li в $\text{NaNi}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2$, а также изучению особенностей эволюции кристаллической структуры соединения в процессе замещения.

Работа выполнена при поддержке РФФ (Грант № 20-13-00233)

[1] M. Sathiya et al., 2018, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702599

[2] S.S. Zhang et al., 2020, *J. Energy Chem.*, **41**, 135-141

[3] A. Paulus et al., 2020, *Dalton Trans.*, **49**, 10486-10497

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ru-ЗАМЕЩЁННЫХ $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ КАК КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Морозов А.В.^{1,2,@}, Моисеев И. А.¹, Савина А.А.¹, Никитина В.А.¹,

Боев А.О.¹, Аксёнов Д.А.¹, Антипов Е.В.^{1,2}, Абакумов А.М.¹

¹Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, Россия

²Московский Государственный Университет, Москва, Россия

@ Anatolii.Morozov@skoltech.ru

Непрерывное развитие рынка электротранспорта и портативной электроники обеспечивает повышенный спрос на новые системы аккумулирования электроэнергии. При этом благодаря высоким показателям удельной гравиметрической и объёмной энергоёмкости, литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) на сегодняшний день являются наиболее востребованными для этих приложений.

В свою очередь, сложные слоистые оксиды переходных металлов (ПМ) с повышенным содержанием лития $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ считаются одними из наиболее перспективных катодных материалов для использования в ЛИА следующего поколения. Их показатели удельной разрядной ёмкости могут превышать 270 мАч/г, что становится возможным за счёт протекания как катионной, так и анионной окислительно-восстановительной реакции (ОВР) для обеспечения зарядового баланса при (де)интеркаляции лития в процессе заряда/разряда ЛИА. Однако практическое применение данных соединений ограничено их существенными недостатками, например, медленной кинетикой заряда/разряда, гистерезисом потенциала и постепенным падением рабочего напряжения в процессе циклирования [1]. Замена части катионов 3d- металлов на 4d-, где последние имеют больший ионный радиус и образуют прочную связь М-О, считается наиболее эффективным подходом для подавления падения рабочего потенциала и стабилизации обратимой анионной ОВР [2].

Целью данной работы является изучение влияния добавок Ru на структуру и электрохимические свойства литий-обогащённых слоистых оксидов на основе $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$.

Синтез новых материалов с составом $x\text{Li}_2\text{RuO}_3-(1-x)\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ ($x = 0.05, 0.1$) был проведён методом карбонатного соосаждения с последующим высокотемпературным отжигом. Совокупность данных, полученных после уточнения кристаллической структуры образцов методом Ритвельда с

использованием результатов порошковой рентгеновской дифракции (300 K, BrukerD8, $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$), а также прямой визуализации кристаллической структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показала, что все образцы кристаллизуются в моноклинно искажённой ромбоэдрической структуре (Пр. гр. $C2/m$). Элементный состав и гомогенность пространственного распределения элементов были подтверждены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) для всех соединений.

Для изучения электрохимических свойств было использовано длительное гальваностатическое циклирование. В результате было показано незначительное уменьшение падения рабочего потенциала с 3.4% до 2.9% за 50 циклов на скорости 0.1C при увеличении содержания Ru, при этом удельная разрядная ёмкость претерпевает существенное падение с 250 до 230 и далее до 215 мАч/г для $x = 0, 0.05$ и 0.10, соответственно. Более того, увеличение концентрации Ru приводит к уменьшению активности кислородной ОВР при заряде в течение первого активационного цикла. Дополнительно, с помощью метода гальваностатического прерывистого титрования определено, что гистерезис потенциала постепенно уменьшается с ростом содержания Ru с 0.54 В до 0.38 В. Циклическая вольтамперометрия и ex-situ ПЭМ исследования на различных этапах циклирования позволили установить, что падение разрядной ёмкости с ростом количества Ru вызвано снижением активности образования Mn^{3+} при разряде материала и уменьшением вклада редокс пары $\text{Mn}^{3+/4+}$ в обеспечение дополнительной ёмкости. В свою очередь, данный эффект является следствием более прочного связывания анионов кислорода в Ru-содержащих сложных оксидах, предотвращающего полное окисление кислорода и его выделение в газообразном виде с поверхности частиц катодного материала, что было подтверждено как экспериментально, так и теоретическими расчётами методом теории функционала плотности.

В докладе будут представлены результаты комплексного исследования, описывающие взаимосвязь между содержанием Ru и электрохимическими свойствами $x\text{Li}_2\text{RuO}_3-(1-x)\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.10$), используемых в качестве катодного материала ЛИА.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 20-43-01012)

- [1] G.Assat, J.-M. Tarascon, 2018, *Nature Energy*, **3**, 373–386
- [2] Sathiya. M. et al., 2014, *Nature Materials*, **14**, 230–238

АПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

Морозов В.А.,^{1,@} Дейнеко Д.В.,¹ Лазорjak Б.И.¹

¹Московский государственный университет имени
М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
@morozov111vla@mail.ru

$(A', A'')_n[(B', B'')O_4]_m$ ($B', B'' = W$ и/или Mo) соединения со структурой шеелита ($CaWO_4$) рассматриваются в качестве перспективных люминесцентных материалов для светодиодов и люминесцентных термометров. Появление и упорядочение катионных вакансий в А-подрешетке шеелита изучены в качестве фактора контроля структуры и люминесцентных свойств фаз переменного состава (ФПС): $Ag_xEu_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}WO_4$ и $Ag_xGd_{(2-x)/3-0.3}Eu_{0.3}\square_{(1-2x)/3}WO_4$.

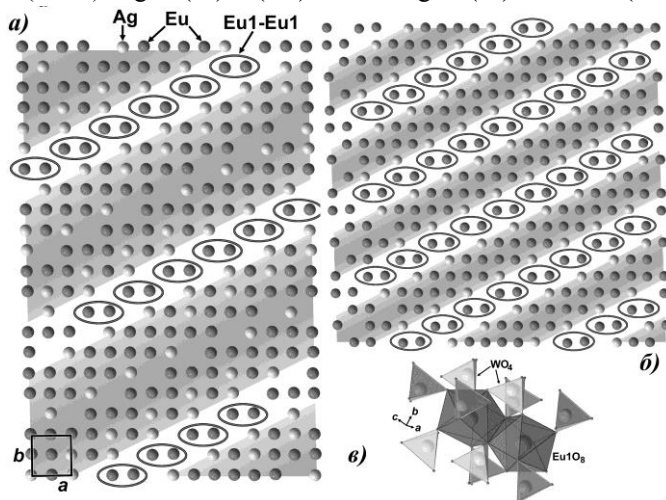


Рис. 1. Фрагменты ab -проекции упорядочения катионов и вакансий в структурах $Ag_xEu_{(2-x)/3}WO_4$ ($x = 0.286$ (а), 0.200 (б));
(в) димеры $[Eu1_2O_{14}]$.

$(3+1)$ -мерные аперидические структуры $Ag_xEu_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}WO_4$ ($x = 0.286, 0.2$) уточнены методом Ритвельда по синхротронным данным. Модуляция в структурах ФПС возникает вследствие

упорядочения катионов и вакансий в А-подрешетке шеелитоподобной структуры (Рис. 1а, б). Катионы Eu распределены в структурах в агломератах двух типов: димерах $[\text{Eu}_2\text{O}_{14}]$ (Рис. 1в) или двухатомных R-кластерах и протяженных цепочках $[\text{EuO}_8]_n$ из полиэдров EuO_8 . Интенсивность перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) уменьшается в ~ 7 раз с уменьшением x от 0.5 до 0 с локальным увеличением при переходе от $x = 0.286$ до $x = 0.200$ (Рис. 2а).

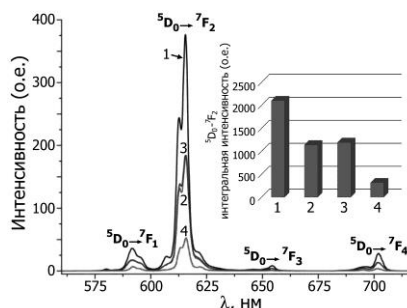


Рис. 2. Спектры ФЛ $\text{Ag}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{WO}_4$ ($x = 0.5$ (1), 0.286 (2), 0.200 (3), 0 (4)) и интенсивность ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (е) ($\lambda_{\text{возб.}} = 395$ нм).

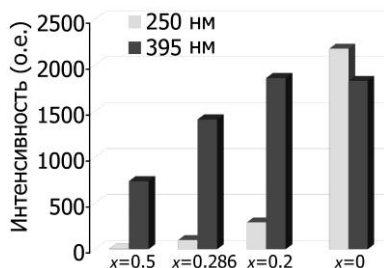


Рис. 3. Зависимость интенсивности перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в $\text{Ag}_x\text{Gd}_{(2-x)/3-0.3}\text{Eu}_{0.3}\square_{(1-2x)/3}\text{WO}_4$ для $\lambda_{\text{возб.}}=250$ нм и $\lambda_{\text{возб.}}=395$ нм.

Ранее для ФПС $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$ была показана корреляция между количеством в структуре димеров $[\text{Eu}_2\text{O}_{14}]$ и параметрами свечения Eu^{3+} . Увеличение интенсивности ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в $\text{Ag}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{WO}_4$ при переходе от $x = 0.286$ до $x = 0.200$ по-видимому связано с увеличением количества $[\text{Eu}^{3+}_2\text{O}_{14}]$ димеров. Замещение Eu^{3+} на Gd^{3+} приводит к разрушению цепочек $[\text{EuO}_8]_n$ и увеличению количества $[\text{Eu}^{3+}_2\text{O}_{14}]$ димеров. Как следствие интенсивность ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ перехода увеличивается более чем в 2.5 раза для $\lambda_{\text{возб.}} = 395$ нм с увеличением концентрации Gd^{3+} от 0.2 ($x = 0.5$) до 0.3 ($x = 0.2$) (Рис. 3). Таким образом, замещение Ag^+ на Gd^{3+} Eu^{3+} приводит к устранению эффекта концентрационного тушения и улучшению люминесцентных свойств. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00611).

АПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ МОЛИБДАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПАЛЬМИЕРИТА

Морозов В.А.,^{1,@} Посохова С.М.,¹ Дейнеко Д.В.,¹ Павлова Э. Т.,²
Лазоряк Б.И.¹

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

²*Бурятский государственный университет*

@ morozov111vla@mail.ru

Особое внимание исследователей к молибдатам и вольфраматам, содержащим редкоземельные элементы (РЗЭ), обусловлено возможностью их использования в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения (White Light-Emitting Diodes (WLED)), обладающих, наряду с исключительной стабильностью, люминесценцией в широком интервале длин волн. Систематические и комплексные исследования по изучению строения молибдатов одновалентных и РЗЭ катионов начались примерно в 1960-х годах и в дальнейшем активно велись различными научными группами. Двойные молибдаты $K_5R(MoO_4)_4$ ($R=PЗЭ, Bi, Y$) составляют изоструктурный ряд и построены на основе структуры пальмиерита. Возможность вращения тетраэдров MoO_4 в структурах и возможность как статистического, так и упорядоченного заселения позиции пальмиерита катионами K^+ и R^{3+} приводят к тому, что большинство молибдатов $K_5R(MoO_4)_4$ характеризуются наличием нескольких полиморфных модификаций.

Впервые образование фазы с (3+1)-мерной аперидической структурой в семействе пальмиерита обнаружено при исследовании полиморфных модификаций $K_5Yb(MoO_4)_4$. Исследование проведенное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции показало, что в отличие от низкотемпературной γ -фазы (пр.гр. $C2/c$) и высокотемпературной α -фазы (пр.гр. $R\bar{3}m$), структура β -фазы является несоразмерно-модулированной и требует применения (3+n)-мерного формализма (Рис. 1). Расшифровка и уточнение структуры β -

фазы по монокристалльным данным, проведенные в (3+1)-мерной суперпространственной группе $X2/m(0\beta 0)00$, показало правильность модели, предположенной по данным просвечивающей электронной микроскопии [2].

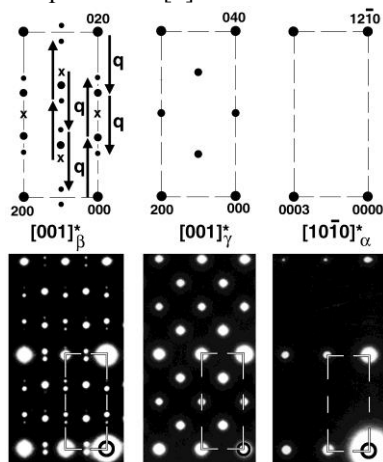


Рис. 1. Сравнение изображений электронно-дифракции для α -, γ - и β - $K_5Yb(MoO_4)_4$.

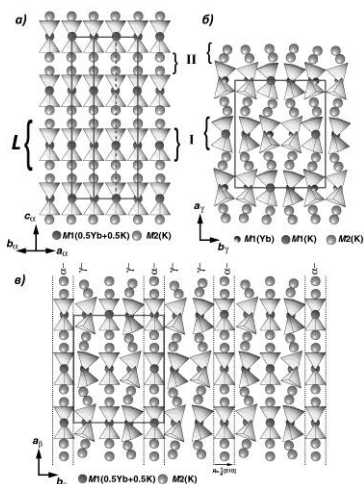


Рис. 2. Проекция структур α - (а), γ - (б) и модель структуры β - $K_5Yb(MoO_4)_4$ (в).

Изучение $K_5R(MoO_4)_4$ ($R=Eu, Nd$) методом электронной дифракции позволило выявить, что их реальные структуры также требуют применения (3+n)-мерного формализма. Уточнение структур $K_5R(MoO_4)_4$ ($R=Eu, Tb$) проведено по синхротронным рентгеновским данным в (3+1)-мерной суперпространственной группе $C2/m(0\beta 0)00$. Выявлены особенности упорядочения катионов K^+ и R^{3+} в пальмиеритоподобной структуре.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-13-00102).

1. V.A. Morozov, B.I. Lazoryak, O.I. Lebedev, S.Amelinckx, G. Van Tendeloo, J. Solid. State Chem., 2003, 176, 76.
2. A. Arakcheeva, G. Chapuis, V. Petricek, V. Morozov, Acta Cryst. B, 2005, 61, 400.

Нитратные комплексы с протяженной структурой: синтез, строение и магнитные свойства

Морозов И.В.^{1,@}, Воробьева А.А.¹, Деева Е.Б.¹, Троянов С.И.¹,
Тафеев В.А.¹, Васильев А.Н.², Волкова О.С.², Данилович И.Л.²

¹*Химический факультет МГУ*

²*Физический факультет МГУ*

@ morozov.inorg.chem @msu.ru

Нитратные комплексы (НК), в которых атомы металла за счет мостиковых нитратных групп образуют протяженные структуры различной размерности (цепи, ленты, слои или трехмерные каркасы), представляют особый интерес с точки зрения неорганической кристаллохимии. Кроме того, НК с протяженной структурой предоставляют новую платформу для изучения низкоразмерного магнетизма. Действительно, при наличии у ионов-комплексообразователей неспаренных электронов становится возможным магнитное суперобменное взаимодействие, которое передается через мостиковую нитратную группу и может приводить к формированию новых вариантов архитектуры спинового упорядочения или реализации необычных основных состояний. Изучение таких систем весьма актуально, так как дает возможность проверить новые теоретические модели и представляет несомненный фундаментальный интерес.

В нашей работе было синтезировано и структурно изучено значительное количество нитратных комплексов d-элементов с протяженной структурой, а именно, трехмерной каркасной ($T(\text{NO}_3)_2$, $T = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$; $\text{NO}[T(\text{NO}_3)_3]$, $T = \text{Co}, \text{Ni}$; $\beta\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$), слоистой ($\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$, $T(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $T = \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ленточной ($\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$) и цепочечной ($\text{K}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}]$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{HNO}_3$). В подавляющем большинстве случаев мостиковую функцию в этих соединениях выполняет нитратная группа, связывающая атомы металла по B^2 типу ($\text{M}-\text{O}-\text{N}(\text{O})-\text{O}-\text{M}$). Исключение составляют лишь безводные нитраты Ni , Co , Mn в которых мостиковые нитратные группы типа T^3 связывают сразу три атома металла, а также редкие примеры структур с мостиковой нитратной группой M^2 типа. Таким образом, строение большинства нитратных комплексов d-элементов с протяженной структурой можно описать, используя в качестве структурного элемента нитратные цепи (или фрагменты таких цепей), построенные с

участием мостиковых NO_3 -групп, и определенным образом сочетающиеся между собой.

Изучение магнитных свойств полученных соединений показало, что существует определенная взаимосвязь между строением нитратометаллатных цепей и наблюдаемым магнитным поведением. Так, наиболее сильное антиферромагнитное взаимодействие наблюдается в случае связывания магнитных ионов бидентатными мостиковыми NO_3 -группами анти-анти типа (это наблюдается, например, в структуре $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$). В то же время, если магнитные атомы связаны нитратными группами син- анти- типа, то суперобменное взаимодействие значительно ослаблено или практически отсутствует (например, в цепочечной структуре $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$). По этой причине кристаллохимическая размерность нитратных координационных полимеров часто превышает размерность магнитной подсистемы. Изучение магнитных свойств ряда систем, подкрепленное теоретическими расчетами, позволило предложить модели, описывающие наблюдаемое магнитное поведение. Так, исследование монокристаллов $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ с привлечением методов INS и μSR -спектроскопии показало, что магнитное поведение этого соединения описывается моделью цепей Гейзенберга $S = 1/2$, а слабое фрустрированное взаимодействие между цепями соответствует модели Нерсесяна-Цвелика. Ферромагнитное поведение $T(\text{NO}_3)_2$ ($T=\text{Co}, \text{Ni}$) объясняется присутствием конкурирующих АФМ обменных взаимодействий, обусловленных наличием в структуре геометрически фрустрированной подрешетки «кагоме» из катионов T^{2+} . Магнитные свойства $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ соответствуют модели спиновой лестницы, у которой взаимодействие вдоль перекладины (внутри димера $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$) примерно в 7 раз превышает взаимодействие вдоль направляющей, слоистые дигидраты $T(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ проявляют метамагнетизм.

Поиск новых нитратных комплексов с протяженным строением будет продолжен среди нитратометаллатов с азотсодержащими органическими катионами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-03-01059.

РОЛЬ H₂O ДЕФЕКТОВ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ БЕРЛИНСКИХ ЛАЗУРЕЙ ДЛЯ КАЛИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Морозова П.А.^{1,@}, Трусов И.А.¹, Федотов С.С.¹, Абакумов А.М.¹

¹Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, Россия

@ polina.morozova@skoltech.ru

Мировая потребность в выработке и запасании энергии растет с каждым годом, появляются новые виды перезаряжаемых металл-ионных аккумуляторов и находят новые приложения в различных устройствах: портативная электроника и электрооборудование, стационарные системы, умные сети электроснабжения [1]. Одним из возможных дешевых и надежных решений для стационарных устройств являются калий-ионные аккумуляторы (КИА), обладающие архитектурой, аналогичной литий-ионным системам, а также близкой энергоемкостью [2].

Среди катодных материалов для КИА крайне привлекательными являются гексацианоферраты переходных металлов, также известные как берлинские лазури, в частности, $K_2Mn[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$. В данных материалах достигается высокая электрохимическая емкость до $\sim 140 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, а средний потенциал составляет 3.9 В отн. K^+/K . Кристаллическая структура представлена октаэдрами $[Fe(CN)_6]^{4-}$, соединенными между собой катионами Mn^{2+} с образованием каркаса, в пустотах которого расположены катионы K^+ . Из-за такого строения формируются два типа дефектов H_2O : (i) замещение молекулами H_2O ионов K^+ , и (ii) образование кластера $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ с вакансией в позиции аниона $[Fe(CN)_6]^{4-}$. В первом случае можно нивелировать негативное влияние H_2O на электрохимические свойства, используя метод вакуумной сушки. Дефекты второго типа невозможно устранить обработкой готового материала без разрушения кристаллической решетки. Метод нейтронной дифракции позволяет оценить и описать реализуемые позиции молекул H_2O , а также различить Fe и Mn.

Цель данной работы – найти и объяснить различия в кристаллической структуре и электрохимических свойствах катодных материалов для КИА на основе $K_2Mn[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$, подвергшихся различным условиям сушки.

Для определения влияния условий сушки, то есть количества дефектов H_2O , на структурные и электрохимические свойства,

синтезированный порошок $K_2Mn[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$ был разделен на две пробы, которые были высушены при нагреве на воздухе и в вакууме. Кристаллическая структура образцов уточнена методом Ритвельда на основании данных нейтронной и рентгеновской дифракции при различных температурах (нейтронная дифракция: 10 К и 300 К, TOF, ORNL; рентгеновская дифракция: 300 К, Bruker D8, $CuK_{\alpha 1,2}$) с помощью программного пакета TOPAS. Для описания кристаллической структуры была предложена модель с пространственной группой Pc вместо известной из литературы $P2_1/c$, что позволило корректно определить положения молекул воды. С помощью термогравиметрии в сочетании с масс-спектрометрией было показано, что высушенный в вакууме порошок содержит меньшее количество воды, близкое к 1 масс.% (было определено на основании эмиссии ионов $m/z = 18$), тогда как высушенный на воздухе образец терял более 2 масс.%. Количественное измерение сигнала воды проводилось до 200°C. Кроме того, температура начала разложения высушенного на воздухе порошка ниже, чем высушенного в вакууме, на ~20°C, и составляет 120°C. Дополнительно с помощью ИК-спектроскопии было доказано, что сигнал колебаний связей молекул воды у высушенного в вакууме образца в 1.6 раза менее интенсивный. Также было показано, что коэффициент диффузии K^+ в катодном материале, высушенном под вакуумом, при полном извлечении ионов калия выше в 5 раз, и достигает $0.2 \cdot 10^{-12}$ см²/с. Несмотря на более низкий коэффициент диффузии, кулоновская эффективность гальваностатического циклирования образца, высушенного только на воздухе, выше на 20%, чем у образца после вакуумной сушки.

В докладе будут представлены детальные результаты, описывающие взаимосвязь между количеством воды в структуре и электрохимическими свойствами катодного материала. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что материал чувствителен к дефектам H_2O , и этот вклад оказывает как позитивное, так и негативное влияние на электрохимические свойства $K_2Mn[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №21-53-12039).

[1] Avicenne Energy, The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2016-2025, 2017

[2] X. Bie, K. Kubota, T. Hosaka, K. Chihara and S. Komaba, 2017, *J. Mater. Chem. A*, 5. 4325–30

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОИСК МУЛЬТИВАЛЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕН-СОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

Морхова Е.А.^{1,2,@}, Ляйзеганг Т.², Кабанов А.А.², Блатов В.А.^{1,2}

¹ Самарский национальный исследовательский университет им.
академика С.П. Королева

² Самарский государственный технический университет
@ eliztimofeeva@mail.ru

В связи с развитием мобильных технологий необходимо дальнейшее совершенствование аккумуляторов, основными составными частями которых являются электроды и электролит. Наиболее распространённые в настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) имеют ряд известных проблем: пожароопасность и удорожание лития в связи с истощением ресурсов. Кроме того, удельная объёмная ёмкость ЛИА теоретически меньше чем у аккумуляторов, рабочим ионом в которых выступает мультивалентный катион [1]. Так, теоретические объёмные ёмкости магниевых катодов вдвое превышают аналогичные значения для литиевых [2], цинковых – втрое, а алюминиевых катодов – вчетверо. При этом стоимость таких материалов практически в 9 раз ниже литиевых аналогов [3]. Поэтому поиск новых ионных проводников с мультивалентными рабочими катионами является актуальной научной задачей, решение которой вероятно позволит создать новые типы металл-ионных аккумуляторов.

В данном исследовании осуществлен поиск новых Mg-, Ca-, Zn- и Al-ионных проводников среди тернарных и кватернарных халькогенидов. Теоретически, халькоген-содержащие соединения должны обладать большей катионной проводимостью, чем их кислородные аналоги благодаря более низкой степени ионности связи Me–X (X = S, Se, Te). Поиск был выполнен с использованием высокопроизводительного компьютерного скрининга кристаллоструктурных баз данных и последующего расчёта энергий миграции катионов.

Из базы данных по неорганическим структурам ICSD (версия 2020/2) были отобраны все тернарные и кватернарные халькогениды магния, кальция, цинка и алюминия (1572 структуры). Затем при помощи геометрико-топологического метода, реализованного в программном пакете ToposPro [4], выделены структуры, в которых имеются каналы, доступные для диффузии ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} или Al^{3+} . В результате составлен список потенциальных ионных

проводников, содержащий 30 магний-, 17 кальций-, 29 цинк- и 37 алюминий-содержащих соединений.

Далее для каждой структуры проведено моделирование методом валентных усилий связи (ВУС) в рамках пакета softBV [5] для полуколичественной оценки энергий миграции. Расчет ВУС-методом проведен для каждого сорта атомов в структуре для исключения проводимости других ионов. Результаты постадийного скрининга представлены на рисунке 1.

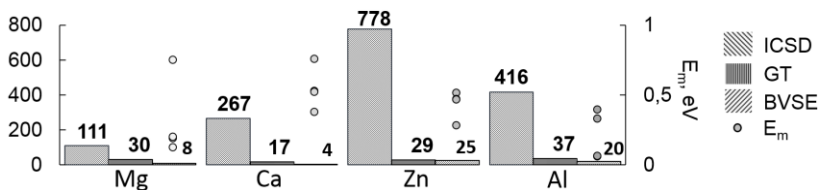


Рис.1. Результаты постадийного скрининга.

Таким образом, были выбраны наиболее перспективные соединения с точки зрения ВУС-метода для дальнейшего моделирования ионного транспорта методом теории функционала электронной плотности (ТФП) с помощью программного комплекса VASP [6]. ТФП-расчёты проведены для более чем 20 высоковалентных соединений.

Результаты, полученные в рамках данной работы размещены в базе данных <http://batterymaterials.info>, в которой собраны как потенциальные, так и известные кристаллические ионные проводники.

Работа выполняется при поддержке грантов РНФ 19-73-10026 и РФФИ 20-33-90018.

[1] Tang H., Peng, Z., Wu, L., Xiong, F., Pei, C., An, Q., & Mai, L. 2018, *Electrochem. Energy Rev.* **1**(2). 169-199.

[2] Pan W., Wang Y., Zhang Y., Kwok H. Y. H., Wu M., Zhao X., Leung D. Y., 2019, *J. Mater. Chem. A.* **7**(29). 17420-17425.

[3] Muldoon J., Bucur C. B., Gregory, T., 2014, *Chem. rev.* **114**(23). 11683-11720

[4] Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M., 2014, *Cryst. Growth Des.* **14**(7). 3576-3586.

[5] Chen H., Wong L.L., Adams S., 2019, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **75**(1). 18-33.

[6] Kresse G., Furthmüller, J. 1996, *Phys. Rev. B.* **54**(16). 11169.

ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ И *p*-ЭЛЕМЕНТАМИ

Мурашова Е.В.[@], Турсина А.И., Куренбаева Ж.М., Седельников Д.В.,
Гришина Ю.А., Грехов И.А.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

@lena1960murashova@gmail.com

Из тройных интерметаллических соединений (ИМС) рутения наиболее изучены интерметаллиды с церием из-за наличия у них необычных магнитных и электрофизических свойств: тяжелофермионных, сверхпроводящих, магнетокалорических, переменной валентности и др. Соединения с другими редкоземельными элементами менее изучены, хотя среди них обнаружены уникальные по своим свойствам соединения. Целью данного исследования были интерметаллические соединения рутения, содержащие в составе более 40 ат% редкоземельного элемента, а в качестве *p*-элемента Al, Ga, In. Соединения синтезировали высокотемпературным жидкофазным синтезом из элементарных компонентов в электрической дуге в атмосфере аргона с последующим отжигом при температуре 500-700°C в течение 30 суток.

В результате исследований были получены несколько рядов тройных интерметаллических соединений. С алюминием в качестве *p*-элемента получен ряд ИМС состава RE₁₀RuAl₃ (RE = Gd-Tm), со структурой производной от *анти*-Co₂Al₅. Редкоземельные элементы La-Sm не образуют соединений с такой стехиометрией. В структуре RE₁₀RuAl₃ тригональные призмы RuRE₆ чередуются вдоль параметра с гексагональной ячейки с парой пустых октаэдров RE₆. Атомы алюминия в этой структуре сгруппированы в треугольники, как в структурах CePt₆Al₃ и Ce_{0.67}Pt₂Al₅. Соединения RE₁₀RuAl₃ с пустотами в структуре могут рассматриваться как потенциальные контейнеры для хранения водорода. С галлием синтезированы два ряда соединений: RERu_{1-x}Ga_x (RE = Er, Tm, Lu) и RE₄Ru₂Ga₃ (RE = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er). Соединения RERu_{1-x}Ga_x принадлежат к структурному типу CsCl со статистическим заполнением атомами Ru и Ga позиции Cs. В новом структурном типе кристаллизуются соединения состава RE₄Ru₂Ga₃. С индием и большим содержанием редкоземельного

элемента получены ИМС следующих составов: RE_2RuIn ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $\text{RE}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($\text{RE} = \text{La-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}$), $\text{RE}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}$), $\text{RE}_{16}\text{Ru}_5\text{In}_{14}$ ($\text{RE} = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Er}$), $\text{RE}_8\text{Ru}_3\text{In}_7$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$), $\text{RE}_3\text{Ru}_{1-x}\text{In}_3$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$). Кроме этих соединений были обнаружены ИМС $\text{RE}_{23}\text{Ru}_{11}\text{In}_4$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}$) и $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$. Структура индида RE_2RuIn является производной от CsCl и характеризуется упорядоченным распределением атомов Ru и In в тетрагональных призмах RE_8 . В этой области тройной системы были подтверждены ранее обнаруженные соединения состава RE_4RuX ($\text{X} = \text{Al}, \text{In}$), $\text{RE}_5\text{Ru}_3\text{X}_2$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$; $\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}$). Ближайшее окружение атомов рутения в алюминиды и галлиды формируют атомы редкоземельного элемента в форме тригональной призмы. В индидах атомы рутения находятся в центре не только тригональной призмы из атомов RE , но и в тетрагональной призме или тетрагональной антипризме из атомов редкоземельного элемента. Расстояния RE-Ru в исследованных соединениях близки к сумме ковалентных радиусов атомов. Особенностью строения большинства соединений с индием является наличие в структурах фрагментов двух типов структур CsCl и AlB_2 в различных соотношениях. В структурах индидов $\text{RE}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ и $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ присутствуют одинаковые фрагменты из пары тетрагональных антипризм RuRE_8 с атомом рутения внутри и тетрагональной призмой с атомом индия в центре. Следует заметить, что в соединениях рутения, содержащих в своем составе Ce наблюдалось значительное укорачивание контактов Ce-Ru до расстояний даже меньших, чем сумма их ковалентных радиусов. Согласно магнитным и электрофизическим свойствам такое укорачивание было связано с флуктуациями валентности у атомов Ce . При исследовании соединений с другими редкоземельными элементами не наблюдается аномально коротких расстояний RE-Ru , хотя расстояния в некоторых из них (например, Nd-Ru в $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$) короче, чем сумма их ковалентных радиусов. Измерение магнитных и электрофизических свойств новых соединений планируется выполнить в нашей дальнейшей работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№19-03-00135)

Новая модификация $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Муртазов А.Ф.^{1@}, Бердонос П.С.², Долгих В.А.², Аксенов С. М.³

¹Факультет наук о материалах МГУ

²Химический факультет МГУ

3Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр
РАН»

@murtazoevalisher@gmail.com

Теллуриды и селениты обладают богатой кристаллохимией и формируют большое разнообразие структурных типов. Наблюдающееся в этом классе соединений разнообразие анионных подрешёток связано со стереохимической активностью неподелённой электронной пары $\text{Te}(\text{IV})$ или $\text{Se}(\text{IV})$, которая способна приводить к возникновению в каркасе полостей, каналов или к формированию слоистой структуры. Введение в эти полости катиона редкоземельного элемента может обусловить возникновение в кристаллах целого спектра интересных функциональных свойств, таких каталитические, магнитные, оптические и т.д.

В ходе проводимого нами с этих позиций поиска новых соединений в системах $\text{Ln}-\text{Se}-\text{O}-\text{H}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ и Y) гидротермальным методом получили новую моноклинную модификацию соединения $\text{Nd}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Параметры элементарной ячейки новой моноклинной модификации: $P2_1/c$, $a = 7.0815(2) \text{ \AA}$, $b = 6.6996(2) \text{ \AA}$, $c = 16.7734(5) \text{ \AA}$, $\beta = 101.256(1)^\circ$ $Z = 4$, $wR(F^2) = 0.061$, $S = 1.55$.

В литературе известна другая модификация описываемого соединения — ромбическая ($P2_12_12_1$, $a = 6.699(4) \text{ \AA}$, $b = 7.101(1) \text{ \AA}$, $c = 16.39(2) \text{ \AA}$, $Z = 4[1]$). Кристаллическая структура новой модификации похожа на структуру ромбического поли типа из семейства состава $R^{3+}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($R^{3+} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Tb}$) [2,1,3], которую составляют электронейтральные слои $\{\text{Nd}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, расположенные параллельно (001), обладающие характерной анионной топологией типа минерала уранофана. В обеих модификациях атомы Nd имеют одну кристаллографическую независимую позицию и находятся в кислородном окружении, которое может быть описано как сильно

искаженная архимедова антипризма, образованная семью атомами кислорода селенитных и гидроселенитных группировок и одного атома кислорода молекулы воды. Отличие кристаллических модификаций $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ состоит в различии укладки $\{\text{Nd}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ слоев. В обеих модификациях слои между собой связаны через водородные связи молекул воды, находящихся в межслоевом пространстве.

Для новой модификации $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получены ИК и КР спектры, в которых наблюдаются характерные моды колебаний для О-Н, H_2O , О-Se-O, HSeO_3^- , SeO_3^{2-} .

Авторы выражают благодарность Нелюбиной Ю.В. и Кузнецову А.Н. за помощь в проведении экспериментов

[1] Milagros P., Enjalbert R., Castro A., Trombe J.-C., Galy J. Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. // J. Solid State Chem. 1994, №108, p.87-93.

[2] Koskenlinna, M., Mutikainen, I., Leskelä, M. Niinistö, L. $\text{Sm}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun 1994, №50, p.1384–1386.

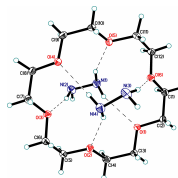
[3] Burns W. L., Ibers J. A. Syntheses and structures of three f-element selenite/hydroselenite compounds. // J. Solid State Chem. 2009, №182, p.1457–1461.

ИЗОМОРФИЗМ И ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ НА ПРИМЕРЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ СОДЕРЖАЩИХ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ И $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}$

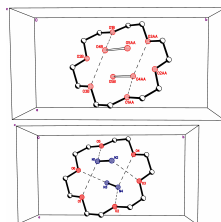
Навасардян М.А., Чураков А.В.

Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН, Москва, Россия, navasardyan@igic.ras.ru

Структура гидразиносольвата 18-краун-6 эфира $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ (**1**), изоморфного тетрагидрату 18-краун-6 эфира (**2**), состоит из одной молекулы эфирного коформера и двух кристаллографически независимых молекул гидразина.

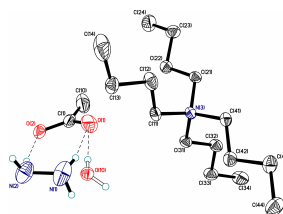


Обе молекулы гидразина образуют четыре водородные связи: четыре донорных для $\text{N}(1)\text{N}(2)$ и три донорных и одна акцепторная для $\text{N}(3)\text{N}(4)$. На сегодняшний день из известных структур гидразиносольватов максимально возможное количество водородных связей, образуемых молекулой гидразина N_2H_4 (четыре донорных и две акцепторных), наблюдалось в структурах аддуктов метанола и этанола $4\text{MeOH} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ и $2\text{EtOH} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.



Обнаруженный нами необычный изоморфизм между гидразиносольватом **1** и соответствующим ему кристаллогидратом **2** является первым примером, хотя аналогичный изоморфизм перексосольватов/гидратов в хорошо известен.

Впервые удалось получить и структурно охарактеризовать две очень нестабильные структуры гидразиносольватов ацетата тетрабутиламмония (**n-Bu**) $\text{N}^+\text{OAc}^- \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ (**3**) и его аналога (**n-Bu**) $\text{N}^+\text{OAc}^- \cdot 0.9(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot 0.1(\text{H}_2\text{O})$ (**4**), в котором наблюдается изоморфное замещение гидразина водой.



M.A.Navasardyan, L.G.Kuz'mina, A.V.Churakov. *CrystEngComm*, 2019, **21**, 5693-5698.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-03-00449).

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАТОДНОГО
МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЛИТИЙ-ОБОГАЩЁННОГО
 $\text{Li}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-\delta}\text{PO}_4$**

Назаров Е.Е.^{1,@}, Тябликов О.А.^{1,2}, Федотов С.С.¹, Антипов Е.В.^{1,2}

¹*Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия*

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

@ eugene.nazarov@skoltech.ru

Основным препятствием, стоящим на пути получения катодных материалов на основе фосфатов LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) со структурным типом трифилина с высоким уровнем свойств, является образование антиструктурных дефектов (M_{Li}), блокирующих каналы диффузии ионов лития, что препятствует их полному извлечению из структуры катодного материала. Наличие подобных дефектов уменьшает количество носителей заряда, что в конечном итоге приводит к существенному падению эксплуатационных характеристик (удельной ёмкости и стабильности циклирования) [1]. Предотвратить возникновение дефектов данного типа возможно путем оптимизации процесса синтеза материала. При этом может реализоваться и обратная ситуация, при которой ионы лития будут замещать ионы переходных металлов в их регулярной позиции. Это позволит не только увеличить концентрацию носителей заряда и повысить их подвижность, но и активировать дополнительные направления диффузии [2].

В настоящем докладе представлена методика сольвотермального синтеза катодного материала на основе литий-обогащённого $\text{Li}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-\delta}\text{PO}_4$, а также описание кристаллической структуры, проведенное с помощью совместного уточнения данных нейтронной и рентгеновской дифракции. Полученный материал обладает высоким уровнем электрохимических свойств: значение разрядной ёмкости при токах циклирования $\text{C}/10$ и 2C составляет $153 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ и $132 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ соответственно. Результаты гальваностатического циклирования для полученного материала представлены на рис.1.

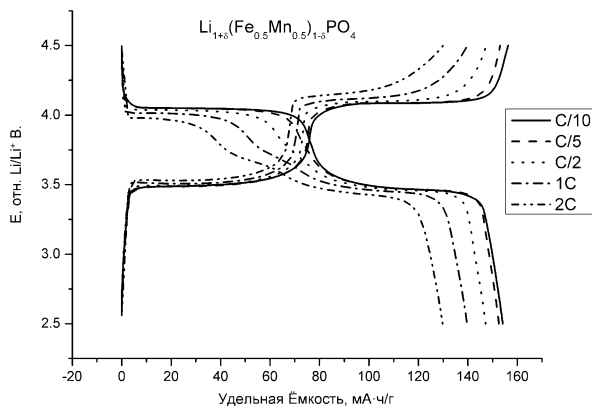


Рис. 1 Результаты гальваностатического циклирования $\text{Li}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-\delta}\text{PO}_4$ при различных плотностях тока.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-33-90291).

[1] Malik, R et al, 2010 G. Nano Lett., **10**, 4123

[2] Zeng, H. et al, 2018 Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 17497

**ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ПО СИНТЕЗУ АНАЛОГОВ
МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$**

Сергеева А.В.¹, Назарова М.А.^{1@}, Житова Е.С.¹, Топчиева О.М.¹

¹*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН*

@ nazarovamar@mail.ru

Современные гидротермальные системы Камчатки характеризуются высоким содержанием аммония, сульфата и железа в приповерхностной части, что приводит к образованию различных гидратированных сульфатов аммония на поверхности [1, 2]. Часто несколько аммониевых минералов образуются локально в одной ассоциации.

Для понимания условий образования данных аммониевых минералов (и их ассоциаций) и взаимоотношений их генезиса необходимо проведение моделирования минералообразования в лабораторных условиях.

С этой целью нами проведены первые, в нашей серии, синтезы сульфатов в системе: $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Для этого подготовлены растворы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 1 М и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 М, составляющие смешивались при различных соотношениях в чашках Петри. После этого смеси высушивались при комнатной температуре 20°C и влажности воздуха 27 %.

По данным порошковой рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии в первых синтезах установлены следующие фазы: масканьит $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, летолицит $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, пиракмонит $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, кокимбит $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и соединение состава $(\text{H}_3\text{O})\text{O}(\text{SO}_4)_6\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_7$ [3].

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-70008.

[1] Zhitova E. S. et al, 2018, Mineral. Magazine. 82. 1057-1077.

[2] Житова Е.С. и др., 2019, Записки РМО. 148(1). 100-116.

[3] Giacobozzo C. et al, 1975, Acta Cryst. B31. 2171-2173

МИНЕРАЛОПОДОБНЫЕ СУЛЬФАТЫ МЕДИ И РУБИДИЯ: СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Некрасова Д.О.,^{1,2,@} Сийдра О.И.,¹ Кольмонт М.,² Ментре О.²

¹Кафедра кристаллографии, СПбГУ, г. Санкт-Петербург,

Россия.

²Лаборатория катализа и химии твердого тела университета

г. Лилль, Франция.

@ Diana.zinyakhina@yandex.ru

Примеси рубидия в значительном количестве присутствуют во многих высокотемпературных фумарольных минералах на вулкане Толбачик (Камчатка). Синтетических безводных сульфатов рубидия и меди на сегодняшний день не известно.

Пять новых соединений были получены в результате высокотемпературных синтезов в вакууме в запаянных кварцевых ампулах: $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2$ (**1**), $\text{Rb}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{Rb}, \text{Cu})\text{Cl}$ (**2**), $\text{Rb}_2\text{Cu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$ (**3**), $\text{Rb}_2\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_3$ (**4**), $\text{Rb}_2\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**). По данным монокристалльного РСА параметры новых соединений следующие: **1** - $C2/c$, $a = 7.4645(7)$, $b = 16.0377(18)$, $c = 7.6580(8)$ Å, $\beta = 116.327(6)$, $V = 821.68(15)$ Å³, $R_1 = 1.9\%$; **2** - $I4$, $a = 14.171(14)$, $c = 4.991(5)$ Å, $V = 1002(2)$ Å³, $R_1 = 4.2\%$; **3** - $P-1$, $a = 10.1002(9)$, $b = 12.474(1)$, $c = 14.5961(11)$ Å, $\alpha = 77.227(4)^\circ$, $\beta = 81.111(4)^\circ$, $\gamma = 89.880(4)^\circ$, $V = 1770.93(25)$ Å³, $R_1 = 5.1\%$; **4** - $P2_12_12_1$, $a = 4.8359(19)$, $b = 12.294(4)$, $c = 19.036(7)$ Å, $V = 1131.7(7)$ Å³, $R_1 = 5.2\%$; **5** - $P2_1/c$, $a = 10.1158(9)$, $b = 6.1409(5)$, $c = 20.3446(19)$ Å, $\beta = 103.564(2)$, $V = 1228.56(19)$ Å³, $R_1 = 4.1\%$. Соединение **1** является новым полиморфом хлоротионита $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2$. Кристаллическая структура соединения **2** схожа со структурой минерала пийпита $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{MeCl}$, а соединения **3** - со структурой криптохальцита $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$. Стехиометрия соединения **4** является идентичной минералу лангбейниту $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_3$, однако кристаллическая структура относится к новому структурному типу. Соединение **5** по составу соответствует «гидратированному лангбейниту», который пока также не установлен в качестве минерала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 16-17-10085.

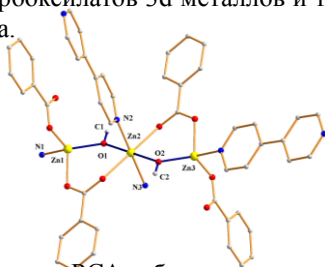
ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ СПИРТОВ, КООРДИНИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛАТАМИ 3d МЕТАЛЛОВ

Нефедов С.Е.

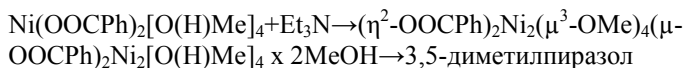
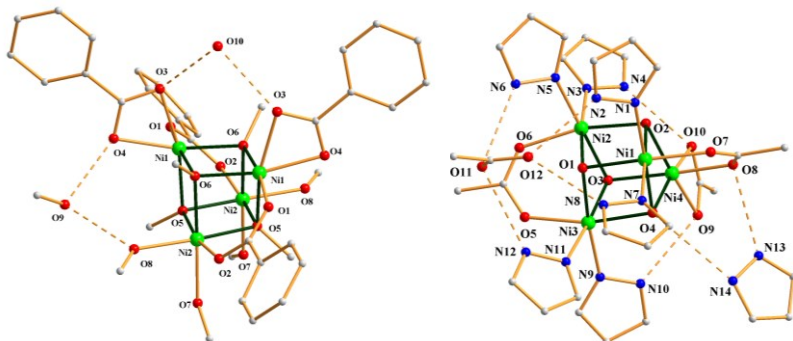
ИОНХ им. Курнакова РАН

snef@igic.ras.ru

Обнаруженное неожиданное депротонирование метанола в отсутствии очевидных акцепторов протонов в полимере $\{Zn[(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-OOCPh})Zn(\text{OOCPh})_2(\mu\text{-dipy})_2]\}$ стимулировало изучении особенностей формирования полиядерных комплексов и кластеров на основе анионов $[\text{OCR}]^-$ (донирует до 5 электронов) в присутствии электронодефицитных карбоксилатов 3d металлов и триэтиламина, как депротонирующего агента.



На основании данных РСА обсуждается строение более 50 соединений, как исходных для реакций депротонирования, так и конечных продуктов в зависимости от природы переходного металла, заместителей R в карбоксилат-анионе и спирте.



ЗЕЛЁНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ В СЕМЕЙСТВЕ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТ

Никифоров И.В.[@], Дейнеко Д.В., Дускаев И.Ф., Лазоряк Б.И.

¹МГУ им. Ломоносова М.В., химический факультет

[@] niva.nli@yandex.ru

Соединения со структурой витлокит, допированные различными катионами редкоземельных элементов (РЗЭ), могут использоваться в качестве люминофоров в широком спектре. Известно, что соединения с катионом Tb³⁺, обладающим люминесценцией в зелёной области видимого спектра, могут применяться для создания коммерческих люминофоров, возбуждающихся ближним ультрафиолетом. Для улучшения люминесцентных характеристик: интегральной интенсивности, цветовых координат, квантовых выходов катион-люминофор РЗЭ со-допируется с другими. Наиболее перспективным является со-допирование с катионами гадолиний, иттрий, лютеций и лантан.

Образцы фосфатов $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ $0 < x < 1$ были синтезированы твердофазным методом из стехиометрических количеств $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), CaCO_3 (ч.д.а.), ZnO (ч.д.а.) и R_2O_3 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}$ ч.д.а.). Все исходные реагенты были проверены методом РФА и не содержали примесных фаз. Синтез проводили путем ступенчатого нагревания до 1100°C и выдерживанием при данной температуре порядка 50 часов.

Образцы были охарактеризованы комплексом методов, таких как рентгенофазовый анализ, люминесцентная спектроскопия. Образцы показывают значения, превосходящие коммерческие люминофоры.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-77-10013).

ВЛИЯНИЕ ЦИНКА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ В ФОСФАТАХ СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТА

Никифоров И.В.[@], Дейнеко Д.В., Лазорjak Б.И.

¹ МГУ им. Ломоносова М.В., химический факультет

[@] niva.nli@yandex.ru

Фосфаты обладают со структурой витлокита, за счет их сложного кристаллохимического строения обладают широким спектром свойств, что делает их перспективными в качестве матриц для реализации люминесцентных свойств катионов-люминофоров. Известно, что трехвалентный катион европия, который обладает люминесценцией в красной области видимого спектра, данный катион широко применяется для создания коммерческих люминофоров. Однако, такие люминофоры могут страдать от низкой эффективности люминесценции из-за недостаточно хорошей матрицы. Более перспективным является использование фосфатов со структурой витлокита. Для увеличения выхода люминесценции можно со-допировать катионы двухвалентных металлов (типа цинка) [1].

Образцы фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ $0 < x < 1$ были синтезированы твердофазным методом из стехиометрических количеств $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), CaCO_3 (ч.д.а.), ZnO (ч.д.а.) и Eu_2O_3 (ч.д.а.). Все прекурсоры были проверены методом РФА. Синтез проводили путем ступенчатого нагревания до 1100°C и выдерживанием при данной температуре порядка 50 часов.

Образцы были охарактеризованы комплексом методов, таких как рентгенофазовый анализ, люминесцентная спектроскопия. Образцы показывают значения, превосходящие коммерческие люминофоры.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-77-10013).

[1] Deyneko D. V. J. Alloys Compd., 2019, **776**, 897-903.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПЕРРЕНАТОВ И ПЕРТЕХНЕТАТОВ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПУРИНОВОГО РЯДА

Новиков А. П.^{1,2*}, Григорьев М. С.², Сафонов А. В.², Герман К. Э.²,
Хрусталева В. Н.¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Российский университет дружбы
народов», Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия

*tony.novickoff@yandex.ru

Перренат и пертехнетат-ионы легко доступны от генераторов $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ и $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ и представляют большой интерес в ядерной медицине, как для диагностических, так и для терапевтических применений [1]. Также в последние годы разрабатываются нейтральные хосты сложного строения с внутренними полостями, содержащими азотистые основания [2]. В случае эффективного связывания с перренат и пертехнетат анионами они могут быть перспективными доставщиками рения и технеция в клетки различных органов и тканей. Молекулы азотистых гетероциклов пуринового ряда являются важными простейшими молекулярными компонентами при моделировании создания подобных хостов для ReO_4^- или TcO_4^- . Они так же могут помочь в разработке или улучшение методов разделения Tc и Re.

В настоящей работе были синтезированы в виде монокристаллов перренаты и пертехнетаты с катионами аденина и гуанина (изотермическое испарение растворов перрената магния и азотистых оснований в HCl). Проведено их рентгеноструктурное исследование (автодифрактометр Bruker KAPPA APEX II).

Кристаллографические данные для перренатов: $\text{H}_2\text{Gua}(\text{ReO}_4)_2$ (I): $a = 5.2014(2)$, $b = 15.7463(6)$, $c = 14.9004(5)$ Å, $\beta = 92.908(2)^\circ$, при 100 K, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/n$, $R1 = 0.0199$; $\text{H}_2\text{Ade}(\text{ReO}_4)_2$ (II): $a = 16.0078(8)$, $b = 5.0950(2)$, $c = 16.2841(9)$ Å, $\beta = 116.078(2)^\circ$, при 100 K, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$, $R1 = 0.0176$;

Кристаллографические данные для пертехнетатов: $\text{HGua}(\text{TcO}_4)$ (III): $a = 5.4073(2)$, $b = 7.2230(3)$, $c = 12.5344(5)$ Å, $\alpha = 106.129(2)$, $\beta = 91.945(2)$, $\gamma = 104.688(2)^\circ$, при 100 K, $Z = 2$, пр. гр. $P-1$, $R1 = 0.019$; $\text{HAde}(\text{TcO}_4)$ (IV): $a = 9.2587(3)$, $b = 9.3129(3)$,

$c = 20.7470(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 77.576(1)$, $\beta = 85.838(1)$, $\gamma = 89.554(1)^\circ$, при 100 K, $Z = 8$, пр. гр. $P-1$, $R1 = 0.0347$.

В обоих перренатах молекулы азотистых оснований дважды протонированы, в пертехнетатах протонированы один раз. В **I** протонированы все атомы азота, а в **II** атом азота, находящийся в паре-положении к аминогруппе не протонирован. Группы NH и NH₂ во всех соединениях являются донорами протонов в водородных связях, в качестве акцепторов протонов выступают атомы кислорода перренат и пертехнетат-ионов. Одна связь между аминогруппой и перренат-ионом в структуре **I** – бифуркатная. Атом кислорода катиона гуаниния в структуре **I** в водородных связях не участвует. В структуре **I** каждый катион связан водородными связями с шестью анионами, а в **II** – с четырьмя.

Кристаллическую упаковку в структурах **I** и **II** можно представить как состоящую из катионных и анионных колонок. При этом в **I** каждая катионная окружена 6 анионными и каждая анионная 3 катионными. В обеих структурах отсутствует π -стэкинг-овое взаимодействие. Кристаллическая упаковка в **III** представлена слоями, расположенными в плоскости (111). В **III** Н-связи типа N–H $\cdots$ N объединяют катионы в цепочки, к которым сбоку связями N–H $\cdots$ O присоединены пертехнетат-ионы. Эти цепочки соединяются в слои более слабыми водородными связями типа C–H $\cdots$ O и также между слоями. В **IV** кристаллическая упаковка представлена чередующимися катионными и анионными слоями параллельными плоскости (001).

Проведенное исследование показало, что различие в стехиометрии соединений приводит к формированию различных типов кристаллических упаковок в полученных соединениях. Обнаружено, что существенную роль в формировании всех структур играют Н-связи. Вследствие различного протонирования азотистых оснований во вновь синтезированных соединениях рения и технеция наблюдалась различная стехиометрия, соотношение основания к перренату равно 1 к 2, а соотношение основания к пертехнетату равно 1 к 1. последнее соотношение приводит к более прочно связанным структурам. Более подробному описанию будет посвящена следующая работа.

Список литературы:

- [1] Volkert W. A. and Hoffman T. J. // Chem. Rev., 1999, **99**, 2269-2292.
- [2] Ravi A., Oshchepkov A. S., German K. E., Kirakosyan G. A., Safonov A. V., Khrustalev V. N., Kataev E. A. // Chemical Communications. 2018, **54(38)**, 4826.

ИЗУЧЕНИЕ $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ КАТИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ ТОМОГРАФИИ

Орлова Е.Д.¹, Савина А.А.¹, Абакумов А.М.¹

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Elena.Orlova2@skoltech.ru

Слоистые оксиды $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ с повышенным содержанием никеля ($x > 0.6$), так называемые Ni-обогащенные NMC, рассматриваются как перспективные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с высокой плотностью энергии. Однако, несмотря на высокие значения удельной емкости ~ 200 мАч/г, их циклический ресурс сильно ограничен. Это связано с образованием дефектов катионного разупорядочения как при синтезе, так и в процессе электрохимического циклирования.

В настоящее время для определения содержания $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ структурных дефектов широко применяются полуколичественные и количественные методы оценки из данных порошковой рентгеновской дифракции [1], являющейся «объёмным» методом исследования. Напротив, изучение локальной кристаллической структуры методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения дают информацию лишь о поверхности кристаллитов. В свою очередь, метод электронной томографии (ЭТ) совмещает преимущества как ПЭМ, так и объёмных дифракционных методов, обеспечивая баланс между локальностью структурных исследований и репрезентативностью получаемой информации для объёма образца.

В этой связи, целью данной работы являлась демонстрация возможностей метода электронной томографии для количественного анализа структурных дефектов в катодных материалах на примере Ni-обогащенных NMC. Дополнительно было проведено соотнесение полученных результатов с данными порошковой рентгеновской дифракции.

В ходе работы путём варьирования условий синтеза были получены однофазные образцы $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ с различной концентрацией структурных дефектов. Для всех образцов был проведен детальный анализ катионного разупорядочения Ni^{2+} и Li^+ с помощью метода электронной томографии (ЭТ).

При проведении ЭТ экспериментов для всех образцов были проанализированы по меньшей мере 3 кристаллита, для каждого из которых была записана серия электронных дифрактограмм (ЭД) с

шагом в 1° в диапазоне углов от -45° до $+45^\circ$ вдали от осей зон во избежание возникновения динамических эффектов. Затем трёхмерная реконструкция обратного пространства была проведена из данных ЭТ с помощью программного пакета PETS. Далее полученный набор интегральных интенсивностей и значений индексов Миллера (hkl) для каждого рефлекса были использованы для уточнения структуры и количественной оценки $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ катионного разупорядочения с помощью программного обеспечения Jana2006. Наряду с ЭТ экспериментом, была проведена полуколичественная (сравнение параметров элементарной ячейки a и c и дифракционных пиков (003) и (104)) и количественная (уточнение структуры по порошковым данным методом Ритвельда) оценка $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ разупорядочения из данных порошковой рентгеновской дифракции.

Было установлено, что данные о степени катионного разупорядочения в Ni-обогащённых NMC, полученные с помощью уточнения структуры методом Ритвельда на основе результатов как ЭТ, так и порошкового рентгеновского дифракционного эксперимента, согласуются между собой. Также была установлена корреляция между полуколичественными и количественными параметрами, характеризующих катионное разупорядочение.

Таким образом, в данной работе была продемонстрирована возможность применения электронной томографии для количественной оценки катионного разупорядочения в катодных материалах ЛИА как самостоятельного метода, так и дополнительного для подтверждения данных, получаемых на основе порошковых рентгенограмм.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ), грант - 20-13-00233.

[1] W. Liu et al., 2015, Angew. Chem. Int. Ed. **54**. 4440–4458

ПОЛИМОРФИЗМ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИМОЛИБДАТОВ Ln_2MoO_6 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

Орлова Е.И.^{1,@}, Харитонова Е.П.¹, Сорокин Т.А.², Антипин
А.М.², Сорокина Н.И.², Воронкова В.И.¹

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

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ
“Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

@ agapova@polly.phys.msu.ru

Оксимolibдаты состава Ln_2MoO_6 , где Ln – редкоземельный катион, в основном известны благодаря фотолюминесцентным свойствам. Эти соединения обладают сложным полиморфизмом, который зависит как от размера ионного радиуса Ln и от температуры синтеза. Из-за разногласий в литературных данных, атомная структура и полиморфизм оксимolibдатов требуют дополнительных исследований. Физические свойства Ln_2MoO_6 , как беспримесных, так и легированных примесями различной валентности, так же остаются малоизученными.

В настоящей работе исследуется влияние гетеровалентных замещений на атомную структуру, полиморфизм и физические свойства оксимolibдатов с крупными редкоземельными катионами.

Соединения Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), чистые и легированные Pb^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ , были получены в виде монокристаллов и поликристаллических образцов и охарактеризованы методами рентгеновского фазового, элементного, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), импеданс-спектроскопии.

Соединения $(\text{PbO})_x(\text{Ln}_2\text{MoO}_6)_{(1-x)/2}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) в широкой области $0 < x < 0.6$ изоструктурны беспримесным оксимolibдатам Ln_2MoO_6 и имеют при комнатной температуре тетрагональную структуру $I-42m$. Методом ДСК в этих соединениях был обнаружен обратимый фазовый переход около 800°C между неполярной высокотемпературной фазой (Пр. гр. $I4_1/acd$) и полярно-нейтральной фазой (Пр. гр. $I-42m$). Выше температуры фазового перехода

проводимость Pb-содержащих оксимолибдатов возрастает скачком на два порядка величины.

Исследование атомных структур легированных магнием монокристаллов оксимолибдатов Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) позволило локализовать атомы Mg вблизи позиций атомов молибдена, при этом позиции редкоземельных атомов расщеплены. Частичное замещение атомов Mo^{6+} атомами Mg^{2+} приводит к разупорядочению кислородных позиций и уменьшению их заселённости и, как следствие, появлению кислородных вакансий в структурах Mg-содержащих оксимолибдатов. Исследование предварительно гидратированных образцов $(\text{MgO})_x(\text{Ln}_2\text{MoO}_6)_{(1-x)/2}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, методом термогравиметрии выявило их гигроскопические свойства.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный при комнатной и низкой температурах, показал, что исследуемые беспримесные и легированные натрием кристаллы La_2MoO_6 имеют тетрагональную структуру и относятся к Пр. гр. $I-4c2$. Установлено вхождение атомов Na^+ в позиции атомов La^{3+} . Концентрация атомов натрия в кристалле составляет около 4%, что хорошо согласуется с данными масс-спектрометрии. Как и в случае легирования оксимолибдатов свинцом, введение в структуру атомов натрия приводит к возникновению обратимого фазового перехода около 650°C в изучаемых оксимолибдатах лантана. По данным импеданс-спектоскопии легирование La_2MoO_6 натрием не меняет величину и характер электропроводности ниже температуры фазового перехода. Существенные потери веса на кривых термогравиметрии, а также соответствующие полосы поглощения на ИК-спектрах указывают на гигроскопические свойства оксимолибдатов лантана, как беспримесных, так и содержащих натрий.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-29-12005.

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА

Орлова Е.И.^{1,@}, Харитонов Е.П.¹, Горшков Н.В.², Гоффман
В.Г.², Воронкова В.И.¹

¹ *Московский государственный университет имени М. В.
Ломоносова*

² *Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю. А.*

@ agapova@polly.phys.msu.ru

Соединения на основе Bi_2O_3 привлекают внимание как проводники по кислороду с проводимостью $\sim 0.1 - 1$ См/см при 800°C . Беспримесный Bi_2O_3 имеет множество полиморфных модификаций. Основной интерес вызывает высокотемпературная фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (кубическая со структурой флюорита). Проводимость фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ является наивысшей среди кислородных проводников (~ 3 См/см) [1], однако она существует только в узком диапазоне температур ($700\text{--}780^\circ\text{C}$). В литературе предпринимаются многочисленные попытки стабилизировать фазу $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ путем введения примесей. Оказалось, что наилучшие результаты достигаются при содопировании Bi_2O_3 двумя различными катионами в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}(\text{Er})_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ [2, 3] или $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nd}(\text{La},\text{Pr})_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ [4-7]. Настоящая работа будет посвящена исследованию фазообразования и свойств соединений на основе Bi_2O_3 в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$.

Поликристаллические образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$) были получены методом твердофазного синтеза на воздухе. В зависимости от соотношения исходных оксидов формируются различные фазы на основе Bi_2O_3 с тетрагональной, кубической, моноклинной и ромбоэдрической структурой. Были обнаружены две области соединений на основе Bi_2O_3 с флюоритовой кубической структурой: фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ образуется в узкой области концентраций Bi_2O_3 ($x = 0.85\text{--}0.9$), фаза $\delta_1\text{-Bi}_2\text{O}_3$ была обнаружена при пониженной концентрации висмута ($x = 0.2\text{--}0.6$).

Термогравиметрия показала, что кубические образцы со структурой $\delta_1\text{-Bi}_2\text{O}_3$ являются гигроскопичными, они набирают воду

при гидратации и теряют воду при отжиге в сухой атмосфере. Таким образом, можно предполагать в этих образцах существование протонной проводимости.

Объемная проводимость образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ была измерена методом импеданса в сухом (влажность ~25-30%) и влажном (влажность ~75%) воздухе. В сухой атмосфере электропроводность образцов возрастала при увеличении концентрации висмута. Максимальная электропроводность наблюдалась для кубических образцов со структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (~ 0.1 См/см при 700 °C). Электропроводность подчиняется закону Аррениуса с энергией активации 1-1.2 эВ, что типично для кислородных проводников.

При измерениях во влажной среде для образцов со структурой $\delta_1\text{-Bi}_2\text{O}_3$ наблюдается повышение проводимости, что является характерным признаком протонных проводников. Различия в проводимости особенно хорошо заметны в области низких температур (250-350 °C). При 700 °C электропроводность образцов во влажной атмосфере близка к 2.7×10^{-3} См/см, в сухой атмосфере - 3.0×10^{-3} См/см (для образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{WO}_3)_{0.19}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.46}$). Энергия активации проводимости при повышении влажности среды уменьшается.

В фазах с моноклинной и кубической ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) структурой, формирующихся при более высокой концентрации висмута гигроскопические свойства отсутствуют. Нет и эффекта изменения проводимости при изменении влажности атмосферы.

- [1] Takahashi T. et al., 1972, J. Appl. Electrochem. **2**. 97-104
- [2] Jiang N., et al., 2002, Sol. St. Ionics **150**. 347-353;
- [3] Watanabe A., Sekita M., 2005, Sol. St. Ionics. **176**. 2429-2433.
- [4] Kharitonova E.P., et al., 2016, Int. J. Hydr. En. **41**. 10053-10057.
- [5] E.I. Orlova, et al., 2017, Sol. St. Ionics. **302** 158-164.
- [6] Kharitonova E.P., et al., 2018, Cer. Intern. **44**. 12886-12895.
- [7] Kharitonova E.P., et al., 2019, J. Alloys Comp. **787**. 452-462.

НОВЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СИСТЕМЫ SM-RU-SN

Павлова В.А.^{1@}, Мурашова Е.В.¹, Грибанов А.В.¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

@veragriban@gmail.com

В процессе систематического изучения изотермического сечения тройной системы Sm-Ru-Sn при температуре 620 °С были обнаружены два новых интерметаллических соединения с составами SmRuSn₂ и SmRu_{0.26(1)}Sn₂. Ранее в системе были найдены и исследованы следующие тройные интерметаллиды – Sm_{3+x}Ru₄Sn_{13-x} [1-3], SmRu₄Sn₆ [4] и Sm₂Ru₃Sn₅ [5].

Часть изотермического сечения с содержанием рутения не более 50 ат.% и олова не менее 40% представлена на Рисунке 1.

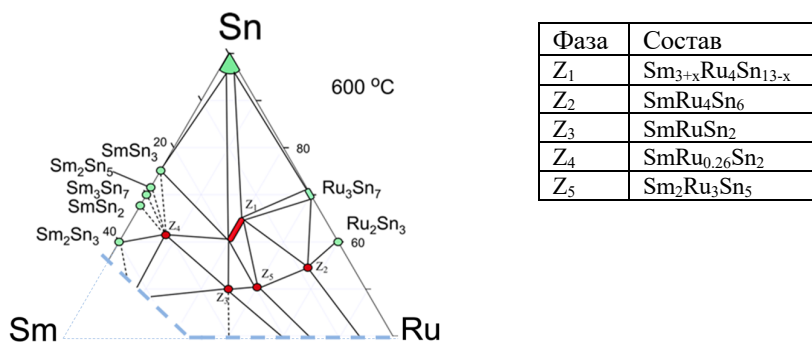


Рисунок 1. Изотермическое сечение системы Sm-Ru-Sn, Ru<50 ат.%, Sn>40 ат. %.

Несмотря на близость составов, интерметаллиды SmRuSn₂ и SmRu_{0.26(1)}Sn₂ значительно отличаются по своему строению и относятся к разным структурным типам. Структуры соединений были исследованы методами РФА и РСА, существующие фазовые равновесия были проанализированы методом ЛРСА.

Соединения кристаллизуются в одной пространственной группе, но относятся к разным структурным типам (Табл.1). Отличия кристаллических структур вызваны разницей в заселенности позиций, занимаемых атомами рутения: в случае соединения SmRu_{0.26(1)}Sn₂ атомы Ru занимают одну независимую позицию 4с, которая заселена этими атомами на одну четверть, структура соединения обусловлена

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТАЛЛИЙ-МЕДНОГО МОЛИБДАТА

Павлова Э.Т.^{1,@}, Цыренова Г.Д.², Аксенов С.М.³, Лазорьяк Б.И.⁴,
Морозов В.А.⁴

¹Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова

²Байкальский институт природопользования СО РАН

³Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики, Кольский научный центр РАН, г.Апатиты

⁴Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

@ erzhen@mail.ru

Поиск и создание новых материалов предполагает синтез новых фаз, установление и изучение их кристаллических структур и характеристик. Сложноокисидные соединения молибдена привлекают большое внимание в связи с возможностью их применения в качестве функциональных материалов с лазерными, люминесцентными, сегнетоэлектрическими и суперионными свойствами. Так, в молибдатных системах с участием одно- и двухвалентных металлов установлено существование двойных молибдатов состава $Me_4Zn(MoO_4)_2$ ($Me = K, Rb, Tl$) с сегнетоэластическими свойствами¹⁻³ и с температурой фазовых переходов от 473 до 633 К.

Раствор-расплавной кристаллизацией нами получены монокристаллы двойного молибдата состава $Tl_4Cu(MoO_4)_2$. Методами дифференциально-сканирующей калориметрией и с помощью диэлектрических измерений установлено, что соединение претерпевает фазовый переход при 310 К. На кривой ДСК также наблюдается и второй очень слабый пик при 360 К. При охлаждении пики на кривой ДСК воспроизводятся. Параметры элементарной ячейки α -фазы: $a = 12.109(2)$, $c = 22.700(4)$ Å, пр. гр. $P321$; параметры ячейки β -фазы: $a = 6.0793(5)$, $c = 22.732(2)$ Å, пр. гр. $R6_3mc$. В структуре можно выделить трехслойные пакеты, образованные CuO_5 бипирамидами и MoO_4 -тетраэдрами, объединяющиеся катионами Tl^+ . Основные отличия между строением α - и β -фаз связаны с разупорядочением части MoO_4 -тетраэдров при повышении температуры. Рентгенограммы $Tl_4Cu(MoO_4)_2$ полученные при разных температурах приведены. Фазовый переход при 310 К сопровождается заметным изменением рентгенограммы. Фазовый переход при 360 К не сопровождается изменением вида рентгенограммы.

Изучены магнитные свойства и температурно-частотные характеристики диэлектрической проницаемости и электропроводности в температурно-частотном интервале 10 – 300 °С, 0.3 Гц – 1.0 МГц при нагревании и охлаждении таллий-медного молибдата. Магнитные измерения показывают, что $\text{Tl}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ является парамагнетиком при температурах от 2 до 400 К. Никаких особенностей, которые можно было бы отнести к дальнему магнитному упорядочению или низкоразмерному магнетизму, не наблюдалось. Не обнаружены какие-либо магнитные аномалии между 270 и 330 К, где имеет место фазовый переход. Экспериментальный эффективный магнитный момент дает среднее значение $\mu_{\text{eff}} = 1.985(3)\mu_B$, что типично для ионов Cu^{2+} . Отрицательная температура Кюри-Вейсса ($\theta = -7.8(4)$ К) указывает на антиферромагнитные корреляции между ионами Cu^{2+} .

- [1] Клевцова Р.Ф., Солодовников С.Ф., Клевцов П.В., 1986., Изв. АН СССР. Серия физическая. Т. 50, №2. С. 353-355.
- [2] Цыренова Г.Д. Взаимодействие молибдатов рубидия и цезия с молибдатами двухвалентных элементов: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1989, 173 с.
- [3] Базарова Ж.Г., Федоров К.Н., Архинчеева С.И., Мункуева С.Д., 1996, Патент 2054497 РФ.

КЛАСТЕРЫ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ КАК ОСОБЫЙ КЛАСС МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИКОВ

Палий А.В.¹ @, Алдошин С.М.¹, Цукерблат Б.С.²

¹ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Университет им. Бен-Гуриона в Негеве, г. Беэр-Шева, Израиль

@ andrew.palii@uv.es

Обобщаются результаты наших недавних исследований механизмов магнитоэлектрического эффекта в молекулярных кластерах смешанной валентности (СВ). Рассмотрение магнитоэлектрического эффекта в этих системах объединяет общая физическая концепция спин-зависимой электрической поляризуемости.

В многоэлектронных димерах СВ электрическое поле подавляет ферромагнитный двойной обмен, не затрагивая при этом антиферромагнитный гейзенберговский обмен. Это приводит к стабилизации низкоспиновых состояний, и, как следствие, к эффекту спинового переключения.

В тригональных тримерах СВ с двумя лишними электронами электрическое поле подавляет электронный перенос первого порядка и, при определенных условиях также приводит к эффекту спинового переключения.

Магнитоэлектрическое взаимодействие иной природы имеет место в линейном двухэлектронном триферроценовом комплексе, а также в полиоксованадате СВ $[\text{GeV}_{14}\text{O}_{40}]^{8-}$. В этих системах электрическое поле преодолевает кулоновский барьер и сближает лишние электроны на расстояние, при котором между ними возникает магнитный обмен.

Наконец, обсуждается магнитоэлектрический эффект, возникающий в двухэлектронных квадратно-плоскостных молекулярных ячейках квантовых клеточных автоматов. Спиновые синглеты и спиновые триплеты в таких ячейках проявляют разные электрические поляризуемости, что позволяет контролировать спиновые состояния рабочей ячейки с помощью кулоновского поля поляризованной управляющей ячейки.

Работа выполнена в лаборатории молекулярных магнитных наноматериалов, созданной в рамках соглашения между ИПХФ РАН и Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 14.W03.31.0001) при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 20-13-00374).

ВЛИЯНИЕ ВИСМУТА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ МОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ

Панкрушина Е.А.^{1,@}, Михайловская З.А.¹, Комлева Е.В.²,

Ушаков А.В.², Стрельцов С.В.²

¹ *Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург*

² *Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург*

@ lizaveta.94@list.ru

Шеелитоподобные соединения проявляют разнообразные физико-химические характеристики, что обуславливает широкий спектр областей их применения: как материалов сцинтилляторов и лазеров [1], люминесцентных систем [2], ион-проводящих керамических мембран [3], каталитических систем [4], функциональных покрытий [5] и т.д. Один из представителей данного структурного семейства – молибдат стронция SrMoO_4 кристаллизуется в структурном типе шеелита (пр. гр. $I4_1/a$), и построен из молибден-кислородных тетраэдров, между которыми располагаются восемь координированные атомы стронция [5]. Настоящая работа продолжает исследования [4] и направлена на изучение процессов влияния катион-дефицитного допирования на функциональных характеристики вещества. В частности, объектами исследования являются фазы $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ (где Φ -катионная вакансия), проявляющие сверхструктурное упорядочение при высоких концентрациях Φ . Рассмотрены вопросы электронного строения и природы модификаций рамановских спектров фаз $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ с ростом концентрации допанта: представлены результаты расчетов плотности электронных состояний (DOS), включающих собственные и примесные дефекты SrMoO_4 , расчет и расшифровка фононных спектров.

Полученные расчетные значения ширины запрещенной зоны (E_g) для $x=0, 0.125$ и 0.2 составляют 4.20 эВ, 3.50 эВ и 2.80 эВ соответственно, что иллюстрирует тенденцию к снижению и согласуется с экспериментальными данными, полученными методом Кубелки-Мунка (4.2, 3.48 и 3.33 эВ соответственно). Сужение E_g для соединений $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ ($x=0.125, 0.2$) интерпретировано как связанное с появлением уровней р-Bi на дне зоны проводимости. При увеличении концентрации допанта ($x=0.2$) сокращение E_g определяется также и вкладом Mo-d уровней дна зоны проводимости.

В рамановских спектрах $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ наблюдается как уширения и смещения мод, характерных для SrMoO_4 , так и

возникновение новых (рис.1). Для идентификации мод был осуществлён расчет фононных спектров «виртуальных кристаллов» $\text{Bi}^{2+}[\text{MoO}_4]$ и $\Phi^{2+}[\text{MoO}_4]$, отождествлена природа и симметрия дополнительных мод в рамановских спектрах, возникающих при введении Bi и дефектов (Φ). На примере виртуального кристалла $\text{Bi}^{2+}[\text{MoO}_4]$ показано, что допирование тяжелым катионом способствует сдвигу мод решеточных колебаний в низкочастотную область. Анализ фононного спектра виртуальных кристаллов позволил однозначно отнести добавочные моды к колебаниям MoO_4 полиэдров. Уширения полос в спектре также объяснены искажениями MoO_4 . Сильное перекрытие мод $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ затрудняет прямой количественный анализ спектров, однако использование автокорреляционной функции показало частичное снятие искажений MoO_4 при переходе в область сверхструктурного упорядочения, что коррелирует с физико-химическими характеристиками $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$.

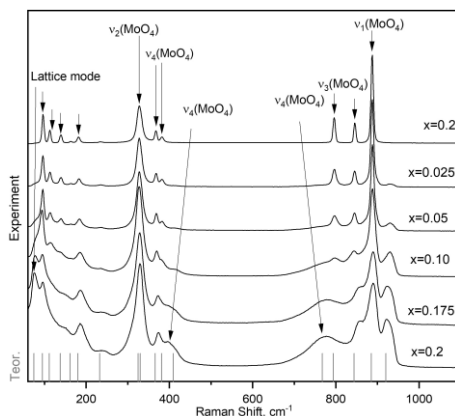


Рис. 1 Рамановские спектры $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$. Серым выделен расчетный фононный спектр.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ №20-73-10048.

- [1] Frank M., Smetanin S.N., Jelínek M et al., 2019, Opt. Laser. Tech. **111**. 129-133
- [2] Chen L., et al., 2007, Mater. Res. Bull., **42**. 1823-1830
- [3] Sharma N., Shaju K.M., Rao S. et al, 2004, Chem. Mater. **16**. 504–12
- [4] Mikhaylovskaya Z.A. Abrahams I., Petrova. S.A. et al, 2020, J. Sol. State Chem., **291**. 121627

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ОКСИДОВ γ - Al_2O_3 С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ

В.П. Пахарукова^{1,2@}, Д.А. Яценко^{1,2}, Е.Ю. Герасимов^{1,2}, С.В.

Цыбуля^{1,2}

¹*ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО
РАН, пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090,*

²*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2,
Новосибирск, 630090*

e-mail: verapakh@catalysis.ru

Нанокристаллические метастабильные оксиды алюминия Al_2O_3 (γ -, η -, χ -) во всем мире активно используются в качестве катализаторов и ключевых компонентов широкого круга каталитических систем. Разные низкотемпературные модификации Al_2O_3 различаются по физико-химическим свойствам. Различия в свойствах активно используется при дизайне катализаторов с требуемыми характеристиками.

Несмотря на различия свойств и различную специфику дифракционных картин кристаллическую структуру всех низкотемпературных форм Al_2O_3 (γ -, η -, χ -) принято описывать в рамках модели дефектной структуры шпинели. Однако, существующие кристаллографические модели структуры метастабильных форм Al_2O_3 не только остаются предметом дискуссий, но и не описывают характерных особенностей порошковых дифракционных картин, в частности анизотропного уширения пиков, аномальной формы и смещения пиков, а также появления дополнительных пиков. Более того, существуют сложности даже в дифференцировании низкотемпературных модификаций по дифракционным данным. По сути, при рентгенофазовом анализе оксидов Al_2O_3 в качестве дифференцирующих критериев выступают вышеупомянутые характерные особенности дифракционных картин. Причины отличий дифракционных картин не объясняются вариациями состава или кристаллической структуры, их нужно искать в специфике наноструктуры (преимущественно развитые грани, габитус первичных кристаллических блоков, способы их взаимной ориентации и стыковки, организация межблочных контактов). В работе [1] впервые выдвинут принцип классификации низкотемпературных форм Al_2O_3 с точки зрения особенностей их организации на уровне наноструктуры. С использованием моделирования рентгенограмм от одномерно

разупорядоченных структур было показано, что специфика дифракционных картин разных форм объясняется превалированием планарных дефектов на определенных системах плоскостей, возникающих при стыковке первичных кристаллических блоков разного габитуса. Однако дальнейшее изучение деталей наноструктуры низкотемпературных форм Al_2O_3 приостановилось из-за отсутствия инструментария для моделирования 3D наноструктуры частиц и верификации моделей на предмет соответствия экспериментальным дифракционным данным.

Внедрение в практику рентгеноструктурного анализа нанокристаллов метода расчета дифракционных картин с использованием уравнения Дебая [2] позволило продолжить исследования наноструктуры оксидов Al_2O_3 . На основе ранее предложенной концепции с использованием оригинальной программы DIANNA [3] нами впервые построена модель когерентной 3D наноструктуры анизотропных частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, объясняющая ключевые особенности дифракционной картины [4]. Подход к анализу наноструктуры базируется на моделировании дифракционных картин от трехмерно разупорядоченных структур с использованием уравнения Дебая [4]. Генерирование моделей 3D наноструктурированных частиц с определенным габитусом и пространственной организацией первичных кристаллических блоков позволяет анализировать дифракционные эффекты при появлении дефектов стыковки блоков и их упорядочении. В настоящее время предложены модели 3D наноструктурированных частиц и для ряда коммерчески доступных образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Предложенные модели соответствуют данным электронной микроскопии высокого разрешения. Достоверность моделей также подтверждена на атомном уровне структуры с использованием рентгенографического метода радиального распределения атомных пар (PDF analysis).

1. Tsybulya S.V., Kryukova G.N., 2008, Phys.Rev. B **77**. 024112.
2. Debye P., 1915, Ann. Physik. **46**. 809.
3. Yatsenko D., Tsybulya S., 2018, Z Krist-Cryst Mater. **233(1)**. 61.
4. Pakharukova, V., Yatsenko, D., Gerasimov, et al., 2017, J. Solid State Chem. **246**. 284

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №20-43-540015
p_a_Новосибирск

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Перлович Г.Л.^{1,@}

¹ *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*

@ germanper@yandex.ru

Плохая растворимость лекарственных соединений является ключевой проблемой фармацевтической индустрии при создании биодоступных соединений нового поколения. Для решения этой задачи в последнее время активно применяются двухкомпонентные молекулярные кристаллы. Однако получение термодинамически стабильных сокристаллов является нетривиальной задачей. Связано это, прежде всего, с тем, что трудно предсказать образование двухкомпонентного кристалла из двух наперед заданных индивидуальных соединений. В связи с этим разрабатывают различные скрининговые алгоритмы. Все эти обстоятельства делают самую технологию получения фармацевтических сокристаллов длительной и дорогостоящей. Нами предложен алгоритм прогнозирования термодинамически стабильных двухкомпонентных молекулярных кристаллов на основе анализа термохимических и термодинамических характеристик индивидуальных молекулярных кристаллов.

На основании литературного материала была создана и проанализирована база данных, включающая температуры плавления двухкомпонентных молекулярных кристаллов и индивидуальных веществ. Для оценки термодинамических характеристик образования двухкомпонентных молекулярных кристаллов была создана база данных, включающая термодинамические функции сублимации индивидуальных молекулярных кристаллов, опубликованных в литературе в период с 1900 по 2020 г. Были проанализированы функции распределения двухкомпонентных молекулярных кристаллов в зависимости от их температур плавления. Проведен сравнительный анализ температур плавления различных монокристаллических полиморфных форм, а также аналогичный анализ для двухкомпонентных кристаллов с одинаковым составом и разной стехиометрией. Получены корреляционные уравнения, связывающие температуры плавления сокристаллов и индивидуальных соединений, которые дают возможность осуществления дизайна сокристаллов с предсказуемыми

температурами плавления. Разработан подход, позволяющий оценивать термодинамические характеристики процессов сублимации сокристаллов. Получены и проанализированы термодинамические функции процессов образования сокристаллов с применением диаграммного метода. Анализ данных показал, что около 70 % исследуемых двухкомпонентных кристаллов соответствуют энтальпийно определяемым процессами образования сокристаллов. В свою очередь, 30 % двухкомпонентных кристаллов соответствуют энтропийно определяемым процессами образования. Предложен общий алгоритм оценки термодинамики образования двухкомпонентных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №19-13-00017.

НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВЫСОКОПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Пирожков П.А.^{1,@}, Савченков А.В.¹

¹Самарский национальный исследовательский университет имени
академика С.П. Королева, Самара, Россия,
@pavel.pirozhkov.00@mail.ru

Изучение у ряда соединений большого числа конформационных полиморфов вызывает неподдельный научный интерес к этому явлению. В таких системах свойства результирующих кристаллов во многом зависят от геометрии (конформации) молекул, что дает отличную возможность исследования взаимосвязи «структура - свойства», являющейся одной из ключевых задач кристаллохимии.

Значительное число публикаций посвящены изучению физико-химических свойств конформационных полиморфов, однако указания фундаментальных причин различия модификаций с точки зрения структур зачастую отсутствуют [1]. При этом именно кристаллическое окружение конформера определяет устойчивость полиморфа и его характеристики. В настоящей работе на основании метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле проведен кристаллохимический анализ четырех полиморфов 2-(фениламино)никотиновой кислоты. Показано, что каждая структура содержит индивидуальный набор внутри- и межмолекулярных невалентных взаимодействий.

Совокупность всех граней полиэдров Вороного-Дирихле, ответственных за межмолекулярные взаимодействия, образует поверхность молекулы, суммарная площадь которой принята за 100%. В связи с этим, площадь каждой грани, соответствующей тому или иному контакту, может быть легко пересчитана в парциальный вклад данного контакта в общую систему межмолекулярных взаимодействий. Отмечено, что большинство из

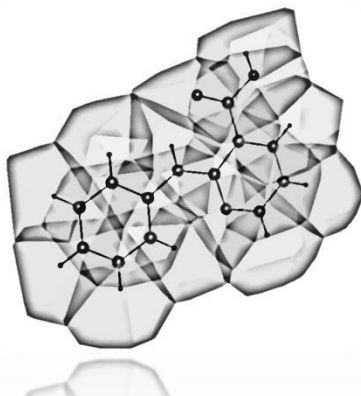


Рис. 1. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов молекулы 2-(фениламино)никотиновой кислоты

возможных контактов присутствует в каждом из полиморфов, однако есть и такие, которые реализуются лишь в некоторых структурах. Группа таких характеристических взаимодействий является основным объектом нашего исследования.

Преимуществом метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле является получение объективных результатов с прозрачным физическим смыслом. В ходе проделанной работы все без исключения межатомные взаимодействия в изученных кристаллических структурах были детально и количественно охарактеризованы с единых позиций.

[1] Long S. et al., 2008, Cryst. Growth Des. **8**. 4006–13

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $K_5Tb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ СО СТРУКТУРОЙ ПАЛЬМИЕРИТА

Посохова С.М.¹, Морозов В.А.¹, Дейнеко Д.В.¹, Павлова Э.Т.²,

Лазорjak Б.И.¹

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

²*Бурятский государственный университет*

@ posohovasm@gmail.com

Особое внимание исследователей к молибдатам, содержащим редкоземельные элементы (РЗЭ), обусловлено возможностью их использования в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения (White Light-Emitting Diodes (WLED)), обладающих, наряду с исключительной стабильностью, люминесценцией в широком интервале длин волн. Выбор подходящей матрицы является важным фактором для создания высокоэффективных люминесцентных материалов.

Ионы Tb^{3+} и Eu^{3+} являются наиболее часто исследуемыми активаторами при разработке люминесцентных материалов ввиду их свечения в зеленой и красной областях видимого света, соответственно. Ион Tb^{3+} является важным активатором, который проявляет интенсивное зеленое излучение, отвечающее переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Ион Eu^{3+} в основном используется и изучается для создания красных люминофоров из-за его характерного красного излучения при $\lambda=620$ нм. Возможность изменения отношения Eu^{3+}/Tb^{3+} , то есть варьируя соотношение зеленый/красный, позволяет получать материалы с разными цветовыми координатами.

Двойные молибдаты $K_5R(MoO_4)_4$ ($R=PЗЭ, Bi, Y$) составляют изоструктурный ряд и построены на основе структуры пальмиерита. Возможность вращения тетраэдров MoO_4 в структурах и возможность как статистического, так и упорядоченного заселения позиции пальмиерита катионами K^+ и R^{3+} приводят к тому, что большинство молибдатов $K_5R(MoO_4)_4$ характеризуются наличием нескольких полиморфных модификаций, количество которых зависит от размера РЗЭ.

Твердые растворы $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ получены по стандартной керамической методике на воздухе при температуре 893 ± 10 К. По данным рентгеновской дифракции все составы изоструктурны и все

рефлексы на рентгенограммах соответствовали стандартной пространственной группе пальмиерита (пр.гр. $R\bar{3}m$). Однако, исследование проведенное методом электронной дифракции показало, что реальные структуры $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ являются несоразмерно-модулированными и требуют применения $(3+n)$ -мерного формализма. Уточнение структур $K_5R(MoO_4)_4$ ($R=Eu, Tb$) проведено по синхротронным рентгеновским данным в $(3+1)$ -мерной суперпространственной группе $C2/m(0\beta 0)00$.

Изучено влияние концентрации Tb^{3+} и Eu^{3+} на спектры фотолюминесценции (ФЛ) $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ при $\lambda_{воз.}=377$ нм, соответствующей энергии перехода $^7F_6 \rightarrow ^7G_6$ то иона Tb^{3+} . В ФЛ спектрах наблюдаются полосы переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 5-6$) иона Tb^{3+} и $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-5$) иона Eu^{3+} . Наиболее интенсивная полоса при $\lambda=620$ нм соответствует переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ иона Eu^{3+} (Рис. 1). Присутствие на ФЛ спектрах полос, характеризующих переходы иона Eu^{3+} , при возбуждении иона Tb^{3+} свидетельствует об эффективной передаче энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} .

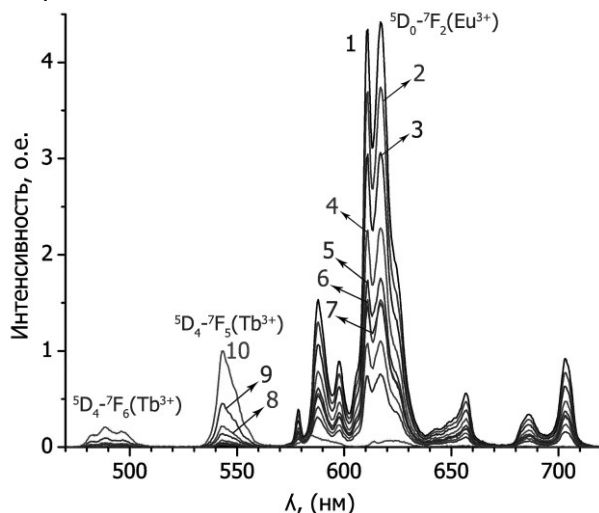


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{воз.}=377$ нм) $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ ($x=0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 (6), 0.7 (7), 0.8 (8), 0.9 (9), 1 (10)). Все спектры нормированы на интенсивность люминесценции перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ иона Tb^{3+} в спектре $K_5Tb(MoO_4)_4$ (10).

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-13-00102).

ГИДРОКСО-ГИДРОПЕРОКСОСТАННАТ БАРИЯ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ПЕРОВСКИТА СТАННАТА БАРИЯ

Приходченко П.В.^{1,@}, Медведев А.Г.¹, Михайлов А.А.¹, Шамес А.И.²,
Илюхин А.Б.¹, Чураков А.В.¹, Гришанов Д.А.^{1,3}, Мельник Е.А.¹,
Трипольская Т.А.¹, Лев О.³

¹*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия*

²*Department of Physics, Ben-Gurion University of the Negev, Be'er-Sheva,
Israel*

³*The Casali Center of Applied Chemistry, The Institute of Chemistry, The
Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel
@ prikhman@gmail.com*

Выполнен синтез и исследование химического состава, морфологии и кристаллической структуры гидроксо-гидропероксо-пероксостанната бария $\text{BaSn}(\text{OH})_3(\text{OOH})(\text{OO})$ (ВННПС) [1]. Ранее было обнаружено, что использование частиц пероксостанната бария позволяет снизить температуру кристаллизации станната бария BaSnO_3 со структурой перовскита с 500 до 200°C. Снижение температуры кристаллизации перовскита открывает дополнительные возможности для получения перспективного материала для солнечных элементов на подложках с низкой температурой плавления (например, пластика). С другой стороны, использование пероксидных прекурсоров позволяет получать допированный различными элементами станнат бария [2-4]. Авторы [2] предприняли попытки выполнить исследование полученного пероксостанната бария спектральными и дифракционными методами анализа. На основании полученных результатов пероксостаннату бария была приписана структура гексасупероксостанната бария, $\text{BaSn}(\text{OO})_6$, так называемого “кристаллического супероксидного молекулярного кластера”. Однако, подробный анализ опубликованных результатов в статье Science [2] указал на ошибочное установление структуры и невозможность образования супероксидного комплекса станната бария.

Синтезированный порошок ВННПС имеет слегка желтоватый оттенок, но не имеет интенсивной желтой окраски, являющейся характерной при образовании супероксидов. Для подтверждения наличия супероксидных радикалов только в виде примесей были

выполнены исследования синтезированного материала методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в интервале температур 80–298 К и Раман-спектроскопии.

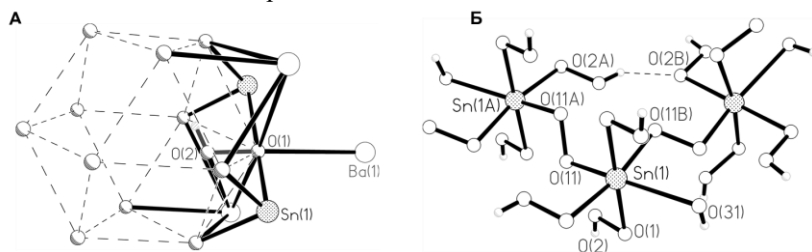


Рис. 1. Размещение гидропероксолиганда в октаэдрической пустоте (А). Фрагмент структуры VHNPS (Б).

Согласно элементному анализу (эмпирическая формула $\text{H}_4\text{O}_7\text{SnBa}$), полученный порошок соответствует двум возможным составам: $\text{BaSn}(\text{OH})_3(\text{OOH})(\text{OO})$ и $\text{BaSnO}(\text{OH})_2(\text{OOH})_2$, с соотношением $\text{Sn}:\text{OO}=2:1$. Рентгенограмма VHNPS однозначно индицируется в примитивной кубической ячейке с $a=4.673 \text{ \AA}$, поиск по базе PDF-2 указывает на структурный тип перовскита ABX_3 (пр.гр. Pm-3m). В структуре перовскита длина связи В-Х равна $a/2$, то для варианта $\text{BaSnO}(\text{OH})_2(\text{OOH})_2$ то длина связи Sn-O составляет $2.34 \text{ \AA}$, что существенно превышает среднее значение для подобных связей $2.03 \text{ \AA}$. Таким образом, структура $\text{BaSn}(\text{OH})_3(\text{OOH})(\text{OO})$ является единственно возможной с фрагментом Sn-OO-Sn с пероксомостиками (Рис. 1) и расстоянием Sn-O, равным $2.042 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется со средним значением для связи Sn-O, равным $2.03 \text{ \AA}$.

[1] Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Shames A.I., Ilyukhin A.B., Churakov A.V., Grishanov D.A., Mel'nik E.A., Tripol'skaya T.A., Lev O., Prikhodchenko P.V., 2020, *Inorg. Chem.* **59**. 18358–15

[2] Shin S. S., Yeom E. J., Yang W. S., Hur S., Kim M. G., Im J., Seo J., Noh J. H., Seok S. Il., 2020, *Science*. **356**. 167–71

[3] Guo H., Chen H., Zhang H., Huang X., Yang J., Wang B., Li Y., Wang L., Niu X., Wang Z., 2019, *Nano Energy*. **59**. 1–9

[4] Huang, C.; Wang, X.; Shi, Q.; Liu, X.; Zhang, Y.; Huang, F.; Zhang, T. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 4002–4010

НЕПОДЕЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРЫ В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

Пушкин Д.В.[@], Карасев М.О., Сережкин В.Н.
*Самарский национальный исследовательский университет имени
академика С.П. Королева, г. Самара, Россия*
[@]pushkin@samsu.ru

С помощью полиэдров Вороного-Дирихле (**ВД**) и метода пересекающихся сфер проведен кристаллохимический анализ соединений, содержащих в своей структуре группировки AX_n^{Z-} ($A = \text{Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Cl, Br}$ или I ; X – галоген, халькоген, азот или углерод). Для количественной оценки стереоэффекта неподеленной электронной пары (***E*-пары**) использована величина смещения ядра атома A из центра тяжести его полиэдра ВД (D_A). Установлено, что если для атомов A^N (N – номер группы) в структуре изученных соединений D_A в пределах погрешности равно нулю, то для атомов A^{N-2} , имеющих E -пару, $D_A \gg 0$. Рассмотрено влияние природы атомов A и X на стереоэффект E -пары, при этом показано, что усиление стереоэффекта E -пары, проявляющееся в росте асимметрии координационной сферы центрального атома, т.е. в увеличении значений D_A , приводит к отклонению формы полиэдра ВД от сферической, или, иными словами, к уменьшению равномерности окружения атомов и росту величины безразмерного второго момента инерции полиэдра ВД G_3 .

Установлено существование линейной зависимости между величинами D_A , которые можно рассчитать на основе рентгеноструктурных данных, и значениями констант квадрупольной связи, определяемыми из спектров ядерного квадрупольного резонанса, таким образом показано, что параметр D_A пропорционален градиенту локального электрического поля, созданного в области атома A всеми атомами X , окружающими его в структуре кристалла.

Подтверждена гипотеза В.С. Урусова [1] о схожести телесных углов граней полиэдров ВД и валентных усилий связей, соответствующих этим граням.

[1] Урусов В.С., 2001, Доклады РАН. **380**. 359.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНО НОВОГО МИНЕРАЛА ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА С ЗАМЕЩЕНИЕМ $\text{СГ} - \text{S}^{2-}$

Расцветаева Р. К.¹, Чуканов Н. В.², Пеков И. В.³, Варламов Д. А.^{2,4}

¹*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ*

“Кристаллография и фотоника” РАН, Москва

E-mail: rast@crys.ras.ru

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

³*Московский государственный университет, Геологический факультет, 119991, Москва*

⁴*Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432, Черноголовка*

Двести лет назад был открыт один из главных цирконосиликатных минералов – эвдиалит. Он оказался эффективной моделью, на которой установлены многие кристаллохимические, геохимические и генетические закономерности. Прошло еще около 150 лет, когда под руководством академика Н.В. Белова удалось получить модель полиэдрического каркаса эвдиалита, которая представляет собой сложную постройку из колец Si_9O_{27} , Si_3O_9 и Ca_6O_{24} , объединенных изолированными ZrO_6 -октаэдрами. С развитием техники эксперимента и компьютерных программ появилась возможность получать детальную информацию о распределении элементов в структурах минералов группы эвдиалита. Особенностью кристаллохимии этих минералов является расщепление позиций – M (для мелких и средних по размеру катионов) и N (для крупных катионов) и X (для дополнительных анионов) на подпозиции, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга и заполненных статистически. Уникальное кристаллохимическое разнообразие минералов группы эвдиалита определяется различными схемами гомовалентного, гетеровалентного и блочного изоморфизма в этих позициях. В настоящее время группа эвдиалита насчитывает 29 минеральных видов [Расцветаева Р.К. и др. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. 2012. 229 с.]. В данной работе представлен потенциально новый минерал, который отличается от известных минералов группы эвдиалита рядом химических и структурных особенностей. Он найден на горе Кедыкверпах в Ловозерском щелочном массиве и изучен методами рентгеноструктурного анализа, электронно-зондового микроанализа и

ИК-спектроскопии. Параметры тригональной ячейки: $a = 14.2156(3)$, $c = 30.405(1)$ Å, $V = 5321.16(3)$ Å³, пр. гр. $R3m$, $R = 3.9\%$, $2158 F > 3\sigma(F)$. Эмпирическая формула с учетом неоднородности зерен: $\text{Na}_{12.81-14.02}\text{K}_{0.0-0.11}\text{Sr}_{0.24-1.45}(\text{Ce}_{0.20-0.43}\text{La}_{0.11-0.27}\text{Nd}_{0.10-0.24}\text{Pr}_{0.0-0.09}\text{Sm}_{0.0-0.06})\text{Ca}_{4.94-5.29}\text{Mn}_{1.26-1.53}\text{Fe}_{0.24-0.52}\text{Zr}_{2.59-3.04}\text{Hf}_{0.0-0.05}\text{Nb}_{0.14-0.39}\text{Ti}_{0.11-0.38}\text{Si}_{25.5}\text{S}_{0.37-0.66}\text{Cl}_{0.11-0.32}\text{O}_x \cdot n(\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O})$. Все расчеты выполнены с использованием AREN-системы. Кристаллохимическая формула ($Z = 3$): $[\text{Na}_{9.7}(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})_2(\text{H}_3\text{O})\text{Sr}_{0.7}\text{Ln}_{0.3}\text{K}_{0.02}][\text{Ca}_{5.4}\text{Ln}_{0.6}][^{\text{V}}(\text{Mn}, \text{Fe})_{1.05}]^{\text{V}}\text{Mn}_{0.66}^{\text{VI}}\text{Na}_{1.29}][\text{Zr}_{2.95}\text{Hf}_{0.05}][\text{Si}_{0.78}\text{Nb}_{0.22}][\text{Si}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}][\text{Si}_{24}\text{O}_{72}](\text{OH}, \text{O})_{2.94}(\text{S}^{2-}_{0.48}\text{Cl}_{0.22}) \cdot 1.98\text{H}_2\text{O}$, где квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры, а римскими цифрами даны координационные числа. ИК-спектр подтверждает присутствие H_2O и H_3O , отсутствие сульфатной серы и относительно низкое содержание $\text{Mn} + \text{Fe}$ в позиции $M2$.

Марганец занимает одну из ключевых позиций структуры между соседними шестичленными кольцами Са-октаэдров, образующих своими ребрами О–О плоский квадрат. По обе стороны квадрата находятся две позиции на расстоянии 0.74 Å друг от друга, одна из которых занята Mn, а другая – Mn совместно с Fe со средними расстояниями $M2a\text{--O} = 2.176$ и $M2b\text{--O} = 2.145$ Å соответственно. Третья позиция в этой микрообласти ($M2c$) отстоит от $M2b$ на 0.99 Å и занята атомом Na ($\text{Na--O} = 2.66$ Å). Другая видообразующая позиция $M3$, располагающаяся на оси третьего порядка вблизи центра девятичленного кремнекислородного кольца Si_9O_{27} , расщеплена на три подпозиции, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга: $M3a\text{--}M3b = 1.01(1)$ и $M3b\text{--}M3c = 0.54(1)$ Å. Они заняты атомами Si, (Si, Al) и Nb соответственно при доминировании Si. Позиция $M4$ вблизи центра второго девятичленного кольца расщеплена на три подпозиции с расстояниями $M4a\text{--}M4b = 0.53(2)$ и $M4b\text{--}M4c = 0.98(2)$ Å, занятые атомами Ti, Si и Si соответственно, также при доминировании Si. $N1\text{--}N5$ позиции расщепляются на две или три подпозиции, отстоящие друг от друга на расстояниях в пределах 0.5 Å и более и статистически занятых Na, Sr, Ce и H_3O . Важной особенностью минерала, новой для группы эвдиалита, является присутствие в нем серы в сульфидной форме S^{2-} , которая совместно с Cl и H_2O занимает одну из расщепленных X-позиций.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части рентгеноструктурного анализа и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-29-12007) в части ИК-спектроскопии и анализа химического состава).

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

Ремпель А.А.^{1,@}

¹*Институт металлургии Уральского отделения РАН*

@ rempel.imet@mail.ru

Цель работ по высокоэнтروпийным сплавам (ВЭС) и соединениям (карбиды, нитриды, оксиды и сульфиды) это разработка и создание новых конструкционных и полифункциональных материалов для нужд авиакосмической, нефтегазовой, атомной, металлургической промышленности. Задачи: разработка научных основ создания новых металлических, оксидных, композитных материалов; создание специальных покрытий, способных работать в экстремальных условиях; создание ВЭС сочетанием улучшенных механических, электропроводящих и магнитных свойств, для практического использования [1].

В пленарном докладе будут представлены подробные данные по неупорядоченной структуре высокоэнтропийных сплавов и высокоэнтропийных карбидов базе переходных металлов (ИМЕТ УрО РАН) и магнетокалорических сплавов на основе редкоземельных металлов (международный РНФ 21-43-00015). Кроме того, будут рассмотрены свойства эквивалентных высокоэнтропийных систем, подвергнутых различной термовременной обработке. Такие системы сочетают в себе уникальные свойства исходного соединения и энтропийные эффекты, что позволяет разрабатывать новые материалы с уникальными эксплуатационными свойствами.

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН и поддержана проектом RSF-NSFC 21-43-00015.

[1] Ремпель А.А. и др., 2020, Изв.Вузов. ЧМ. 63.248-253

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В БИОАКТИВНОМ НАНОКОМПОЗИТНОМ МАТЕРИАЛЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ ДОБАВОК

Ремпель С.В.^{1,2,@}, Еселевич В.А.¹

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

@ svetlana_rempel@ihim.uran.ru

Создание новых функциональных наноматериалов для биологии и медицины с использованием известных биоактивных матриц и неорганических наночастиц привлекает большое внимание исследователей в последнее десятилетие. При этом возникают вопросы, связанные с взаимодействием всех компонентов, их влиянием друг на друга и на свойства конечного наноматериала.

Одним из широко используемых в реконструктивной хирургии и других областях медицины материалов является синтетический гидроксиапатит (ГАП) [1,2]. Модификация ГАП путем добавления монооксида титана (TiO_y) разной стехиометрии [3] позволяет повысить механические свойства, сохранить биосовместимость и получить новые интересные характеристики.

Нанокпозиционный материал $\text{TiO}_y/\text{ГАП}$, содержащий 10 или 20 масс. % достехиометрического или сверхстехиометрического TiO_y изучен на всех этапах термообработки методами термогравиметрии-дифференциального термического анализа (ТГ-ДТА), рентгеновской дифракции (РФА), просвечивающей (ПЭМВР) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Сопоставление результатов, полученных разными методами позволило определить температурные диапазоны начала изменения валентности титана и фазовых переходов в нанокмползитах. Обнаружено, что температура начала разложения ГАП и окисления TiO_y зависит от исходной стехиометрии TiO_y и содержания упрочняющей добавки. Показано влияние стехиометрии добавки на процессы взаимодействия с матрицей во всем температурном диапазоне.

Особый интерес представляют *in situ* исследование на источнике синхротронного излучения. С помощью таких исследований удалось не только уточнить температуры фазовых переходов, но и исследовать влияние атмосферы термообработки на фазовый состав конечного материала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-03-000675.

- [1] G. Gecim, S. Dönmez, E. Erkoç., 2021, *Ceram. Int.* 47 1917–1928.
- [2] X. Cao, G. Wang, Y. Yang, Y. Cao, X. Cao, 2021, *J Mater Sci.* 56:7034–7049.
- [3] S.V. Rempel, D.A Eselevich., A.A. Valeeva, A.A. Rempel, 2018, *Inorg. Mater.* 54 (9) 898-903.

КОМПЛЕКС СУКЦИНАТА УРАНИЛА С ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ – СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Рогалева Е.Ф.^{1,@}, Сerezжкина Л.Б.¹, Григорьев М.С.², Сerezжкин В.Н.¹

¹Самарский университет, Самара, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

РАН, Москва, Россия

@ e.f.rogaleva@gmail.com

Осуществлен синтез и изучено строение нового координационного полимера $[\text{UO}_2(\text{suc})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]$ (**I**), где *suc* – сукцинат-ион, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ – изоникотиновая кислота. Установлено, что в структуре **I** координационный полиэдр атома урана представляет собой пентагональную бипирамиду UO_7 . В экваториальной плоскости находятся пять атомов кислорода, три из которых принадлежат двум ионам *suc*, реализующим тетрадентатный Q^{02} и бидентатно-мостиковый B^2 типы координации. Оставшиеся два атома кислорода – принадлежат двум монодентатным молекулам изоникотиновой кислоты (M^1). В структуре **I** атомы урана объединены сукцинат-ионами в бесконечные цепочки, которым отвечает кристаллохимическая формула (КХФ) $\text{AQ}^{02}_{0.5}\text{B}^2_{0.5}\text{M}^1_2$.

Урансодержащие комплексы **I** и $[\text{UO}_2(\text{suc})(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**) [1] имеют одинаковый стехиометрический состав $[\text{UO}_2(\text{suc})(\text{L})_2]$, однако в структурах **I** и **II** атомы урана имеют разные координационные числа (соответственно 7 и 8), так как цепям **II** отвечает КХФ $\text{AQ}^{02}\text{M}^1_2$. Обнаруженные отличия объяснены с позиций правила 18-ти электронов для комплексов уранила [2], основанного на расчете электронодонорной способности всех лигандов, координированных ураном, с учетом их типа координации. В работе [3] работоспособность эмпирического правила 18-ти электронов [2] для прогнозирования строения и состава устойчивых комплексов уранила была подтверждена результатами квантовохимических расчетов с позиций теории функционала плотности (DFT).

[1] Сerezжкина Л.Б., Григорьев М.С., Рогалева Е.Ф., Сerezжкин В.Н. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 569-576.

[2] Serezhkin V.N, in Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds, ed. S. Krivovichev, P. Burns and I. Tananaev, Elsevier Science, 2007, pp. 31–65.

[3] Petrus E., Bo C. // J. Comput. Chem. 2020. V. 41. № 11. P. 1124-1129.

ГАЛОГЕННАЯ СВЯЗЬ $\text{Ar-I}\cdots[\text{d}_z^2\text{Pt}^{\text{II}}]$ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛА В АДДУКТЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ПЛАТИНЫ

Рожков А.В. @

Санкт-Петербургский государственный университет

@ iomcrozhkov@gmail.com

Рентгенографическое и теоретическое исследование для двух аддуктов, $[\text{Pt}(\text{acac})_2] \cdot 2(1,3,5\text{-FIB})$ и $[\text{Pd}(\text{acac})_2] \cdot 1,3,5\text{-FIB}$ (Насас = ацетилацетон; 1,3,5-FIB = 1,3,5-трийодтрифторбензол), показали, что наблюдаемые различия в типе образующиеся галогенной связи (ХВ) зависят от типа металлоцентра. Только $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ образует редкий тип двухцентрковой ХВ с участием металла $\text{Ar-I}\cdots[\text{d}_z^2\text{Pt}^{\text{II}}]$, где положительно заряженный центр Pt^{II} действует как нуклеофил в направлении σ -дырки йода (рис. 1), тогда как трехцентрковая бифуркатная ХВ $\text{I}\cdots\eta^2(\text{O}, \text{O})$ была обнаружена в обоих аддуктах.

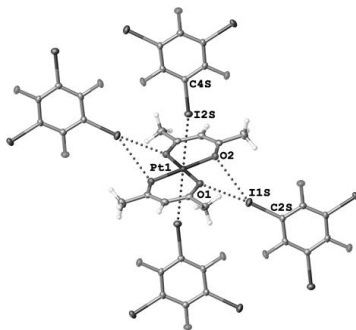


Рис. 1. Короткие контакты в аддукте $[\text{Pt}(\text{acac})_2] \cdot 2(1,3,5\text{-FIB})$.

Обнаруженная связь $\text{Ar-I}\cdots[\text{d}_z^2\text{Pt}^{\text{II}}]$ предоставляет экспериментальный аргумент в пользу ранее установленной (путем кинетического исследования) стадии ХВ-образования при окислительном присоединении I_2 к $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$. Рентгеноструктурное исследование $[\text{Pt}(\text{acac})_2] \cdot 2(1,3,5\text{-FIB})$ при различных температурах (100–300 К) показывает, что $\text{I}\cdots\text{Pt}$ и $\text{I}\cdots\text{O}$ контакты при нагревании одновременно ослабевают, что позволяет рассматривать связь Pt1-O2 как ХВ акцептор. Соответствующие расчеты DFT (M06/DZP-DKH) выполненные с топологическим анализом распределения электронной

плотности в рамках теории Бэйдера (метод QTAIM), подтвердил существование двухцентровой ХВ $I \cdots Pt$ с участием металла в структуре $[Pt(асас)_2] \cdot 2(1,3,5-FIB)$ и трехцентровой $I \cdots \eta^2(O, O)$ бифуркатной ХВ для обоих аддуктов. Все эти взаимодействия проявляют нековалентную природу с оцененными энергиями в диапазоне 2,1–4,3 ккал/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-00052).

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ
В КОМПЛЕКСАХ Cu(hfac)₂
С ЭТИЛ-ГЕТАРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ НИТРОКСИЛАМИ**

Романенко Г.В.

"Международный томографический центр" СО РАН

@ romanenko@tomo.nsc.ru

Ранее при исследовании дышащих кристаллов – комплексов гексафторацетилацетоната Cu(II) с нитроксильными радикалами было показано, что изменение алкильного заместителя R в ароматическом цикле гетарил-замещенного нитронилнитроксила (NN) приводит к существенным различиям, как кристаллических структур, так и магнитных свойств комплексов с лигандами-гомологами [1–3]. Данный эффект связан с размером R и его гибкостью. Самым "коварным" из R оказался Et, поскольку размеры R-Ar-NN таковы, что при изменении температуры в кристаллической структуре возможен поворот концевой метильной группы относительно плоскости арильного фрагмента на 10–50°. Этот фактор зачастую служит причиной того, что комплексы с Et-NN, как молекулярного, так и цепочно-полимерного строения проявляют самые нетривиальные термоиндуцированные трансформации структуры и аномалии магнитных свойств. Например, различие в положении терминальной Me группы этильного заместителя в этил-пиридил-замещенном NN служит причиной "асимметричного" спаривания спинов в многоядерной гетероспиновой молекуле [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (18-13-00380 и 17-13-01022).

[1] Овчаренко В.И., Марюнина К.Ю., Фокин С.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим., 2004, №11, 2305.

[2] Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Maryunina K.Yu. et al. // Inorg. Chem., 2008, **47**, 9537.

[3] Artiukhova N., Romanenko G., Letyagin G., et al. // *Crystals* **2019**, 9(6), 285.

ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕНИЯ КАТИОНОВ В СТРУКТУРЕ ЗТ-ПОЛИТИПА ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО ОКСИФЛОГОПИТА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА, ИК, КР И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Рянская А.Д.¹, Аксенов С.М.^{2,3,@}, Чуканов Н.В.^{4,5}, Касаткин А.В.⁶,
Шкода Р.⁷, Нестола Ф.⁸, Нодари Л.⁹, Вотяков С.Л.¹, Расцветаева Р.К.³

¹ *Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН*

² *ФИЦ Кольский научный центр РАН*

³ *ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН*

⁴ *МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет*

⁵ *Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН*

⁶ *Masaryk University, Department of Geological Sciences*

⁷ *Università di Padova, Dipartimento di Geoscienze*

⁸ *Institute of Condensed Matter Chemistry and Technology for Energy*

@ aks.crys@gmail.com

Минералы группы слюд [1] представляют собой филлосиликаты основу структуру которых образуют трехслойные *TOT*-модули (*T* – внешние тетраэдрические слои; *O* – центральный октаэдрический слой), которые объединяются за счет дополнительных катионов. За счет слоистого строения для них характерно большое число возможных политипов, которые могут быть описаны с использованием формализма *OD* (“order-disorder”) теории [2]. При этом, наиболее распространенными являются *1M*-, *2M*₁- и *3T*-политипы, отличающиеся поворотом соседних *TOT*-модулей на $2n \times 60^\circ$ [3].

Минерал оксифлогопит $K(Mg_2Ti)(Si_3AlO_{10})O_2$ был найден в щелочных базальтах палеовулкана Ротенберг, расположенного в пределах эффузивного комплекса Айфель (Германия) [4]. Его кристаллическая структура изучена с использованием *1M*-политипа с параметрами моноклинной ячейки: $a = 5.3165(1)$, $b = 9.2000(2)$, $c = 10.0602 \text{ \AA}$, $\beta = 100.354(2)^\circ$; $V = 484.05 \text{ \AA}^3$; пр. гр.: *C2/m*; $Z = 2$.

Методами рентгеноструктурного анализа, ИК-, КР- и мессбауэровской спектроскопии нами изучен образец высокожелезистого оксифлогопита, найденного в щелочных базальтах Бартойского проявления в долине р. Бартой (Россия) [5]. Эмпирическая формула минерала, рассчитанная на 12 анионов (с учетом данных мессбауэровской спектроскопии): $(K_{0.86}Na_{0.13}Ba_{0.02})_{\Sigma 1.01}(Mg_{1.08}Fe^{2+}_{0.55}Fe^{3+}_{0.67}Ti_{0.55}Al_{0.21})_{\Sigma 3.06}(Si_{2.81}Al_{1.19})O_{10}(O_{1.94}F_{0.06})$.

Кристаллическая структура высокожелезистого оксифлогопита изучена для 3*T*-политипа. Параметры тригональной ячейки: $a = 5.3248(2)$, $c = 29.788(3)$ Å; $V = 731.44(8)$ Å³; пр. гр. $P3_112$. В структуре 3*T*-политипа присутствуют три симметрически неэквивалентных M1-3-позиции, которые характеризуются индивидуальным заполнением различными катионами (Рис. 1). Так, уточненная кристаллохимическая формула высокожелезистого оксифлогопита-3*T* имеет вид ($Z = 3$): $A(K_{0.9}Na_{0.1}) [^{M1}(Fe^{2+}_{0.6}Mg_{0.4}) ^{M2}(Fe^{3+}_{0.4}Ti_{0.4}Mg_{0.2}) ^{M3}(Mg_{0.4}Fe^{3+}_{0.3}Ti_{0.2}Al_{0.1})] [^{T1,2}(Si_{0.7}Al_{0.3})_2O_5]_2 X(O_{0.9}F_{0.1})_2$. Распределение титана по M2- и M3-позициям подтверждается искажением их координационного окружения (параметры дисторсии – 22.975 и 6.817, соответственно).

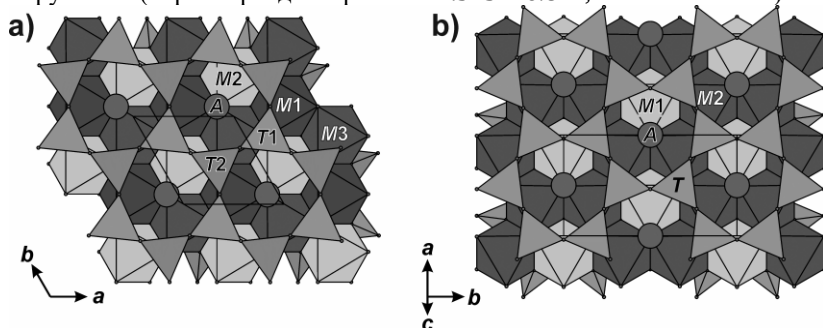


Рис.1. TOT-модуль в структуре 3*T*-политипа высокожелезистого оксифлогопита (а) и 1*M*-политипа оксифлогопита (б)

В целом, образец высокожелезистого оксифлогопита характеризуется высокой степенью упорядочения катионов, что также подтверждается также данными мессбауэровской спектроскопии. При этом, если для голотипного оксифлогопита основной схемой изоморфного замещения является $[^{6}R^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow [^{6}Ti^{4+} + 2O^{2-}]$, то для его высокожелезистого аналога – $[^{6}R^{2+} + OH^- \leftrightarrow [^{6}R^{3+} + O^{2-}]$ [5].

Работа выполнена в рамках Госзаданий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ИГТ УрО РАН № АААА-А18-118053090045-8, а также при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-17-00050.

- [1] Rieder M. et al., 1999, Mineral. Mag. **63**. 267–79.
- [2] Nespolo M, Đurovič S., 2002, Rev. Mineral. Geochem. **46**. 155.
- [3] Ferraris G., Ivaldi G., 2002, Rev. Mineral. Geochem. **46**. 117–53.
- [4] Чуканов Н.В. и др., 2010, Записки РМО. **139**. 31–40.
- [5] Chukanov N.V. et al., 2019, Phys. Chem. Mineral. **46**. 899–908.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $\text{Li}_{2+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$

Савина А.А.^{1,@}, Саютина В.В.¹, Абакумов А.М.¹

¹Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, Россия

@ A.Savina@skoltech.ru

Слоистый оксид Li_2MoO_3 является перспективным катодным материалом для литий-ионных аккумуляторов. Это обусловлено тем, что при извлечении Li из структуры Li_2MoO_3 компенсация заряда достигается за счет окисления Mo^{4+} до Mo^{6+} , обеспечивая высокие значения теоретической емкости (339 мАч/г). Кроме того, Li_2MoO_3 и его производные рассматриваются как удобные модельные системы для исследования эффектов, связанных с падением потенциала и ростом гистерезиса в процессе электрохимического циклирования [1]. Согласно литературным данным, Li_2MoO_3 кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии (пр. гр. $R\text{-}3m$). Кристаллическая структура представляет собой чередование слоев Li и $(\text{Li}_{1/3}\text{Mo}_{2/3})$, где атомы Mo упорядочены в треугольные кластеры со связями металл-металл [1].

В данной работе мы обнаружили, что химический состав этого материала лучше выражается как $\text{Li}_{2+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$, а упорядочение структуры зависит от температуры синтеза. Дифрактограммы полученных материалов демонстрируют моноклинное искажение, проявляющееся в расщеплении ряда рефлексов. Кроме того, как на рентгенограммах, так и на изображениях электронной дифракции (ЭД) некоторых образцов были обнаружены сверхструктурные рефлексы. Сверхструктура, по-видимому, возникает в результате упорядочения атомов Mo в слое $(\text{Li},\text{Mo})\text{O}_2$ с образованием цепей с укороченными расстояниями Mo-Mo, в отличие от одинаковых расстояний в кластерах Mo_3 . Варьирование условий синтеза не привели к формированию фазы, кристаллизующейся в пр. гр. $R\text{-}3m$. Дифрактограммы образцов с разным соотношением Mo:Li и полученных при разных температурах отжига показывают различные типы сверхструктурных рефлексов, по-видимому связанных с разными типами кластерирования атомов молибдена. Нами было обнаружено, что указанные структурные особенности оказывают существенное влияние на электрохимические свойства $\text{Li}_{2+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$.

Работа выполнена при поддержке РФФ (Грант № 20-43-01012).

[1] Han M. et.al., 2020, Adv. Energy Mater., **10**, 1903634.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ НИТРАТ ЛАНТАНИДА – МОЧЕВИНА – ВОДА КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ

Савинкина Е.В.^{1,®}, Караваев И.А.¹, Вергелес М.И.¹, Бузанов Г.А.², Григорьев М.С.³

¹*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
РТУ МИРЭА*

²*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН*

³*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
РАН*

® savinkina@mirea.ru

Смеси различных нитратов с мочевиной ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Ur) используют для получения наноразмерных оксидов металлов, в том числе лантанидов, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1]. Очевидно, что в таких системах образуются комплексные соединения, которые и служат прекурсорами для последующих процессов [2].

Нам удалось выделить из водных растворов и охарактеризовать методом рентгеноструктурного анализа комплексы нитратов лантанидов с мочевиной состава 1 : 4 для всех лантанидов, кроме Ce и Eu, и 1 : 2 для Ce–Nd.

Для комплексов состава 1 : 4 выявлено три серии изоструктурных соединений. Комплексы празеодима и неодима имеют молекулярное строение, $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$. Комплексы тулия и лютеция имеют такой же состав, но ионное строение, $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$. В ряду Sm–Er и Yb формируются комплексы другого состава и строения, $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$.

Полученные в данной работе изоструктурные комплексы состава 1 : 2 имеют состав $[\text{Ln}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]$ (Ln = Ce, Nd); их строение отличается от описанного ранее строения $[\text{Nd}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]$ [3].

Все комплексы были подвергнуты термической деструкции. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии удалось определить температурные интервалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Методом рентгенофазового анализа показано, что конечными продуктами термической деструкции являются наноразмерные оксиды соответствующих лантанидов.

Информация о составе, строении и параметрах термического разложения полученных комплексных соединений поможет выбрать оптимальные условия для синтеза наноразмерных оксидов лантанидов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Рентгеноструктурный анализ выполнен в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Рентгенофазовый анализ проведен в ЦКП ИОНХ РАН.

[1] Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V., 2016, *Chem. Rev.*, **116**, 14493–586.

[2] Solubilities Data Series—Volume 13: Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates: S. Siekierski, M. Salomon and T. Mioduski (Editors), Pergamon, London, 1983.

[3] Садиков Г.Г., Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Сулейманов К., 1987, *Коорд. химия*, **13**, 689–93.

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМАХ Ni-P и Ni-S ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Сагатов Н.Е.^{1,@}, Инербаев Т.М.¹, Гаврюшкин П.Н.^{1,2}, Сагатова Д.Н.^{1,2},
Литасов К.Д.³

¹Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН

²Новосибирский государственный университет

³Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верецагина РАН
@ sagatovnye@igm.nsc.ru

Фосфор и сера являются одними из потенциальных кандидатов на роль легкого элемента в ядрах Земли и планет [1-3]. В силу их распространенности в железных метеоритах [4], поведение соединений фосфора и серы с никелем и железом при высоких давлениях привлекает большое внимание. В нашей работе, на основе первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности и алгоритмов поиска кристаллических структур мы исследовали структуру и стабильность соединений в системах Ni-P и Ni-S при давлениях 100–400 ГПа. В результате исследования системы Ni-P, выявлен ряд твердых растворов (Ni,P), представленный соединениями Ni₁₄P, Ni₁₂P, Ni₁₀P, Ni₈P, Ni₇P, Ni₅P, Ni₃P. Фосфор проявляет значительную растворимость в ГЦК структуре Ni, и до 14.96 мас.% фосфора может растворяться при низких температурах. На основе сравнения соединений в системах Ni-P и Fe-P мы предполагаем, что при высоких давлениях Ni способствует растворению фосфора в плотноупакованной структуре d-металлов, а растворение P в сплаве (Fe,Ni) будет быть выше, чем в чистом Fe. Для соединения Ni₃P найдена новая фаза высокого давления с симметрией *Cmca*. Эту структуру можно охарактеризовать как деформированную ГЦК-упаковку атомов, и она также относится к ряду твердых растворов (Ni,P). Переход от низкобарической фазы Ni₃P-*I*4 к высокобарической фазе *Cmca* происходит при давлении 62 ГПа независимо от температуры. Ni₂P стабилизируется при давлении выше 200 ГПа в структуре аллабогданита. Переход от трансорданита (*P6̄2m*) к структуре аллабогданита (*Pnma*) происходит при 78–88 ГПа и 0–2000 К. В результате исследования системы Ni-S, выявлен ряд твердых растворов (Ni,S), представленных Ni₁₄S, Ni₁₃S, Ni₁₂S, Ni₅S, Ni₄S, Ni₃S. При давлениях ядра Земли 4 мас.% серы могут растворяться в структуре Ni, не деформируя её. Выше этой концентрации и до 15.41

мас.% сера растворяется в никеле, значительно деформируя структуру. Для Ni_3S были предсказаны две фазы с пространственными группами $\bar{I}4$ и $Cmcm$. Структура $\text{Ni}_3\text{S}-\bar{I}4$ стабильна, по крайней мере, от 100 ГПа, а выше 330 ГПа превращается в $\text{Ni}_3\text{S}-Cmcm$. Давление фазового перехода практически не зависит от температуры. Помимо этих составов, были также предсказаны следующие стабильные сульфиды: Ni_2S и NiS_3 . Сульфид Ni_2S стабилен во всем диапазоне давлений и имеет один фазовый переход при 272 ГПа от $Pnma$ - к $P\bar{6}2m$ -фазу. Единственный обогащенный серой сульфид никеля NiS_3 характеризуется симметрией $Im\bar{3}m$ и стабилен от 100 ГПа до 318 ГПа.

[1] Stevenson, D. J., 1981, Science. **214**, 611-619

[2] Mason, B., 1966, Nature. **211**, 616-618.

[3] Li, J.; Agee, C. B., 2001, Geophys. Res. Lett. **28**, 81-84.

[4] Bullock, E. S.; Gounelle, M.; Lauretta, D. S.; Grady, M. M.; Russell, S. S., 2005, Geochim. Cosmochim. Ac. **69**, 2687-2700.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРТОКАРБОНАТА МАГНИЯ ПРИ *P-T* ПАРАМЕТРАХ МАНТИИ ЗЕМЛИ

Сагатова Д.Н.^{1,2,@}, Гаврюшкин П.Н.^{1,2}, Сагатов Н.Е.², Литасов К.Д.³

¹Новосибирский государственный университет

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

³Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Вережагина РАН

@ d.sagatova1729@gmail.com

В рамках теории функционала плотности с помощью алгоритмов предсказания кристаллических структур, реализованных в программных пакетах USPEX и AIRSS, была изучена термодинамическая стабильность ортокарбоната магния в традиционной стехиометрии Mg_2CO_4 . Фазовая *PT*-диаграмма была рассчитана в интервале давлений 20-140 ГПа и 0-3000 К в квазигармоническом приближении с помощью методов решеточной динамики. Температуры плавления были рассчитаны с помощью метода *Z*-кривой.

Поиск стабильной кристаллической структуры ортокарбоната магния показал, что в интервале 0-52 ГПа наиболее выгодной является структура Mg_2CO_4 -*Pnma*. Выше давления 52 ГПа Mg_2CO_4 -*Pnma* переходит в структуру Mg_2CO_4 -*P2₁/c*, которая сохраняет свою относительную устойчивость, по крайней мере, до 140 ГПа. Однако энергия образования обеих структур лежит выше энергии ассоциации ($\text{MgCO}_3 + \text{MgO}$) во всем диапазоне давлений при 0 К.

Во всех выявленных структурах углерод находится не в традиционной треугольной координации, подобно карбонатам, а в тетраэдрической координации, подобно кремнию в структурах силикатов. Более того, была выявлена изоструктурность между ортокарбонатами и ортосиликатами. Так, Mg_2CO_4 -*Pnma* является структурным аналогом Mg_2SiO_4 (форстерит), а Mg_2CO_4 -*P2₁/c* – ортосиликата кальция β - Ca_2CO_4 (ларнит).

Согласно проведенным расчетам фононных спектров, обе выявленные структуры ортокарбоната магния динамически стабильны в широком диапазоне давлений вплоть до 100 ГПа. Неожиданным результатом является динамическая стабильность данных структур при 0 ГПа, что свидетельствует о возможной закалке данных фаз при атмосферном давлении.

Расчеты свободной энергии Гиббса реакции $\text{Mg}_2\text{CO}_4 = \text{MgCO}_3 + \text{MgO}$ в интервале 0-3000 К показали, что Mg_2CO_4 является

высокотемпературным соединением (Рис.1). Термодинамическая стабильность ортокарбоната при 20 ГПа зафиксирована при температурах выше 2420 К. С увеличением давления до 140 ГПа температура фазового равновесия уменьшается до 1085 К.

Выше 2661 К при 23.7 ГПа $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-Pnma}$ переходит в расплавленное состояние. С ростом давления температура плавления плавно возрастает. Так, при 35.5 ГПа значение температуры плавления равно 2819 К, при 52.2 ГПа – 3109 К.

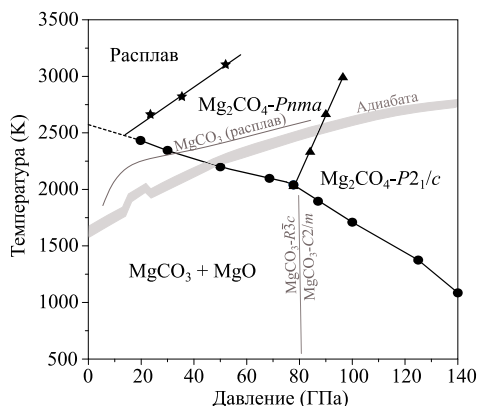


Рисунок 1. Фазовая PT -диаграмма Mg_2CO_4 . Звездами обозначены рассчитанные температуры плавления. Черными линиями представлены результаты наших расчетов, серыми линиями – результаты предыдущих исследований: фазовая граница MgCO_3 по результатам работы [1], кривая плавления MgCO_3 – [2], мантийная адиабата – [3].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №20-03-00774 и №20-35-90043.

[1] Binck J., Bayarjargal L., Lobanov S.S., Morgenroth W., Luchitskaia R., Pickard C.J., Milman V., Refson K., Jochym D.B., Byrne P., Winkler B., 2020, Phys. Rev. B. **4**. 055001

[2] Solopova N. A., Dubrovinsky L., Spivak A. V., Litvin Yu. A., Dubrovinskaia N., 2015, Phys. Chem. Miner. **42**. 73-81

[3] Katsura T., Yoneda A., Yamazaki D., Yoshino T., Ito E., 2010, Phys. Earth Planet. Inter. **183**. 212-218

ПОЛИМОРФИЗМ ЛЕКАРСТВА МЕТИМАЗОЛ: СТРУКТУРНЫЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Сайфина А.Ф.^{1@}, Захарычев Д.В.¹, Губайдуллин А.Т.¹, Штейнгольц С.А.¹, Лодочникова О.А.¹, Файзуллин Р.Р.¹

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ, Казань, Россия*
@ asaifina@iopc.ru

Имидазол и его производные представляют собой важный класс гетероциклических соединений, обладающих антигистаминной, антибактериальной и антипротозойной активностью. Особое внимание среди соединений этого класса привлекает метимазол (1-метил-4-имидазолин-2-тион), проявляющий антитиреоидные свойства и применяемый в качестве препарата, используемого для лечения гипертиреозидизма у людей и животных. В связи с этим одной из важных задач является изучение полиморфизма метимазола.

Помимо коммерчески доступной широко известной триклинной (*P*-1) формы - α_1 метимазола, нами были обнаружены две метастабильные моноклинные формы (*C*2/c - α_2 , *P*2₁/c - β). Все три полиморфные формы имеют разное число молекул в элементарной ячейке.

В ходе исследований особенностей перехода форм друг в друга, было обнаружено, что переход формы α_1 в α_2 является твердотельным («single crystal-to-single crystal»). Следует отметить, что в форме α_2 образуется тиоамидный синтон в «сложенной» конформации аналогичный синтону в форме α_1 , а элементы псевдосимметрии в ячейке кристалла α_1 преобразуются в кристаллографические элементы симметрии в форме α_2 . При этом энтальпия перехода α форм друг в друга зависит от ряда факторов и для коммерческого образца метимазола не является минимальной.

Были установлено, что «исчезающая» полиморфная форма β , возникновение которой долгое время оставалось загадкой, в чистом виде может быть получена в ходе быстрого охлаждения и последующего быстрого нагрева суспензионных образцов метимазола массой ~ 0.2мг.

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

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА α -VPO₄ СО СТРУКТУРОЙ α -CrPO₄

Самарин А.Ш.^{1, @}, Федотов С.С.¹

¹Центр электрохимического хранения энергии, Сколтех
@aleksandr.samarin@skoltech.ru

Поиск новых материалов отрицательного электрода натрий-ионного аккумулятора (НИА), демонстрирующих высокие значения удельной емкости, способность к стабильному циклированию при высоких токах заряда/разряда и обладающих химической устойчивостью по отношению к электролиту в области рабочих потенциалов ячейки, представляет собой важную комплексную задачу, которая решается в рамках современной кристаллохимии, химии твердого тела и электрохимии [1].

Цель данной работы – синтез, исследование кристаллической структуры и электрохимических свойств фосфата α -VPO₄, кристаллизующегося в структурном типе α -CrPO₄, как материала отрицательного электрода НИА.

Новый фосфат α -VPO₄ получен путём низкотемпературного разложения NH₄VOPO₄ (структурный тип калий-титанил фосфата, КТФ), полученного гидротермальным методом. Кристаллическая структура α -VPO₄ уточнена методом Ритвельда по данным рентгеновской дифракции и подтверждена методом электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Продемонстрирована принадлежность VPO₄ структурному типу α -CrPO₄ (пр. гр. *Imma*, $a = 10.5591(1)$ Å, $b = 13.1053(2)$ Å, $c = 6.33924(6)$ Å, $V = 877.23(2)$ Å³). Степень окисления ванадия (3+) подтверждена методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) и методом валентных усилий. При температурах отжига выше 850 °С в токе Ag происходит фазовый переход в ранее описанную в литературе β -модификацию (рисунок 1). Электрохимические свойства материала отрицательного электрода на основе α -VPO₄ изучены в натриевых полужайках (электролит 1М NaPF₆ в ЕС:DEC), величина обратимой удельной ёмкости составляет 80 мАч/г при среднем потенциале циклирования 1.7 В. Величины коэффициентов диффузии определены методом прерывистого потенциостатического титрования и составляют $(0.3–1.0) \cdot 10^{-10}$ см²/с. По данным *operando* рентгеновской дифракции обнаружены необратимые

структурные трансформации, происходящие на первом цикле, приводящие к образованию состава $\text{Na}_{0.7}\text{V}(\text{PO}_4)_3$ [2]. Также, продемонстрирована обратимая электрохимическая активность в литиевых и калиевых ячейках. Особое внимание в докладе будет уделено особенностям синтеза фаз, кристаллизующихся в структурном типе КТФ и $\alpha\text{-CrPO}_4$, а также обнаруженные структурные трансформации.

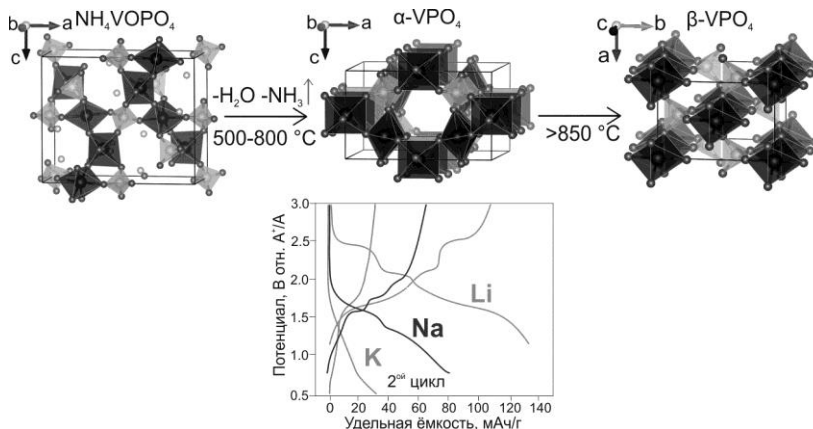


Рисунок 1. Кристаллические структуры NH_4VOPO_4 , $\alpha\text{-VPO}_4$, $\beta\text{-VPO}_4$. Схематический вид кривых гальваностатического циклирования $\alpha\text{-VPO}_4$ в Li-, Na- и K-ячейках.

Работа поддержана РНФ (грант 20-73-10248).

[1] Fedotov S. S., Samarin A. Sh., Antipov E. V., 2020, *J. Power Sources*, **480**, 228840

[2] Fedotov S. S., Samarin A. Sh., Nikitina V. A. et al. 2019, *ACS Appl. Mater. Inter.* **13**. 12431-12440

КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛФОСФОРИЛЗАМЕЩЕННОГО 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНА

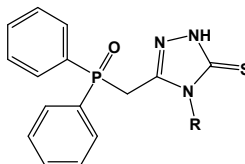
Самигуллина А.И.^{1,2,@}, Крутов И.А.³, Гаврилова Е.Л.³

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
РАН, г. Москва, Россия

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН,
Казань, Россия

³ Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия
@ a_samigullina@iopc.ru

Строение и физико-химические свойства органических соединений в первую очередь определяются реализующимися в кристаллах нековалентными взаимодействиями различной природы.



Целью данной работы стало исследование строения новых фосфорилированных производных 1,2,4-триазол-3-тионов (схема 1) с замещением по *N*-атому, полученных путем гетероциклизации соответствующих дифенилфосфорил-ацетильных тиосемикарбазидов [1] с применением экспериментальных и теоретических методов.

Установлено, что в кристаллах различных производных геометрия молекул существенно отличается, и основное различие заключается в ориентации триазольного цикла и фосфорильной группы относительно P–C связи. Наблюдаемая конформационная лабильность данной системы оказывает влияние и на дальнейшую супрамолекулярную организацию в кристаллах, несмотря на одинаковую природу первичных межмолекулярных взаимодействий (N–H...O=P). В докладе также обсуждаются особенности кристаллического строения производных.

[1] Е.Л. Гаврилова, И.А. Крутов, А.А. Валиева, Х.Р. Хаяров, А.И. Самигуллина, А.Т. Губайдуллин, Н.И. Шаталова, Р.Н. Бурангулова, О.Г. Синяшин. ЖОХ, 2018, 88, 1789-1895.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60032.

НОВЫЕ ЦЕПОЧЕЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, СОЧЕТАЮЩИЕ МАГНИТНЫЕ $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{daptsc})]^{2+}$ И ФОТОХРОМНЫЕ $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ИОНЫ

В. Д. Сасновская^{1@}, Л. В. Зорина², С. В. Симонов², А. Д. Таланцев¹,
А. А. Михайлов³, Г. А. Костин³, Э. Б. Ягубский¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка МО*

²*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка МО*

³*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
Новосибирск*

sasnovskayavd@rambler.ru

Семикоординационные комплексы металлов с пентадентатным серосодержащим лигандом 2,6-диацетилпиридин-бис(тиосемикарбазон) (H_2daptsc) были впервые использованы для создания полифункциональных материалов. Изучены реакции парамагнитных комплексов $[\text{Mn}(\text{II})(\text{H}_2\text{daptsc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Mn}(\text{II})(\text{H}_2\text{daptsc})\text{Cl}_2]$ с нитропруссидом натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2[\text{NP}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который обладает фотохромными свойствами. В результате получено шесть новых полиядерных соединений: $\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{daptsc})[\text{NP}]\}_n \cdot 0.5n(\text{MeOH}) \cdot 0.5n(\text{H}_2\text{O})$ (**1**), $\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{daptsc})[\text{NP}]\}_{3n} \cdot 8n(\text{MeOH})$ (**2**), $\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{daptsc})[\text{NP}]\}_{2n} \cdot n(\text{MeOH}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (**3**), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{daptsc})\text{Cl}_2][\text{NP}]$ (**4**), $\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{daptsc})[\text{NP}]\}_n \cdot 2n(\text{H}_2\text{O})$ (**5**) и $\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{daptsc})[\text{NP}]\}_n \cdot n(\text{EtOH})$ (**6**).

Рентгендифракционные исследования монокристаллов **1-6** показали, что кристалл **4** представляет собой дискретный трехядерный комплекс, в котором центральный анион $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ связан с двумя катионами $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{daptsc})]^{2+}$ через цианидные группы аниона, а остальные пять соединений имеют цепочечную структуру с чередованием магнитных и фотохромных блоков вдоль цепочки. Измерения магнитных свойств свидетельствуют о слабом магнитном взаимодействии $\text{Mn}(\text{II})$ комплексов через диамагнитные ионы $\text{Fe}(\text{II})$ в цепочках. Кристаллы **4** показывают наличие фотохромных свойств. При облучении светом с длиной волны 405/445 нм в них образуются два метастабильных состояния MS1 и MS2, характерных для нитропрусида и связанных с изомеризацией NO группы. Это второй пример наблюдения долгоживущих метастабильных изомеров нитропрусида в биметаллических комплексах $[\text{Mn}(\text{II})(\text{L})-\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ с CN-мостиковыми связями. Работа выполнена в рамках госзадания для ИПХФ РАН (AAAA-A19-119092390079-8, AAAA-A19-119061890019-5) и ИФТТ РАН.

Использование сканирующего 2D детектора для съемки дифрактограмм на станции «РСА» КИСИ

Р.Д. Светогоров, В.А. Лазаренко, П.В. Дороватовский
НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия
rdsvetov@gmail.com

Одновременная запись дифракционных картин в большом телесном угле с последующим преобразованием двумерной гистограммы в одномерную зависимость интенсивность – угол дифракции $[I(2\theta)]$ – очевидно высокоэффективный метод сбора данных для поликристаллических образцов, дифракционная картина от которых аксиально симметрична. Такой подход обеспечивает высокую скорость измерений с требуемой статистической точностью. Время съёмки снижается на порядки величины по сравнению с точечным или линейным детектором. Снижается отрицательное влияние зернистости и преимущественной ориентации (текстуры) на качество данных. Однако ввиду ограниченности размера двумерных детекторов получаемый угловой диапазон оказывается сильно ограничен и недостаточен для получения точной структурной информации об исследуемых объектах. В связи с этим, на станции Рентгеноструктурного анализа (РСА), установленном на пучке из поворотного магнита, использован принцип сканирующего двумерного детектора. Оптическая схема стандартна и включает монохроматор с сагиттальным изгибом второго кристалла для фокусировки пучка в горизонтальной плоскости для получения максимальных значений интенсивности.



Рис. 1. Дифрактометр станции РСА

Гониометр обеспечивает вращение исследуемого образца (помещаемого в специальную криопетлю или тонкостенный капилляр) вокруг горизонтальной оси ϕ , для обеспечения усреднения

дифракционных картин по ориентациям образца, а также вращение детектора вокруг оси 2θ , что позволяет получить высокое качество данных до больших величин $\sin\theta/\lambda$. Использование подобной схемы позволило получить угловой диапазон до 85° по 2° ($q=10.6 \text{ \AA}^{-1}$) и инструментальный вклад в уширение пиков от 0.039° .

ДИНАМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В КРИСТАЛЛАХ ВОДНЫХ СУЛЬФАТОВ

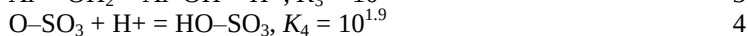
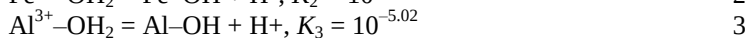
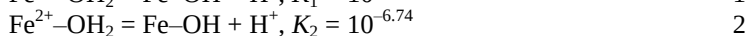
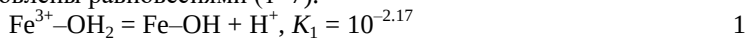
Сергеева А.В.^{1@}

¹*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН*

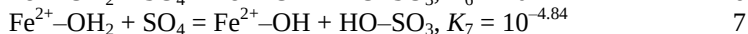
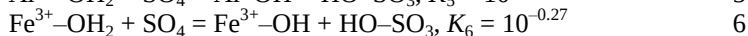
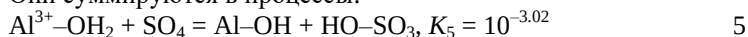
Петропавловск-Камчатский, Россия

@ anastavalers@gmail.com

На прогретых участках термальных полей Камчатки кристаллизуются водные сульфаты алюминия, железа и др. В работе исследуется протекание реакций протонирования/депротонирования в их кристаллах. Колебательные спектры водных сульфатов показывают появление таких полос поглощения в колебательном спектре, которые обусловлены равновесиями (1–7).



Они суммируются в процессы:



В состоянии динамического равновесия в кристалле будут присутствовать равновесные концентрации фрагментов $[\text{Al--OH}]$, $[\text{Fe}^{3+}\text{--OH}]$, $[\text{Fe}^{2+}\text{--OH}]$, $[\text{HO--SO}_3]$. Константы равновесия процессов 5 – 7 выражаются через константы равновесий 1 – 4: $K_5 = K_3K_4$, $K_6 = K_1K_4$, $K_7 = K_2K_4$.

Заметный вклад в спектр могут внести равновесия 5 и 6, в кристаллах концентрации фрагментов $[\text{Me--OH}]$ располагаются в соответствии с рядом по убыванию: $[\text{Fe}^{3+}\text{--OH}] > [\text{Al--OH}] > [\text{Fe}^{2+}\text{--OH}]$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-35-70008.

[1] Зинченко А. В. и др. 2004, Профессионал.

[2] Chukanov N. V., 2013, Springer Science & Business Media.

СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СТЕЛЛЕРИТА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Сереткин Ю.В.^{1,2,@}, Дементьев С.Н.¹

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,

Новосибирск, РФ

²Новосибирский гос. университет, Новосибирск, РФ

@ yuvs@igm.nsc.ru

Цеолит стеллерит принадлежит к группе стильбита, $\text{Ca}_4\text{Na}_n[\text{Al}_{8+n}\text{Si}_{28-n}\text{O}_{72}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $0 \leq n \leq 2$. Алюмокремнекислородный каркас топологического типа STI характеризуется отчетливым субслоистым мотивом; на стыке слоев формируется двумерная система широких каналов. Топологическая симметрия каркаса $Fmmm$ реализована в структуре стеллерита. У других минералов этого семейства симметрия понижена относительно топологической.

Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа изучена структурная эволюция стеллерита $[\text{Ca}_{4.00}\text{Na}_{0.16}(\text{H}_2\text{O})_{32}][\text{Al}_{8.16}\text{Si}_{27.84}\text{O}_{72}]$ при сжатии в проникающей (смесь этанол:вода 4:1) и непроникающей (жидкий парафин) средах. При сжатии стеллерита в водосодержащей среде на начальном этапе (ниже 1 ГПа) происходит дозаселение частично вакантных позиций H_2O ; суммарное содержание H_2O увеличивается на 1.5 молекулы на ф.е.

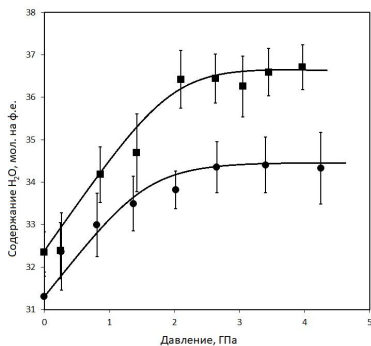


Рис. 1. Изменение содержания H_2O в структуре высоконатриевого стильбита (●) и стеллерита (■) при их сжатии в проникающей среде.

(Рис. 1). Симметрия структуры понижается до моноклинной (пр. группа $F2/m$). Выше 1 ГПа одна из позиций H_2O (Ow6) смещается в 8-членное кольцо, выходя из координационного окружения Ca^{2+} (Рис. 2б). Обнаружено заселение исходно вакантной позиции H_2O (Ow8), также не входящей в координационное окружение катиона (Рис. 2б). Выше 2-х ГПа состав стеллерита практически не меняется; очевидно, возможности дополнительной гидратации исчерпаны.

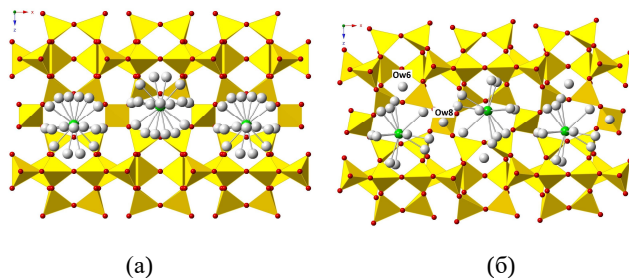


Рис. 2. Фрагменты структуры стеллерита при н.у. (а) и при давлении 1.4 ГПа в проникающей среде (б) в проекции на плоскость (010). На (б) отмечены позиции H_2O , не входящие в окружение катиона.

В области индуцированной давлением гидратации (0,0001–2 ГПа) зависимость объема э.я. от давления близка к линейной; выше 2-х ГПа сжимаемость стеллерита начинает плавно увеличиваться.

Сравнение с результатами изучения поведения стеллерита при сжатии в парафине показало, что его сжимаемость различается лишь в области индуцированной давлением гидратации (до 2-х ГПа), а выше 3-х ГПа она становится сравнимой (или даже несколько большей) при сжатии в проникающей среде. Вблизи 3-х ГПа на зависимостях параметров э.я. сжатого в парафине стеллерита от давления наблюдается аномалия, связанная с фазовым переходом 1-го рода.

Сравнение структурной эволюции высоконатриевого стильбита [1] и стеллерита показало, что все различия поведения цеолитов группы стильбита–стеллерита обусловлены разницей в количестве Na в их составе. В отсутствии или при малом количестве Na^+ степень индуцированной давлением гидратации заметно выше в сравнении со стильбитом, в структуре которого присутствует Na^+ в заметном количестве, в первую очередь за счет заселения исходно вакантной водной позиции, расположенной вблизи позиции Na. Изменение конфигурации координационного окружения Ca отмечено лишь для высоконатриевого стильбита [1]. Очевидно, это связано с различием деформации под давлением протяженной вдоль a -оси триады $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n\text{--Na--}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Ca}$ и изолированного водно-катионного ассоциата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n$. В то же время, деформация каркаса, характеризуемая величинами углов $(\text{Si,Al})\text{--O--}(\text{Si,Al})$ и значениями эллиптичности каналов, сравнима для всех представителей этой группы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 19-05-00800).

[1] Seryotkin Y.V. et al., 2021, Phys. Chem. Minerals. **48**: 4

СТРУКТУРА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАХЛОРОГАФНАТА ЦЕЗИЯ

Сидорова Е.В.¹, Смирнова Е.С.^{2,@}, Сорокин Т.А.², Артемов В.В.²,
Синельников А.Н.³, Синельников Н.Н.⁴, Алексеева О.А.²

¹РТУ МИРЭА

²Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

³Московский физико-технический институт (национальный
исследовательский университет)

⁴АО ПФ ЭЛВИРА

@ esmi@ns.crys.ras.ru

Кристаллы гексахлорогафната цезия Cs_2HfCl_6 (CHC) являются перспективными материалами для применения в качестве сцинтилляторов для гамма-спектроскопии, поскольку имеют высокое энергетическое разрешение, высокий световыход, низкую гигроскопичность и не обладают естественной радиоактивностью [1].

В настоящей работе исследовалась структура кристаллов Cs_2HfCl_6 , выращенных из раствора в системе $\text{CsCl-HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O-HCl}$ по методу кристаллизации при изменении температуры при вынужденной конвекции [2]. Элементный состав кристаллов анализировался методом энергодисперсионного элементного анализа с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D Dual Beam. Фазовый анализ образцов проведен с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600. Полные наборы рентгенодифракционных данных были получены при 293 К на дифрактометре Xcalibur CCD (Rigaku Oxford Diffraction).

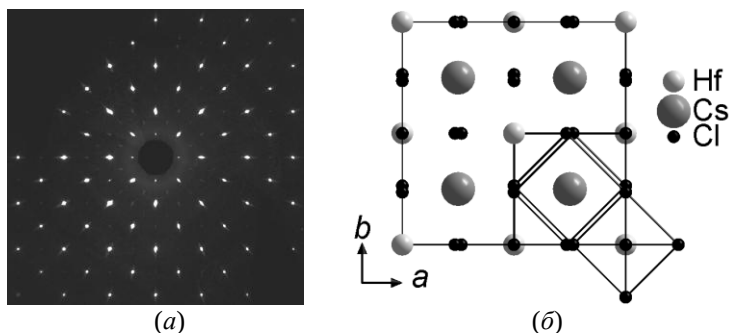


Рис. 1 Дифракционная картина в плоскости (010) (а) и проекция общего вида структуры Cs_2HfCl_6 на плоскость ab (б).

Показано, что россыпь кристаллов не является однородной по составу, однако основной фазой, присутствующей в составе (около 90 %), является Cs_2HfCl_6 . Из россыпи кристаллов для исследования структуры методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа были отобраны два кристалла правильной формы размером 0.2–0.3 мм. Поверхность первого образца была обработана этиловым спиртом, а поверхность второго протравлена кислотой HCl 37%.

Атомная структура Cs_2HfCl_6 была впервые определена на монокристаллах и отсутствует в базе данных неорганических структур ICSD (FIZ Karlsruhe). Установлено, что оба образца являются монокристаллами Cs_2HfCl_6 (рис. 1а), кристаллизуются в кубической пространственной группе $Fm\bar{3}m$, $Z=4$. Величина параметра элементарной ячейки СНС составляет $a = 10.399(3)$ Å.

Ионы Hf^{4+} в структуре Cs_2HfCl_6 связаны с шестью ионами Cl^- , формируя октаэдры HfCl_6 . Ионы Cs^+ окружены двенадцатью ионами Cl^- , вместе они образуют кубоктаэдры CsCl_{12} . Кубоктаэдр CsCl_{12} имеет общие квадратные грани с кубоктаэдрами CsCl_{12} и общие треугольные грани с октаэдрами HfCl_6 (рис. 1б).

Определенные в настоящей работе расстояния $\text{Cs}-\text{Cl}$ составляют $3.680(2)$ Å. Расстояния $\text{Hf}-\text{Cl}$, полученные в ходе уточнения, равны $2.450(2)$ Å. Заключительные факторы уточнения составили $R=1.54\text{--}1.64$ %. Значение параметра элементарной ячейки и величины межатомных расстояний близки к полученным ранее при расчетах из первых принципов [3].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

[1] Lam, S., 2018, J. Cryst. Growth. **483**. 121-124.

[2] Синельников А.Н., 2020., ТРУДЫ 63-й Всероссийской научной конференции МФТИ 23–29 ноября 2020, 347.

[3] Kang, B., 2016, J. Phys. Chem. C. **120** (22). 12187-12195.

**СЕМИКОРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЯ(III),
КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ
СОЗДАНИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОВ**

Симонов С.В.^{1,@}, Зорина Л.В.¹, Манакин Ю.В.², Баженова Т.А.²,

Ягубский Э.Б.²

¹*Институт физики твердого тела РАН*

²*Институт проблем химической физики РАН*

@ simonov@issp.ac.ru

Большое внимание в последние годы уделено новому классу координационных соединений - мономолекулярным магнитам из-за проявления ими уникальных физических свойств: суперпарамагнетизм, медленная магнитная релаксация, квантовое туннелирование намагниченности и перспектив их использования для хранения информации.

Развитием наших работ в области дизайна новых мономолекулярных и цепочечных магнетиков стали исследования первых комплексов с 3d-ионом ванадия(III) на основе лиганда H₂DAPBH [1]. РСА трех новых семикординационных парамагнитных комплексов показал, что лиганды в них имеют различную степень окисления (H₂DAPBH⁰, HDAPBH¹⁻, DAPBH²⁻), которая влияет на геометрию пентагональной бипирамиды вокруг V иона. В депротонированных циклах V-O и V-N связи укорачиваются по сравнению с циклами, где присутствует протон в NH-группе.

Кристаллы проявляют парамагнитные свойства с положительной энергией расщепления в нулевом поле D. Эти PBP комплексы представляют значительный интерес как строительные блоки для дизайна поляядерных магнитных структур, так как содержат лабильные аксиальные лиганды, которые могут быть замещены на различные мостиковые магнитные звенья.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ (№18-13-00264) и частично в рамках госзадания для ИФТТ РАН

[1] T.A. Bazhenova et al., Dalton Trans. **49** (2020) 15287-15298.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ
ПОРФИРИНИЛФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ И МЕТАЛЛ-
ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Синельщикова А.А.^{1,@}, Енакиева Ю.Ю.¹, Григорьев М.С.¹,
Чернышев В.В.^{1,2}, Горбунова Ю.Г.^{1,3}, Цивадзе А.Ю.^{1,3}

¹*Институт физической химии и электрохимии им.*

А.Н. Фрумкина РАН

²*Московский государственный университет им. М.В.*

Ломоносова

³*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*

РАН

@ asinelshchikova@gmail.com

Порфиринилфосфоновые кислоты являются перспективными строительными единицами для металл-органических каркасных полимеров (МОКП) с высокими значениями протонной проводимости.

В работе проведен сравнительный анализ особенностей кристаллических структур 5,10,15,20-тетракис(фосфонатофенил)-порфиринов никеля(II) и палладия(II), а также новых МОКП на основе этих порфиринов. Рассмотрены особенности водородно-связанных каркасов (HOFs), полученных при кристаллизации индивидуальных порфиринов в сольвотермальных условиях. В присутствии солей цинка(II) удастся получать анионные металл-органические каркасы с катионами цинка в неорганических узлах. Повышенная устойчивость каркасов достигается за счет множественных водородных связей между фосфонатными группами и компенсирующими катионами диметиламония. Упорядоченная система водородных связей во всех материалах определяет высокие значения их протонной проводимости [1,2]. Замена положения фосфонатной группы в фенильных кольцах порфиринов, а также изменение геометрии тетрапиррола за счет варьирования природы металлоцентра позволяет менять размер каналов и структуру МОКП.

[1] Enakieva Yu. Yu., et al. 2021, Chem. Eur. J. 27, 1598 – 1602.

[2] Enakieva Yu. Yu., et al. 2019, Chem. Eur. J. 25, 10552 – 10556.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 18-29-04036).

«ОБРАЗЫ» АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛЕ КАК НЕЧЕТКИЕ МНОЖЕСТВА

Ю.Л.Словохотов^{1,2}

¹Институт проблем управления РАН

²Факультет наук о материалах МГУ

yurislovo@yandex.ru

Нечеткие множества (fuzzy sets), впервые предложенные в 1965 г. американским математиком Лотфи Аскер-заде [1], в настоящее время широко применяются для формализации соотношений, включающих неопределенности. *Нечеткое множество* $A = \{x, \mu_A(x) | x \in U\}$ состоит из элементов $\{x\}$ универсального множества $U = \text{supp} A$, или *носителя* A , дополненного *функцией принадлежности* $0 \leq \mu_A(x) \leq 1$, которая определяет «степень» принадлежности элемента $x \in U$ множеству A . В простейшем одномерном случае $U = [a, b]$ функция принадлежности (нередко линейная), заданная на отрезке $a \leq x \leq b$, имеет смысл вероятности; условие $\mu_A(x) = 1$ при $x \in [a, b]$ и $\mu_A(x) = 0$ при $x \notin [a, b]$ отвечает обычному («четкому») множеству точек отрезка $[a, b]$ (см. рисунок)

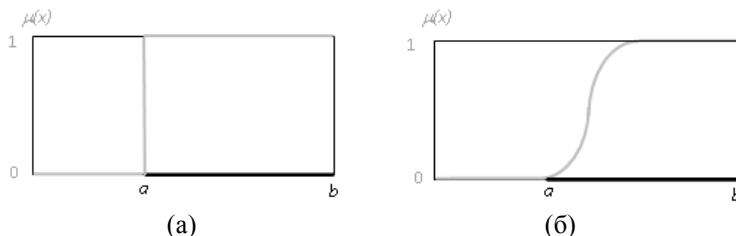


Рисунок. (а) Обычное множество ($x \in [a, b]$), (б) нечеткое множество

Нечеткие множества позволяют формализовать соотношения, выраженные средствами естественного языка (*лингвистической переменной*): «в среднем больше», «как правило, меньше», «примерно одинаковы» и т.д. Развита на их основе *нечеткая логика* отличается от классической булевой логики: для объединения множеств

$A \cup B: \mu = \max(\mu_A, \mu_B)$, поэтому, если $A, \bar{A}$ («не- A ») $\subset U$, то $A \cup \bar{A} \neq U$ (нет *исключения третьего*), а также

$A \cap B: \mu = \min(\mu_A, \mu_B)$, поэтому для $A, \bar{A} \subset U$ пересечение $A \cap \bar{A} \neq \emptyset$

(нет закона *противоречия*), и др. [2]. Нечеткие множества являются мощным средством «свертки» информации в распознавании образов, робототехнике, приложениях искусственного интеллекта и других областях.

В кристаллографии, как одной из наиболее формализованных естественных наук, не вполне определенные соотношения количественных параметров широко используются для классификации геометрических объектов. В частности, поверхности Хиршфельда [3] как условные границы, выделяющие многоатомные фрагменты (молекулы) в элементарной ячейке, определяются весовой функцией

$$w(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{\text{мол}} \rho_i^{\text{ат}}(\mathbf{r})}{\sum_{\text{крист}} \rho_i^{\text{ат}}(\mathbf{r})},$$

где в числителе – электронная плотность «промолекулы» в точке $\mathbf{r}$, а в знаменателе – сумма плотностей $\rho^{\text{ат}}(\mathbf{r})$ всех атомов внутри элементарной ячейки кристалла (включая саму молекулу) в этой точке. Внутри области молекулы $w(\mathbf{r})$ близка к 1; за ее пределами быстро стремится к 0. Таким образом, весовая функция $w(\mathbf{r})$ является функцией принадлежности точек элементарной ячейки кристалла к нечеткому множеству: области, занимаемой молекулой в пространстве.

Проблемы отнесения численных данных к нечетко заданным либо условным категориям возникают в целом ряде химических приложений кристаллографии: при использовании систем ван-дер-ваальсовых радиусов, выявлении координационных полиэдров, анализе мотивов упаковки и во многих других задачах. В докладе рассматриваются «нечеткие» соотношения для длин невалентных контактов, показателей точности кристаллических структур и геометрических параметров типичных структурных фрагментов.

[1] L.A. Zadeh Information & Control. 1965, 8(3), 338-53.

[2] Л.К.Конышева, Д.М.Назаров, Основы теории нечетких множеств, Питер, 2011.

[3] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, CrystEngComm, 2009, 11, 19.

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ
КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С
N-БЕНЗИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ В КАЧЕСТВЕ
ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ**

Смирнов Д.Е.^{1,2,@}, Беззубов С. И.^{1,2}

*¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа,
ИОНХ РАН*

*²МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет
@danza4077@gmail.com*

Циклометаллированные инертные комплексы иридия(III) могут быть рассмотрены как потенциальная замена комплексам Ru(II) в качестве фотосенсибилизатора в солнечных элементах. На данный момент, основными проблемами внедрения этих комплексов является недостаточное светопоглощение в видимой области спектра и высокие окислительно-восстановительные потенциалы.

Ранее в нашей лаборатории были исследованы комплексы, содержащие в качестве циклометаллированных (C^N) лигандов 2-арил-1-фенилбензимидазолы. При этом модификации подвергался только циклометаллированный фрагмент бензимидазола. Заменяя C^N лиганды на 2-арил-1-бензилбензимидазолы, появляется возможность варьировать заместители как в бензимидазольном, так и в циклометаллированном фрагменте, что позволяет расширить уже существующие гипотезы о влиянии заместителей на свойства комплексов. В качестве якорного (N^N) лиганда был выбран 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин, который оказался оптимальным для рутениевых аналогов.

Практическая часть выполнялась в 4 этапа. Сначала в 2 стадии были синтезированы и охарактеризованы ЯМР-спектроскопией C^N лиганды. После этого, из хлорида иридия(III) были получены димерные нейтральные комплексы $[Ir(C^N)_2Cl]_2$ из которых были синтезированы циклометаллированные комплексы иридия $[Ir(C^N)_2(N^N)]^+$.

Полученные комплексы были охарактеризованы 1H ЯМР, масс-спектроскопией высокого разрешения, ЦВА, ЭСП, люминесцентной спектроскопией. Для большинства комплексов были получены монокристаллы, изученные при помощи рентгеноструктурного анализа. Установленные молекулярные структуры позволяют выстроить понятные корреляции о характере влияния координационного окружения на свойства целевых соединений, что может быть

использовано для создания эффективных фотосенсибилизаторов на базе циклометаллированных комплексов иридия(III).

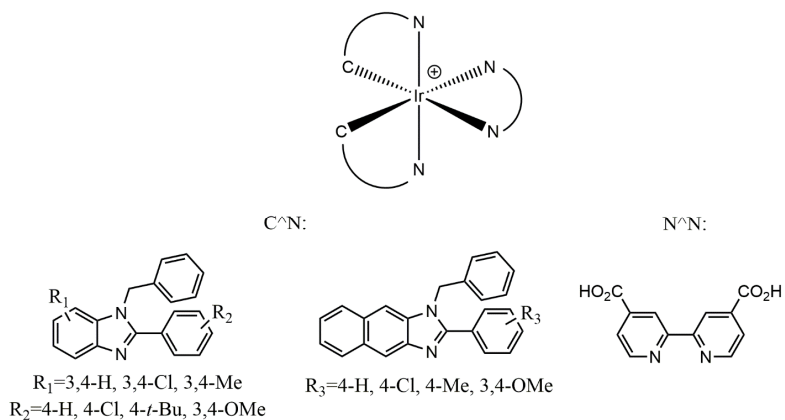


Рис. 1. Комплексы, исследуемые в работе.

СТРОЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Nd}_{0.93}\text{Bi}_{0.07}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ В ИНТЕРВАЛЕ 20 – 400 К

Смирнова Е.С.^{1,@}, Алексеева О.А.¹, Дудка А.П.¹, Верин И.А.¹,
Артемов В.В.¹, Гудим И.А.², Фролов К.В.¹, Любутин И.С.¹

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

²Институт физики СО РАН, Красноярск

@ esmi@ns.crys.ras.ru

Ферроборат неодима $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ является мультиферроиком с высокими значениями электрической поляризации, управляемой магнитным полем, и гигантским квадратичным магнитоэлектрическим эффектом [1].

В настоящей работе монокристаллы $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенные методом из раствора в расплаве с использованием растворителя $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, исследовались методом рентгеноструктурного анализа в температурном диапазоне 20–400 К. Химический состав кристаллов уточнен методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа.

В составе образцов обнаружены примесные атомы Bi, частично замещающие атомы Nd, итоговый состав соединения – $\text{Nd}_{0.93}\text{Bi}_{0.07}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Параметры a , b слабо меняются с понижением температуры (рис. 1а) и составляют 9.586 (1) Å, а параметр c заметно уменьшается от 7.608 (1) Å при 293 К до 7.596 (1) Å при 80 К и слабо растет до 7.598 (1) Å при 20 К, демонстрируя anomalous тепловое расширение (рис. 1б).

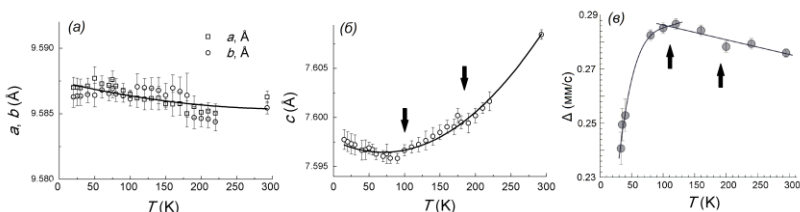


Рис. 1 Температурная зависимость параметров элементарной ячейки (а) a , b , (б) c и (в) параметра квадрупольного расщепления Δ .

Структура соединения определена при 90, 200, 293 и 400 К, принадлежит пр. гр. $R32$ и аналогична структуре ранее изученных хангитоподобных редкоземельных ферроборатов в пр. гр. $R32$ [2]. В структуре изученного образца содержались две компоненты

мероэдрического двойника в приблизительно равном соотношении. Расстояния (Nd,Bi)–O в тригональных призмах (Nd,Bi)O₆, расстояния (Nd,Bi)–Fe и Fe–Fe в цепочках железа уменьшаются с понижением температуры. С понижением температуры увеличивается искажение октаэдра FeO₆. Расстояния B–O в равносторонних треугольниках B(1)O₃ при понижении температуры остаются прежними, а равнобедренный треугольник B(2)O₃ слабо искажается за счет увеличения максимального расстояния B(2)–O. С уменьшением температуры наблюдается равномерное уменьшение параметров атомных смещений всех атомов.

Дополнительные гамма-резонансные измерения на ядрах ⁵⁷Fe в интервале температур 5 – 295 К показали, что сверхтонкие параметры мёссбауэровских спектров соответствуют ионам Fe³⁺ в октаэдрическом кислородном окружении. Полученная температурная зависимость величины квадрупольного расщепления Δ демонстрирует сложное поведение и хорошо согласуется с рентгенодифракционными результатами (рис. 1в). Для катионов в структуре определены характеристические температуры Дебая и Эйнштейна.

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

[1] Zvezdin A.K., 2006, JETP Lett. **83** 509–514.

[2] Kadomtseva A.M., 2010, Low Temp. Phys. **36**. 511–521.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ С ПИРИДИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛАМИ МЕТОДАМИ МАГНЕТОХИМИИ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Смирнова К.А.^{1,2,@}, Богомяков А.С.¹, Романенко Г.В.¹, Летагин Г.А.^{1,2},

Толстиков С.Е.¹, Колесников А.Э.^{1,2}, Овчаренко В.И.¹

¹Международный томографический центр

²Новосибирский государственный университет

@k.smirnova1@g.nsu.ru

Координационные соединения $\text{Cu}(\text{II})$ с пиридил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами демонстрируют эффекты спин-кроссовера [1], возникающего вследствие структурных переходов. Температура и характер структурно-магнитных аномалий определяются заместителями, как в нитронилнитроксильном фрагменте, так и в пиридиновом цикле. Такие системы являются перспективными для создания молекулярных устройств, индикаторов или переключателей.

Целью данной работы является исследование методами магнетохимии и рентгеноструктурного анализа влияния заместителей (тиофенил, н-пропил, хлор, фенил и трифторметил) в пиридиновом фрагменте на температуру и характер структурно-магнитных аномалий в новых комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитронилнитроксилами.

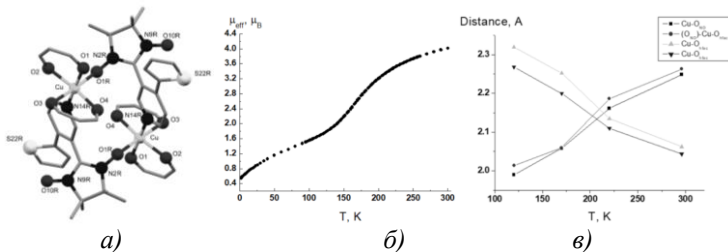


Рис. 1. Строение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$ с тиофенильным заместителем при $T = 296 \text{ K}$ (а); температурные зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ (б) и избранных межатомных расстояний (в)

Установлено, что кристаллическая структура исследованных комплексов образована биядерными молекулами $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$, в которых парамагнитный лиганд (L) выполняет мостиковую функцию за счет координации атомом О нитронилнитроксильного фрагмента и атомом N пиридинового цикла. Для комплексов с хлор-, н-пропил-,

трифторметил-пиридил-замещенными радикалами температурная зависимость магнитных свойств определяется обменными взаимодействиями ферромагнитного характера. Проведенное магнетохимическое исследование показало наличие фазового перехода в комплексах с тиофенил- и фенил-пиридил-замещенными нитронилнитроксилами. Комплекс с тиофенильным заместителем лиганда при понижении температуры претерпевает значительное изменение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ в интервале температур 220 – 140 К (рис. 1), тогда как комплекс с фенильным заместителем испытывает спиновый переход при 300 – 100 К.

Монокристалльные рентгеноструктурные эксперименты в интервале температуры 296 – 120 К для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$ с тиофенильным заместителем позволили установить, что основные структурные перестройки происходят внутри координационного полиэдра $\text{Cu}(\text{II})$: с понижением температуры расстояния $(\text{O}_{\text{NO}})\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ и $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ уменьшаются, в то время как расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$, наоборот, увеличиваются. Таким образом, происходит переориентации янтеллеровской оси в координационном полиэдре $\text{Cu}(\text{II})$, которая приводит к сменой обменного взаимодействия между спинами иона $\text{Cu}(\text{II})$ и нитронилнитроксила со слабого ферромагнитного на сильное антиферромагнитное. Экспериментально показано, что аналогичные структурные перестройки для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$ с фенильным заместителем происходят в температурном интервале 300 – 100 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 18-13-00380.

[1] Tolstikov S.E. et al., 2015, Polyhedron. **100**, 132-138

МЕТОДИКА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Смольков М.И.^{1,2,3@}, Шевченко А.П.^{1,2}

¹Самарский университет

²Самарский государственный технический университет

³Поволжский государственный университет телекоммуникаций и информатики

@ m.smolkov97@gmail.com

Универсальность машинного обучения, как инструмента интеллектуального анализа и классификации данных, неоднократно была доказана за последние десятилетия. Однако данный метод не получил широкого распространения в кристаллографии. В настоящей работе предложена методика машинного анализа и прогнозирования различных свойств химических соединений.

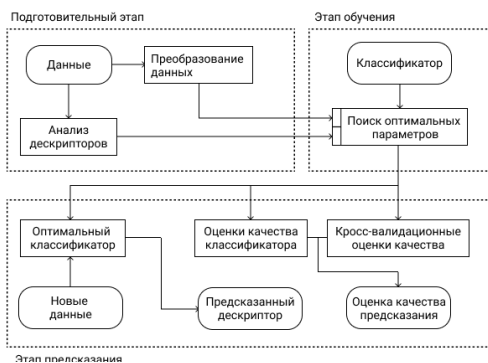


Рисунок. Схема разработанной методики прогнозирования.

Подготовительный этап:

На данном этапе мы использовали собранные ранее [1] данные для подготовки обучающей выборки из 13571 записей и 12 дескрипторов. Для демонстрации работы методики в качестве целевого параметра была выбрана степень окисления атомов металла в

кристаллической структуре их координационных соединений. Процесс подготовки обучающей выборки был следующим:

1. Оценка отношений дескрипторов к целевому параметру на предмет значимости, с помощью корреляций Пирсона и Спирмана.
2. Анализ рассчитанных корреляций, выявление коррелированных или детерминировано связанных признаков.

3. Исключение из данных детерминировано связанных признаков, сохранение только по 1 представителю каждой группы с наибольшей корреляцией к целевому параметру.

4. Стандартизация данных для обеспечения корректного сравнения объектов классификации.

Этап обучения:

В процессе исследования, самым оптимальным алгоритмом классификации оказался метод опорных векторов (SVM) с радиально-базисной функцией в качестве ядра (RBF). Гиперпараметры данного классификатора рассчитывались с помощью программных средств пакета Scikit-Learn [2].

Этап предсказания:

Для оценки качества обученного классификатора мы использовали 4 метрики: accuracy – мера правильных ответов классификатора; precision – мера действительно правильных объектов; recall – мера полноты правильных ответов классификатора; f1 – среднее гармоническое precision и recall. Проверка нашей модели на независимой выборке кристаллических структур дала хорошие оценки ее качества (Таблица).

Таблица

Accuracy	Precision	Recall	F1 score
0,985(5)	0,95(2)	0,94(1)	0,950(12)

Разработанная методика легла в основу, создаваемого нами программного обеспечения, которое использовалось при проведении данного компьютерного эксперимента. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 21-57-53003 ГФЕН_а).

[1] Shevchenko A.P., Eremin R.A., Blatov V. A. *CrystEngComm*, 2020, 22, 7298.

[2] Scikit-learn: User Guide [Electronic resource]. — Access mode: https://scikitlearn.org/stable/user_guide.html (18.11.2020)

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ НОВЫХ ЛИНЕЙНЫХ ФЕНИЛ-ОКСАЗОЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМ БЕНЗОТИАДИАЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

Постников В.А.¹, Сорокин Т.А.^{1@}, Сорокина Н.И.¹, Кулишов А.А.¹,
Лясникова М.С.¹, Скоротецкий М.С.², Борщев О.В.²,
Пономаренко С.А.²

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

²Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва
@tim29@inbox.ru

Линейные олигомеры, содержащие в структуре π -сопряженного ядра бензотиадиазольные, оксазольные и фениленовые фрагменты являются новым и малоизученным классом органических полупроводниковых материалов с высоким квантовым выходом фотолюминесценции (ФЛ). Данные вещества характеризуются большим сечением поглощения и достаточно малой шириной запрещенной зоны, что делает их перспективными для применения в органической электронике и фотонике. В докладе впервые представлены результаты исследований методом монокристаллической рентгеновской дифракции структуры кристаллов новых олигомеров с единым π -сопряженным ядром, состоящим из центрального бензотиадиазольного, оксазольных и фениленовых фрагментов и с различными концевыми заместителями: метильными (1), триметилсилильными (2) и *n*-гексилными (3) (рис.1). Кристаллы были выращены с помощью методов роста из растворов и парового физического транспорта.

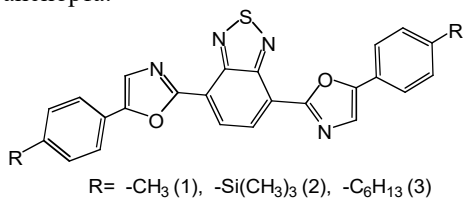


Рис.1. Структурная химическая формула исследуемых сопряженных олигомеров.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-20050 с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН и ЦКП "Центр исследования полимеров" ИСПМ РАН.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ
ПРОТИВОИОНА И КОНФОРМАЦИИ ЛИГАНДА НА
СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) В
МАГНИТОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСАХ SALTRIEN-ТИПА**

Спицына Н.Г. ^{1,@}, Благов М.А. ^{1,2}, Крапивин В.Б. ¹

¹ *Институт проблем химической физики РАН*

² *ФФХИ МГУ имени М.В. Ломоносова*

@spitsina@icp.ac.ru

Катионные гексадентатные (N_4O_2) комплексы Fe(III) saltrien-типа, получаемые конденсацией триэтилететрамина с R-замещенным салицилальдегидом, демонстрируют выраженный СКП, что позволяет использовать их в качестве магнитоактивных структурных единиц. Материалы, получаемые на их основе, находят применение в различных областях современной техники, стремящейся к миниатюризации и быстрдействию.

В данной работе получены и исследованы соли $[Fe^{III}(L)]NO_3 \cdot nH_2O$ (1) и $[Fe^{III}(L)]I$ (2), где $L=3-OMe-Sal_2-trien$. Методом рентгеноструктурного анализа установлены структуры (1) при 120K, 293K и (2) при 100K, 298K. Однофазность солей (1) и (2) установлена по данным порошковой рентгеновской дифракции. Исследования магнитных свойств, выполненные методом гамма-резонансной спектроскопии (^{57}Fe -ГРС) в температурном диапазоне 5-305K, показали, что синтезированные комплексы находятся в низкоспиновом состоянии ($S=1/2$) во всем исследуемом температурном интервале. Проведены квантово-химические расчеты по оптимизации геометрий низко- и высоко-спиновых состояний катиона $[Fe^{III}(L)]^+$ в теории функционала плотности в программном пакете Gaussian 09.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2020-779). При выполнении работы использовалась приборная база ЦКП и вычислительного центра ИПХФ РАН.

[1] Maxim A. Blagov, Vladimir B. Krapivin, Sergey V. Simonov and Nataliya G. Spitsyna, *Dalton Transaction* 47 (2018) 16040-16043.

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$.

А.И.Сташ^{1@}, С.А.Иванов², В.М.Бойко³, В.С.Ермаков³, Ф.М.Долгушин¹

¹ *Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова
Российской академии наук, Москва, Россия*

² *Химический факультет Московского государственного
университета им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

³ *Научно-исследовательский физико-химический институт им.
Л.Я.Карпова, Обнинск, Россия*

@ astas@yandex.ru

Методом из раствора в расплаве получены совершенные, стехиометрические монокристаллы $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Проведенный их химический анализ подтвердил их катионную и анионную стехиометрию. Впервые проведено их радиационное облучение γ -излучением (1×10^8 Рад) и потоком электронов ($0.89, 2.18, 3.08 \times 10^{18}$ э/см²) и прослежено изменение структурных и сегнетоэлектрических свойств в зависимости от типа и дозы облучения.

Методы диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения были использованы для определения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_c .

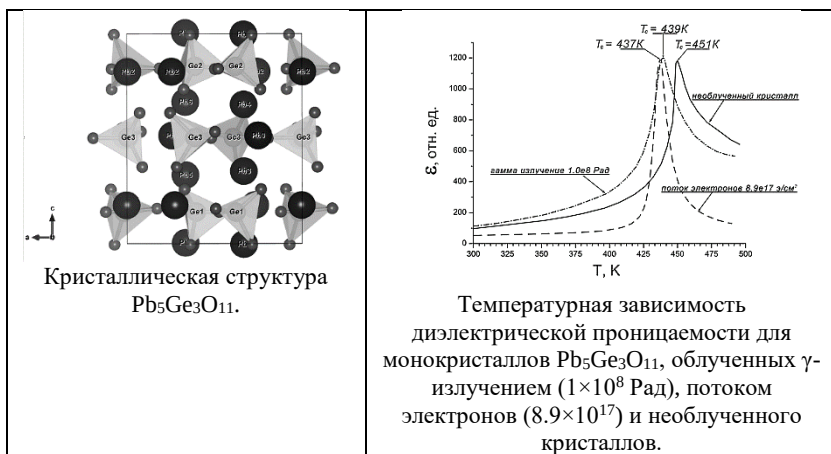
Рентгенодифракционные эксперименты были проведены на дифрактометре Bruker D8 QUEST с детектором PHOTON-II (Mo, K_α -излучение). По экспериментальным структурным амплитудам были расшифрована и уточнена кристаллическая структура при 295K. Несмотря на внесенные радиационные дефекты, монокристаллы $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ сохраняют структурное совершенство. Структурные характеристики необлученного кристалла находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися литературными данными, хотя для наших кристаллов наблюдается существенное улучшение их точности ($R[F > 2\sigma(F)] = 0.028$).

Показано, что облучение данными дозами сохраняет полярную структуру при 295K и приводит к незначительным изменениям атомных смещений. Сделано предположение, что радиационно-индуцированное

изменение структуры $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ проходит по высокотемпературному типу, формируя новое структурное состояние, стремящиеся к высокотемпературной модификации необлученного кристалла $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Проведены расчеты величин полярных смещений и прослежена их зависимость от дозы облучения. Несмотря на то, что для данных доз структурные искажения не меняются существенно, заметна явная тенденция влияния облучения на величины полярных смещений. Сделан вывод, что облучение приводит к постепенному уменьшению искажений и стремлению структуры стать более симметричной, чем до облучения.

Авторы благодарны А.А.Бушу за предоставленные монокристаллы, А.В.Мосуну и С.Ю.Стефановичу за помощь в проведении диэлектрических и нелинейно-оптических измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00337).



РАЗДЕЛЕНИЕ БРЭГГОВСКОГО И ДИФфуЗНОГО РАССЕЯНИЯ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МАССИВАХ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 2D ДЕТЕКТОРА.

Сташ А.И.^{1@}, Иванов С.А.²

¹ *Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова
Российской академии наук, Москва, Россия*

² *Химический факультет Московского государственного
университета им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

@ astas@yandex.ru

Задача учета экспериментального диффузного рассеяния для экспериментальных данных, полученных на приборах с точечным детектором была решена в работе [1]. Применительно к современным условиям, оценка диффузного рассеяния при съемке с использованием 2D детекторов требует иного подхода. В данной работе предложен алгоритм и разработана компьютерная программа по экспериментальному выделению вклада диффузного рассеяния.

Кристаллография, в первую очередь, касается средних положений атомов или молекул. В то же время локальные отклонения (дефектность) от средней структуры могут являться основным фактором для объяснения многофункциональных свойств кристаллов. Структурные дефекты различной степени могут быть индуцированы ионизирующими излучениями, что, в свою очередь, позволяет исследовать зависимости физических свойств кристаллов от степени их дефектности. Основным проявлением дефектов в рентгеноструктурных исследованиях является возникновение интенсивностей диффузного рассеяния на дифракционной картине как под брагговскими пиками, так и в пространстве между узлами основных дифракционных пиков.

Современные рентгеновские дифрактометры с 2D детекторами позволяют собирать большие объемы информации о 3-х мерном дифракционном пространстве. Это дает возможность получать информацию не только о брэгговском рассеянии, но и о распределении диффузного рассеяния. Как следствие появляется возможность исследования диффузного рассеяния как отдельного источника информации о строении кристалла.

Первоочередная задача данной работы состоит в получении дифракционной картины, свободной от брэгговских пиков. Если рассматривать брэгговские пики как выбросы на дифракционной картине, которые можно удалить из общих данных рассеяния с одновременной заменой их статистически достоверными значениями, то можно получить дифракционную картину диффузного рассеяния. Для реализации поставленной задачи можно применять уже существующие фильтры сглаживания изображений. Полученную таким образом картину диффузного рассеяния можно анализировать отдельно. Или исключив ее из общей дифракционной картины, получить массив структурных интенсивностей, свободных от диффузного рассеяния.

В докладе буду представлены метод разделения и примеры применительно к результатам рентгеноструктурных экспериментов.

[1] Саш А.И., Заводник В.Е., 1996, Кристаллография, т.41, 3, с.428-437

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00337).

Enhanced Electrocatalytic Activities by Substitutional Tuning of Nickel-based Ruddlesden-Popper Catalysts for the Oxidation of Urea and Small Alcohols Stevenson, K. J.¹

1 – Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

k.stevenson@skoltech.ru

The electrooxidation of urea continues to attract considerable interest as an alternative to the oxygen evolution reaction (OER) as the anodic reaction in the electrochemical generation of hydrogen due to the lower potential required to drive the reaction and the abundance of urea available in waste streams. In this talk the effect of Sr substitution in a series of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ Ruddlesden-Popper catalysts on the electrooxidations of urea, methanol, and ethanol are presented. We demonstrate that activities toward the urea oxidation reaction increase with increasing Ni oxidation state. The 75% Sr-substituted $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ catalyst exhibits a mass activity of $588 \text{ mA mg}_{\text{ox}}^{-1}$ and $7.85 \text{ A cm}_{\text{ox}}^{-2}$ for the electrooxidation of urea in 1 M KOH containing 0.33 M urea, demonstrating the potential applications of Ni-based Ruddlesden-Popper materials for direct urea fuel cells and low-cost hydrogen production.[1] Additionally, we find the same correlations between Ni oxidation state and activities for the electrooxidations of methanol and ethanol, as well as identify processes that result in catalyst deactivation for all three oxidations. This demonstration of how systematically increasing Ni – O bond covalency by raising the formal oxidation state of Ni above +3 serves to increase catalyst activity for these reactions acts as a governing principle for the rational design of catalysts for the electrooxidation of urea and other small molecules going forward [2]

References:

- [1] Forslund, R. P.; Alexander, C. T.; Abakumov, A. M.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J. "Enhanced Electrocatalytic Activities of Nickel-based Ruddlesden-Popper Catalysts for the Oxidation of Urea and Small Alcohols By Active Site Variation," *ACS Catal.* **2019**, 9(3), 2664–2673.
- [2] Forslund, R. P.; Hardin, W. G.; Rong, X.; Abakumov, A. M.; Filimonov, D.; Alexander, C. T.; Mefford, J. T.; Iyer, H.; Kolpak, A. M.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J. "Exceptional Electrocatalytic Oxygen Evolution Via Tunable Charge Transfer Interactions in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ Ruddlesden-Popper Oxides," *Nature Comm.* **2018**, 9(1) 3150.

НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ТРОЙНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ НИКЕЛЯ-АЛЮМИНИЯ С БЛОЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Строганова Е.А.^{1,2,@}, Казаков С.М.¹, Кузнецов А.Н.^{1,2}

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,

119991, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии имени

Н.С. Курнакова, 19991, Москва, Россия

@stroganova@inorg.chem.msu.ru

Исследование упорядоченных интерметаллидов и производных соединений являются одним из наиболее актуальных направлений современной неорганической химии. Большой фундаментальный интерес представляют принципы формирования и устойчивости таких структур, особенности электронного строения и химической связи, проявляемые ими нетривиальные физические свойства. В данной работе объектом исследования явились халькогениды никеля-алюминия $Ni_{7-x}MCh_2$ на основе интерметаллического фрагмента типа $AuCu_3$ ($Ch = S, Se$ и Te), порошкообразные образцы которых были получены с помощью высокотемпературного синтеза из простых веществ в расплаве флюса $LiCl + KCl$.

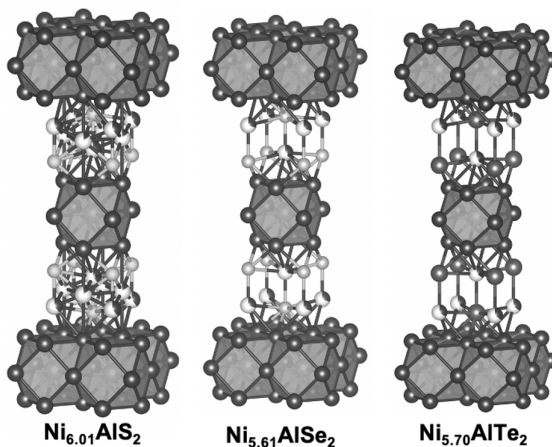


Рис. 1. Кристаллические структуры $Ni_{6.01}AlS_2$, $Ni_{5.61}AlSe_2$, $Ni_{5.70}AlTe_2$.

По данным монокристалльной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения и по данным порошковой рентгеновской дифракции были установлены особенности кристаллического строения данных соединений (Рис. 1). По результатам квантово-химических расчетов в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) также охарактеризовано электронное строение соединений, а для сульфида никеля-алюминия $\text{Ni}_{16,02}\text{AlS}_2$ изучено магнитное поведение.

[1] A. N. Kuznetsov, E. A. Stroganova, E. Yu. Zakharova. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 64, 1625-1640.

[2] E. A. Stroganova, S. M. Kazakov, N. N. Efimov, V. N. Khrustalev, S. Keilholz, A. Götze, H. Kohlmann, A. N. Kuznetsov. *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 15081-15094.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (РФФИ №20-33-90209).

**НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ НИКЕЛЯ НА
ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ФРАГМЕНТА AuCu₃:
НЕТРИВИАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ И
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ**

Строганова Е.А.^{1,2,@}, Казаков С.М.¹, Кузнецов А.Н.^{1,2}

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии имени
Н.С. Курнакова, 19991, Москва, Россия*

[@]*stroganova@inorg.chem.msu.ru*

Интерметаллические соединения (ИМС) и их производные – один из самых изучаемых классов соединений в современной неорганической химии благодаря огромному разнообразию кристаллических структур, необычной картине химических связей и нетривиальным физическим свойствам. Фокус нашего исследования – семейство богатых металлами низкоразмерных халькогенидов никеля – *p*-металлов Ni_{7-x}MCh₂ и Ni_{10-x}M₂Ch₂ на основе интерметаллического фрагмента типа AuCu₃ (M = металл 13-15 группы; Ch = S, Se, Te) [1, 2].

Данная работа посвящена изучению особенностей кристаллического и электронного строения, а также магнитных свойств некоторых представителей данного семейства с *p*-металлами 13 группы, которые были получены впервые с использованием нетривиальных методов синтеза. Для выявления этих особенностей были использованы *in situ* порошковая рентгеновская дифракция при разной температуре и давлении, а также низкотемпературная монокристаллическая дифракция с использованием синхротронного излучения. Особое внимание уделено взаимному влиянию структурных блоков друг на друга и возникающим в силу этого эффектам. Так, впервые удалось показать наличие ромбического искажения для теллурсодержащих фаз данного класса, в то время как все представители фаз с Ch = S и Se кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Анализ электронного строения соединений данного типа показывает, что, несмотря на формальное название «халькогениды», исходя из распределения зарядовой плотности и картины химических связей соединения данного типа являются по природе интерметаллическими.

Магнитные измерения $\text{Ni}_{5.80}\text{GaTe}_2$, $\text{Ni}_{9.39}\text{Ga}_2\text{S}_2$ и $\text{Ni}_{5.78}\text{InTe}_2$ показывают температурно-независимый парамагнетизм в диапазоне 50-300 K (Рис. 1).

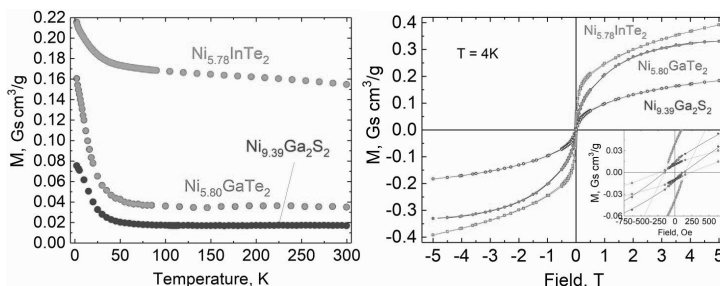


Рис. 1. Температурные и полевые зависимости намагниченности для $\text{Ni}_{5.80}\text{GaTe}_2$, $\text{Ni}_{9.39}\text{Ga}_2\text{S}_2$ и $\text{Ni}_{5.78}\text{InTe}_2$.

[1] A. N. Kuznetsov, E. A. Stroganova, E. Yu. Zakharova. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 64, 1625-1640.

[2] E. A. Stroganova, S. M. Kazakov, N. N. Efimov, V. N. Khrustalev, S. Keilholz, A. Götze, H. Kohlmann, A. N. Kuznetsov. *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 15081-15094.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-13-00451) и ПФИ Президиума РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ: РЕЗУЛЬТАТЫ EX-SITU И IN-SITU АНАЛИЗА

Суров А.О., Перлович Г.Л.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново,
Россия, aos@isc-ras.ru*

Поиск и идентификация новых полиморфных форм многокомпонентных кристаллов лекарственных соединений (кристаллосольватов, сокристаллов, органических солей), а также контроль полиморфизма представляют не только большой теоретический интерес, но и имеют важное прикладное значение, поскольку разные полиморфные модификации могут существенно отличаться по своим физическо-химическим и фармакологическим свойствам. Многочисленные исследования последних лет показывают, что одним из наиболее эффективных методов скрининга новых полиморфных модификаций является механохимический подход, применение которого дает возможность контроля над полиморфным составом продукта и селективного получения требуемых полиморфных модификаций. Кроме того, совместное использование механохимической обработки, рентгенодифракционных и спектральных методов позволяет идентифицировать появление новых метастабильных фаз, а эксперименты с временным разрешением дают возможность проследить за эволюцией кристаллической структуры, вызванной, например, полиморфным переходом, образованием кристаллосольвата или, наоборот, удалением растворителя из кристаллической решетки. В докладе будут представлены результаты собственных ex-situ и in-situ исследований полиморфных превращений в многокомпонентных кристаллах в ходе механохимической реакции. Отдельное внимание будет уделено механистическим аспектам образования полиморфных фаз, анализу термодинамической стабильности, направления и природы фазовых переходов, происходящих под воздействием механической обработки. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 19-73-10005).

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТОВ

Суслонов В.В.^{1, @}, Солдатова Н.С.¹, Иванов Д.М.¹, Бокач Н.А.¹

¹СПбГУ, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

@v.suslonov@spbu.ru

В последнее время продолжает возрастать актуальность кристаллохимического дизайна, как перспективного направления в прогнозировании строения кристаллических структур с заданными функциональными свойствами на основании особенностей строения составляющих их молекул. В литературе значительное внимание уделяется внутри- и межмолекулярным нековалентным донорно-акцепторным взаимодействиям как одним из главных структурообразующих сил при формировании молекулярных кристаллов. Однако под такими донорно-акцепторным взаимодействиями чаще всего подразумеваются водородные связи, что, вероятно, обусловлено их значительно лучшей изученностью.

В нашей работе главным образом рассматриваются галогенные связи (ГС) в качестве структурообразующих нековалентных взаимодействий. Из-за того, что существование такого типа связывания было описано относительно недавно, оно не получило такого широкого освещения в контексте кристаллохимического дизайна как водородные связи.

В галогенном связывании участвуют атомы галогенов, содержащие на своей поверхности электронной плотности области с частичным положительным зарядом, которые выступают в качестве доноров ГС, и атомы галогенов (или какие-либо иные центры) с частичным отрицательным зарядом, выступающих в качестве акцепторов. В качестве доноров ГС в данной работе были выбраны иодониевые соли с общей формулой $R_1R_2I^+B^-$. Данный выбор обусловлен, с одной стороны, наличием локализованного на атомах иода полноценного положительного заряда, с другой стороны, разработанностью стратегий синтеза иодониевых катионов с широким спектром заместителей. В качестве акцептора ГС, в нашем случае, был

выбран тетрахлолоплатинат-анион $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, имеющий плоскоквадратное строение и обладающий отрицательным зарядом, что призвано, как мы считаем, также усилить галогенное связывание. К тому же плоскоквадратное строение обуславливает стерическую доступность металлоцентра как возможного акцептора ГС.

Нами были подобраны условия для кристаллизации солей тетрахлолоплатината с рядом иодониевых катионов. Был получен ряд кристаллических солей $(\text{R}_1\text{R}_2\text{I})_2[\text{PtCl}_4]$, для которых осуществлен РСА. Во всех случаях наблюдалось присутствие коротких контактов (меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов) между атомами иода иодониего катиона и хлора тетрахлолоплатинат-аниона.

Таким образом, иодониевые соли являются перспективными супрамолекулярными тектонами для инженерии кристаллических структур с участием галогенных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 19-33-90059 (синтетическая работа) и РНФ 19-13-00013 (РСА соединений).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) СО СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Татарин С.В.^{1,2,@}, Беззубов С.И.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

²МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

@ tatarin.sergei@yandex.ru

В настоящее время перспективным представляется использование циклометаллированных комплексов иридия (III) в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах, однако по сравнению с уже изученными в этом аспекте комплексами рутения (II) они обладают недостаточно высокими молярными коэффициентами поглощения (МКП) в видимой части электромагнитного спектра.

Расширение сопряженной системы лигандов считается эффективным инструментом для улучшения фотофизических свойств соответствующих металлокомплексов. Однако использование стерически затрудненных лигандов может влиять в том числе и на геометрию целевых соединений. Ранее было установлено, что в гетеролептических бис-циклометаллированных комплексах на базе 2-арил-1-фенилфенантроимидазольного фрагмента наблюдались значительные структурные искажения, в силу которых не было достигнуто ожидаемое увеличение поглощения в видимой области[1].

В настоящей работе был осуществлен синтез ряда новых “антенных” лигандов с различной степенью расширения сопряженной системы в арильном фрагменте 1-фенил-бензимидазолов и разнوليгандных комплексов на их основе. Тщательное структурное исследование продуктов циклометаллирования и целевых соединений наряду с изучением их оптических и электрохимических свойств позволяет установить границы применимости расширения сопряженной системы как средства модификации оптических свойств комплексов, а также может открывать подходы к синтезу редких в химии иридия(III) моно-циклометаллированных комплексов. Наиболее светопоглощающие соединения могут быть протестированы в солнечных элементах.

[1] Bilyalova A.A. et al., 2019, Russ. J. Inorg. Chem. **64**. 207–215.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ Ag В ПЛЕНКАХ Ag-Si, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Терехов В.А.¹, Величко К.Е.^{@1}, Барков К.А.¹, Ситников А.В.²,

Занин И.Е.¹, Канныкин С.В.¹

¹*Воронежский государственный университет*

²*Воронежский государственный технический университет*

@ velichko@phys.vsu.ru

Наноструктурированные композитные материалы, содержащие наночастицы серебра, являются перспективным материалом для технологии изготовления SERS-подложек, используемых для наблюдения эффекта поверхностно усиленного комбинационного рассеяния (гигантское рамановское рассеяние) [1], а также могут обладать рядом уникальных свойств, такими как высокая фоточувствительность и усиление фототока. Однако для получения данных нанокompозитов, как правило, используют такие методы как магнетронное напыление, ионно-лучевое распыление, лазерную абляцию и т.д. При этом в композитном слое могут происходить сложные межфазные взаимодействия с формированием метастабильных фаз [2], обладающих собственными свойствами. Поэтому вопрос о фазовом составе пленок Ag-Si, полученных в метастабильных условиях, требует детального изучения.

Нанокompозитные пленки Ag-Si (толщиной 1мкм) с различным содержанием Si (от 21% до 47%) были получены с помощью ионно-лучевого распыления на подложках Si (100) в вакууме при давлении $1 \cdot 10^{-5}$ торр.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометрах PANalytical Empyrean B.V. и ARL X'TRA, элементный состав исследовался на РЭМ JEOL JSM-6380LV с системой микроанализа INCA 250, электронное строение валентной зоны пленок Ag-Si анализировалось по ультрамягким рентгеновским эмиссионным Si L_{2,3}-спектрам на рентгеновском спектрометре-монохроматоре PCM-500 при энергии первичных электронов 1kV (глубина анализа ~10 нм).

Результаты рентгенодифрактометрических исследований показывают, что Ag в композитной пленке находится в нанокристаллическом состоянии, что хорошо видно по уширению дифракционной линии Ag(111), в то время как фаза кристаллического кремния отсутствует. При этом с увеличением содержания Si в пленках Ag-Si средние размеры нанокристаллов Ag в образцах уменьшаются от 15 нм (содержание Si~21%) до 10 нм вплоть до состава с содержанием

Si~47%. Кроме того, в образце с содержанием Si~47% наблюдается значительная асимметрия рефлекса Ag(111), что может быть связано с формированием твердого раствора на основе серебра, как это было ранее обнаружено в пленках Al-Si [3].

В то же время, результаты анализа фазового состава пленок Ag-Si по рентгеновским эмиссионным Si $L_{2,3}$ -спектрам показывают, что кремний в пленках находится в основном в виде аморфного кремния (a-Si ~60%) и субоксида кремния (SiO_x ~40% со степенью окисления «X» ~1.9).

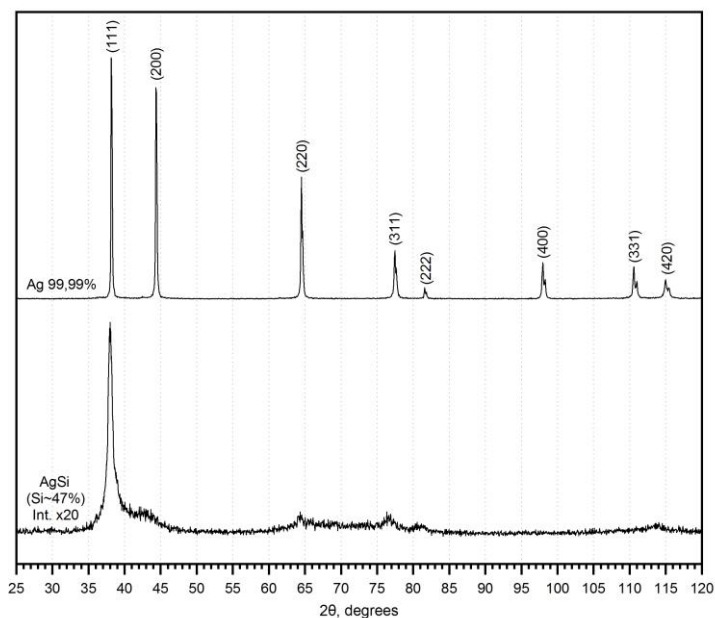


Рис. 1. Обзорные дифрактограммы серебра высокой чистоты (99,99%) и ионно-лучевой пленки Ag-Si с содержанием Si ~ 47% (интенс. x20).

Литература

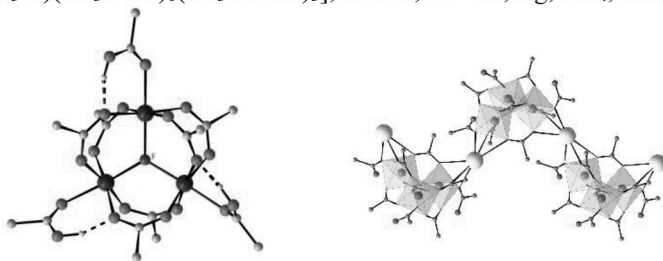
1. С. Шлюкер (ред.), Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS): ... (Изд-во Техносфера) 332с. (2017)
2. V.A. Terekhov, D.S. Usol'tseva, O.V. Serbin, I.E. Zanin, T.V. Kulikova, D.N. Nesterov, K.A. Barkov, A.V. Sitnikov, S.K. Lazaruk, E.P. Domashevskaya, Phase Formation and Electronic Structure Peculiarities in the $Al_{1-x}Si_x$ Film Composites under the Conditions of Magnetron and Ion-Beam Sputtering, Phys. Solid State. 60 (2018) p. 1021–1028.

**НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ТРЕХЪЯДЕРНЫХ
ФТОРОКАРБОКСИЛАТОМЕТАЛЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ:
АСПЕКТЫ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ**
Терещенко Д.С.^{1@}, Морозов И.В.¹, Глазунова Т.Ю.¹, Лермонтова Э.Х.²

¹ *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

² *Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова*
@ctpayc@mail.ru

Синтезированы и структурно охарактеризованы 26 представителей нового семейства фторокарбоксилатометаллатов: $A[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$, $A=NO, Li - Cs, Ag, NH_4, NMe_4$ [1-3].



Показана возможность существования (μ_3-F) – комплексов на основе Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , а также гетеровалентных $Fe(III, II, II)$ и $Mn(III, II, II)$.

Проведено варьирование катионного состава комплексов. Показана возможность введения катионов щелочных металлов, аммония, серебра (I), протонированных азотистых оснований.

На примере ацетат-ионов показана возможность варьирования состава мостиковых лигандов в комплексном анионе.

Разработан препаративный метод синтеза, позволяющий проводить направленный дизайн (μ_3-F) -комплексов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-03-01059.

[1] Терещенко Д.С., Морозов И.В., Болталин А.И., Кемниц Э., Троянов С.И., **ЖНХ** 2004, Т. 49, № 6, С. 919-927.

[2] Терещенко Д.С., Морозов И.В., Болталин А.И., Карпова Е.В., Глазунова Т.Ю., Троянов С.И., **Кристаллография**, 2013, Т. 58, № 1, С. 79.

[3] Морозов И.В., Карпова Е.В., Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Захаров М.А., Терещенко Д.С., Федерова А.А., Троянов С.И., **Координационная химия**, 2016, Т. 42, № 10, С. 79.

СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕНТРО- И НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ ВИТЛОКИТОПОДОБНЫХ ФОСФАТО-ВАНАДАТОВ

Titkov V. V.,¹ Latipov E. V.,² Deyneko D. V.,¹ Baryshnikova O. V.,¹
Lazoryak B. I.¹

*Московский государственный университет имени
М. В. Ломоносова.¹ Химический факультет.² Факультет наук о
материалах, Москва, Россия
vlatitkov@yandex.ru*

В последние десятилетия фосфаты и ванадаты со структурой минерала витлокита интенсивно исследуются благодаря своим особым оптическим, электрическим и каталитическим свойствам, а также высокой химической и термической стабильности. Фосфаты и ванадаты предполагается использовать при создании материалов для современных устройств преобразования энергии, оптики и биомедицины. Ванадаты и фосфаты $\text{Ca}_3(\text{XO}_4)_2$ ($\text{X} = \text{P}, \text{V}$) (пр. гр. $R3c$) изоструктурны минералу витлокиту и является прародителями обширного семейства высокотемпературных сегнетоэлектриков (СЭ) и нелинейно-оптических материалов. Другие представители этого семейства $\text{Ca}_9\text{R}(\text{XO}_4)_7$ ($\text{X} = \text{P}, \text{V}$; R - трехвалентный катион) также имеют нецентросимметричную структуру (пр. гр. $R3c$). Ванадаты характеризуются большей оптической нелинейностью и температурой фазовых превращений СЭ/ПЭ (параэлектрик).

В тезисах приведены данные о фосфатно-ванадатных системах с замещениями в анионной и катионной частях витлокитоподобной структуры: $\text{Ca}_{10.5}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4)_7$, $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4)_7$, $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Y}_x(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9.75\pm\delta}\text{Eu}_{0.5}(\text{XO}_4)_{0.1}(\text{VO}_4)_{6.9}$ ($\text{X} = \text{W}^{6+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Cr}^{6+}, \text{P}^{5+}$). В структуре типа витлокита имеются 6 катионных позиций М1-М6 и три тетраэдрические позиции. Позиции М1, М2, М3 и М5 полностью заселены катионами кальция. Заселенность позиции М4 может меняться от 0 до 1. Особое внимание уделяется определению наличия или отсутствия центра инверсии в кристаллической структуре, определяющее возможность формирования нелинейных оптических и сегнетоэлектрических свойств. Гетеровалентные замены сопровождаются изменением степени заполнения позиции М4 вблизи XIO_4 -тетраэдра, полярная ориентация которого определяет нецентросимметричность структуры в сегнетоэлектрической фазе.

Замещение V^{5+} на W^{6+} или Nb^{5+} или Ge^{4+} или Cr^{6+} или P^{5+} заметно влияет на интенсивность фотолюминесценции и возбуждения

Eu^{3+} в $\text{Ca}_{9.75\pm 8}\text{Eu}_{0.5}(\text{XO}_4)_{0.1}(\text{VO}_4)_{6.9}$. Интенсивность спектров возбуждения при 316 нм, связанная с СТБ, увеличивается при замещении V^{5+} на P^{5+} или Nb^{5+} и уменьшается при замещении на W^{6+} , Ge^{4+} , Cr^{6+} . Наибольшая интенсивность возбуждения наблюдается при 394 нм для Nb^{5+} . Образец, содержащий Ge^{4+} , показывает самую высокую интегральную интенсивность люминесценции перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ и наибольший квантовый выход при возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ нм). Высокая эффективность передачи энергии обусловлена благоприятным взаимным положением энергетических уровней ванадатной и германатной групп. При гетеровалентном замещении V^{5+} на Ge^{4+} компенсация заряда осуществляется путем введения дополнительных катионов Ca^{2+} в позицию М4. Эти ионы модулируют локальное поле вокруг электронного облака кислорода, что приводит к увеличению интенсивности фотolumинесценции (на 15 %). При замещении V^{5+} на W^{6+} , или Cr^{6+} компенсация заряда осуществляется за счет образования дополнительных вакансий в позиции М4, что приводит к снижению интенсивности фотolumинесценции.

Центросимметричную структуру можно стабилизировать путем замещения ванадия на фосфор, например в твердых растворах $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4)_7$, где обнаружена область составов ($0.2 \leq x \leq 0.5$) с центром симметрии. Другие составы изученных твердых растворов являются нецентросимметричными. Центросимметричное состояние в $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4)_7$ связано с частичным упорядочением катионов V^{5+} и P^{5+} в тетраэдрах с дальнейшим ориентационным упорядочением тетраэдров около центра симметрии. Это возможно из-за отсутствия каких-либо катионов в позиции М4. В $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_{7-7x}(\text{VO}_4)_{7x}$ образуется ряд твердых растворов с полярной пространственной группой $R3c$. Смешивание $\text{P}^{5+}/\text{V}^{5+}$ - приводит в этой системе к увеличению величины эффекта второй гармоники с выраженным максимумом при $x = 0.6$. По результатам уточнения кристаллических структур методом Ритвельда показано, что увеличению температур фазовых переходов при замещении катионов V^{5+} на Nb^{5+} отвечает возрастание размера кислородного тетраэдра в позиции Х1. Полученные данные о влиянии замещения катионов ванадия на мелкие катионы фосфора, с одной стороны, и более крупные катионы германия и ниобия, с другой, свидетельствуют о критическом влиянии катионов, заселяющих тетраэдры, на формирование нецентросимметричности и нелинейно-оптической активности представителей структурного типа витлокита.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00929).

КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ $Mn(III)$ С ЭЛЕКТРОАКТИВНЫМ АНИОНОМ $Ni(dmit)_2^-$

Тиунова А.В.^{1,2,@}, Казакова А.В.¹, Корчагин Д.В.¹, Ягубский Э.Б.¹
¹*Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка, Россия*
²*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*
[@] *a_tiuнова96@mail.ru*

В последнее время в мире активно ведутся работы по синтезу гибридных функциональных материалов, сочетающих в одной кристаллической решетке высокую электрическую проводимость с эффектом спинового перехода, так как они имеют большой потенциал для практического применения в устройствах памяти, а также как функциональные компоненты магнитоактивных покрытий и датчиков. Катионные гексакоординированные комплексы $Mn(III)$ с основаниями Шиффа типа Sal-N-1,5,8,12 и их производными с координацией N_4O_2 активно изучаются как системы со спиновыми переходами. В качестве электропроводящих блоков в работе использованы диамагнитные бис(дитиолоновые) комплексы $Ni(II)$, которые обладают хорошей проводимостью. Металлические бис(дитиолоновые) комплексы, как доноры и акцепторы органических анионов, обладают плоской структурой центрального ядра $M(C_2S_2)_2$ и могут существовать в моно-, дианионной и нейтральной формах, а также в виде анионных солей с переносом заряда.

Простые соли $[Mn(5-Cl-sal-N-1,5,8,12)][Ni(dmit)_2]$ (**I**), $[Mn(5-Br-sal-N-1,5,8,12)][Ni(dmit)_2]$ (**II**) были получены реакцией обмена горячих растворов $[Mn-(5-Cl-sal-N-1,5,8,12)]ClO_4$ и $[Mn-(5-Br-sal-N-1,5,8,12)]ClO_4$ с горячим раствором $Bu_4N[Ni(dmit)_2]$ в CH_3CN под аргоном. Согласно исследованиям РСА, соединения изоструктурны и характеризуются дискретной локализацией бис(дитиолоновых) комплексов $Ni(II)$ и отсутствием межмолекулярного взаимодействия между ними (рисунок 1).

Соли $[Mn(5-Cl-sal-N-1,5,8,12)][Ni(dmit)_2]_3$ (**III**) и $[Mn(5-Br-sal-N-1,5,8,12)][Ni(dmit)_2]_3$ (**IV**) были получены методом электрохимического окисления комплексов **I** и **II** в CH_3CN . Комплексы **III** и **IV** также изоструктурны и имеют слоистую структуру с чередованием катионных и анионных слоев (рисунок 2). При этом бис(дитиолоновые) комплексы $Ni(II)$ упакованы в стопки с сокращенными контактами $S...S$ внутри них.

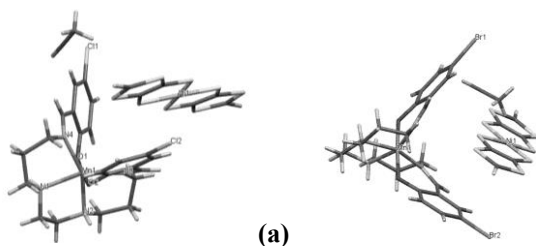


Рисунок 1. Независимая часть кристаллической структуры солей **I** (а) и **II** (б).

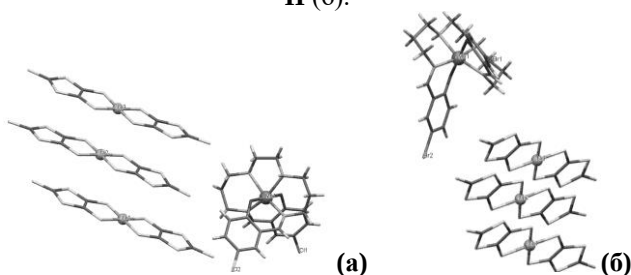


Рисунок 2. Электронейтральная структурная единица кристаллической структуры солей **III** (а) и **IV** (б).

Исследование проводящих свойств показало, что простые соли **I** и **II** обладают низкой проводимостью, при комнатной температуре, $\sigma \approx 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, данный факт полностью согласуется с дискретной локализацией бис(дитиолоновых) комплексов Ni(II) в кристаллической структуре и отсутствием сокращенных контактов между атомами серы. В то же время комплексы, полученные методом электрохимической кристаллизации, **III** и **IV**, демонстрируют проводниковый характер проводимости. При комнатной температуре $\sigma = 0,1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и $\sigma = 0,01 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для комплексов **III** и **IV**, соответственно. Хорошая проводимость объясняется стопочной упаковкой бис(дитиолоновых) комплексов Ni(II) в кристаллической структуре с перекрыванием молекулярных орбиталей соседних молекул.

Исследование магнитных свойств полученных комплексов показало, что комплексы не демонстрируют спиновый переход, а остаются в высокоспиновом состоянии на всем температурном интервале.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2020-779).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СИЛИКАТО-ГЕРМАНАТА $K_2Y[(Si_3Ge)O_{10}(OH)]$ С НОВЫМ ГОФРИРОВАННЫМ СЛОЕМ

Топникова А.П.^{1, @}, Белоконова Е.Л.¹, Димитрова О.В.¹, Волков А.С.¹,
Зорина Л.В.²

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
геологический факультет, кафедра кристаллографии, Москва

²Институт Физики Твердого Тела РАН, Черноголовка

@nastya_zorina@rambler.ru

Кристаллы $K_2Y[(Si_3Ge)O_{10}(OH)]$ получены в гидротермальных условиях при $T = 280^\circ\text{C}$ и $P = 90\text{--}100$ атм. Весовое соотношение исходных компонентов составляло $Y_2O_3 : GeO_2 : SiO_2 = 1 : 1 : 2$, K_2CO_3 был добавлен в раствор качестве минерализатора. Монокристалльный рентгенодифракционный эксперимент получен на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R при низкой температуре $T = 150$ К.

Кристаллическая структура $K_2Y[(Si_3Ge)O_{10}(OH)]$ ($a = 10.4975(4)$, $b = 6.9567(2)$, $c = 15.4001(6)$ Å, $\beta = 104.894(4)^\circ$; пр. гр. $P2_1/c$) состоит из гофрированных тетраэдрических слоев $[Si_3GeO_{10}(OH)]_\infty$ (рис. 1а, б). Для всех тетраэдрических позиций характерно замещение атомов Si небольшим количеством Ge. Соединенные по ребрам пары YO_6 -октаэдров скрепляют слои в смешанный микропористый каркас (рис.1а). Атомы К заполняют каналы каркаса (максимальным поперечным сечением ~ 5.6 Å).

Новая структура имеет сходство с двумя минералами: кольцевым силикатом джеренитом $(Ca,Na)_2(Y,REE)_3Si_6O_{18} \cdot 2H_2O$ [1] и цепочечным силикатом чкаловитом $Na_2BeSi_2O_6$ [2]. В новом слое можно выделить шестичленные кольца симметрии $\bar{1}$, как в джерените, которые перпендикулярны друг другу и соединяются дополнительным T2 тетраэдром с образованием слоя (рис.1а). Для данных структур прослеживается обратная корреляция степени конденсации анионного радикала и (Y, REE) полиэдров. Слой также может быть описан как состоящий из четырехзвенных зигзагообразных тетраэдрических цепочек, каждый фрагмент которых перпендикулярен следующему (рис.1б, цепочка отмечена сплошной линией). Симметрично эквивалентная цепочка, размноженная осью 2_1 , располагается под рассмотренной с некоторым смещением (рис.1б, отмечена пунктирной линией). Цепочки на двух уровнях соединяются по вершинам T1 и T3 тетраэдров в слой. Подобные цепочки характерны для чкаловита

$\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$, однако в данном минерале в отличие от новой структуры они имеют прямую конфигурацию.

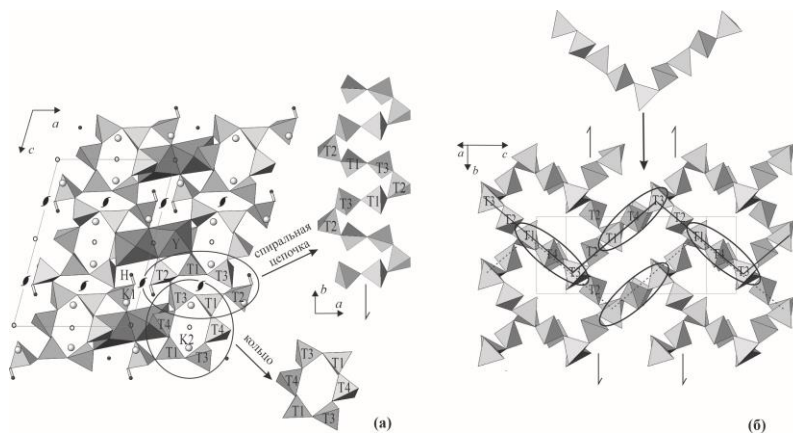


Рисунок 1. Кристаллическая структура $\text{K}_2\text{Y}[(\text{Si}_3\text{Ge})\text{O}_{10}(\text{OH})]$: смешанный микропористый каркас, стрелками показаны спиральная цепочка и шестичленное кольцо (а); отдельная тетраэдрическая цепочка и гофрированный слой (б).

[1] Groat L.A., 1998, Can. Mineral. **36**. 801.

[2] Симонов М.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Белов Н.В., 1975, Докл. АН СССР. **225**. 1319.

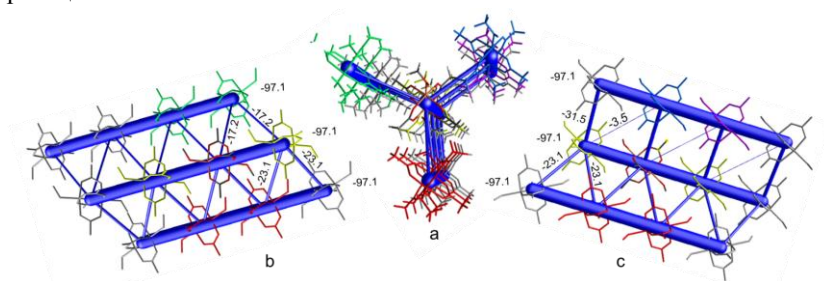
ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТОНОВ

Торубаев Ю.В.

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

@torubaev@igic.ras.ru

Энергетические каркасы супрамолекулярных синтонных модулей, - взаимодействующая комбинация подходов *Energy Frameworks* [1] и *Long-range Aufbau synthon modules*-[2], позволяют проследивать превращения синтонных модулей от исходных кристаллов к их сокристаллам, и таким образом представляют инструмент для описания и визуализации супрамолекулярных реакций.



В определенной степени (для «сильных» LSAM) этот подход позволяет оценивать реакционную способность данной пары коформеров и прогнозировать характер упаковки сокристаллов, к которым они могут привести [3, 4].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00338).

[1] M. J. Turner, S. P. Thomas, M. W. Shi, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *Chem. Commun*, 2015, 51, 3691–3928.

[2] P. Ganguly, and G.R. Desiraju, *CrystEngComm*, 2010., 12, 817–833.

[3] Y. V. Torubaev, D. K. Rai, I. V. Skabitskii, S. Pakhira, and A. O. Dmitrienko, *New J. Chem.*, 2019 21, 7941–7949,

[4] Yury V. Torubaev and Ivan V. Skabitsky, *CrystEngComm*, 2019, 46, 7057-7068

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ В LiFePO_4

Трусов И.А. @, Аксенов Д.А., Федотов С.С.

Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, РФ

@ i.trussov@skoltech.ru

Литийжелезофосфат, LiFePO_4 , находит широкое применение в качестве катодного материала для литий ионных аккумуляторов. Относительно недавно было показано, что данный материал, синтезированный гидротермальным методом, имеет вакансии на позиции фосфора[1]. Было предположено, что данные вакансии стабилизируются протонами, образующими гидроксильные кластеры на месте фосфатной группы[2]. Однако экспериментальная информация о структуре и организации этих гидроксильных групп до настоящего времени в публикациях отсутствовала. В этом докладе мы представляем структуры гидроксильных дефектов в LiFePO_4 , полученные на основе экспериментальных дифракционных данных в комбинации с вычислительными методами DFT+U и молекулярной динамики. Мы выяснили, что вакансии по фосфору стабилизируются четырьмя и пятью протонами, которые имеют несколько конформеров. Также мы обнаружили, что при образовании таких дефектов могут образовываться молекулы воды[3]. Наши результаты помогают понять каким образом могут образовываться вакансии по фосфору и почему это может негативно влиять на электрохимические свойства получаемых катодных материалов. Мы полагаем, что подобные комбинирующие подходы способны дать возможность взглянуть на нерешаемые проблемы в кристаллохимии под новым углом и предоставить возможность для их решения.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант РФФИ № 18-29-12097мк).

1. Amissé R., Sougrati M.T., Stievano L., Davoisne C., Dražič G., Budič B., Dominko R., Masquelier C. Singular Structural and Electrochemical Properties in Highly Defective LiFePO_4 Powders // Chem. Mater. American Chemical Society, 2015. Vol. 27, № 12. P. 4261–4273.
2. Sumanov V.D. et al. “Hydrotriphylites” $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{PO}_4)_{1-y}(\text{OH})_{4y}$ as Cathode Materials for Li-ion Batteries // Chem. Mater. 2019. Vol. 31, № 14. P. 5035–5046.
3. Aksyonov D.A., Varlamova I., Trussov I.A., Savina A.A., Senyshyn A., Stevenson K.J., Abakumov A.M., Zhugayevych A., Fedotov S.S. Hydroxyl defects in LiFePO_4 cathode material: DFT+U and experimental study // Inorg. Chem. 2021.

Новые тройные интерметаллиды La_2CoAl , La_2CoAl_2 и LaCoAl_2

Турсина А.И.^{1@}, Нестеренко С.Н.¹, Калмыков К.Б.¹

¹Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

@anna.i.tursina@gmail.com

Вследствие наличия в бинарных системах La-Co и La-Al легкоплавких эвтектик, тройная система La-Co-Al систематически не изучалась. Все описанные к настоящему времени тройные соединения содержат менее 17 атомных % La - LaCo_4Al , LaCo_9Al_4 , LaCoAl_4 , LaCo_2Al_8 . В настоящей работе установлено существование новых тройных алюминидов с высоким содержанием La (до 50 ат. %).

Кристаллы новых интерметаллических соединений La_2CoAl и La_2CoAl_2 получены при длительной изотермической термообработке сплавов состава $\text{La}_{40}\text{Co}_{40}\text{Al}_{20}$ при разных температурах в интервале 400 - 500°C, а кристаллы LaCoAl_2 были найдены на поверхности литого сплава $\text{La}_{40}\text{Co}_{20}\text{Al}_{40}$, полученного в дуговой печи. Предварительный отбор монокристаллов провели исходя из результатов микрозондового анализа. Кристаллографические данные новых соединений представлены в таблице.

Соединение	La_2CoAl	La_2CoAl_2	LaCoAl_2
Пр.гр., Z	<i>Pnma</i> , 2	<i>Pbam</i> , 8	<i>Cmcm</i> , 12
<i>a</i>	7.4927(8)	14.987(18)	4.107(3)
<i>b</i>	4.3087(7)	14.995(15)	18.529(4)
<i>c</i>	12.6572(14)	4.1900(15)	12.365(3)
Дифрактометр, λ	STOE, MoK α	CAD4, AgK α	CAD4, AgK α
R_f , R_w	0.0526, 0.1190	0.0380, 0.0817	0.0311, 0.0605

Все три соединения кристаллизуются в новых структурных типах. Структурная информация депонирована в объединенную базу CCDC/FIZ со следующими номерами: 2072589 (LaCoAl_2), 2072592 (La_2CoAl_2) и 2072593 (La_2CoAl).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№19-03-00135).

Уточнение строения фазовой диаграммы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$

Уланова А. С.,¹ Никольский М. С.¹

¹*ИГЕМ РАН, Москва, Россия*

Одной из проблем, определяющих перспективное развитие ядерной отрасли, является проблема долговременного хранения высокоактивных отходов (ВАО). Для иммобилизации ВАО необходимо использовать консервирующие матрицы, обладающие комплексом специальных физико-механических и химических свойств. В настоящее время в качестве таких матриц используют алюмофосфатные и боросиликатные стёкла. Их недостатки – низкая емкость в отношении отходов (4–15 мас. %), высокая растворимость в воде, быстрая кристаллизация, ухудшение защитных свойств со временем. В качестве альтернативы стёклам предлагается использовать кристаллические матрицы. Изучение тройной системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ необходимо для прогнозирования составов керамик, перспективных в качестве матриц редкоземельно-актинидной фракции высокоактивных отходов (ВАО).

Методом твердофазного синтеза путём спекания в муфельной печи были получены 6 образцов с процентным соотношением вдоль линии 60% масс $\text{NdO}_{1.5}$ с переменным составом $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, и 6 образцов с процентным соотношением вдоль линии 35% масс $\text{NdO}_{1.5}$ с переменным составом $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, при температурах 1450°C и 1500°C.

Используемый рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском порошковом дифрактометре Empyrean Malvern Panalytical ($\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 20 mA, 0.02°step), сканирующий электронный микроскоп JSM_5610LV с энергодисперсионным спектрометром ULTIM MAX 100 (СЭМ/ЭДС). Структуру фаз определяли сравнением экспериментальных рентгенограмм с эталонами из базы данных.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что при температуре 1450°C для 6 образцов с 60% масс $\text{NdO}_{1.5}$ с переменным составом $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ образование фаз происходит не до конца, и требуют более высоких температур, а на линии 35% масс $\text{NdO}_{1.5}$ 13% ZrO_2 и 52% TiO_2 предполагается образовывание области эвтектики. Предварительный анализ СЭМ, это подтвердил. Более подробные результаты анализа образцов будут приведены в день доклада.

ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ

Файзуллин Р.Р.^{1,@}, Штейнгольц С.А.¹, Сташ А.И.², Цирельсон В.Г.³

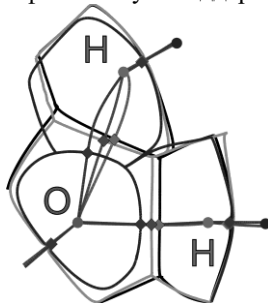
¹ *Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН*

² *Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук*

³ *Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева*

@ robert.fayzullin@gmail.com

Выполнен детальный анализ полного набора локальных потенциалов, входящих в уравнении Эйлера для электронной плотности, на примере ковалентных и нековалентных взаимодействий в кристаллах производных урацила и изоциануровой кислоты. Функция электронной плотности была получена в рамках мультипольной модели по данным прецизионного рентгенодифракционного эксперимента или из теоретических структурных факторов. Описаны внутри- и межмолекулярные неклассические водородные связи, $S=O \cdots O=S$, $\pi \cdots \pi$ и $C=O \cdots \pi$ взаимодействия, определяющие структуру исследованных кристаллов. Донорно-акцепторный характер этих взаимодействий описан путем анализа потенциалов Паули и фон Вайцзеккера, а также функции локализации электронов и плотности информации Фишера. Суперпозиция атомных бассейнов (см. рисунок) с атомоподобными бассейнами электростатического и кинетического потенциалов позволила нам описать перенос заряда и природу межатомных взаимодействий. Авторы благодарят гранты РНФ (17-13-01209) и РФФИ (19-03-00141 а) за финансовую поддержку.



ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Федин В.П.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

cluster@niic.nsc.ru

Пористые металл-органические координационные полимеры (МОКП; metal-organic framework, MOF) являются новым классом соединений и имеют перспективы широкого применения для создания нового поколения функциональных материалов с улучшенными или уникальными характеристиками. Важным преимуществом МОКП, по сравнению с другими пористыми материалами, является возможность точного дизайна кристаллической структуры пористого каркаса, с заданной геометрией полостей и расположением функциональных групп на внутренней поверхности. В докладе будут представлены наши результаты [1-5] по синтезу микропористых и мезопористых МОКП, установлению их строения и изучению функциональных свойств с целью: 1) селективной сорбции и разделения газов, таких как CO₂, CH₄, CH₄, N₂, CO, этан, этилен, ацетилен; 2) разделения бензола и циклогексана; 3) разделение ксилолов; 4) разработки сенсоров на ионы металлов и некоторые органические соединения.

Особое внимание будет уделено важности определения кристаллической структуры соединений включения типа гость@пористый каркас.

- [1] Lysova A.A. et al., 2019, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 17260–17269.
- [2] Lysova A.A. et al., 2020, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 20561-20567.
- [3] Sopianik A.A. et al., 2020, *Chem. Commun.*, **56**, 8241-8244.
- [4] Barsukova M.O. et al., *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 2996-3005.
- [5] Sopianik A.A. et al., 2021, *ACS Applied Materials & Interfaces*, in press.

Работа поддерживается грантами РНФ (19-73-20087) и РФФИ (18-29-04001).

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Шпраер С. Д.¹, Лучинин Н. Д.¹, Самарин А. Ш.¹, Федотов С. С.^{1, @}

¹ Сколковский институт науки и технологий (Сколтех)

@ s.fedotov@skoltech.ru

Материал положительного электрода (катода) определяет ключевые энергетические параметры металл-ионного аккумулятора (МИА). Фосфаты с общей формулой A_xMPO_4Y ($x = 0-2$; A – щелочной, M – 3d металл, Y – O, F) позиционируются как перспективный класс высокоэнергоемких катодных материалов [1-3] с привлекательными значениями удельной емкости (до 250 мАч/г) и рабочего потенциала (до 4.6 В). В зависимости от структурного типа, обусловленного природой элементов в катионной подрешетке и факторами синтеза, такие катодные материалы могут обеспечивать высокие мощностные характеристики за счет быстрого ионного транспорта.

В докладе будут рассмотрены примеры создания новых перспективных катодных материалов для МИА на основе $AMPO_4F$ (A = Li, Na, K; M = Ti, V), демонстрирующих уникальные электрохимические свойства. В частности, для $KMPO_4F$ характерны рекордно высокие значения потенциала редокс-перехода M^{4+}/M^{3+} и малое изменение объема элементарной ячейки при циклировании в калиевой ячейке, а $NaVPO_4F$ показывает наибольшую энергоемкость и наивысшие коэффициенты диффузии ионов натрия среди всех натрийсодержащих оксоанионных материалов. Особое внимание будет уделено взаимосвязи химический состав – кристаллическая структура – электрохимические свойства, а также нетривиальным для «батареичной» химии методам и стратегиям неорганического синтеза, позволяющим получать новые полиморфные модификации.

Работа поддержана РФФИ (грант 21-53-12039).

[1] Antipov E.V. *et al.* 2015 IUCrJ **2**, 85-94.

[2] Masquelier C. *et al.* 2013 Chem. Rev. **113**, 6552-6591.

[3] Fedotov S. S. *et al.* 2020 Nat. Comm. **11**, 1484.

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ
ОРГАНИЗАЦИЯ СОЛЕЙ 4Н-[1,2,3]ТРИАЗОЛ
[4,5-с][1,2,5]ОКСАДИОЗОЛА**

Федянин И.В.

Институт элементоорганических соединений

им. А.Н.Несмеянова РАН

oosty@xrlab.ineos.ac.ru

В работе рассматривается супрамолекулярная организация ряда солей 4Н-[1,2,3]триазол[4,5-с][1,2,5]оксадиазола с неорганическими и органическими катионами. Данное гетероциклическое соединение является достаточно сильной кислотой и легко образует соли как с классическими катионами, так и с катионом гидроксония, образуя в том числе смешанные соли. Несмотря на то, что многие из рассмотренных катионов принимают участие в образовании водородных связей, ни одна из образуемых связей не является прочной, что обуславливает достаточно большую плотность кристаллических образцов.

Интересной особенностью рассмотренных в работе солей являются многочисленные анион-анионные, а также, во многих случаях, катион-катионные взаимодействия. Связывающие взаимодействия были выявлены и охарактеризованы на основании топологического анализа экспериментальной и теоретической функции распределения электронной плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00238).

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ЦИННАМАТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА

Фомина В.А.^{1, @}, Карасев М.О.¹, Пушкин Д.В.¹,

Григорян Г.З.¹, Вологжанина А.В.²

¹Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

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

@ vlad.slava.f@yandex.ru

В области координационной химии урана накоплено много теоретических и экспериментальных данных о карбоксилатных комплексах уранила, однако строение и свойства координационных соединений урана с неопределёнными кислотами ароматического ряда мало изучены. К настоящему моменту в литературных источниках содержится информация лишь об одном комплексе уранила с коричной кислотой [1]. В связи с этим нами были разработаны методики синтеза, осуществлен синтез монокристаллов четырех новых циннаматсодержащих комплексов уранила и изучено их строение и некоторые свойства.

Методом рентгеноструктурного анализа были установлены структуры кристаллов состава $\text{Li}_2[\text{UO}_2(\text{Cin})_3]\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $\text{Rb}[\text{UO}_2\text{Cin}_3]$ (**II**), $\text{NH}_4[\text{UO}_2\text{Cin}_3]$ (**III**), $\text{NH}_3\text{OH}[\text{UO}_2\text{Cin}_3]$ (**IV**), $\text{CH}_7\text{N}_4[\text{UO}_2\text{Cin}_3]$ (**V**) и $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{UO}_2\text{Cin}_3]$ (**VI**) (Cin^- – циннамат-ион, $\text{C}(\text{NH}_2)_3$ – катион гуанидиния, CH_7N_4 – катион аминогуанидиния), полученных методом изотермического испарения водно-спиртовых растворов. Соединения **I–V** кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная группа $\text{P}2_1/\text{c}$), а **VI** – в ромбической сингонии (пространственная группа $\text{Pna}2_1$). Отметим, что в структуре **V** (содержит два кристаллографически неэквивалентных атома урана) для одного из циннамат-ионов наблюдается статистическое разупорядочение.

Определение координационных чисел всех атомов осуществлялось методом пересекающихся сфер [2]. В структурах **I–VI** координационные полиэдры атомов урана представляют собой гексагональные бипирамиды состава UO_8 , аксиальные позиции которых занимают атомы O катиона уранила, а в экваториальной плоскости располагаются шесть атомов O, принадлежащих трем бидентатно-циклическим циннамат-ионам (тип координации B^{01}). Полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД) атомов U представлены в виде незначительно искаженных гек-

сагональных призм, объемы которых лежат в диапазоне значений 9.2–9.5 Å³.

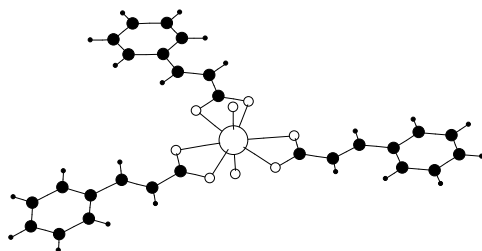


Рис. 1. Трицинмататуранилат-анион.

Урансодержащие одноядерные группировки $[\text{UO}_2\text{Cin}_3]^-$ (рис. 1) относятся к кристаллохимической группе AB^{01}_3 ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B} = \text{Cin}^-$, обозначение типа координации лигандов и кристаллохимическая формула записаны в соответствии

с [3]) и соединены в каркас за счет электростатического взаимодействия с внешнесферными катионами и системы водородных связей. Атомы рубидия в структуре **II** связаны с шестью атомами кислорода, четыре из которых входят в состав четырех циннамат-ионов, а два – принадлежат двум диоксокатионам UO_2^{2+} .

Анализ невалентных взаимодействий в структурах кристаллов, осуществленный с помощью метода молекулярных ПВД, позволил установить различия в реализуемых межмолекулярных взаимодействиях в структурах кристаллов.

Соединения **I–VI** были охарактеризованы методом ИК спектроскопии и синхронного термогравиметрического и дифференциального термического анализа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

[1] Gao X., Song J., 2016, New J. Chem. **40**. 6077-9

[2] Сerezькин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А., 1997, ЖНХ. **42**. 2036-42

[3] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., 2009, Acta Crystallogr. **65**. 45-8

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ НИОБИЯ С ТАНТАЛОМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Хищенко К.В.^{1,2,3,4,@}, Середкин Н.Н.^{1,5}

¹*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

³*Московский физико-технический институт, Долгопрудный*

⁴*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск*

⁵*Московский инженерно-физический институт, Москва*

@ konst@ihed.ras.ru

Тугоплавкие металлы и их сплавы представляют широкий класс материалов, которые находят применение в качестве элементов конструкций, несущих интенсивные силовые и тепловые нагрузки. Знание термодинамических свойств этих материалов требуется для анализа и численного моделирования быстропротекающих процессов при высоких давлениях и температурах. Настоящая работа посвящена построению уравнений состояния сплавов ниобия с танталом в условиях сжатия в ударных волнах. Предложена модель термодинамического потенциала свободной энергии сплава в зависимости от состава, плотности и температуры. Проведены расчеты термодинамических характеристик чистых металлов и двух вариантов сплавов с разными массовыми долями компонентов. Результаты этих расчетов представлены в сопоставлении с имеющимися данными ударно-волновых экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-19-00713).

СТРУКТУРНАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ДОДЕКАБОРИДОВ В ОБЛАСТИ СРЕДНИХ ТЕМПЕРАТУР

Хрыкина О.Н.^{1@}, Дудка А.П.¹, Болотина Н.Б.¹, Шицевалова Н.Ю.²

Случанко Н.Е.³

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, Украина

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

@ kvarkpower@gmail.com

Проводящие, магнитные, оптические и механические свойства редкоземельных додекаборидов RB_{12} ($R = Sc, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) представляют значительный интерес как для фундаментальных исследований, так и для практических приложений. Сочетание металлической проводимости со стойкостью к внешним воздействиям делает их уникальными материалами для использования в экстремальных условиях окружающей среды. В фундаментальных исследованиях эти соединения удобно использовать для изучения свойств, вызываемых ионами редкоземельных металлов.

Структура додекаборидов образована прочным каркасом кубооктаэдров бора B_{12} . Атомы металла центрируют просторные полости B_{24} между кубоктаэдрами и слабо связаны друг с другом. Чаще всего структуру додекаборидов редкоземельных элементов описывают как кубическую, пр. гр. $Fm-3m$. Проблема, усложняющая характеристику структуры и свойств додекаборидов, заключается в том, что кубоктаэдры B_{12} с орбитально вырожденным основным состоянием искажены эффектом Яна-Теллера (JT), хотя и в очень незначительной степени.

Монокристаллические структуры YbB_{12} , TmB_{12} и LuB_{12} были исследованы в интервале температур 88–293 К, HoB_{12} и ErB_{12} - в интервале 88–500 К с использованием данных рентгеновской дифракции высокого разрешения для соотнесения структурных изменений с изменениями физических свойств исследуемых додекаборидов. Обнаружены деформации решетки, вызванные кооперативным эффектом Яна - Теллера. Предложен метод аппроксимации температурных зависимостей параметров атомных

смещений (ADP) с использованием расширенных моделей Дебая или Эйнштейна. Точки разрыва температурных зависимостей ADP, обнаруженные для HoB_{12} , ErB_{12} и YbB_{12} , в сочетании с немонотонными изменениями параметров решетки вблизи критических температур T_c указывают на фазовые превращения, выявленные по данным дифракции. Нестабильность решетки и перестройка фононного спектра вблизи T_c сопровождаются наблюдаемыми изменениями физических характеристик.

Предложенный способ моделирования температурных зависимостей ADP является чувствительным инструментом структурной диагностики для обнаружения неявных фазовых переходов, квантовых критических точек и квантовых неустойчивостей различной природы, приводящих к появлению аномалий в физических свойствах кристаллов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки и при частичной поддержке гранта РФФИ № 18-29-12005 мк.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ СОСТОЯНИЙ В ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Цыбуля С.В.^{1,2,@}, Булавченко О.А.^{1,2}, Герасимов Е.Ю.^{1,2}

¹*ФИЦ Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет*

@ tsybulya@catalysis.ru

Оксидные катализаторы широко используются в промышленности. Их свойства зачастую определяются не только химическим составом, но и структурным (наноструктурным) устройством. Специфическая наноструктура может формироваться как на стадии синтеза катализаторов, так и в условиях каталитической реакции или при применении специальных приемов активации.

Для сложных оксидов со структурой перовскита при их использовании в высокотемпературных реакциях окисления характерно частичное расслоение с образованием на поверхности наночастиц простых металлов переходной группы (марганца, железа, кобальта) [1].

Детальное исследование алюмомарганцевых оксидов шпинельного типа показало, что их активация также происходит за счет расслоения равновесных при температуре синтеза твердых растворов. Причиной расслоения является окисление ионов марганца до Mn^{3+} и сегрегация этих катионов. В противовес этому, в случае галлий-марганцевых оксидов окисление ионов марганца ведет к частичному упорядочению образующихся катионных вакансий в приповерхностных слоях частиц исходной шпинели, но повышения каталитической активности не наблюдается.

Оксидные катализаторы, активность которых связывают с наличием межфазных границ, представляют отдельный класс объектов; примеры такого рода также будут представлены в докладе.

[1] Gerasimov E.Y., Isupova L.A., Tsybulya S.V. 2015, *MatResBull.* **70.** 291-95.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ, ЩЗЭ И ЩЭ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цымбаренко Д.М.^{1,@}, Мартынова И.А., Гребенюк Д.И.,
Гашигуллин Р.А, Кендин М.П., Николаева А.А., Никифоров А.В.,
Аносов А.А., Шевченко А.А.

¹*МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

@tsymbarenko@gmail.com

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.

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.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант N 20-33-70096). Квантово-химические расчеты выполнены с использованием суперкомпьютерного комплекса МГУ.

**Кристаллохимический анализ возможных вариантов
«порошковых» кристаллических структур**

Чернышев В.В.

Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

vladimir@struct.chem.msu.ru

За последние два с лишним десятилетия резко выросло число кристаллических структур ежегодно определяемых из порошковых дифракционных данных и публикуемых в рецензируемых научных журналах. Этот рост обусловлен постоянно возрастающей потребностью в новых материалах, далеко не всегда обладающих хорошей кристаллическостью, в знании их пространственной структуры. К тому же быстрыми темпами развиваются методики определения кристаллических структур из порошковых данных и соответствующее программное обеспечение, что позволяет все более широкому кругу исследователей самостоятельно решать сложные задачи, которые возникают при разработке новых материалов.

Вместе с тем необходимо учитывать, что варианты кристаллических структур, предлагаемые стандартными алгоритмами, могут и не содержать «правильного» варианта, который адекватно описывает реальную структуру исследуемого образца. Проблемы поиска и выбора «правильного» варианта многократно возрастают в случаях, когда образец оказывается неоднофазным, нестабильным в экспериментальных условиях, когда нельзя полностью доверять данным его элементного анализа, показывающего совокупный состав кристаллической и аморфной фаз, а эти составы могут различаться.

Поэтому важное значение приобретает проведение кристаллохимического анализа вариантов кристаллических структур, получаемых в процессе поиска решения. Такой анализ подразумевает, в частности, сравнение - длин связей и валентных углов со стандартными значениями, которые можно найти в структурных базах данных; межмолекулярных контактов; системы водородных связей; геометрии координационных полиэдров. Чисто механический подход к выбору окончательного решения, когда исследователь опирается только на невысокие значения факторов недостоверности, может приводить к отклонению статьи от публикации, и такие примеры будут приведены.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№18-29-19126).

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ВАЛЕНТНОСТИ КАТИОНОВ НА ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТУРМАЛИНОВ

Чернышова И.А.^{1,@}, Франк-Каменецкая О.В.¹, Верещагин О.С.¹,

Гончаров А.Г.¹, Малышкина О.В.²

¹*Санкт-Петербургский Государственный Университет,
г. Санкт-Петербург, Россия*

²*Тверской Государственный Университет, г. Тверь, Россия,
@i.a.chernyshova@yandex.ru*

Турмалины являются наиболее распространенными в природе боратосиликатами и представляют собой обширную группу минералов, насчитывающих более 40 минеральных видов. Турмалин кристаллизуется в группе $R3m$, т.е. принадлежит к полярному классу симметрии. Именно в кристалле турмалина впервые был обнаружен пироэлектрический эффект [1]. Интерес к турмалинам связан с поиском линейных пироэлектриков, обладающих спонтанной поляризацией во всей температурной области существования в кристаллическом состоянии и стабильных к воздействию электрических полей. Согласно предыдущим исследованиям [2-3], пирокоэффициент турмалина (γ) уменьшается с увеличением количества катионов железа. Пирокоэффициент турмалина также должен зависеть от валентности катионов, однако их влияние ранее не изучалось. Целью настоящей работы является изучение влияния химического состава и валентного состояния катионов на пироэлектрические свойства турмалинов.

В ходе настоящей работы было исследовано 5 природных (Fe-, Mg-содержащих), и 2 образца синтетических (Ni- / Cu-содержащих) турмалинов. Природные и синтетические турмалины были изучены методами электронно-зондового микроанализа, θ – 2θ сканирования, кривых качания, Мёссбауэровской спектроскопии. Пирокоэффициент турмалинов был измерен на базе Тверского государственного университета динамическим методом [4].

По данным электронно-зондового микроанализа все природные турмалины относятся к натриевой подгруппе, Fe и Mg изменяются от 1.0 до 18.06 масс.% и от 8.12 до 0.48 масс.% соответственно. По результатам Мёссбауэровской спектроскопии в природных турмалинах преобладает Fe^{2+} , количество Fe^{3+} не превышает 2.51 масс.%. Значение пирокоэффициента исследованных образцов варьирует от 1.3 до 4.5 $\mu K/m^2 K^{-1}$, что совпадает с ранее опубликованными данными [2-3].

Проанализировав опубликованные ранее и полученные нами данные, мы обнаружили значимую прямую корреляцию между пироккоэффициентом и количеством катионов Al^{3+} (Рис.1а). Кроме того, была обнаружена обратная корреляция с количеством двухвалентных катионов Y- и Z-позиций (Рис.1б), содержание которых зависит от количества Al^{3+} , а также прямая корреляция с количеством трехвалентных катионов в этих позициях. Исключением из полученных закономерностей является кальциевый турмалин (Рис.1,*), что может быть следствием влияния на γ турмалина заселенности X-позиции. Зависимость γ турмалина от общего содержания железа не подтвердилась.

Полученные нами данные дают предпосылки для создания новых материалов с улучшенными пирозлектрическими свойствами на основе турмалина.

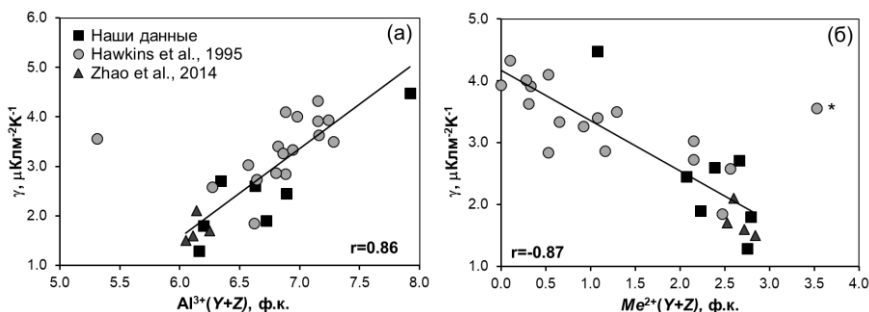


Рисунок 1. Зависимость пироккоэффициента турмалина от содержания катионов в октаэдрических позициях (Y+Z): а) Al^{3+} ; б) $Me^{2+}=Fe+Mg+Ni+Cu$. Образец, помеченный звездочкой, не учитывался при расчете коэффициента корреляции.

Работа проведена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-1832.2021.1.5) в ресурсных центрах СПбГУ («Геомодель», РДМИ) и ИГГД РАН.

- [1] Curie J. et P., 1882, J. de Phys. Th. et app. **1**. 245–251
- [2] Hawkins K.D. et al., 1995, Am. Min. **80**. 491-501
- [3] Zhao C. et al., 2014, Int. J. of Min., Met. and Mat. **21**. 105-112
- [4] Головин В.А. и др., 2013, Техносфера. 271

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ (MG, CU, CO, NI) НА ОБРАЗОВАНИЕ И СОСТАВ МОНОГИДРОКАЛЬЦИТА

Чернышова И.А.^{1, @}, Верещагин О.С.¹, Франк-Каменецкая О.В.¹,

Кузьмина М.А.¹

¹*Санкт-Петербургский Государственный Университет,*

г. Санкт-Петербург, Россия

@ i.a.chernyshova@yandex.ru

Водный карбонат кальция моногидрокальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (МГК) играет важную роль во многих геологических процессах и в карбонатной биоминерализации. Образование МГК в природе происходит в присутствии в среде кристаллизации ионов Mg^{2+} . Кроме того, был проведен синтез МГК в присутствии ионов Co^{2+} [1], тогда как данные об образовании МГК в среде с другими двухвалентными переходными металлами отсутствуют. Возможность замещения ионами Mg^{2+} ионов Ca^{2+} в МГК много лет оставалась дискуссионной, так как восьмерная координация кальция в структуре МГК является нетипичной для ионов Mg^{2+} . Вхождение ионов Mg^{2+} в МГК было доказано [2] на основе выявленных авторами закономерных изменений параметров элементарной ячейки (пэя) МГК в течение кристаллизации, сопровождающейся увеличением отношения Mg/Ca в растворе. Однако кристаллохимические аспекты этого явления авторы не анализировали и не обсуждали. Данная работа посвящена анализу кристаллохимических особенностей МГК с различным содержанием Mg и изучению возможности получения МГК в системе $\text{Me}^{2+}\text{-Ca-CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{2+}=\text{Mg, Cu, Co, Ni}$).

В ходе настоящей работы было проведено 85 синтезов. Мы исследовали осадки, полученные в системе $\text{Me}^{2+}\text{-Ca-CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{2+}=\text{Mg, Cu, Co, Ni}$) методами порошковой рентгенографии, электронно-зондового микроанализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Осадки, полученные при $\text{Me}^{2+}=\text{Mg}$ были также изучены методами ИК и КР спектроскопии.

Результаты рентгенографических исследований показали, что МГК присутствовал в осадках, полученных при $\text{pH}=9.7\text{-}10.5$ и: Mg/Ca в растворе от 0.5 до 12.0 (100% МГК), $\text{Co}/\text{Ca}=0.1$ (98% МГК), $\text{Cu}/\text{Ca}=0.9$ (91% МГК), $\text{Ni}/\text{Ca}=0.29$ (60% МГК). По данным СЭМ МГК образует сферические агрегаты диаметром до 400 мкм, состоящие из тонких конусообразных волокон, плотно прилегающих друг к другу.

Совместно с МГК были получены безводные карбонаты кальция (кальцит, арагонит), магния (артинит, дипингит) и меди (малахит), а также хлорид меди (атакамит) и оксид меди (тенорит). Возможность получения моногидрокарбоната в присутствии двухвалентных катионов Ni и Cu была установлена впервые.

Содержание MgO в МГК при $Me^{2+}=Mg$ достигает 18 вес.%, что близко к ранее полученным значениям [2]. По мере увеличения исходного соотношения Mg/Ca в растворе при температурах 3 и 23°C параметр элементарной ячейки МГК a уменьшается от 10.565 до 10.555 Å, а c увеличивается от 7.506 до 7.530 Å, что совпадает с ранее опубликованными данными [2]. Уменьшение параметра a можно объяснить замещением ионов Ca^{2+} ($^{VIII}r_{Ca}=1.12$ Å; [3]) на Mg^{2+} ($^{VIII}r_{Mg}=0.89$ Å; [3]), а увеличение параметра c – увеличением содержания воды, на которое указывают данные ИК-спектроскопии. Резкое уменьшение содержания воды в осадках, полученных при исходных соотношениях Mg/Ca в растворе от 2 до 4 может быть связано с образованием наряду с МГК кристаллогидратов кальция $Ca(CO_3) \cdot nH_2O$, ($n < 1$, [4]), которые не были зафиксированы на рентгенограммах.

Результаты проведенного исследования показали, что в системах Me^{2+} -Ca-CO₃-H₂O ($Me^{2+}=Cu, Ni$) может формироваться МГК в виде стабильной фазы, и реальный состав МГК при $Me^{2+}=Mg$ отвечает формуле: $(Ca_{1-x}Mg_x)(CO_3) \cdot yH_2O$ ($x < 0.26, y \leq 1$).

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 19-17-00141 в ресурсных центрах СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Геомодель», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

[1] Gonzalez-Lopez J. et al., 2018, Chem. Geol. **482**. 91-100

[2] Rodriguez-Blanco J.D. et al., 2014, Geoch. et Cosm. Act. **127**. 204-220

[3] Shannon R.D. et al., 1976, Acta Cryst. **A32**. 751-767

[4] Zou Z. et al., 2019, Science. **363**. 396-400

АММОНИЙНЫЕ СОЛИ ФОСФОРВОЛЬФРАМОВОЙ И ФОСФОРМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТ – ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР

Черняк А.В.^{1,2 @}, Барзилович П.Ю.³

¹ ИПХФ РАН, Черноголовка, пр-т Семенова, д. 1

² НЦЧ РАН, Черноголовка, ул. Лесная, д. 9

³ ИБХ РАН, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 16/10

@sasha_cherniak@mail.ru

Гетерополисоединения (ГПС) – обширный класс устойчивых высокоорганизованных неорганических полимеров с разнообразными свойствами. Несмотря на то, что история исследований ГПС насчитывает уже более полутора столетий, исключительное разнообразие их структур и свойств до сих пор обеспечивает актуальность различных исследований в этой области. Соли фосфорвольфрамовой и фосформolibденовой кислот широко применяются в катализе из-за их способности формировать высокую удельной поверхность (до 200 м²/г). Также, была показана высокая протонная подвижность в (NH₄)₃PW₁₂O₄₀·nH₂O [1]. Причем величина проводимости сильно зависела от способа синтеза этой соли.

В настоящей работе зарегистрированы спектры ЯМР на ядрах ¹H, ²H, ¹⁵N, ³¹P с вращением под магическим углом, для двух аммонийных солей ГПС: (NH₄)₃PW₁₂O₄₀·nH₂O, (NH₄)₃PMo₁₂O₄₀·nH₂O. Обнаружено, что для обеих солей на спектрах ¹H ЯМР наблюдается два сигнала протонов аммонийных групп

При этом химический сдвиг одного из сигналов изменялся при изменении количества молекул сорбированной воды, а второй - нет. На основании полученных данных было предположено, что в структуре есть «поверхностные» и «объемные» аммонийные группы. «Объемные» образуют кристаллическую структуру микрокристаллитов и, находясь в жестких позициях решетки, не обмениваются с молекулами воды, тогда как протоны «поверхностных» аммонийных групп находятся в обмене с молекулами воды. Для подтверждения этого проведены дополнительные опыты с изотопным обменом, атомов водорода на дейтерий. В результате показано, что на спектре ¹H сигнал от протонов «поверхностных» аммонийных групп уменьшаются по интенсивности значительно быстрее, чем от «объемных». А на

спектрах дейтерия наблюдается, соответственно, обратная ситуация. Наличие двух типов аммонийных групп также подтверждается на спектрах ^{15}N ЯМР. В результате работы также были измерены константы спин-спинового взаимодействия $^1\text{J}(^{14}\text{N}-^1\text{H})=54-57$ Гц и $^1\text{J}(^{14}\text{N}-^2\text{H})=8$ Гц, $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})=75-79$ Гц, $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^2\text{H})=11-12$ Гц [2], которые фактически определяют симметрию NH^{4+} и ND^{4+} катионов в изучаемых солях. Данные о величинах констант спин-спинового взаимодействия в твердом теле практически отсутствуют в литературе. В данном случае расщепления за счет спин-спинового взаимодействия сигнала аммонийной группы проявляется за счет разупорядочения/вращения искаженных тетраэдров. Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119071190044-3.

[1] A.I. Chikin, A.V. Chernyak Zhao Jin, Yu.S. Naumova, A.E. Ukshe, N.V. Smirnova, V.I. Volkov, Y.A. Dobrovolsky, 2012, J. of Solid State Electrochem. **18**. 2767

[2] А.В. Черняк, А.В. Чуб, Е.А. Сангинов, П.Ю. Барзилович, 2013, Известия АН. Серия химическая. **8**. 1798

БЕСКОНЕЧНОЕ СЕМЕЙСТВО $bc8$ -ПОДОБНЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ В КРЕМНИИ

Чижигов В.А.[@], Дмитриенко В.Е.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия
^{@chizhikov@crys.ras.ru}

Показано, что новые кристаллические фазы, наблюдаемые в эксперименте с лазерными микровзрывами внутри кристаллов кремния [1], представляют собой сверхструктуры разупорядоченной высокосимметричной фазы с кубической пространственной группой $Ia3d$, также как давно известные фазы $bc8$ (Si-III) и $r8$ (Si-XII). Физика этого явления довольно нетривиальна: данные кристаллы выглядят как регулярно упорядоченные паттерны переключаемых атомных цепочек-струн, в которых повсюду сохраняется энергетически выгодная тетраэдрическая координация атомов кремния.

Разнообразие сверхструктур возникает благодаря тому, что каждая цепочка может переключаться между двумя состояниями независимо от других струн. Таким образом можно получить бесконечное семейство различных фаз, и некоторые из них будут рассмотрены подробно. Помимо известных кристаллов $bc8$, $bt8$ и $r8$, было построено и изучено 128 тетраэдрических структур с 16 (6 фаз), 24 (22 фазы) и 32 (100 фаз) атомами на примитивную ячейку, большинство из которых ранее нигде не описано.

Для описания структур с двумя возможными состояниями переключаемых струн использовались черно-белые Шубниковские группы симметрии. Релаксация *ab initio* атомных позиций и параметров решетки показала, что все рассмотренные фазы являются метастабильными и имеют более высокую плотность и энергию относительно фазы $bc8$ при атмосферном давлении. Будет обсуждён возможный сценарий появления этих фаз из высокотемпературной аморфной фазы.

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

[1] Rapp L. *et al.*, 2015, Nat. Commun. **6**. 7555

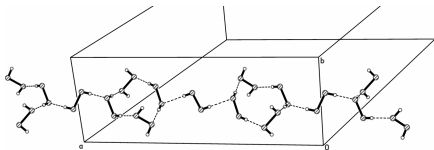
[2] Dmitrienko V.E., Chizhikov V.A., 2020, PRB. **101**. 245203

0D, 1D, 2D и 3D КЛАСТЕРЫ МОЛЕКУЛ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПЕРОКСОСОЛЬВАТАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Чураков А.В.[@] Приходченко П.В., Медведев А.Г., Навасардян М.А.,
Гришанов Д.А.
Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия.
[@]*churakov@igic.ras.ru*

В последние годы резко возрос интерес к кристаллохимии органических пероксосольватов – твердых аддуктов перекиси водорода, существующих за счет прочных сеток водородных связей, образуемых молекулами перекиси водорода с разнообразными молекулами-коформерами. Особое внимание привлекают структуры, содержащие пероксидные, водно-пероксидные и галогенид-пероксидные кластеры. Они являлись объектами интенсивных теоретических исследований, поскольку представляют собой модели ряда важных биохимических процессов, как например, транспорта H_2O_2 в клеточных мембранах.

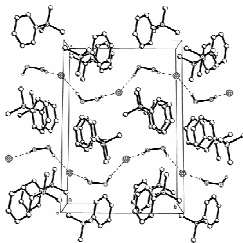
Предложен ряд подходов к направленному получению пероксосольватов с заранее заданной геометрией пероксидных кластеров различной размерности – от изолированных **0D** до трехмерных **3D**. Для получения цепочечных пероксидных агрегатов необходимо в качестве органических коформеров использовать молекулы, не имеющие активных атомов водорода, но содержащие значительное количество акцепторов водородной связи. Кристаллизацией из 96%-ной H_2O_2 был получен сокристалл 2,3,5,6-тетра(пиридин-2-ил)пиразина с H_2O_2 с соотношением 1:4 $\frac{3}{4}$. Молекулы перекиси образуют значительное количество связей $HO...O$ между собой, давая бесконечные цепи нетривиальной топологии $T4(0)A1$:



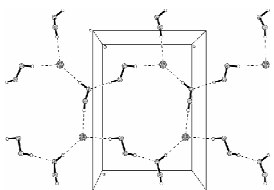
Получены новые пероксосольваты 18-crown-6•5 H_2O_2 и 18-dibenzo-crown-6•4 H_2O_2 . В обеих структурах молекулы H_2O_2 образуют водородно-связанные **1D**-цепи нетривиальной геометрии, не описанной ранее ни для цепочек пероксидных молекул, ни для цепочек воды в кристаллогидратах.

Проведены эксперименты по кристаллизации широкого ряда тетраалкиламмонийный солей $R_3R'N^+X^-$ ($R = Me, Et, n-Bu$; $R' = Me, Et$,

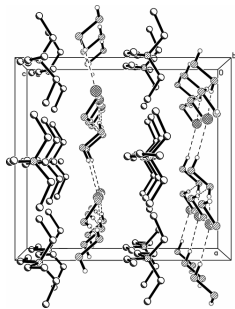
Ph, Bn; X = Hal, HSO_4^- , AcO^-) из высококонцентрированного пероксида водорода. Получены новые пероксосолеваты тетраалкил-амониевых солей, содержащие **1D** галогенид-пероксидные цепочки.



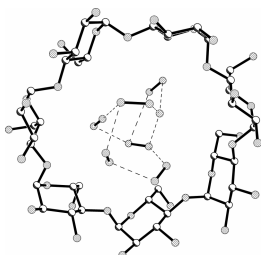
В структуре $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ были впервые обнаружены пероксидно-галогенидные водородно-связанные **2D**-слои, пространство между которыми заполнено катионами Et_4N^+ . Образование слоев возможно только при условии возникновения как минимум двух водородных связей между молекулами H_2O_2 и соседними галогенид-анионами.



$\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ на настоящее время является первым примером **2D**-сетки, образованной за счет водородных связей перекиси водорода.



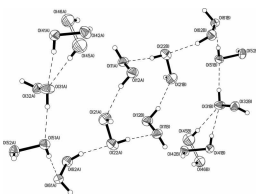
Впервые структурно охарактеризованы пероксосолеваты-гидраты кавитандов различной природы (кукурбитурилов и циклодекстринов), содержащие сложно организованные **3D** водно-пероксидные сетки.



Показано, что независимо от размеров и природы внутренних полостей в них наблюдается образование смешанных пероксидно-водных кластеров различной размерности ($2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ или $\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2$).

В структуре пероксосолевата 2-аминоникотиновой кислоты были

обнаружены беспрецедентные по размеру додекамерные **1D**-кластеры из молекул пероксида водорода, занимающие свыше 20% объема кристалла.



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 20-03-00449).

**НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ДЛЯ
КРАСНОИЗЛУЧАЮЩИХ ФОТОЛЮМИНОФОРОВ:
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

Шаблинский А.П.^{1@}, Бубнова Р.С.¹, Колесников И.Е.², Демина С.В.^{1,2},
Поволоцкий А.В.², Филатов С.К.²

¹*Институт химии силикатов РАН*

²*Санкт-Петербургский государственный университет*

@ shablinskii.andrey@mail.ru

Новые твердые растворы $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.50$) были синтезированы методом кристаллизации из стекла. Ранее мы расшифровали и уточнили кристаллическую структуру $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, изучили его термическое расширение [1], получили стеклокерамику на его основе [2] и исследовали фотолюминесценцию стеклокерамики $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$, допированной ионами Eu^{3+} [3].

Борат $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в гексагональной сингонии ($P6_3$, $a = 5.3378(8)$, $c = 13.583(2)$ Å, $V = 335.15(9)$ Å³). Кристаллическая структура содержит изолированные треугольники BO_3 , ориентированные в плоскости ab . Катионы Ba и Bi практически статистически распределены по трем независимым позициям, которые расщеплены на Ba и Bi подпозиции.

Образцы ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$) оказались гомогенными, а образцы $x = 0.4, 0.5$ – гетерогенными, что, по-видимому, связано с достижением предела изоморфной емкости. Параметры решетки закономерно уменьшались с увеличением содержания Eu^{3+} . На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено расположение ионов активаторов Eu^{3+} по позициям катионов в кристаллической структуре.

В докладе приведены данные о фотолюминесценции образцов при накачке 393 нм.

Исследования выполнены при поддержке гранта Президента для молодых кандидатов наук (МК-2724.2021.1.3) и проведены с использованием оборудования ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ.

[1] Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Уголков В.Л., 2016, Физ. и хим. стекла. **42**. 469-482.

[2] Шаблинский А.П., Дроздова И.А., Волков С.Н., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., 2012, Физ. и хим. стекла. **38**. 886-889.

[3] Шаблинский А.П., Поволоцкий А.В., Дроздова И.А., Колесников И.Е., Бубнова Р.С., 2019. Физ. и хим. стекла. **45**. 85-91.

СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Швец П.В.^{1@}, Максимова К.Ю.¹, Гойхман А.Ю.¹

¹Научно-образовательный центр «Функциональные наноматериалы»,
Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта, Калининград
@pshvets@kantiana.ru

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является мощным инструментом для исследования структурных свойств материалов. Этот метод позволяет определять кристаллическую структуру образца и напряжения в ней, его химический состав, ориентацию отдельных зёрен. При этом информация может быть представлена в виде карт с латеральным разрешением около 1 мкм, а для исследования достаточно очень тонкой плёнки материала (от нескольких нм).

В данной работе спектроскопия КРС использовалась для исследования структуры различных оксидов ванадия. Ванадий – это поливалентный материал, который может образовывать огромное количество (более 50) различных кристаллических соединений с кислородом. Каждый оксид ванадия обладает уникальным набором пиков в спектре КРС, однако полученные данные не всегда легко интерпретировать в связи со сложностью теоретического моделирования спектрального отклика для заданной кристаллической структуры. В связи с этим, любые выводы, сделанные на основе спектров КРС, должны быть подкреплены подробным предварительным исследованием эталонных образцов. Такие образцы были получены методом катодного дугового напыления и были впервые определены спектральные характеристики таких фаз, как V_3O_5 , V_3O_7 и V_4O_9 . Во многих оксидах ванадия при определённых температурах может наблюдаться фазовый переход с резким изменением электрической проводимости. Этот переход сопровождается изменением симметрии кристаллической решётки, что отражается и на спектрах КРС. В работе было впервые исследовано поведение V_3O_5 в районе фазового перехода ($\sim 150^\circ\text{C}$) [1].

Данные о значениях коэффициентов тензора КРС могут быть использованы для определения ориентации кристалла. В работе были впервые получены плёнки триклинного VO_2 с отдельными доменами размерами в несколько десятков мкм. Такие объекты удобны для проведения поляризационных измерений КРС. С помощью этих

измерений были определены величины элементов тензора для 17 (из 18 возможных) фононных мод. Эти данные использовались для построения ориентационных карт полученных плёнок [2].

С помощью КРС возможно и исследование некоторых аморфных материалов. Например, для аморфного оксида ванадия ($a\text{-VO}_x$) спектр КР характеризуется интенсивным пиком, расположенным в районе $880\text{--}940\text{ см}^{-1}$. Этот пик связан с рассеянием на ванадиловых связях (V=O), и его положение определяется содержанием кислорода в образце. Кроме того, сложная тонкая структура этого пика позволяет сделать вывод о формировании различных типов координации для ионов ванадия в аморфном материале [3].

Работа была выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FZWM-2020-0008).

[1] Shvets P.V. et al., 2019, J. Raman Spectrosc. **50**. 1226-1244

[2] Shvets P.V. et al., 2021, J. Appl. Phys. **129**. 055302

[3] Shvets P.V. et al., 2021, Physica B. **613**. 412995

WEB-СЕРВИС TOPCRYST ДЛЯ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Шевченко А.П.^{1,2}, Карпухин И.Ю.¹, Шабалин А.А.^{1,2,@},

Александров Е.В.², Блатов В.А.^{1,2}

¹*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева*

²*Самарский государственный технический университет*
@team@topospro.com

Разработан web-сервис TopCryst (<https://topcryst.com/>), который выполняет топологический анализ кристаллической структуры любого состава и сложности по данным cif-файла, включающий следующие стадии:

- определение химических связей и невалентных межатомных контактов в кристаллической структуре [1];
- отнесение структуры к конкретному химическому классу;
- выделение строительных единиц и упрощение структуры до базовой сетки их центров тяжести [2];
- вычисление набора топологических индексов базовой сетки и отнесение базовой сетки к топологическому типу из библиотеки [3].

Сервис использует 5 различных методов упрощения. Классификация происходит по характерным признакам на ковалентные, ионные и координационные соединения, молекулярные структуры. Связность определяется водородными, специфическими (межгалогенные), кулоновскими или ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Топологическая классификация используется для поиска структурных аналогов, установления закономерностей формирования кристаллов и дизайна новых материалов. Например, систематика базовых сеток является неотъемлемой частью дизайна микропористых металл-органических каркасов.

[1] Blatov V. A., 2016, Struct. Chem. **27**. 1605-11.

[2] Shevchenko A. P., Blatov V. A., 2021, Struct. Chem. **32**. 507-19.

[3] Alexandrov E. V., Shevchenko A. P., Blatov V. A., 2019, Cryst. Growth Des. **19**. 2604-14.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Шевченко А.П.^{1,2,3,@}, Смольков М.И.¹, Блатов В.А.^{1,2}

¹*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева*

²*Самарский государственный технический университет*

³*Самарский филиал ФГБУ науки Физического института
им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
@allex.shevchenko@gmail.com*

Современные машинные методы интеллектуальной обработки данных предоставляют универсальные математические алгоритмы для извлечения знаний и прогноза различных свойств химических соединений. Однако методику решения такого рода задач для кристаллических структур нельзя считать отработанной. В связи с этим в настоящем исследовании предложен общий алгоритм добычи знаний из структурных данных, который опробован на примере оценки степени окисления атомов металла по их геометрическим характеристикам в структуре координационных соединений.

Ранее [1] были собраны данные обо всех качественно расшифрованных структурах координационных соединений металлов с оксо-лигандами, состоящими из атомов углерода, водорода и/или кислорода. Подготовленная выборка содержит 7690 структурных определений, 6171 кристаллическую структуру и информацию о структурных параметрах 13571 атомов металла. Во всех структурах выборки нами был проверен баланс зарядов на лигандах, атомах-комплексообразователях и некоординированных частицах, поэтому степень окисления атомов металла в них была однозначно определена. Дополнительно мы отобрали из Кембриджской базы данных около 1000 кристаллических структур для независимого тестирования разрабатываемой модели.

Итоговые выборки данных содержали 12 признаков, отвечающих геометрическими дескрипторами координационных полиэдров атомов металла и их полиэдров Вороного, а также номеру

группы и порядковому номеру соответствующего элемента в Периодической системе. Расчет всех геометрических характеристик выполнен с помощью пакета программ TorosPro [2]. Для обработки и анализа данных использовались программные среды MS Excel и Python (библиотека Scikit-learn [3]). В процессе исследования опробовано несколько алгоритмов машинного обучения, из которых оптимальным оказался метод опорных векторов с ядром радиально-базисной функции. Точность предсказания степени окисления с помощью данного метода составила в среднем 98.4(3)% для отложенной проверочной выборки и 94.1% для независимой тестовой выборки, что свидетельствует о хорошем качестве подобранной модели.

Таким образом, в результате данного исследования показано, что степень окисления атома металла может быть удовлетворительно спрогнозирована на основании его геометрических дескрипторов в кристаллической структуре. При этом, согласно компьютерному эксперименту, порядковый номер атома металла и его радиус сферического домена оказались наиболее значимыми признаками для оценки степени окисления. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 21-57-53003 ГФЕН_а).

[1] Shevchenko A. P., Eremin R. A., Blatov V. A., 2020, CrystEngComm. **22**. 7298-307.

[2] Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M., 2014, Cryst. Growth Des. **14**. 3576-86.

[3] Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A., et al., 2011, J. Mach. Learn. Res. **12**. 2825-30.

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАНКРИНИТА

Шендрик Р.Ю.^{1@}, Канева Е.В.^{1,2}

¹*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН*

²*Иркутский национальный исследовательский технический
университет*

@ r.shendrik@gmail.com

Традиционно цеолитоподобные материалы являются перспективными новыми пигментами или контейнерами для хранения радиоактивных материалов. Подобным материалом является природный цеолит – канкринит. Он является алюмосиликатом, принадлежащим семейству фельдшпатоидов, кристаллическая структура которого характеризуется слоями шестичленных колец Si- и Al-тетраэдров, формирующих трехмерный каркас. Кольца обрамляют полость «канкринитового» типа (CAN) и структурные каналы. Канкринит содержит CO₃ в качестве основного анионного компонента в пустотах канала.

Различные методы исследования, такие как электронно-зондовый микроанализ, монокристалльный рентгеноструктурный анализ, ИК и рамановская спектроскопия, спектроскопия оптического поглощения и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), применялись для исследования кристаллохимических особенностей и радиационных дефектов образца канкринита из щелочного комплекса Жидой (Россия).

Установлена химическая формула, рассчитанная на основе двенадцати атомов (Si + Al) на формульную единицу, для исследуемого канкринита: Na_{6,47}Ca_{1,23}K_{0,01}[Al_{5,97}Si_{6,03}O₂₄](CO₃)_{1,45}(SO₄)_{0,03}Cl_{0,01}·2H₂O

Две взаимоисключающие конфигурации анионной группы CO₃ занимают центр канала в кристаллической структуре исследуемого канкринита. Второй характерной особенностью исследуемого образца является разупорядочение позиции катиона M2 на две подпозиции: Na2 и Ca2. Помимо этих двух отличительных особенностей, в нашем образце положение Ow (кислород молекулы H₂O) находится на оси третьего порядка, что ранее было отмечено только в [1] и [2] для

канкринитов из Бэнкрофта (Канада) и Ильменских гор (Россия), соответственно. Смещение Ow из идеального положения в $(2/3, 1/3, z)$ наблюдалось в большинстве ранее опубликованных структурных моделей. Выявленные в результате исследования особенности кристаллической структуры канкринита уникальны, так как ранее они не встречались в таком сочетании среди структурных характеристик образцов канкринита из других месторождений.

Особенности структуры изучаемого образца отражаются в положении и расщеплении характеристических полос, связанных с колебаниями CO_3 -групп, на ИК-спектрах поглощения и рамановских спектрах [3]. ИК-спектроскопия поглощения использовалась также для установления механизма дегидратации, то есть высвобождения молекул воды из структурных полостей. Полученные данные подтвердили ранее опубликованные результаты структурных экспериментов на монокристаллах.

Методами оптической спектроскопии и ЭПР исследовались радиационные дефекты, которые создаются в канкрините под воздействием рентгеновского излучения. Облученный канкринит изменяет свой цвет с розовато-серого на синий. Установлено, что при облучении образуются дырочные центры - радикалы $(\text{CO}_3)^{\bullet}$ и электронные центры захвата, связанные с междоузельными анионами кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Ученого Совета ИРНИТУ 18-РАН-2020. Авторы благодарят сотрудников Минералогического музея им. А.В. Сидорова ИРНИТУ за предоставленные для исследования образцы.

[1] Hassan I., Antao S.M., Parise, J.B., 2006, Amer. Min. **91**. 1117-1124.

[2] Isupova D., Ida A., Kihara K., Morishita T., Bulka G., 2010, J. Mineral. Petrol. Sci. **105**. 29-41.

[3] Shendrik, R.; Kaneva, E.; Radomsкая, T.; Sharygin, I.; Marfin, A. 2021, Crystals, **11**, 280.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ СИСТЕМ

Шефер К.И.^{1,2}, Мороз Э.М.^{1,2}

¹ ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»

пр. академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия, 630090

² ФГАОУВО «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет»,

ул. Пирогова, 2, Новосибирск, Россия, 630090

shefer@catalysis.ru

Алюмооксидные системы широко применяются в катализе. Они обладают необходимым для этого набором свойств, которые могут варьироваться в зависимости от способа приготовления. Интерес к таким системам в настоящее время обусловлен как раз возникновением новых способов получения этих материалов, а также совершенствованием методик исследования. Важным фактором, определяющим свойства веществ, является их структура. Поэтому для понимания действия катализаторов требуется исследование их структуры на разных этапах приготовления. Структурную информацию традиционно получают с использованием рентгеновских дифракционных методов. Катализаторы и носители, в том числе содержащие в своем составе оксиды алюминия, часто представляют собой наноразмерные, дефектные, рентгеноаморфные и близкие к ним материалы. Для исследования их структуры требуется использование специальных методов, учитывающих особенности рассеяния дифракционных лучей на малых объектах. Это метод радиального распределения электронной плотности, известный так же как метод PDF, методы моделирования дифракционных картин.

В данной работе представлены возможности дифракционных методов и результаты исследования наноразмерных алюмооксидных систем, актуальных и интересных со структурной точки зрения. Определены особенности структурного устройства в зависимости от способа приготовления исследуемых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект № АААА-А21-121011390053-4, и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00595.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF CYLINDRICAL MAGNETIC NANOPARTICLES BY USING MAGNETIC FIELD AS A TEMPLATE

Shibaev A.V.^{1,@}, Shvets P.V.², Kessel D.E.¹, Kamyshinsky R.A.^{3,4}, Orekhov A.S.^{3,4}, Abramchuk S.S.¹, Khokhlov A.R.⁵, Philippova O.E.¹

¹*Physics Department, Lomonosov Moscow State University*

²*REC “Functional Nanomaterials”, Immanuel Kant Baltic Federal University*

³*National Research Centre “Kurchatov Institute”*

⁴*Moscow Institute of Physics and Technology*

⁵*Institute of Advanced Energy Related Nanomaterials, Ulm University, Germany*

@ shibaev@polly.phys.msu.ru

Facile, green and controllable methods for the synthesis of anisotropic magnetic nanoparticles are now attracting much attention. It is related to the advantages of anisotropic nanoparticles over spherical ones: they have higher magnetization, giving stronger response to magnetic field, and, if used as a filler in magnetic nanocomposites, they do not decrease the mechanical properties of the material due to small size. However, the existing way to synthesize anisotropic magnetic nanostructures are rather complex. Thus, the aim of the work is to synthesize and study magnetite (Fe_3O_4) cylindrical nanoparticles by using reverse co-precipitation of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions in the presence of magnetic field.

It is shown that the morphology of nanoparticles strongly depends on the amount of OH^- ions in the reaction mixture and varies from magnetite nanorods to spherical nanoparticles. At high OH^- content, the co-precipitation reaction proceeds very fast, and spherical magnetite nanoparticles are formed independently of the presence of magnetic field. At low OH^- concentration comparable to the concentration of iron ions, slower reaction leads to the synthesis of a mixture of magnetite single-crystal nanorods and spherical nanoparticles. The crystal structures of the main products in all cases have been identified using electron diffraction and confirmed by Raman spectroscopy. Diffraction data combined with HR-TEM micrographs

show that magnetite nanorods are single-crystalline and do not have any preferred crystallographic orientation along the axis of the rods. A mechanism for the rods formation is suggested: it proceeds due to the dipole-dipole interaction of their building blocks – small hexagonal shaped magnetite nanoparticles – which are formed at the very initial stage of synthesis.

Acknowledgement. The work is financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project № 18-53-76007 ERA_a).

[1] A.V. Shibaev, P.V. Shvets, D.E. Kessel, R.A. Kamyshinsky, A.S. Orekhov, S.S. Abramchuk, A.R. Khokhlov, O.E. Philippova (2020). Magnetic field-assisted synthesis of anisotropic iron oxide nanoparticles: Effect of pH. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2020, 11, 1230–1241.

ПОЛУЧЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТОК НАНОКРИСТАЛЛОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Шибаетов А.В.^{1,@}, Оспенников А.С.¹, Хохлов А.Р.¹, Филиппова О.Е.¹

¹*Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова*
[@] shibaev@polly.phys.msu.ru

Наноматериалы на основе целлюлозы привлекают все большее внимание благодаря своей биodeградируемости, широкой доступности целлюлозы для их производства, и развитию методов их получения. Особый интерес вызывает использование нанокристаллов целлюлозы в качестве «зеленых» наполнителей для полимерных гелей и нанокомпозитов. Благодаря простоте функционализации их поверхности они являются альтернативой «традиционным» неорганическим наполнителям. Однако в настоящее время в основном исследуются материалы, в которых наполнитель распределен в полимерной матрице в виде отдельных частиц. При этом можно ожидать значительно более сильного увеличения механической прочности материала в случае, если нанокристаллы целлюлозы связаны друг с другом и образуют собственную пространственную сетку. В связи с этим целью настоящей работы является получение и исследование механических свойств сеток, образованных сшитыми друг с другом нанокристаллами целлюлозы.

В работе использовали нанокристаллы с диаметром 4-10 нм и длиной 100-260 нм, несущие карбоксильные группы на поверхности. Обнаружено, что низкоконцентрированные (до 1 мас.%) водные растворы нанокристаллов обладают низкой вязкостью, а при увеличении концентрации вязкость возрастает на 2-3 порядка, и растворы приобретают упругие свойства и предел текучести. Это объясняется переходом в полуразбавленный режим, в котором нанокристаллы перекрываются друг с другом. В этом режиме нанокристаллы могут быть сшиты друг с другом с образованием сетки.

В качестве сшивателей использовали ионы мультивалентных металлов (Ca^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+}), способные взаимодействовать с карбоксильными группами различных нанокристаллов. Показано, что добавление сшивателей приводит к образованию геля и значительному (на 2-5 порядков) увеличению модуля упругости. Это подтверждает образование сетки из сшитых нанокристаллов, что также показано методом криогенной просвечивающей электронной микроскопии. При

увеличении концентрации сшивателя модуль упругости растёт. При этом механические свойства гелей кардинальным образом зависят от природы сшивающего агента и энергии его взаимодействия с карбоксильными группами. Ионы Fe^{3+} и Co^{2+} образуют прочные сшивки, что позволяет получить гель с максимальным модулем упругости. Однако материал не способен к восстановлению механических свойств после сильных деформаций вследствие необратимого разрыва сшивок. При использовании ионов Ca^{2+} значения модуля упругости меньше, однако гель полностью восстанавливает механические свойства после сильных сдвиговых деформаций и разрезания. Это является следствием меньшей энергии и, как следствие, динамического характера сшивок карбоксильных групп ионами Ca^{2+} .

Таким образом, в работе получены пространственные сетки из сшитых друг с другом нанокристаллов целлюлозы, и показано, что их механические свойства зависят от природы и концентрации сшивающего агента – мультивалентных ионов металла. При использовании ионов кальция, образующих «лабильные» динамические сшивки, наблюдается восстановление механических свойств и самозаживление сеток.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

Новые метакрилатсодержащие комплексы U(VI) с некоторыми амидами

Шимин Н.А.^{1,@}, Серезкина Л.Б.¹, Григорьев М.С.², Серезкин В.Н.¹

¹*Самарский университет, Самара, Россия*

²*Институт физической химии и электрохимии*

им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

@shiminikita.su@gmail.com

Синтезированы два новых метакрилатоуранилата состава $[\text{UO}_2(\text{macr})_2(\text{deaa})]$ (I) и $[\text{UO}_2(\text{macr})_2(\text{dmfa})]$ (II), где $\text{macr} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$, $\text{deaa} = \text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{dmfa} = \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Синтез I и II проводили взаимодействием оксида урана(VI), метакриловой кислоты и амида в водном-спиртовом растворе.

Строение I и II установлено методом РСА. Координационные числа атомов рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [1]. I и II имеют аналогичное строение. Координационный полиэдр атома урана представляет собой пентагональную бипирамиду UO_7 , в экваториальной плоскости которой находятся пять атомов кислорода, два из которых принадлежат двум бидентатно-мостиковым метакрилат-ионам (по систематике [2] B^2), два – одному бидентатно-циклическому метакрилат-иону (B^{01}). а пятый – монодентатной молекуле диэтилацетамида или диметилформамида (M^1). Структуры I и II представляют собой двухъядерные островные комплексы, относящиеся к кристаллохимической группе (указана в соответствии с [2]) $\text{AB}^2\text{B}^{01}\text{M}^1$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, B^2 и $\text{B}^{01} = \text{macr}$, $\text{M}^1 = \text{deaa}$ или dmfa) комплексов уранила.

При помощи метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле проведен анализ межмолекулярных взаимодействий, реализующихся в кристаллах I и II.

[1] *Серезкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.*

[2] *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V, Serezhkina L.B. et al. // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45.*

Влияние нековалентных взаимодействий на структуру пентафторбензоатных комплексов Cd(II) и Tb(III).

Шмелев М.А.¹@, Сидоров А.А.¹, Еременко И.Л.^{1,2}

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия*

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

@ shmelevma@yandex.ru

Использование различных замещенных бензойных кислот – достаточно удобный и доступный инструмент управления нековалентными взаимодействиями, влияющими на молекулярное и кристаллическое строение соединений, так и на их свойства. Для большинства бензойных кислот характерно образование водородных связей и присутствие стекинг-взаимодействий, прочность которых легко регулируется введением заместителей в бензольное кольцо. Наиболее удобные заместители для регулирования π -насыщенности ароматического цикла – галогенные – образуют в кристалле галогеновые связи. Таким образом, используя различные производные бензойной кислоты, можно достаточно просто обеспечивать контролируемое усиление какого-либо типа взаимодействий или, наоборот, их выключать.

На примере соединений $\{\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}\}_x$ (где phen – 1,10-фенантролин) показано, что в зависимости от температуры кристаллизации они могут кристаллизоваться в полимерной $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}]_n$ (1) или молекулярной $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}]$ (2) форме [1].

Вероятно, стабилизация полимерной структуры 1 связана с внутримолекулярными стекинг-взаимодействиями и C-H...F контактами в кристаллической упаковке комплекса, что обуславливает близкое к параллельному расположению всех пентафторфенильных заместителей карбоксилатных анионов и координированных молекул phen полимерной цепи и обеспечивает разблокирование металлоцентра, необходимое для полимеризации (рис. 1). В структуре 2 пентафторбензоатные анионы не участвуют в сильных стекинг-взаимодействиях.

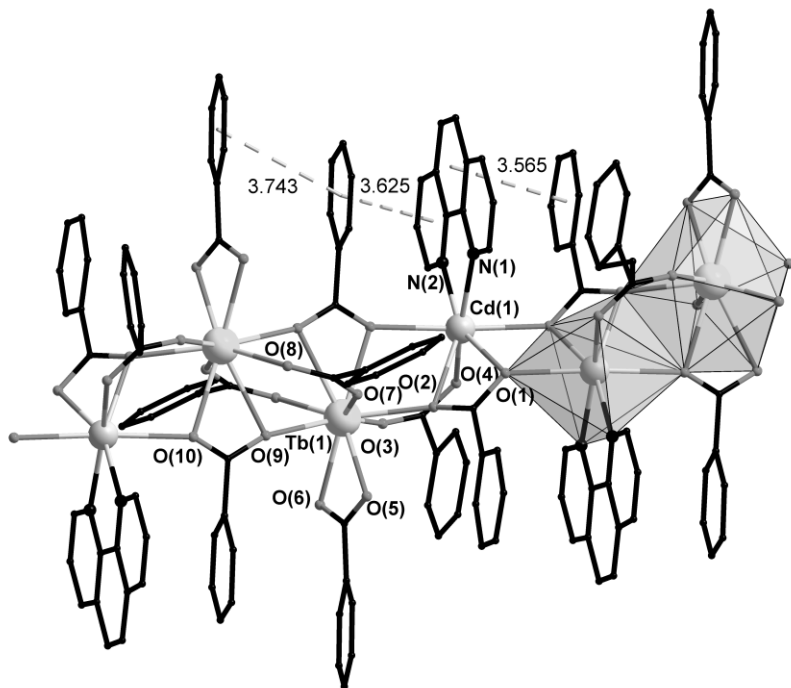


Рисунок 1 – Фрагмент полимерной цепи **1**. Атомы водорода и фтора не показаны.

Комплексы **1** и **2** демонстрируют яркую металл-центрированную люминесценцию в красной области спектра. Выявлено, что для полимерного соединения **1** и молекулярного **2** значительно различаются значения квантовых выходов люминесценции ($Q_{Ln}^L = 63\%$ для **1** и 33% для **2**).

[1] Shmelev, M. A.; Kiskin, M. A.; Voronina J.K. et al, 2020, Materials, **13**, 5689.

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СУЛЬФАТА



Шорец О.Ю.^{1,2}, Шаблинский А.П.^{2,@}, Филатов С.К.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г.

Санкт-Петербург, Россия.

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН,

Санкт-Петербург, Россия

@shablinskii.andrey@mail.ru

В последние годы идет активное исследование минералов вулканических эксталакций среди которых особое место занимают сульфаты, что стимулировало рост интереса к синтезу их минералоподобных аналогов.

Образец сульфата $\text{Na}_4(\text{Ca,Cu})(\text{SO}_4)_3$ был получен методом твердофазного синтеза при 600 °C / 60 часов. Исходными реагентами являлись Na_2SO_4 (осч), CaSO_4 (осч), CuSO_4 (хч). По данным рентгенофазового анализа образец содержал небольшую примесь CuO порядка 2%. Самый сильный пик примеси не превышал 7 % от самого сильного пика $\text{Na}_4(\text{Ca,Cu})(\text{SO}_4)_3$.

Впервые фаза $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ была получена и исследована в работах [2] и [3]. По их данным сульфат кристаллизуется в гексагональной сингонии, с параметрами элементарной ячейки: $a = 15.737(3)$, $c = 22.388(4)$ Å, $V = 4801$ Å³, $Z = 18$. Кристаллическая структура данного соединения была решена и уточнена совсем недавно на природном аналоге [4]: тригональная сингония, пространственная группа $R\bar{3}$, $a = 15.7223$ (2), $c = 22.0160$ (5) Å, $V = 4713.1$ (2) Å³, $Z = 18$.

Термическое поведение $\text{Na}_4(\text{Ca,Cu})(\text{SO}_4)_3$ изучалось *in situ* на порошковом дифрактометре Rigaku «Ultima IV» (излучение $\text{CoK}\alpha$, $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, диапазон температуры 30–500 °C, шаг 20 °C). Обработку эксперимента и расчет параметров тензора термического расширения проводили в программе RTT [1].

На протяжении всего температурного интервала исследования 30–500 °C, параметры и объем увеличиваются с ростом температуры. Для полученной фазы параметры ячейки a , c и объем ячейки V в

функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени. В работы для исследуемого образца были получены главные значения тензора теплового расширения. В докладе приводится трактовка анизотропии термического расширения и ее сопоставление с кристаллической структурой.

Рентгенографические эксперименты осуществлялись в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». *Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-35-90094).*

[1] Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. Rietveld To Tensor: программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях, 2018, Физика и химия стекла. Т. 44. С. 33–40.

[2] Сперанская Е.И., Барская И.Б. Рентгенографическое и термическое исследование сплавов системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$, 1961, Журнал неорганической химии. Т.6. В.6. С. 715-717.

[3] Erdoes E., Altorfer H. Crystal data for sodium calcium sulphate $[\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3]$, 1978, J.Appl. Cryst. V.11. P. 159-160.

[4] Shablinskii A.P., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V., Avdontseva E. Yu., Knyazev A.V., Bubnova R.S. Dobrovolskyte, $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia, 2021, Mineralogical Magazine. DOI: 10.1180/mgm.2021.9

НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ NaVPO_4F КАК ВЫСОКОМОЩНЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ Na-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.

Шраер С.Д.^{1,2,@}, Антипов Е.В.^{1,2}, Федотов С.С.¹

¹ Сколковский институт науки и технологий (Сколтех), 121205,
Москва, Россия

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

@ semen011@yandex.ru

Фторидофосфаты переходных металлов зарекомендовали себя как перспективный класс катодных материалов для перезаряжаемых металл-ионных аккумуляторов (МИА) [1]. Среди них особое внимание уделяется ванадийсодержащим фторидофосфатам натрия, в том числе NaVPO_4F (NVPF) за счёт высокой теоретической удельной емкости (143 мАч/г) и высокому рабочему потенциалу. На данный момент в литературе уже описано получение моноклинной модификации NVPF со структурным типом таворита ($C2/c$) [2]. Однако данный материал демонстрирует неудовлетворительные энергетические характеристики, в том числе низкие удельную емкость и рабочий потенциал [2].

В связи с этим цель данной работы – поиск новой кристаллической модификации NVPF с высокими энергетическими показателями.

В ходе работы путём гидротермального синтеза с последующим ионным обменом впервые получен фторидофосфат NaVPO_4F со структурным типом KTiOPO_4 (КТР, калий-титанил фосфат). Кристаллическая структура соединения уточнена методом Ритвельда по данным рентгеновской дифракции (пр. группа $Pna2_1$, $a = 12.6661(3) \text{ \AA}$, $b = 6.26262(13) \text{ \AA}$, $c = 10.5938(3) \text{ \AA}$, $V = 840.33(3) \text{ \AA}^3$, $R_F = 0.0531$, $R_p = 0.0503$, $R_{wp} = 0.0667$) и подтверждена методами электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. Методом инфракрасной спектроскопии показано отсутствие полос поглощения катионов аммония, что позволяет говорить о количественном ионном обмене. На ИК-спектре также не наблюдались сигналы структурно связанных ОН-групп, что исключает замещение фтора в вершинах октаэдров VO_4F_2 . Степень окисления ванадия (3+) доказана методом электронного парамагнитного резонанса. В качестве катодного материала для натрий-ионного аккумулятора NVPF демонстрирует стабильное циклирование на скоростях разряда до 40С в диапазоне потенциалов 2.0-4.5 В отн. Na/Na^+ . Средняя удельная

емкость составила 101 мАч/г (40С) и 126 мАч/г (С/10) при комнатной температуре. На скорости разряда 5С материал сохраняет более 82% от первоначальной удельной емкости после 800 циклов заряда/разряда. Структурные трансформации при протекании электрохимической реакции изучены методом Operando. Данные результаты в совокупности с высокими коэффициентами диффузии (10^{-9} – 10^{-11} см²/с), полученными методами спектроскопии электрохимического импеданса и прерывистого потенциометрического титрования, позволяют позиционировать NVPF как перспективный электродный материал как для высокоомощных, так и для низкотемпературных аккумуляторов.

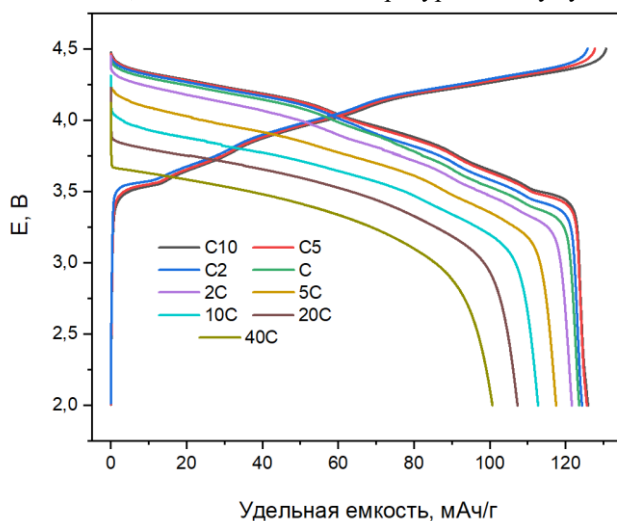


Рис. 1 Кривые гальваностатического циклирования NVPF в двухэлектродной ячейке против металлического Na на разных скоростях разряда.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (грант № 20-73-10248).

[1] Masquelier C., 2013, Chem. Rev. **8**. 6552-6591

[2] Boivin E., 2017, J. Mat. Chem. **47**. 25044-25055

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ДВУХ СИММЕТРИЧЕСКИ НЕЗАВИСИМЫХ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛЕ МЕТИМАЗОЛА

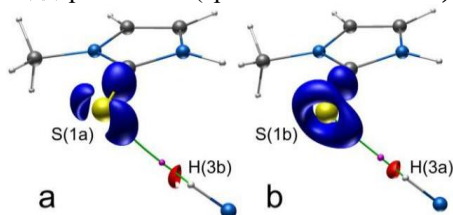
Штейнгольц С.А.[@], Файзуллин Р.Р.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

ФИЦ Казанский научный центр РАН

[@] sergey.shteingolts@yandex.ru

В работе выполнено рентгенодифракционное исследование полиморфа метимазола с $Z' = 2$. Топологический анализ экспериментальной электронной плотности позволил выявить различия в распределении зарядовой плотности тиомочевинных фрагментов двух молекул, обусловленные, прежде всего, эффектами упаковки. Атом серы S(1a) демонстрирует две локализованные области положительной деформационной плотности, в то время как атом S(1b) является более диффузным с положительной деформационной плотностью, принимающей тороидальную форму. В отличие от S(1a), пара НЭП атома S(1b), найденная путем определения областей концентрации заряда валентной оболочки, значительно искажена и более повернута относительно молекулярной плоскости. DFT расчеты в кристалле и в газовой фазе для димера также подтверждают наличие искажений валентных оболочек атомов серы, однако менее выраженные. Были выявлены артефакты чрезмерного использования либо пренебрежения коэффициентами Грам-Шарлье, что отразилось в появлении «ложных» КТ (3, +3) лапласиана электронной плотности или расщеплении истинных. Поворот НЭП, анализ функции источника и заряды атомов указывают на уменьшение порядка связи C=S и увеличение вклада канонической структуры $[\text{CH}_3-\text{N}^{(+)}=\text{C}-\text{S}^{(-)}$ в π -сопряжение. Также в работе описаны межмолекулярные водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ и взаимодействия $\text{C}=\text{S}\cdots\text{S}=\text{C}$ по типу «голова-к-голове». Исследование выполнено при поддержке РФФ (грант № 17-13-01209).

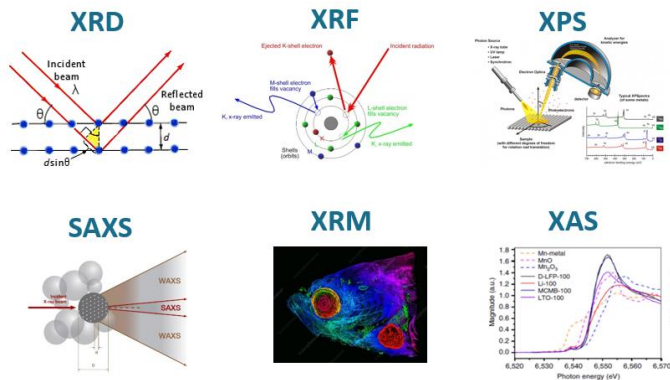


РЕШЕНИЯ В РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА НА ПРИМЕРЕ РАЗРАБОТОК SIGRAY И STOE: XAS, МИКРОXRF, МИКРО- И НАНОXRM, XRD

Шуравин А.С.^{1, @}

¹Conetech Ltd

@andrey@conetech.ru



Рентгеновские методы, такие как микроXRF (микро рентгенофлуоресцентная спектроскопия), XAS (рентгеновская спектроскопия поглощения), XRM (3D рентгеновская микроскопия) и XRD (рентгеновская дифракция), являются ключевыми для понимания структуры, состава и химического состояния веществ. Геоматериалы, альтернативная энергия, катализаторы, медицина, полупроводниковые материалы, нанотехнологии и многие другие области и объекты требуют использования рентгеновских методов исследования вещества.

Для реализации методов с максимальной эффективностью по всему миру конструируются и строятся синхротроны. По яркости источника, возможности настройки энергии излучения, получаемому разрешению ни одна лабораторная система не сравнима с синхротроном. Тем не менее, уже сегодня есть ряд решений в конструировании лабораторных систем, которые приближают их возможности к синхротронным.

В докладе речь пойдет о революционном лабораторном рентгеновском микрофокусном источнике от SIGRAY, об их уникальной рентгеновской оптике, о лабораторной microXRF системе AttoMap с чувствительностью, соответствующей чувствительности

синхротронных микронзондов 2-го поколения, о новой схеме и новой конструкции лабораторного XANES/EXAFS спектрометра QuantumLeap, об имплементированных в лабораторную систему 3D рентгеновской микроскопии Prisma трех различных режимов контрастирования, дающих комплементарную информацию, о возможности использования в одном нанотомографе TriLambda нескольких энергий излучения, о выполнении PDF анализа на системе STADI P для порошковой рентгеновской дифракции от STOE, о возможностях гибкого использования гониометра системы для монокристаллической дифракции STOE STADIVARI и т.д.

Кристаллическая структура NaSrB_5O_9 и его место в семействе слоистых боратов AMB_5O_9 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}; \text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$)

Юхно В.А.[@], Волков С.Н., Бубнова Р.С.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,

Санкт-Петербург

[@] yukhno.valentina@gmail.com

Бораты представляют значительный интерес благодаря наличию у некоторых из них нелинейно-оптических свойств и возможности их применения в качестве матрицы для люминесцентных материалов. Семейство слоистых боратов AMB_5O_9 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}; \text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) [1–5] можно разделить на две структурно близкие группы: NaMB_5O_9 и KMB_5O_9 , которые различаются топологически. Различие состоит в ориентировке пентаборатных групп между собой и способе их взаимного сочленения, что приводит к разным элементарным ячейкам.

NaSrB_5O_9 синтезирован методом твердофазных реакций, кристаллическая структура определена по монокристалльным данным, а его тепловое расширение измерено методом порошковой терморентгенографии. Данный борат кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. $P2_1/c$. Кристаллическая структура образована параллельными (010) гофрированными слоями из связанных по вершинам пентаборатных групп $[\text{B}_5\text{O}_9]^{3-}$. Группа $[\text{B}_5\text{O}_9]^{3-}$ состоит из трех треугольников BO_3 и двух тетраэдров BO_4 , которые конденсируются в двойное кольцо через общий тетраэдр.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ РДМИ. Исследования выполнялись в рамках проекта РФФИ (18-29-12106 мк).

- [1] Wu L., 2007, J. Solid State Chem. **180**. 1470-1475.
- [2] Fayos J., 1985, Acta Cryst. **41**. 1394-1396.
- [3] Tu J-M., 1995, Acta Cryst. **51**. 341-343.
- [4] Zhou L., 2013, J. Mol. Struct. **1049**. 473-478.
- [5] Zhang M., 2011, J. Solid State Chem. **184**. 825-829.

НОВЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 1,4-ДИАЗАБУТАДИЕНАМИ

Ямбулатов Д.С.^{1,@}, Николаевский С.А.¹, Шмелёв М.А.¹, Кискин М.А.¹,
Бабешкин К.А.¹, Ефимов Н.Н.¹ и Ерёменко И.Л.¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31*

@Yambulatov@yandex.ru

Диазабутадиены относятся к классу редокс-активных лигандов - могут обратимо принимать до двух электронов, меняя свою степень окисления, с образованием радикала (один электрон) или дианиона (два электрона). Таким образом, комплексы металлов с дииминами могут обладать переключаемыми физическими свойствами^[1].

Ранее мы показали, что замена двух молекул пиридина в комплексе йодида кобальта(II), который является моноионным магнитом, на дииминный лиганд приводит к улучшению его характеристик^[2]. Карбоксилатные комплексы металлов также являются перспективными для конструирования новых магнитных материалов^[3].

Целью данной работы был синтез комплексов, содержащих как анионы карбоновых кислот, так и диазадиены. Мы полагаем, что сочетание двух факторов - электронной лабильности дииминов и разнообразия структурных форм карбоксилатов могут привести к созданию новых материалов с управляемыми физическими свойствами. Синтез комплексов, их строение, и некоторые свойства будут обсуждены в рамках доклада.

- [1] I. L. Fedushkin, D. S. Yambulatov, A. A. Skatova, E. V. Baranov, S. Demeshko, A. S. Bogomyakov, V. I. Ovcharenko, E. M. Zueva, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 9825–9833.
- [2] D. S. Yambulatov, S. A. Nikolaevskii, M. A. Kiskin, T. V. Magdesieva, O. A. Levitskiy, D. V. Korchagin, N. N. Efimov, P. N. Vasil'ev, A. S. Goloveshkin, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko, *Molecules* **2020**, 25, 2054.
- [3] S. A. Nikolaevskii, D. S. Yambulatov, J. K. Voronina, S. N. Melnikov, K. A. Babeshkin, N. N. Efimov, A. S. Goloveshkin, M. A. Kiskin, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko, *ChemistrySelect* **2020**, 5, 12829–12834.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФН, проект 19-13-00436.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ АСТРОФИЛЛИТА: СТРУКТУРНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ К ОБРАЗОВАНИЮ МОНОКЛИННЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ

Ямнова Н.А.^{1,@}, Аксенов С.М.^{2,3}

¹Московский государственный университет, Москва

²ФИЦ «Кольский научный центр» РАН, Апатиты

³ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва
@natalia-yamnova@yandex.ru

Минералы надгруппы астрофиллита – слоистые титаносиликаты, основу структур которых составляют трехслойные (НОН)-пакеты, центральная часть которых образована плотноупакованным *O*-слоем из *C*(*M*)-октаэдров, периферийные – гетерополиэдрическими *H*-слоями из чередующихся цепочек $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}_{\infty}$ и *D*-октаэдров (полуоктаэдров). Общая формула минералов надгруппы астрофиллита может быть записана в виде: $A_{2p}B_rC_7D_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2X^O_{D2}X^O_{A4}X^P_{Dn}$, где *C* – катионы октаэдрического *O*-слоя ($^{[6]}C = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Fe}^{3+}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$); *D* – катионы гетерополиэдрического *H*-слоя ($^{[6,5]}D = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Fe}^{3+}$); $A_{2p}B_r$ – состав межслоевого пакетного пространства, где *A* = K, Cs, Li, Ba, H₂O, □; *B* = Na, Ca, Ba, H₂O, □; *p* = 1, 2; *r* = 1, 2; $X = X^O_{D2}X^O_{A4}X^P_{Dn} = \text{O}, \text{OH}, \text{F}$ и H₂O; *n* = 0, 1, 2 [1]. Механизмы образования триклинной и моноклинной разновидностей минералов надгруппы астрофиллита рассмотрены с позиций модулярного подхода, а также с учетом особенностей состава, строения и симметрии комплексов с 1D- и 2D-периодичностью, формирующих (НОН)-пакеты с различной топологией [2,3]. В *H*-слое (симметрия *cm*) обеих разновидностей выделены два блока с 1D-периодичностью вдоль кратчайшего ($Ta \sim 5.3 \text{ \AA}$) параметра: блок (I) $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}_{\infty}$ и блок (II) $(\text{TiSi}_2\text{O}_6\text{O})^{2-}_{\infty}$. В *O*-слое (симметрия *c2/m*) выделены параллельные блокам (I) и (II) зигзагообразные ленты из связанных по общим ребрам кристаллографически эквивалентных *M*-октаэдров: *M*2-октаэдров среднего размера ($\langle M2-O \rangle \sim 2.16 \text{ \AA}$) в триклинной структуре и *M*4-октаэдров малого размера ($\langle M4-O \rangle \sim 2.09 \text{ \AA}$) в моноклинной структуре. Способ объединения октаэдрических лент *O*-слоя с блоками (I) и (II) в линейных комплексах определяет их топологию, которая принципиально отличается в триклинной и моноклинной структурах (рисунок). Главным фактором в образовании двух типов комплексов является соразмерность длин ребер *M*-октаэдров и расстояний между

апикальными О-вершинами блоков (I) и (II). Характерные для *M*-октаэдров большинства триклинных минералов небольшие диапазоны (Δl_1) средних значений расстояний катион–анион (*d*) в ряду $M1 > M2 > M3 > M4$ и длин (О–О)-ребер (Δl_2) ($\Delta l_1 = d_{\text{макс}} - d_{\text{мин}} = 0.05 \text{ \AA}$; $\Delta l_2 = 0.48 \text{ \AA}$), способствуют уменьшению размерного несоответствия между *O*- и *H*-составляющими (*HOH*)-пакета. В моноклинной структуре диапазоны расстояний значительно больше ($\Delta l_1 \sim 0.3 \text{ \AA}$; $\Delta l_2 = 0.78 \text{ \AA}$), что ограничивает выбор апикальных вершин. В результате к малому *M4*-октаэдру ($\langle M-O \rangle \sim 2.09 \text{ \AA}$) с преобладанием Mg в составе *M4*-позиции примыкают две цепочки из Si-тетраэдров с наименьшими расстояниями ($3.06 \text{ \AA}$) между апикальными О-вершинами.

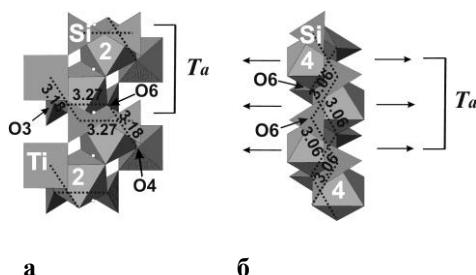


Рисунок. Объединение лент из *M*-октаэдров *O*-слоя с компонентами *H*-слоев в триклинной (а) и моноклинной (б) структурах. Обозначены длины (Å) ребер *M*-октаэдров, связанных с апикальными О-вершинами Si-тетраэдров и Ti-октаэдров.

В триклинной структуре к ленте из *M*-октаэдров примыкают компоненты *H*-слоя, связанные отражением в центре инверсии, в моноклинной структуре – цепочки из Si-тетраэдров, связанные поворотом вокруг оси 2. При формировании (*HOH*)-пакета триклинной структуры из элементов симметрии *H*-слоя и *O*-слоя сохраняются только центры инверсии. В моноклинной структуре присутствие 1D-периодического комплекса, центральная и периферийные части которого образованы параллельными **Ta** линейными фрагментами с непрерывными связями из кристаллографически эквивалентных полиэдров (*M4*-октаэдров и Si-тетраэдров), сохраняет исходную симметрию *H*-слоев (*cm*) и *O*-слоя (*c2/m*), и симметрия (*HOH*)-пакета становится (*c2/m*).

- [1] Sokolova E. et al., 2017, Min. Mag., **81**, 143–153.
 [2] Расцветаева Р.К. & Аксенов С.М., 2011, Кристал., **56**, 975–1000.
 [3] Ямнова Н.А., 2019, Дисс. на соиск. уч. степ. докт. геол.-мин. наук, Москва, МГУ, 504 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕЗИСЫ	1
<u>Абакумов А.М.</u> ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕ- ТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	3
<u>Абдульмянов А.Р., Григорьев М.С., Сережкин В.Н.</u> СТРУКТУРА ПРОПИО- НАТОУРАНИЛАТА ГУАНИДИНИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ ПРОПИОНАТ-ИОНОВ	4
<u>Абрамов П.А.</u> π - π ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТРУКТУРАХ ГИБРИДНЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ	6
<u>Абрамович А.И., Амарантов С.В.</u> АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ О- ДИХЛОРБЕНЗОЛ–АЦЕТОНИТРИЛ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И ШИРОКОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАС- СЕЯНИЯ	8
<u>Авдонцева М.С., Золотарев А.А., Кржижановская М.Г., Сокол Э.В., Кривови- чев С.В.</u> СУЛЬФАТЫ ГОРЕЛЫХ ОТВАЛОВ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНО- ГО БАСЕЙНА	10
<u>Аксенов Д.А., Боев А.О., Федотов С.С.</u> ПОИСК НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	12
<u>Аксенов С.М., Мерлино С.</u> КРИСТАЛЛОХИМИЯ, МОДУЛЯРНОСТЬ И ОСО- БЕННОСТИ СИММЕТРИИ И ПОЛИТИПИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИ- НЕНИЙ С OD (“ORDER-DISORDER”) СТРУКТУРАМИ	13
<u>Албакаджажи М., Сережкин В.Н.</u> КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ AnS _n (An – Th, U, Np, Pu, Am, Cm или Cf) В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ	14
<u>Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А.</u> АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НЕКО- ТОРЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ	15
<u>Александров Е.В.</u> КОРРЕЛЯЦИИ СТРУКТУРА-ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЗАЙН ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ	16
<u>Смирнова Е.С., Алексеева О.А., Артемов В.В., Хмеленин Д.Н., Гудим И.А.</u> СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ Sm _{1-x} Bi _x Fe _{3-y} Al _y (BO ₃) ₄	17
<u>Алирова И.С., Солдатова Н.С., Иванов Д.М.</u> ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ И ДРУ- ГИЕ НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТЕТРАХЛОРОАУРАТАХ ДИАРИЛИОДОНИЯ	19
<u>Алхимова Л.Е., Гончаренко А.Н., Ширяев А.А., Бурханова Т.М., Сафин Д.А.</u> ХИРАЛЬНЫЙ (1R,2R)-N,N'-БИС-(САЛИЦИЛИДЕН)-1,2-ДИФЕНИЛ-1,2- ЭТАНДИАМИН: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, АНАЛИЗ ПОВЕРХ- НОСТИ ХИРШФЕЛЬДА, ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, ФОТОФИЗИЧЕ- СКИЕ СВОЙСТВА И IN SILICO ПРОТИВОГРИБКОВАЯ АКТИВНОСТЬ	20
<u>Амарантов С.В.</u> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАНОКОМПОЗИТОВ ЧЕРЕЗ МОДЕЛЬ "ЯДРО-ОБОЛОЧКА" МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ	22
<u>Анаников В.П.</u> КАКИЕ СТРУКТУРНЫЕ МЕТОДЫ НУЖНЫ ДЛЯ ИССЛЕ- ДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ?	24
<u>Андрienko И.В., Коваленко Е.А.</u> СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИ- ОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАВИТАНДОВ КУКУРБИТУРИЛОВ	25

<u>Асланов Л.А., Избякова А.С., Чернышев В.В., Тафеенко В.А., Ширяев А.А.</u>	26
КИНЕТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ НАД КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ЦИАМЕЛУРАТОВ s-, p-, d-, И f-МЕТАЛЛОВ	
<u>Терехов В.А., Камаев Г.Н., Барков К.А., Курило Н.А., Величко К.Е.</u>	27
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК SiO_x ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМОСТИМУЛИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПО ДАННЫМ УМРЭС	
<u>Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г.</u>	29
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ И КВАНТОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО ДАВЛЕНИЯ ГАЛОГЕННЫХ, ХАЛЬКОГЕННЫХ И ПНИКТОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ	
<u>Барышников О.В., Потаенко М.А., Комарова М.И., Стефанович С.Ю.,</u>	30
Лазорьяк Б.И. ДВУХ – И ТРЕХ ВАЛЕНТНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ВАНАДАТАХ СТРОНЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТА: СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
<u>Беззубов С.И., Калле П., Татарин С.В., Смирнов Д.Е.</u>	31
МОДУЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ, ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III)	
<u>Беккер Т.Б., Ращенко С.В.</u>	33
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ ФТОРИДОБОРАТОВ С АНТИЦЕОЛИТНОЙ СТРУКТУРОЙ	
<u>Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Поволоцкий А.В., Колесников И.Е.,</u>	35
Шорей О.Ю. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ БОРАТОВ $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ И $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$	
<u>Благов М.А., Спицына Н.Г., Крапивин В.Б., Симонов С.В.</u>	36
ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СПИНОВЫМ СОСТОЯНИЕМ ЖЕЛЕЗА(III) И СТРУКТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКОЙ КАТИОНА В МУЛЬТИМАГНИТНОЙ СОЛИ $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	
<u>Блатов В.А.</u>	37
ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕКОНСТРУКТИВНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ	
<u>Блатова О.А., Голов А.А., Блатов В.А.</u>	38
МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОСБОРКИ ЦЕОЛИТОВ «СВЕРХУ ВНИЗ» И «СНИЗУ ВВЕРХ» МЕТОДОМ ТАЙЛИНГОВ	
<u>Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И.</u>	39
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА CaSnO_3 В ХОДЕ РЕАКЦИИ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АЦЕТОНА	
<u>Богданов Н.Е., Милашинович В., Захаров Б.А., Болдырева Е.В., Молчанов К.</u>	40
СТЭКИНГ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕМИХИНОНОВЫХ РАДИКАЛОВ В УСЛОВИЯХ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР	
<u>Богданов Н.Е., Захаров Б.А., Чернышов Д.Ю., Паттисон Ф., Болдырева Е.В.</u>	41
СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ФОСФИТА ГЛИЦИНИНА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ФАЗУ. ПРИМЕР РАДИКАЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ВЫБОРА ОБОРУДОВАНИЯ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
<u>Боев А.О., Федотов С.С., Абакумов А.М., Стивенсон К.Дж., Хенкельман Г.,</u>	42
Аксенов Д.А. РОЛЬ АНТИСТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ	
<u>Бойцова О.В., Садовников А.А.</u>	43
ФОТОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА	
<u>Болдырева Е.В., Захаров Б.А.</u>	45
КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ФОТО- И ТЕРМО- МЕХАНИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ	

<u>Болталин А.И., Бахтиярова Л.К., Воробьева А.А., Максимова О.В., Васильев А.Н., Шванская Л.В., Лысенко К.А., Троянов С.И., Морозов И.В.</u> НОВЫЕ ОКСАЛАТОНИКЕЛАТЫ С МОНО- ($[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$) И БИЯДЕРНЫМ ($[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$) АНИОНОМ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	46
<u>Борисов А.С., Сийдра О.И., Ковругин В.М., Голов А.А., Депмайер В., Назарчук Е.В., Хольцхайд А.</u> МИНЕРАЛОПОДОБНЫЕ БЕЗВОДНЫЕ КАРКАСНЫЕ СУЛЬФАТЫ МЕДИ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ: НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ТОПОЛОГИЙ	48
<u>Бритвин С.Н.</u> КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ФОСФИДОВ Fe и Ni	50
<u>Бронзова Ю.М., Верещагин О.С., Золотарев А.А., Кузнецова Л.Г., Рождественская И.В., Франк-Каменецкая О.В., Штукенберг А.Г.</u> ИЗОМОРФИЗМ, ХИМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ДИССИММЕТРИЗАЦИЯ Li-ТУРМАЛИНОВ	52
<u>Бронзова Ю.М., Франк-Каменецкая О.В.</u> ИЗОМОРФИЗМ, ХИМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ДИССИММЕТРИЗАЦИЯ Li-Al-ТУРМАЛИНОВ	54
<u>Бубнова Р.С., Юхно В.А., Филатов С.К.</u> РАЗОРИЕНТИРОВКА ТРЕУГОЛЬНИКОВ VO_3 В БОРАТАХ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА	56
<u>Бубнова Р.С., Юхно В.А., Филатов С.К.</u> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПОИСКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	57
<u>Буйкин П.А., Котов В.Ю., Илюхин А.Б., Корлюков А.А.</u> НЕОБЫЧНЫЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА ВЕГАРДА ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ЭНЕРГИИ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ПОЛУПРОВОДНИКА	58
<u>Васильев С.Г., Кузнецова Е.И., Лазарев И.Д., Фельдман Э.Б.</u> ФОРМА И ВТОРОЙ МОМЕНТ ЛИНИИ ЯМР В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ ЦЕПОЧКАХ ЯДЕР ^1H В МОНОКРИСТАЛЛЕ ГАМБЕРГИТА ($\text{V}_2\text{VO}_3\text{OH}$)	60
<u>Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Вундер Б., Франк-Каменецкая О.В., Вильке Ф.Д.Х., Власенко Н.С., Шиловских В.В., Бочаров В.Н., Данилов Д.В.</u> СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТУРМАЛИНОВ, ОБОГАЩЕННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ (La, Nd, Eu, Yb)	62
<u>Кирюхина Г.В., Верченко П.А., Якубович О.В.</u> НОВЫЕ Na,Ni-ФОСФАТЫ: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ	64
<u>Волков С.Н., Чаркин Д.О., Бубнова Р.С.</u> КРИСТАЛЛОХИМИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ СЕРЕБРА	66
<u>Вологжанина А.В., Корлюков А.А., Гойзман М.С.</u> СРАВНЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ БИКАЛУТАМИДА И АБИРАТЕРОНА В КРИСТАЛЛАХ И КОМПЛЕКСАХ С БЕЛКАМИ	68
<u>Володин А.Д., Корлюков А.А., Смольяков А.Ф.</u> КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ IN SITU ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: СЛАБЫЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	69
<u>Воробьева А.А., Болталин А.И., Данилович И.Л., Васильев А.Н., Кустов Л.М., Тафеев В.А., Лысенко К.А., Троянов С.И., Морозов И.В.</u> НИТРАТОМЕТАЛЛАТЫ ПИРИДИНИЯ И ИМИДАЗОЛИЯ: ОТ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ К КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СТРУКТУРАМ	70
<u>Воронина Ю.К.</u> ВЛИЯНИЕ КООРДИНИРУЮЩЕГО АТОМА МЕТАЛЛА НА МОЛЕКУЛЯРНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	72

<i>Гаврюшкин П.Н., Сагатова Д., Сагатов Н.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ab initio МЕТОДОВ ПРЕДСКАЗАНИЯ СТРУКТУР И РАСЧЁТА ЭНЕРГИИ ГИББСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ	73
<i>Kevin Linberg, Adam A.L. Michalchuk, Ana Belenguer, Boris A. Zahkharov, Anna A. Gaydamaka, Nico Giordano, Franziska Emmerling, Elena V. Boldyreva.</i> IN-SIGHTS INTO MECHANOCHEMICAL REACTIONS USING HIGH-PRESSURE XRD AND DFT SIMULATIONS	75
<i>Гайдамака А.А., Архипов С.Г., Захаров Б.А., Сереткин Ю.В., Болдырева Е.В.</i> СОЛИ ГУАНИНА С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ Т, Р	76
<i>Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М.</i> ЛАКТАТЫ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ УНИВЕРСАЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	78
<i>Герасимова Д.П., Файзуллин Р.Р., Захарычев Д.В., Сайфина А.Ф., Вандюкова И.И., Курбангалиева А.Р., Лодочникова О.А.</i> ХИРАЛЬНО-ЗАВИСИМАЯ ГЕОМЕТРИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ КАК КЛЮЧ К ПОНИМАНИЮ ЭНАНТИОФОБНОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕРИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПИРОЛИНОВ	80
<i>Глазунова Т.Ю., Болтков Е.Д., Стешенко Д.А., Белоусов Ю.А., Кискин М.А., Лермонтова Э.Х.</i> СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ФТОРОТРИФТОРАЦЕТАТОВ РЗЭ – НА	81
<i>Гнедов А.А., Пушкин Д.В., Григорьев М.С., Сережкина Л.Б.</i> СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО КОМПЛЕКСА УРАНИЛА С АДИПИНАТ-ИОНАМИ И ЦИАНОГУАНИДИНОМ	82
<i>Гончаренко В.Е., Белоусов Ю.А., Овакимян С.А.</i> АЦИЛПИРАЗОЛОНАТЫ ПЛАТИНЫ(II) КАК ЛИГАНДЫ В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ С ЛАНТАНИДАМИ: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ	83
<i>Горбунова Ю.Г.</i> УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЗА СЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ	85
<i>Горелова Л.А., Пахомова А.С., Кривовичев С.В., Дубровинский Л.С.</i> ПОВЕДЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ПОЛЕВОГО ШПАТА С ТОПОЛОГИЕЙ ПАРАЦЕЛЬЗИАНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ	87
<i>Горшков Е.В., Шилов Г.В., Юрьева Е.А., Алдошин С.М.</i> СИНТЕЗ ИНДОЛИН-ФЕНАНТРОЛИНОВОГО СПИРООКСАЗИНА – ФОТОУПРАВЛЯЕМОГО КОМПОНЕНТА ДЛЯ ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ	89
<i>Гребенюк Д.И., Цымбаренко Д.М.</i> НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ	91
<i>Гребенюк Д.И., Цымбаренко Д.М.</i> ПОЛИЯДЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ РЗЭ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ОСОБЕННОСТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ	93
<i>Русейкина А.В., Молокеев М.С., Григорьев М.В., Остапчук Е.А.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ SrScCuS ₃	95
<i>Гридин Д.М., Аксенов С.М., Банару А.М., Кривовичев С.В.</i> ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, СТЕХИОМЕТРИЯ И СТРУКТУРНАЯ СЛОЖНОСТЬ БЕРИЛЛОБОРАТОВ СО СМЕШАННЫМИ TrT-, TT- и TrTT-КАРКАСАМИ	96

<i>Гридчина В.М., Хрыкина О.Н., Болотина Н.Б.</i> АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ	98
<i>Гринёв В.С., Линькова Е.И., Борисова А.С., Егорова А.Ю.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ 8А-ФЕНИЛ И 8А-(<i>n</i> -ТОЛИЛ)-ГЕКСАГИДРОПИРРОЛО[1,2- <i>a</i>]ПИРИМИДИН-6(2 <i>H</i>)-ОНЫ	100
<i>Губайдуллин А.Т., Бредихина З.А., Файзуллин Р.Р., Лодочникова О.А., Бредихин А.А.</i> СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА, ХИРАЛЬНОСТЬ МОЛЕКУЛ И СПОСОБНОСТЬ К ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЮ – СЛУЧАЙ АЛКИЛФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИЦЕРИНА	102
<i>Гурбанова О.А., Евдокимов А.И., Антипин А.В., Димитрова О.В., Волков А.С.</i> ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ В КАЛЬЦИЕВЫХ БОРОФOSFATНЫХ СИСТЕМАХ	103
<i>Гуреев Я.Э., Корчагин Д.В., Шилов Г.В., Моргунов Р.Б., Алдошин С.М.</i> Лп КОМПЛЕКСЫ С ДИАЦЕТИЛБИСГИДРАЗОНАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	105
<i>Гуржий В.В., Тюменцева О.С., Корняков И.В., Кривовичев С.В.</i> СИНТЕЗ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛОВ: КЛЮЧ К ПОНИМАНИЮ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕНЕНИЯ УРАНОВЫХ РУД И ЯДЕРНЫХ ОТХОДОВ	106
<i>Гуцев Л.Г., Парфёнов А.А., Ямилова О.Р., Сагдуллина Д.К., Новиков А.В., Рамачаноран Б.Р., Стивенсон К.Ж., Алдошин С.М., Трошин П.А.</i> ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ И СЕЛЕКТИВНЫХ ДАТЧИКОВ ГАЗА АММИАКА НА ОСНОВЕ Ga^+SCl_2 ПЕРОВСКИТА	108
<i>Дейнеко Д.В., Антропов А.А., Морозов В.А., Крутяк Н.Р.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ $\text{Na}_3\text{Lu}_{1.8-x}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$	110
<i>Дейнеко Д.В., Морозов В.А., Никифоров И.В., Лазорьяк Б.И.</i> СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТОВ $\text{Ca}_{9.5-x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$	112
<i>Дембицкий А.Д., Аксенов Д.А., Федотов С.С.</i> ПОИСК НОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	114
<i>Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Бирюков Я.П., Поволоцкий А.В., Колесников И.Я., Филатов С.К.</i> БОРАТЫ $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4 \cdot \text{Er}^{3+}$ И $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$: ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ	115
<i>Дихтяр Ю.Ю., Дейнеко Д.В., Болдырев К.Н.</i> ФОСФАТЫ $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7 \cdot \text{Ln}^{3+}$, ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ	117
<i>Добрецова Е.А., Кириухина Г.В., Якубович О.В., Симонов С.В., Воронов В.В., Алимов О.К., Гурьев Д.А., Русанов С.Я., Кашин В.В., Кутовой С.А., Власов В.В., Цветков В.Б.</i> СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИТТРИЕВОГО СКАНДАТА, ВЫРАЩЕННОГО МЕТОДОМ МИНИ-ПЬЕДЕСТАЛА С ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ	119
<i>Avilov S.V., Domashevskaya E.P., Bitutskaya L.A.</i> ZnO MULTIPOD HIERARCHICAL NANOFORMS MODELING	121
<i>Жуковская Е.С., Сипина Е.В., Дейнеко Д.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КАЛЬЦИЙ-КАДМИЙ ФОСФАТОВ С ВИТЛОКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ	123
<i>Замятин Д.А.</i> КЛАСТЕРИЗАЦИЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ ЗОНАЛЬНЫХ ПО СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЦИРКОНОВ	125

<i>Захаркин М.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В., Стивенсон К.Дж.</i> СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ СО СТРУКТУРОЙ NASICON	127
<i>Захаров А.Ю., Калле П., Беззубов С.И.</i> СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КАТИОННЫХ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ Ir (III) С РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛИИОДИДНЫМИ АНИОНАМИ	129
<i>Захарова Е.Ю., Маханёва А.Ю., Кузнецов А.Н.</i> СОЕДИНЕНИЯ С КУБООКТАЭДРИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ {Pd(Pt) ₁₂ M} (M – p/ 3d- МЕТАЛЛ): ОТ БИНАРНЫХ СИСТЕМ К ТРОЙНЫМ И ЧЕТВЕРНЫМ	131
<i>Захарычев Д.В., Файзуллин Р.Р., Сайфина А.Ф., Лодочникова О.А.</i> ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕЖФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ И ТРАНСФОРМАЦИЙ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ МЕТИМАЗОЛА	133
<i>Золотарев А.А., Кривовичев С.В.</i> НЕОБЫЧНАЯ МНОГОУРОВНЕВАЯ СТРУКТУРА МИНЕРАЛА ИЛЬМАЙОКИТА	134
<i>Зорина Л.В., Симонов С.В., Сасновская В.Д., Ягубский Э.Б.</i> НЕОБЫЧНАЯ МЕАНДРОВАЯ СТРУКТУРА ЦЕПОЧКИ В НОВЫХ КОМПЛЕКСАХ 4f-3d МЕТАЛЛОВ $\{[Ln(dapsc)(H_2O)_2][M(III)(CN)_6]\}_n \cdot 3n(H_2O)$	136
<i>Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К.</i> СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТА(II) (ГИДРОКСИМЕТИЛ)ТРИФЕНИЛФОСФОНΙΑ	137
<i>Ивков С.А., Ситников А.В., Домашевская Э.П.</i> ОБРАЗОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОКОМПОЗИТАХ (CoFeZr) _x (MgF ₂) _{100-x} .	138
<i>Ивишин К., Метлушка К., Зиннатуллин Р., Никитина К., Крупская Ю., Кнунфер М., Катаева О.</i> НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И F _x TcNQ (X=2, 4)	140
<i>Ивишин К., Катаева О., Нор М., Хампел С., Бюхнер Б., Кнунфер М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СОКРИСТАЛЛЕ ТЕТРАЦЕН-F ₄ TcNQ ПОСРЕДСТВОМ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ	142
<i>Изатулина А.Р., Русаков А.В., Кузьмина М.А., Франк-Каменецкая О.В.</i> СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Ca, Sr)[C ₂ O ₄] _n H ₂ O: ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ И ИОННЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ	143
<i>Изотова Е.Д., Рудакова М.А., Крутьева М.А., Акберова Н.И.</i> ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ СИЛАНОЛЬНЫХ И СИЛОКСАНОВЫХ СВЯЗЕЙ В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ КРЕМНИЕВЫХ КИСЛОТ	144
<i>Илюхин А.Б., Коротеев П.С., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н.</i> ДЕСОЛЬВАТАЦИОННЫЕ SCSC ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ 4d- и 5f- МЕТАЛЛОВ	146
<i>Исламов Д.Р., Ильин А.В., Сайфина А.Ф., Герасимова Д.П., Лодочникова О.А.</i> ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭНАНТИОЧИСТОГО МЕТИЛ-2,3-БИС-(2,5-ДИОКСОПИРРОДИН-1-ИЛ)-ПРОПАНОАТА ИЗ РАЦЕМИЧЕСКОГО РАСТВОРА	148
<i>Исламов Д., Клочкова Э., Бикмуллин А., Валидов Ш., Юсупов М., Усачев К.</i> ВЫДЕЛЕНИЕ, ОЧИСТКА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГТФАЗЫ ERA ИЗ ЗОЛОТИСТОГО СТАФИЛОКОККА ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДОМ РСА	149

<i>Исмагилова Р.М., Житова Е.С., Золотарев А.А., Кривовичев С.В.</i> ВЫСОКО-ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАММЕРИТА И ЕГО ТРЕТЬЕЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ	150
<i>Кабанов А.А., Морхова Е.А., Ляйзеганг Т., Адамс Ш., Блатов В.А.</i> ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ Zn-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ: АНАЛИЗ БАЗЫ ДАННЫХ ICSD	152
<i>Кабанова Н.А.</i> ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АТОМНЫХ СЕТОК МИНЕРАЛОВ	154
<i>Казакова А.В., Тиунова А.В., Корчагин Д.В., Ягубский Э.Б.</i> ПЕРВЫЙ ПРОВОДЯЩИЙ СПИН-КРОССОВЕР НА ОСНОВЕ КАТИОННОГО КОМПЛЕКСА $Mn(III)$ С ЭЛЕКТРОНОАКТИВНЫМ TCNQ С ГИСТЕРЕЗИСОМ 50 К	155
<i>Калашиникова С.А., Корняков И.В., Гуржий В.В.</i> СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МОРФОТРОПНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В ГРУППЕ СОЕДИНЕНИЙ $M[(UO_2)(CH_3COO)_3](H_2O)_n$ ($M = Na, K, Rb, Cs; n = 0-1.0$)	157
<i>Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А.</i> СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ПРИРОДА ОКРАСКИ КАРЛТОНИТА (МОН-СЕНТ-ИЛЕР, КАНАДА) И ФТОРКАРЛТОНИТА (МУРУН, РОССИЯ)	159
<i>Караваяев И.А., Савинкина Е.В., Давыдова М.Н., Бузанов Г.А., Григорьев М.С.</i> КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ НИТРАТЫ СКАНДИЯ, ИТРИЯ, ИНДИЯ – МОЧЕВИНА – ВОДА	161
<i>Кендин М.П., Цымбаренко Д.М.</i> СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННО ГИБКИХ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ – ПРЕКУРСОРОВ НАНОМАТЕРИАЛОВ	163
<i>Кирюхина Г.В., Якубович О.В.</i> НОВЫЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИ ВЕРОЯТНЫЕ ОКСОСОЛИ КАЛИЯ И МАРГАНЦА: ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ	164
<i>Киселева М.А., Захаров А.Ю., Беззубов С.И.</i> СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) И ИРИДИЯ(III) С β -ДИКЕТОНАМИ	166
<i>Кискин М.А.</i> МАГНИТНОЕ РАЗБАВЛЕНИЕ И ИЗМЕНЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ	168
<i>Клечковская В.В., Орехов А.С., Кононова С.В.</i> САМОСБОРКА И САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ.	169
<i>Козлова А.П., Аюпджанян Т.Г., Рупасов С.И., Панкратов В.</i> ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ $AlON$	173
<i>Коняева И.А., Сафин Д.А.</i> АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОНОВ	175
<i>Копотков В.А., Корчагин Д.В., Симонов С.В., Зорина Л.В., Якушев И.А., Ягубский Э.Б.</i> СЕМИКООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Er^{III} С ПЕНТАДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ (N_5O_2)	177
<i>Копылова Ю.О., Кржжжановская М.Г., Бочаров В.Н., Власенко Н.С., Шилдовских В.В.</i> ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ СТИЛУЭЛЛИТА И ТАДЖИКИТА	178
<i>Корнеев А.В., Франк-Каменецкая О.В., Кузьмина М.А.</i> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА КРИСТАЛЛОХИМИЮ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Ti-СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИЛАПАТИТОВ	180
<i>Корнейчик О.Е.</i> ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ МЕТОДОВ МОНОКРИСТАЛЛЬНОЙ ДИФРАКЦИИ ОТ КОМПАНИИ RIGAKU OXFORD DIFFRACTION	182

<i>Котельникова Е.Н., Исаков А.И., Золотарев А.А. мл., Крючкова Л.Ю., Бочаров С.Н., Лоренц Х.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ ГОМОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ХИРАЛЬНЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ АМИНОКИСЛОТ	184
<i>Кочелдаков Д.В., Викулова Е.С., Куратьева Н.В.</i> СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β -ДИКЕТОНАТОВ ТЯЖЕЛЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	186
<i>Крамынин С.П.</i> РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НАНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА	187
<i>Крамынин С.П.</i> ОБ ИЗМЕНЕНИИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ С УМЕНЬШЕНИЕМ РАЗМЕРА НАНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА	189
<i>Кржижановская М.Г., Волков С.Н., Южно В.А., Копылова Ю.О., Бритвин С.Н., Горелова Л.А., Верецагин О.С., Бубнова Р.С.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНО- И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ	191
<i>Крикунова П.В., Шванская Л.В.</i> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЛЕНБЕРГЕРИТОПОДОБНОГО ФОСФАТА НИКЕЛЯ	192
<i>Крючкова Л.Ю., Котельникова Е.Н., Золотарев А.А., Лоренц Х.</i> СИСТЕМА ЭНАНТИОМЕРОВ РАЗНЫХ ИЗОМЕРОВ АМИНОКИСЛОТ L-ЛЕЙЦИН – L-ИЗОЛЕЙЦИН	194
<i>Кузнецова Е.С., Бердоносов П.С., Долгих В.А.</i> $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ ($0 < x \leq 1$) – НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ СЕМЕЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ФРАНЦИСИТА	195
<i>Кузьмин Н.Н., Мальцев В.В., Волкова Е.А., Болдырев К.Н.</i> КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ХРОМОВЫХ БОРАТОВ С ТЯЖЕЛЫМИ РЕДКИМИ ЗЕМЛЯМИ	197
<i>Кулелякин А.В., Борик М.А., Кораблёва Г.М., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Табачкова Н.Ю., Числов А.С.</i> ФАЗОВАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ СОЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ СКАНДИЯ И ТЕРБИЯ	199
<i>Купорев И.В., Гуржий В.В.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СТРУКТУРНАЯ СЛОЖНОСТЬ СЕЛЕНАТОВ И СЕЛЕНИТОВ УРАНИЛА	200
<i>Лазаренко В.А., Зубавичус Я.В., Дороватовский П.В.</i> РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА СТАНЦИИ РСА КУРЧАТОВСКОГО ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	201
<i>Лазорак Б.И., Стефанович С.Ю., Морозов В.А.</i> ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	203
<i>Леньшин А.С., Пешков Я.А., Величко К.Е., Канныкин С.В., Минаков Д.А.</i> ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА СТРУКТУР МНОГОСЛОЙНОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ	205
<i>Летягин Г.А., Романенко Г.В., Марюнина К.Ю., Овчаренко В.И.</i> СРАВНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРЫ ДВУХ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^R]_n$ ($R = \text{Et}, \text{Allyl}$)	206
<i>Лодочникова О.А.</i> ИНДУЦИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ СТЕРЕОИЗОМЕРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ И СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ХИРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ: РОЛЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТОНОВ	207
<i>Луцинин Н.Д., Самарин А.Ш., Федотов С.С., Антипов Е.В.</i> ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ $\alpha\text{-CrPO}_4$ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	208

<u>Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Коваленко К.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.</u>	210
МИКРОПОРИСТЫЕ И МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ $\{M_{12}(RCOO)_{12}(glycolate)_6\}$: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА	
<u>Ляшенко Л.П., Шербакова Л.Г., Колбанев И.В., Тартаковский И.И., Максимов А.А., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В.</u>	212
ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЫСОКОДЕФЕКТНЫХ ФЛЮОРИТПРОИЗВОДНЫХ R_2TiO_5 ($R = Er, Tm, Yb, Lu$)	
<u>Магомедов М.Н.</u>	214
О ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВАХ ГЦК КРИСТАЛЛА РОДИЯ	
<u>Магомедов М.Н.</u>	216
МЕТОД РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПО ТЕРМОУПРУГИМ СВОЙСТВАМ КРИСТАЛЛА	
<u>Манин А.Н., Дрозд К.В., Воронин А.П., Чураков А.В., Перлович Г.Л.</u>	218
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ И СОКРИСТАЛЛОВ МИКОНАЗОЛА	
<u>Манин А.Н., Дрозд К.В., Бойцов Д.Е., Чураков А.В., Перлович Г.Л.</u>	220
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ КЛОТРИМАЗОЛА И ТИОКОНАЗОЛА	
<u>Маринчев С.С., Абдульмянов А.Р., Григорьев М.С., Пушкин Д.В., Серезжкина Л.Б.</u>	222
НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ $Cs_2(UO_2)(NO_3)Cl_3$	
<u>Маршения С.Н., Федотов С.С., Антипов Е.В.</u>	224
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ШПИНЕЛЕЙ СОСТАВА $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	
<u>Матвейчук Ю.В., Собалев С.А., Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г.</u>	226
СЖИМАЕМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КВАНТОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ	
<u>Матюхина А.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Бабешкин К.А., Кискин М.А., Еременко И.Л.</u>	228
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ Ln^{III} С N-(3,5-ДИТРЕБУТИЛ-2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)ИЗОНИКОТИНОГИДРАЗИДОМ	
<u>Маханёва А.Ю., Захарова Е.Ю., Нестеренко С.Н., Чураков А.В., Кузнецов А.Н.</u>	230
НОВЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ И ПНИКТИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФРАГМЕНТЫ ТИПА $AuCu_3$: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА	
<u>Маханёва А.Ю., Захарова Е.Ю., Казаков С.М., Куликова М.В., Чудакова М.В., Иванцов М.И., Деметтьева О.С., Кузнецов А.Н.</u>	232
ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $PdTe_{1-x}Bi_x$: СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ПРИЛОЖЕНИИ К СИНТЕЗУ ФИШЕРА-ТРОПША	
<u>Мацаев Б.А., Лучинин Н.Д., Федотов С.С.</u>	234
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\alpha-Fe_{0.75}Cr_{0.25}PO_4$ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	
<u>Медведев А.Г., Михайлов А.А., Гришанов Д.А., Чураков А.В., Шарипов М.Ю., Трипольская Т.А., Лев О., Приходченко П.В.</u>	236
КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ГИДРОПЕРОКСОКОМПЛЕКС СВИНЦА Rn_3PbOON : СИНТЕЗ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА	
<u>Миняев М.Е., Прима Д.О., Чернышев В.М., Анаников В.П.</u>	238
ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ	

<i>Миронова Ю.С., Аксенов С.М., Ямнова Н.А., Волков А.С., Гурбанова О.А., Димитрова О.В.</i> СИНТЕЗ, УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Rb}\{\text{V}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]\}$ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАННЫХ КАРКАСОВ В СТРУКТУРАХ СОЕДИНЕНИЙ С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ $A^+ \{M^{2+}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]\}$	240
<i>Митина Д.С., Уханов А.С., Давыдов Д.И., Савченков А.В., Пушкин Д.В., Григорьев М.С., Сережкина Л.Б.</i> НОВЫЕ ИОДАЦЕТАТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА – СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ	242
<i>Митина Д.Д., Мальцев В.В., Леонюк Н.И., Горбаченя К.Н., Дейнека Р.В., Кисель В.Э., Ясюкевич А.С., Кулешов Н.В.</i> ВЫРАЩИВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ ($R = \text{Y, La, Gd}$)	244
<i>Монгилёв И.В., Королев Д.А.</i> МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sc}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	246
<i>Морозов А.В., Антипов Е.В., Абакумов А.М.</i> ЭВОЛЮЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЬ-ОЛОВЯННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2$ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ	248
<i>Морозов А.В., Моисеев И.А., Савина А.А., Никитина В.А., Боев А.О., Аксёнов Д.А., Антипов Е.В., Абакумов А.М.</i> СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ru-ЗАМЕЩЁННЫХ $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ КАК КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	249
<i>Морозов В.А., Дейнеко Д.В., Лазорак Б.И.</i> АПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА	251
<i>Морозов В.А., Посохова С.М., Дейнеко Д.В., Павлова Э.Т., Лазорак Б.И.</i> АПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ МОЛИБДАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПАЛЬМИЕРИТА	253
<i>Морозов И.В., Воробьева А.А., Деева Е.Б., Троянов С.И., Тафеенко В.А., Васильев А.Н., Волкова О.С., Данилович И.Л.</i> НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ПРОТЯЖЕННОЙ СТРУКТУРОЙ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА	255
<i>Морозова П.А., Трусов И.А., Федотов С.С., Абакумов А.М.</i> РОЛЬ H_2O ДЕФЕКТОВ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ БЕРЛИНСКИХ ЛАЗУРЕЙ ДЛЯ КАЛИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	257
<i>Морхова Е.А., Ляйзеганг Т., Кабанов А.А., Блатов В.А.</i> ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОИСК МУЛЬТИВАЛЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕН-СОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ	259
<i>Мурашова Е.В., Турсина А.И., Куренбаева Ж.М., Седельников Д.В., Гришина Ю.А., Грехов И.А.</i> ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ И p -ЭЛЕМЕНТАМИ	261
<i>Муртазоев А.Ф., Бердоносов П.С., Долгих В.А., Аксенов С.М.</i> НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	263
<i>Навасардян М.А., Чураков А.В.</i> ИЗОМОРФИЗМ И ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ НА ПРИМЕРЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ СОДЕРЖАЩИХ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ И $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}$	265
<i>Назаров Е.Е., Тябликов О.А., Федотов С.С., Антипов Е.В.</i> СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЛИТИЙ-ОБОГАЩЁННОГО $\text{Li}_{1+x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{PO}_4$	266
<i>Сергеева А.В., Назарова М.А., Житова Е.С., Топчиева О.М.</i> ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ПО СИНТЕЗУ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$	268

<i>Некрасова Д.О., Сийдра О.И., Кольмонт М., Ментре О.</i> МИНЕРАЛОПОДОБНЫЕ СУЛЬФАТЫ МЕДИ И РУБИДИЯ: СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ	269
<i>Нефедов С.Е.</i> ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ СПИРТОВ, КООРДИНИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛАТАМИ 3d МЕТАЛЛОВ	270
<i>Никифоров И.В., Дейнеко Д.В., Дускаев И.Ф., Лазорьяк Б.И.</i> ЗЕЛЁНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ В СЕМЕЙСТВЕ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТ	271
<i>Никифоров И.В., Дейнеко Д.В., Лазорьяк Б.И.</i> ВЛИЯНИЕ ЦИНКА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ В ФОСФАТАХ СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТА	272
<i>Новиков А.П., Григорьев М.С., Сафонов А.В., Герман К.Э., Хрусталева В.Н.</i> СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПЕРРЕНАТОВ И ПЕРТЕХНЕТАТОВ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПУРИНОВОГО РЯДА	273
<i>Орлова Е.Д., Савина А.А., Абакумов А.М.</i> ИЗУЧЕНИЕ $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ КАТИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ ТОМОГРАФИИ	275
<i>Орлова Е.И., Харитонов Е.П., Сорокин Т.А., Антипин А.М., Сорокина Н.И., Воронкова В.И.</i> ПОЛИМОРФИЗМ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИМОЛИБДАТОВ Ln_2MoO_6 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)	277
<i>Орлова Е.И., Харитонов Е.П., Горшков Н.В., Гоффман В.Г., Воронкова В.И.</i> ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА	279
<i>Павлова В.А., Мурашова Е.В., Грибанов А.В.</i> НОВЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СИСТЕМЫ SM-RU-SN	281
<i>Павлова Э.Т., Цыренова Г.Д., Аксенов С.М., Лазорьяк Б.И., Морозов В.А.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТАЛЛИЙ-МЕДНОГО МОЛИБДАТА	282
<i>Палий А.В., Алдошин С.М., Цукерблат Б.С.</i> КЛАСТЕРЫ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ КАК ОСОБЫЙ КЛАСС МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИКОВ	284
<i>Панкрушина Е.А., Михайловская З.А., Комлева Е.В., Ушаков А.В., Стрельцов С.В.</i> ВЛИЯНИЕ ВИСМУТА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ МОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ	285
<i>Пахарукова В.П., Яценко Д.А., Герасимов Е.Ю., Цыбуля С.В.</i> ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ОКСИДОВ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ	287
<i>Перлович Г.Л.</i> ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ	289
<i>Пирожков П.А., Савченков А.В.</i> НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВЫСОКОПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ	291
<i>Посохова С.М., Морозов В.А., Дейнеко Д.В., Павлова Э.Т., Лазорьяк Б.И.</i> ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{K}_5\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ СО СТРУКТУРОЙ ПАЛЬМИЕРИТА	293
<i>Приходченко П.В., Медведев А.Г., Михайлов А.А., Шамес А.И., Илюхин А.Б., Чураков А.В., Гришанов Д.А., Мельник Е.А., Трипольская Т.А., Лев О.</i> ГИДРОКСО-ГИДРОПЕРОКСОСТАНАТ БАРИЯ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ПЕРОВСКИТА СТАННАТА БАРИЯ	295
<i>Пушкин Д.В., Карасев М.О., Сережкин В.Н.</i> НЕПОДЕЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРЫ В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ	297
<i>Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Варламов Д.А.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНО НОВОГО МИНЕРАЛА ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА С ЗАМЕЩЕНИЕМ $\text{Cl}^- - \text{S}^{2-}$	298
<i>Ремпель А.А.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ	300

<u>Ремпель С.В., Еселевич В.А.</u> ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В БИОАКТИВНОМ НАНОКОМПОЗИТНОМ МАТЕРИАЛЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ ДОБАВОК	301
<u>Рогалева Е.Ф., Серезжкина Л.Б., Григорьев М.С., Серезжкин В.Н.</u> КОМПЛЕКС СУКЦИНАТА УРАНИЛА С ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ – СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ	303
<u>Рожков А.В.</u> ГАЛОГЕННАЯ СВЯЗЬ $Ag-I \cdots [d_2^2Pt^{II}]$ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛА В АДДУКТЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ПЛАТИНЫ	304
<u>Романенко Г.В.</u> ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ В КОМПЛЕКСАХ $Cu(hfac)_2$ С ЭТИЛ-ГЕТАРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ НИТРОКСИЛАМИ	306
<u>Рянская А.Д., Аксенов С.М., Чуканов Н.В., Касаткин А.В., Шкода Р., Нестола Ф., Нодари Л., Вотяков С.Л., Расцветаева Р.К.</u> ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДочЕНИЯ КАТИОНОВ В СТРУКТУРЕ 3Т-ПОЛИТИПА ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО ОКСИФЛОГОПИТА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА, ИК, КР И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	307
<u>Савина А.А., Саютина В.В., Абакумов А.М.</u> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $Li_{2+3}Mo_{1+3}O_3$	309
<u>Савинкина Е.В., Караваев И.А., Вергелес М.И., Бузанов Г.А., Григорьев М.С.</u> КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ НИТРАТ ЛАНТАНИДА – МОЧЕВИНА – ВОДА КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ	310
<u>Сагатов Н.Е., Инербаев Т.М., Гаврюшкин П.Н., Сагатова Д.Н., Литасов К.Д.</u> ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМАХ Ni-P И Ni-S ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ	312
<u>Сагатова Д.Н., Гаврюшкин П.Н., Сагатов Н.Е., Литасов К.Д.</u> ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРТОКАРБОНАТА МАГНИЯ ПРИ Р-Т ПАРАМЕТРАХ МАНТИИ ЗЕМЛИ	314
<u>Сайфина А.Ф., Захарычев Д.В., Губайдуллин А.Т., Штейнгольц С.А., Лодочникова О.А., Файзуллин Р.Р.</u> ПОЛИМОРФИЗМ ЛЕКАРСТВА МЕТИМАЗОЛ: СТРУКТУРНЫЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ	316
<u>Самарин А.Ш., Федотов С.С.</u> СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\alpha-VPO_4$ СО СТРУКТУРОЙ $\alpha-SrPO_4$	317
<u>Самигуллина А.И., Крутов И.А., Гаврилова Е.Л.</u> КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛФОСФОРИЛЗАМЕЩЕННОГО 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНА	319
<u>Сасновская В.Д., Зорина Л.В., Симонов С.В., Таланцев А.Д., Михайлов А.А., Костин Г.А., Ягубский Э.Б.</u> НОВЫЕ ЦЕПОЧЕЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, СОЧЕТАЮЩИЕ МАГНИТНЫЕ $[Mn(H_2daptsc)]^{2+}$ И ФОТОХРОМНЫЕ $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ ИОНЫ	320
<u>Светогоров Р.Д., Лазаренко В.А., Дороватовский П.В.</u> Использование сканирующего 2D детектора для съемки дифрактограмм на станции «РСА» КИСИ	321
<u>Сергеева А.В.</u> ДИНАМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В КРИСТАЛЛАХ ВОДНЫХ СУЛЬФАТОВ	323
<u>Сереткин Ю.В., Дементьев С.Н.</u> СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СТЕЛЛЕРИТА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ	324
<u>Сидорова Е.В., Смирнова Е.С., Сорокин Т.А., Артемов В.В., Синельников А.Н., Синельников Н.Н., Алексеева О.А.</u> СТРУКТУРА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАХЛОРОГАФНАТА ЦЕЗИЯ	326

<u>Симонов С.В., Зорина Л.В., Манакин Ю.В., Баженова Т.А., Ягубский Э.Б.</u> СЕМИКОРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЯ(III), КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОВ	328
<u>Синельщикова А.А., Енакиева Ю.Ю., Григорьев М.С., Чернышев В.В., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</u> КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПОРФИРИНИЛФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ИХ ОСНОВЕ	329
<u>Словохотов Ю.Л.</u> «ОБРАЗЫ» АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛЕ КАК НЕЧЕТКИЕ МНОЖЕСТВА	330
<u>Смирнов Д.Е., Беззубов С.И.</u> МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С N-БЕНЗИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ В КАЧЕСТВЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ	332
<u>Смирнова Е.С., Алексеева О.А., Дудка А.П., Верин И.А., Артемов В.В., Гудим И.А., Фролов К.В., Любутин И.С.</u> СТРОЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ Nd _{0.93} Bi _{0.07} Fe ₃ (BO ₃) ₄ В ИНТЕРВАЛЕ 20 – 400 К	334
<u>Смирнова К.А., Богомяков А.С., Романенко Г.В., Летягин Г.А., Толстиков С.Е., Колесников А.Э., Овчаренко В.И.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ CU(HFAC) ₂ С ПИРИДИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛАМИ МЕТОДАМИ МАГНЕТОХИМИИ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	336
<u>Смольков М.И., Шевченко А.П.</u> МЕТОДИКА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ	338
<u>Постников В.А., Сорокин Т.А., Сорокина Н.И., Кулишов А.А., Лясникова М.С., Скоротецкий М.С., Борщев О.В., Пономаренко С.А.</u> СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ НОВЫХ ЛИНЕЙНЫХ ФЕНИЛОКСАЗОЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМ БЕНЗОТИАДИАЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ	340
<u>Спицына Н.Г., Благов М.А., Крапивин В.Б.</u> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПРОТИВОИОНА И КОНФОРМАЦИИ ЛИГАНДА НА СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) В МАГНИТОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСАХ SALTRIEN-ТИПА	341
<u>Сташ А.И., Иванов С.А., Бойко В.М., Ермаков В.С., Долгушин Ф.М.</u> РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СЕГНЕТО-ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁ .	342
<u>Сташ А.И., Иванов С.А.</u> РАЗДЕЛЕНИЕ БРЭГГОВСКОГО И ДИФFUЗНОГО РАССЕЯНИЯ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МАССИВАХ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 2D ДЕТЕКТОРА.	344
<u>Stevenson, K.J.</u> ENHANCED ELECTROCATALYTIC ACTIVITIES BY SUBSTITUTIONAL TUNING OF NICKELBASED RUDDLESDEN-POPPER CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF UREA AND SMALL ALCOHOLS	346
<u>Строганова Е.А., Казаков С.М., Кузнецов А.Н.</u> НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ТРОЙНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ НИКЕЛЯ-АЛЮМИНИЯ С БЛОЧНОЙ СТРУКТУРОЙ	347
<u>Строганова Е.А., Казаков С.М., Кузнецов А.Н.</u> НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ НИКЕЛЯ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ФРАГМЕНТА AuCu ₃ : НЕТРИВИАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ	349
<u>Суров А.О., Перлович Г.Л.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ: РЕЗУЛЬТАТЫ EX-SITU И IN-SITU АНАЛИЗА	351
<u>Суслонов В.В., Солдатова Н.С., Иванов Д.М., Бокач Н.А.</u> МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТОВ	352

<i>Татарин С.В., Беззубов С.И.</i> ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) СО СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	354
<i>Терехов В.А., Величко К.Е., Барков К.А., Ситников А.В., Занин И.Е., Канькин С.В.</i> ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ Ag В ПЛЕНКАХ Ag-Si, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ	355
<i>Терещенко Д.С., Морозов И.В., Глазунова Т.Ю., Лермонтова Э.Х.</i> НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ТРЕХЪЯДЕРНЫХ ФТОРОКАРБОКСИЛАТОМЕТАЛЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ: АСПЕКТЫ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ	357
<i>Titkov V.V., Latipov E.V., Deyneko D.V., Baryshnikova O.V., Lazoryak B.I.</i> СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕНТРО- И НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ ВИТЛОКИТОПОДОБНЫХ ФОСФАТО-ВАНАДАТОВ	358
<i>Тиунова А.В., Казакова А.В., Корчагин Д.В., Язубский Э.Б.</i> КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Mn(III) С ЭЛЕКТРОАКТИВНЫМ АНИОНОМ $Ni(dmit)_2^-$	360
<i>Топникова А.П., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С., Зорина Л.В.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СИЛИКАТО-ГЕРМАНАТА $K_2Y[(Si_3Ge)O_{10}(OH)]$ С НОВЫМ ГОФРИРОВАННЫМ СЛОЕМ	362
<i>Торубаев Ю.В.</i> ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТОНОВ	364
<i>Трусов И.А., Аксенов Д.А., Федотов С.С.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ В $LiFePO_4$	365
<i>Турсына А.И., Нестеренко С.Н., Калмыков К.Б.</i> НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ La_2CoAl , La_2CoAl_2 И $LaCoAl_2$	366
<i>Уланова А.С., Никольский М.С.</i> УТОЧНЕНИЕ СТРОЕНИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ $Nd_2O_3-TiO_2-ZrO_2$	367
<i>Файзуллин Р.Р., Штейнгольц С.А., Сташ А.И., Цирельсон В.Г.</i> ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ	368
<i>Федин В.П.</i> ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА	369
<i>Шраер С.Д., Лучинин Н.Д., Самарин А.Ш., Федотов С.С.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	370
<i>Федянин И.В.</i> ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ СОЛЕЙ $4H-[1,2,3]ТРИАЗОЛ[4,5-с][1,2,5]ОКСАДИОЗОЛА$	371
<i>Фомина В.А., Карасев М.О., Пушкин Д.В., Григорян Г.З., Вологжанина А.В.</i> СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ЦИННАМАТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА	372
<i>Хищенко К.В., Середкин Н.Н.</i> УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ НИОБИЯ С ТАНТАЛОМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ	374
<i>Хрыкина О.Н., Дудка А.П., Болотина Н.Б., Шицевалова Н.Ю., Случанко Н.Е.</i> СТРУКТУРНАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ДОДЕКАБОРИДОВ В ОБЛАСТИ СРЕДНИХ ТЕМПЕРАТУР	375
<i>Цыбуля С.В., Булавченко О.А., Герасимов Е.Ю.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ СОСТОЯНИЙ В ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	377

<u>Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Гребенюк Д.И., Гашигуллин Р.А., Кендин М.П., Николаева А.А., Никифоров А.В., Аносов А.А., Шевченко А.А.</u> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ, ЦЗЭ И ЩЭ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	378
<u>Чернышев В.В.</u> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ВАРИАНТОВ «ПОРОШКОВЫХ» КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР	379
<u>Чернышова И.А., Франк-Каменецкая О.В., Верещагин О.С., Гончаров А.Г., Малышкина О.В.</u> ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ВАЛЕНТНОСТИ КАТИОНОВ НА ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТУРМАЛИНОВ	380
<u>Чернышова И.А., Верещагин О.С., Франк-Каменецкая О.В., Кузьмина М.А.</u> ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ (MG, CU, CO, NI) НА ОБРАЗОВАНИЕ И СОСТАВ МОНОГИДРОКАЛЬЦИТА	382
<u>Черняк А.В., Барзилович П.Ю.</u> АММОНИЙНЫЕ СОЛИ ФОСФОРВОЛЬФРАМОВОЙ И ФОСФОРМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТ – ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР	384
<u>Чижииков В.А., Дмитриенко В.Е.</u> БЕСКОНЕЧНОЕ СЕМЕЙСТВО ВС8-ПОДОБНЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ В КРЕМНИИ	386
<u>Чураков А.В., Приходченко П.В., Медведев А.Г., Навасардян М.А., Гришинов Д.А.</u> 0D, 1D, 2D и 3D КЛАСТЕРЫ МОЛЕКУЛ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПЕРОКСОСОЛЬВАТАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.	387
<u>Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Колесников И.Е., Демина С.В., Поволоцкий А.В., Филатов С.К.</u> НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $BaBi_{1-x}Eu_xB_2O_7$ ДЛЯ КРАСНОИЗЛУЧАЮЩИХ ФОТОЛЮМИНОФОРОВ: КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	389
<u>Швец П.В., Максимова К.Ю., Гойхман А.Ю.</u> СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА	391
<u>Шевченко А.П., Карпухин И.Ю., Шабалин А.А., Александров Е.В., Блатов В.А.</u> WEB-СЕРВИС TOPCRYST ДЛЯ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР	393
<u>Шевченко А.П., Смольников М.И., Блатов В.А.</u> ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	394
<u>Шендрик Р.Ю., Канева Е.В.</u> РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАНКРИНИТА	396
<u>Шеффер К.И., Мороз Э.М.</u> СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ СИСТЕМ	398
<u>Shibaev A.V., Shvets P.V., Kessel D.E., Kamyshinsky R.A., Orekhov A.S., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R., Philippova O.E.</u> SYNTHESIS AND STRUCTURE OF CYLINDRICAL MAGNETIC NANOPARTICLES BY USING MAGNETIC FIELD AS A TEMPLATE	399
<u>Шибяев А.В., Оспенников А.С., Хохлов А.Р., Филиппова О.Е.</u> ПОЛУЧЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТОК НАНОКРИСТАЛЛОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	401
<u>Шимин Н.А., Серезжкина Л.Б., Григорьев М.С., Серезжкин В.Н.</u> НОВЫЕ МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ U(VI) С НЕКОТОРЫМИ АМИДАМИ	403
<u>Шмелев М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.</u> ВЛИЯНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cd(II) И Tb(III).	404
<u>Шорей О.Ю., Шаблинский А.П., Филатов С.К.</u> СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СУЛЬФАТА $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$	406

<u>Шраер С.Д., Антипов Е.В., Федотов С.С.</u> НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ NaVO_4F КАК ВЫСОКОМОЩНЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ Na-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.	408
<u>Штейнгольц С.А., Файзуллин Р.Р.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ДВУХ СИММЕТРИЧЕСКИ НЕЗАВИСИМЫХ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛЕ МЕТИМАЗОЛА	410
<u>Шуравин А.С.</u> РЕШЕНИЯ В РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА НА ПРИМЕРЕ РАЗРАБОТОК SIGRAY И STOE: XAS, МИКРОXRF, МИКРО- И НАНОХРМ, XRD	411
<u>Юхно В.А., Волков С.Н., Бубнова Р.С.</u> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА NaSrB_5O_9 И ЕГО МЕСТО В СЕМЕЙСТВЕ СЛОИСТЫХ БОРАТОВ AMB_5O_9 (A = Na, K; M = Ca, Sr, Ba, Pb)	413
<u>Ямбулатов Д.С., Николаевский С.А., Шмелёв М.А., Кискин М.А., Бабешкин К.А., Ефимов Н.Н. и Ерёмченко И.Л.</u> НОВЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 1,4-ДИАЗАБУТАДИЕНАМИ	414
<u>Ямнова Н.А., Аксенов С.М.</u> ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ АСТРОФИЛЛИТА: СТРУКТУРНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ К ОБРАЗОВАНИЮ МОНОКЛИННЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ	415