

На правах рукописи



Савченков Антон Владимирович

**НОВЫЕ МЕТОДЫ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
В РАМКАХ СТЕРЕОАТОМНОЙ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ**

1.4.1. Неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора
химических наук

Самара – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» на кафедре неорганической химии.

Научный консультант: доктор химических наук, профессор **Сережкин Виктор Николаевич**

Официальные оппоненты:

Еремин Николай Николаевич, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», кафедра кристаллографии и кристаллохимии, заведующий кафедрой;

Кузьмичева Галина Михайловна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», кафедра цифровых и аддитивных технологий, профессор;

Сулейманов Евгений Владимирович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», научно-исследовательский институт химии, главный научный сотрудник.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва.

Защита состоится 29 июня 2023 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук 24.2.379.04 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по адресу: г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, Самарский университет, корпус 22в, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» https://ssau.ru/resources/dis_protection/savchenkov.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета



Светлана Викторовна Курбатова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

За счет глобальной цифровизации на сегодняшний день стало доступно огромное количество информации о структуре и свойствах различных веществ. Это открывает совершенно новые возможности и перспективы по анализу очень больших выборок химических соединений (BIG DATA) при исследовании фундаментальных вопросов химии и кристаллохимии. Доступ к BIG DATA появился относительно недавно и показал острую необходимость развития методов анализа кристаллических структур, способных с единых позиций обрабатывать огромные массивы информации.

Для обеспечения возможности целенаправленного получения функциональных материалов необходимо установление взаимосвязей между составом, строением и свойствами химических веществ. Чтобы такие взаимосвязи были наиболее полными и точными, желательно, чтобы все три составляющие (состав, строение и свойства) можно было охарактеризовывать количественно и объективно. Состав соединения описывается количественно и объективно по определению. Описание физико-химических свойств веществ напрямую зависит от текущего уровня экспериментального оборудования, который на сегодняшний день достаточно высокий и в большинстве случаев позволяет получать количественные характеристики свойств с достаточной точностью и объективностью. Последняя составляющая – строение веществ – на сегодняшний день также описывается достаточно точно и объективно с точки зрения пространственного расположения атомов в объеме вещества. Однако описание химических взаимодействий между атомами, которые как раз в основном и определяют результирующие свойства веществ, является более сложной и неоднозначной задачей, окончательно не решенной на сегодняшний день.

Например, одним из важных кристаллоструктурных явлений является полиморфизм. В настоящее время известно множество примеров соединений с числом структурно охарактеризованных полиморфных модификаций более 5. В связи с этим возникают вопросы о причинах такого богатого полиморфизма, о том, сколько в принципе может быть полиморфных модификаций у одного соединения, и, самое важное, можно ли понять различия в энергиях и физико-химических свойствах разных модификаций на основе конкретных межмолекулярных взаимодействий. Для ответов на эти вопросы, в первую очередь, необходим объективный, однозначный и количественный учет всех невалентных взаимодействий в структурах полиморфных модификаций.

Другим важным вопросом для исследования являются так называемые «вторичные» связи или специфические взаимодействия (например, галогенные связи), которые по энергии взаимодействий и межатомным расстояниям занимают промежуточное положение между химическими связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Выявление «вторичных» связей в кристаллических структурах является нетривиальной задачей и весьма затруднительно и неоднозначно при использовании сложившихся традиционных

подходов, особенно в плане автоматического применения к большим выборкам химических соединений, например, в случае соединений урана. Актуальность изучения координационной химии урана заключается в стратегической важности данного химического элемента: он является одним из ключевых в атомной промышленности, военной отрасли, вопросах радиоэкологии и др. Исследование химических свойств урана является неотъемлемой частью обеспечения прогресса в области синтеза и переработки урансодержащих соединений и материалов, в том числе урановых руд и отработавшего ядерного топлива.

Кроме того, известно, что некоторые карбоксилаты уранила обладают гиротропией – оптической активностью, вызванной нецентросимметричностью кристаллов. Однако имеющиеся суждения о природе такой гиротропии опирались на сведения о строении только $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, который долгое время являлся единственным структурно охарактеризованным представителем указанных карбоксилатов. Актуализация ранее обнаруженных корреляций между составом, строением и возможностью генерации второй оптической гармоникой на примере более широкого спектра комплексов уранила также представляет большой интерес.

Цель и задачи работы

Целью данной работы являлась разработка новых и совершенствование существующих методов, инструментов и понятий для анализа кристаллических структур в рамках одной из самых мощных и перспективных моделей – стереоатомной модели строения кристаллов, опирающейся на разбиение Вороного–Дирихле и позволяющей с единых позиций анализировать как химические связи, так и внутри- или межмолекулярные невалентные взаимодействия. Для апробации разработанных методов, инструментов и понятий предполагалось использование как уже накопленной структурной информации, так и получение и изучение строения новых генетически родственных соединений, позволяющих отслеживать взаимосвязи между особенностями структуры и свойствами кристаллов.

Для достижения поставленных целей было запланировано решение следующих основных задач:

- синтез новых координационных соединений U(VI) , Np(VI) и Pu(VI) , в том числе карбоксилат- и/или галогенсодержащих, определение их строения и изучение некоторых физико-химических свойств;
- исследование кристаллохимических особенностей строения актинидсодержащих соединений в больших выборках кристаллических структур;
- разработка новых методов, инструментов и понятий для анализа невалентных взаимодействий в кристаллических структурах, позволяющих получать объективные и количественные характеристики невалентных взаимодействий либо их удобное и четкое визуальное представление;

- апробация разработанных методов, инструментов и понятий на примере разных классов химических соединений, включая соединения с большим количеством структурно изученных полиморфных модификаций как одних из самых сложных объектов для исследования взаимосвязей между составом, строением и свойствами.

Научная новизна

В ходе проведенных исследований были разработаны новые и усовершенствованы некоторые существовавшие методы, инструменты и понятия для проведения кристаллохимического анализа, среди которых (РГ, d) распределение, упрощенный k -Ф критерий, метод визуализации изменения невалентных взаимодействий в конформационных полиморфах, характеристические взаимодействия. Впервые было показано, что конформационные полиморфы характеризуются уникальными сочетаниями внутримолекулярных невалентных контактов, специфика которых зависит от природы взаимодействующих атомов, а также ранга и числа реализующихся граней молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле. Была разработана концепция антижидкости и обнаружен новый супрамолекулярный синтон. Предложены кристаллохимические характеристики для выявления наличия $5f$ -взаимодействий между атомами актинидов и для оценки нелинейно-оптических свойств карбоксилатов уранила. Для проведения апробации разработанных методов были впервые синтезированы 42 актинидсодержащих соединения, изучены их строение и некоторые свойства, информация о которых ранее отсутствовала в международных банках структурных данных или в литературных источниках.

Практическая значимость

Получение количественных и объективных данных о межатомных взаимодействиях, в том числе невалентных, в кристаллических структурах позволяет ставить и решать принципиально новые задачи химии, особенно в части анализа больших данных. Например, автоматизированный многопараметрический скрининг влияния температуры, растворителя, перемешивания, зародышеобразования и т.д. в процессе синтеза на структуру получаемых кристаллов требует четкой и объективной количественной информации о специфике всех реализующихся невалентных (как внутри-, так и межмолекулярных) взаимодействий. Именно эту задачу позволяет решать стереоатомная модель строения кристаллов путем выявления количественных характеристик всех без исключения межатомных взаимодействий на основе общих принципов строения. Получаемая информация может использоваться для последующего интеллектуального анализа данных, что открывает перспективы для дальнейших применений структурных характеристик в различных областях науки. В конечном итоге полученные результаты должны способствовать развитию методов получения веществ и материалов с заданными физико-химическими свойствами, что всегда являлось и продолжает являться важной целью химической науки.

Изученные в данной работе урансодержащие соединения могут представлять потенциальный интерес с точки зрения радиэкологии. В частности, имеющиеся данные позволяют предположить, что в природных условиях атомы U(VI) в виде ионов уранила способны образовывать электронейтральные комплексы с анионами фульвокислот, которые входят в состав гуминовых веществ, что способствует миграции и диффузии урана в биосфере. Подробная информация о различиях в системах реализуемых невалентных взаимодействий между изученными полиморфными модификациями химических соединений, являющихся широко используемыми лекарственными средствами, представляет ценность для скрининга фармацевтических препаратов.

Защищаемые положения

- Сведения о методиках синтеза 42 новых U-, Np- или Pu-содержащих координационных соединений, данные о структуре и некоторых свойствах их кристаллов.
- Результаты кристаллохимического анализа впервые полученных карбоксилатов U(VI), которые в сочетании с уже имеющимися данными свидетельствуют о существовании взаимосвязи между гетероядерными комплексами разного состава и строения, содержащими гидратированные ионы двухвалентных металлов R^{2+} и трикарбоксилатные комплексы $[UO_2L_3]^-$.
- Новый донорно-акцепторный галогенносвязанный синтон, где один и тот же атом галогена одновременно является донором по отношению к одному атому галогена и акцептором для второго атома галогена.
- Концепция антижидкости – кристаллическое вещество, в гомоатомных подрешетках которого отсутствует ближний (локальный) порядок во взаимном расположении атомов, хотя дальний порядок (трансляционная симметрия) сохраняется.
- Новые методы, инструменты и понятия для исследования невалентных взаимодействий в кристаллических структурах: понятие характеристических взаимодействий, $(P\Gamma, d)$ распределение, методика расчета усредненных парциальных вкладов единичных контактов, упрощенный k -Ф критерий, метод визуализации изменения невалентных взаимодействий.
- Возможность использования вектора D_A и его аналога D_U^{R-U} для оценки нелинейно-оптических свойств карбоксилатуранилатов или (в сочетании с параметром G_3) для выявления наличия $5f$ -взаимодействий между атомами металлов в актинидных подрешетках структур кристаллов.
- Конформационный полиморфизм обусловлен различием спектров рангов граней, отвечающих внутримолекулярным невалентным контактам в структуре химически идентичных молекул.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертационной работы докладывались на VIII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2015» (г. Железногорск,

2015), международной конференции «14th Conference of the Asian Crystallographic Association» (г. Ханой, Вьетнам, 2016), всероссийской юбилейной конференции (с международным участием) «Современные достижения химических наук», посвященной 100-летию Пермского государственного университета (г. Пермь, 2016), VIII Национальной кристаллохимической конференции (г. Суздаль, 2016), международной конференции «24th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography» (г. Хайдарабад, Индия, 2017), международной конференции «18th Radiochemical Conference» (г. Марианске-Лазне, Чехия, 2018), международной конференции «31st European Crystallographic Meeting» (г. Овьедо, Испания, 2018), XIX Международном совещании по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (г. Апатиты, 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019), международной конференции «XXV General Assembly and Congress of the International Union of Crystallography» (г. Прага, Чехия, 2021), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Туапсе, 2021), IV Байкальском материаловедческом форуме (г. Улан-Удэ, 2022).

По результатам диссертационной работы опубликованы 27 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК, включая иностранные журналы: *Inorganic Chemistry*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *Inorganica Chimica Acta*, *Dalton Transactions*, *Polyhedron*, *Comptes Rendus Chimie*, *CrystEngComm*, *Journal of Physical Chemistry A*, *ACS Omega*, *Crystal Growth & Design*, *Acta Crystallographica Section A*, *Acta Crystallographica Section B*, *Solid State Sciences*; и российские журналы: *Журнал неорганической химии*, *Кристаллография*, *Радиохимия*. Кроме того, опубликованы тезисы 12 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы (283 источника, в том числе отечественных и зарубежных авторов). Содержание диссертационной работы изложено на 224 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков и 15 таблиц.

Благодарности

Работа выполнялась при финансовой поддержке базовой части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект «Обеспечение проведения научных исследований»), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 15-33-20470, 16-03-00200 и 19-03-00048), Российского научного фонда (проекты 17-73-10117 и 20-73-10250), грантов Министерства образования и науки Самарской области для молодых ученых и конструкторов (на 2020 и 2022 гг.). Работа была отмечена премией конкурса Министерства образования и науки Самарской области «Молодой ученый» (в 2015 г.), а также премией Ю.Т. Стручкова конкурса молодых ученых (в 2018 г.).

Автор искренне признателен своему научному консультанту д.х.н., профессору Сережкину В.Н. за помощь и поддержку на всех этапах работы. Автор выражает глубокую благодарность своим коллегам за содействие при выполнении работы: к.х.н. Вологжаниной А.В., д.х.н. Григорьеву М.С., д.ф.-м.н. Зубавичусу Я.В., д.х.н. Корлюкову А.А., д.х.н. Пушкину Д.В., д.х.н. Сережкиной Л.Б., д.х.н. Сидоренко Г.В., д.ф.-м.н. Стефановичу С.Ю., д.х.н. Федосееву А.М., иностранным профессорам С.L. Cahill и L. Yu, а также всем соавторам общих научных публикаций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В главе рассматриваются наиболее распространенные методы анализа межатомных взаимодействий в структурах кристаллов, обсуждаются их достоинства и недостатки. Кратко описываются методы, основанные на анализе экспериментальных данных об электронной плотности и на последующих квантовохимических расчетах энергии межатомных взаимодействий, среди которых квантовая теория атомов в молекулах (по Бейдеру), метод поверхностей Хиршфельда, метод энергетических сеток, метод энергетических векторов. Более подробно описывается стереоатомная модель строения кристаллов (СМСК), основанная исключительно на геометрических параметрах кристаллической структуры, получаемых строго и объективно в результате рентгеноструктурного эксперимента. Приводятся характеристики атома в структуре кристалла, которые позволяют ввести использование полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) в рамках СМСК. Обсуждаются образ и количественные дескрипторы межатомного взаимодействия в рамках СМСК. Описываются метод молекулярных полиэдров ВД (МПВД), метод пересекающихся сфер, понятие ранга грани (РГ) и k -Ф критерий конформационного полиморфизма.

Далее обсуждаются кристаллохимические особенности f -элементов и их соединений. Приводятся данные о наиболее распространенных координационных или контактных числах атомов в структурах кристаллов, описываемых шаровыми упаковками. Обсуждаются особенности упаковок, разбиений и покрытий из шаров одинакового радиуса, а также особенности гомоатомных подрешеток в структурах кристаллов.

В конце главы приводится кристаллохимическая систематика по Сережкину, позволяющая описывать любые моно- и полиядерные гомо- и гетеролигандные комплексы в краткой, лаконичной форме с возможностью автоматического определения и использования в компьютерном программном обеспечении.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В первом параграфе главы приводятся данные о проведенных в ходе диссертационного исследования экспериментальных работах, среди которых синтез и выращивание монокристаллов новых координационных соединений U, Np и Pu и их физико-химическое исследование: ИК спектроскопия, УФ-видимая

спектроскопия, дифференциальный термический и термогравиметрический анализ, изучение рентгеновской флуоресценции, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ с использованием молибденового, медного и синхротронного излучения, определение нелинейно-оптической активности. Суммарно в научных статьях по данному диссертационному исследованию опубликованы сведения о строении 42 впервые изученных координационных соединений, из которых в 32 координационными центрами являются атомы урана, в шести – нептуния и в четырех – плутония. Сводная таблица с основными кристаллографическими и библиографическими характеристиками указанных соединений с возможностью перехода по гиперссылкам на соответствующие записи в банке структурных данных CSD и на соответствующие научные публикации на сайтах издательств размещена в облачном хранилище данных по ссылке: <https://cloud.mail.ru/public/xF5Y/nFxKQntoB>. Там же содержатся копии всех опубликованных научных статей по теме диссертации.

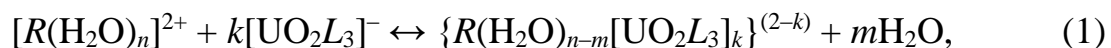
Во втором параграфе главы содержится информация о проведенных теоретических исследованиях, указаны использованные банки структурных данных, примененная модель и методы расчетов, использованное компьютерное программное обеспечение.

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Гетероядерные комплексные соединения иона уранила с монокарбоксилатными лигандами

В большинстве случаев взаимодействие ионов уранила UO_2^{2+} с анионами алифатических монокарбоновых кислот L приводит к образованию одноядерных анионных комплексных частиц состава $[\text{UO}_2L_3]^-$ (рис. 1). С другой стороны, имеются редкие примеры подобных соединений, которые построены из крупных гетероядерных кластеров (рис. 1). Часть из таких соединений была впервые получена в процессе данного диссертационного исследования.

Такое обилие многоядерных форм позволило нам предположить, что в водных растворах, содержащих ионы двухвалентных металлов R^{2+} и трикарбоксилатные комплексы ионов уранила $[\text{UO}_2L_3]^-$, имеется следующее динамическое равновесие между одно- и многоядерными комплексными частицами:



где L – монокарбоксилат-ион. Состав и строение кристаллов, образующихся при изотермическом испарении таких растворов, зависят от природы катионов R^{2+} и карбоксилатных лигандов L^- . Например, в ацетатсодержащих растворах равновесие (1) обычно сдвинуто влево, так как кристаллизующиеся соединения построены только из одноядерных комплексных частиц $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$ и $[R(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ в соотношении 2:1 ($R = \text{Ba}, \text{Be}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$). Однако в редких случаях, например, при $R = \text{Sr}$, кристаллизующиеся соединения, помимо одноядерных комплексных частиц, содержат трехъядерные $\{\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_2\}$ и пятиядерные $\{\text{Sr}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_4\}^{2-}$ комплексы, соответствующие равновесию (1).

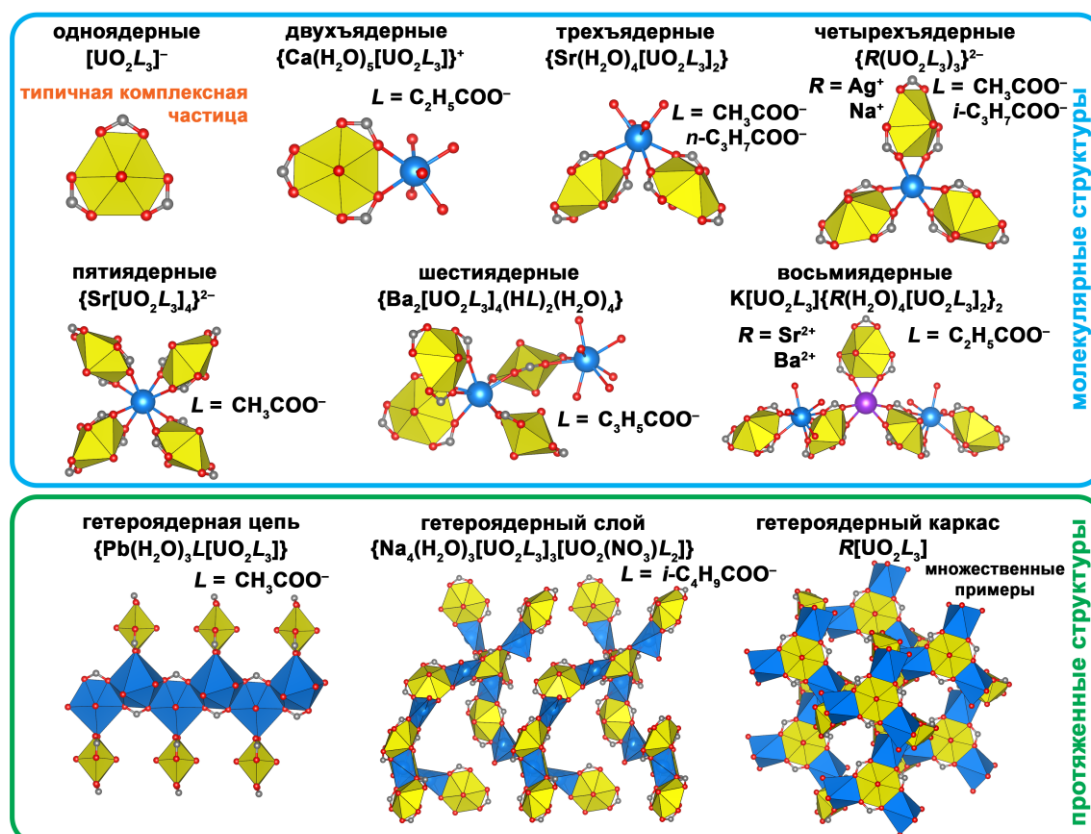


Рис. 1. Типичная комплексная частица $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ и известные примеры гетероядерных молекулярных кластеров и гетероядерных протяженных структур в кристаллах соединений ионов уранила с анионами алифатических монокарбоновых кислот L . Атомы урана показаны желтыми КП. Вторичные атомы металлов показаны либо голубыми или пурпурными шарами, либо голубыми КП. Серые и красные шары представляют атомы углерода и кислорода соответственно. Показаны только атомы углерода карбоксильных групп, тогда как углеводородные цепи, атомы водорода молекул воды и атомы азота для ясности не приведены.

В соединениях, содержащих пропионат-ионы, образуются однойдерные комплексные частицы $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]^-$ и $[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ в соотношении 2:1, если $\text{R} = \text{Mg}$. Однако если $\text{R} = \text{Ca}$, Sr или Ba , то равновесие (1) смещается вправо. Так, кристаллы $\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ построены из двухъядерного $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]\}^+$ и однойдерного $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]^-$ комплексов, а кристаллы $\text{KR}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_5$ ($\text{R} = \text{Sr}$ или Ba) построены из трехъядерных комплексных частиц $\{\text{R}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_2\}$.

В случае бутиратсодержащих соединений равновесие (1) может смещаться влево (при $\text{R} = \text{Mg}$ образуются кристаллы $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]_2$ с однойдерными комплексными частицами) и вправо (при $\text{R} = \text{Sr}$ образуются кристаллы $\{\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с трехъядерными комплексами).

Аналогичные гетероядерные комплексные частицы были обнаружены и в соединениях с анионами непредельных метакриловой и кротоновой кислот. С учетом имеющихся результатов можно предположить, что одним из факторов, способствующих смещению равновесия (1) вправо, является увеличение гидрофобности карбоксилат-ионов L с увеличением в их составе числа атомов углерода. Стоит отметить, что при кристаллизации обсуждаемых соединений возможны и другие типы супрамолекулярных перегруппировок кроме

превращений, соответствующих равновесию (1). Например, ассоциация нескольких трехъядерных и одноядерных комплексных частиц через атомы калия приводит к образованию беспрецедентных восьмиядерных комплексов $K[UO_2(C_2H_5COO)_3]\{R(H_2O)_4[UO_2(C_2H_5COO)_3]_2\}_2$ при $R = Sr$ или Ba (рис. 1).

3.2. Взаимосвязь структуры и нелинейно-оптических свойств кристаллов $R[UO_2L_3]$ и $R_3[UO_2L_3]_4$ (L – карбоксилат-ион)

За последние годы число структурно охарактеризованных карбоксилатов $R[UO_2L_3]$ значительно выросло за счет ряда впервые изученных ацетат-, пропионат-, *n*-бутират-, *n*-валерат-, акрилат-, метакрилат- и кротонатсодержащих производных. Кроме того, впервые были количественно охарактеризованы нелинейно-оптические (НЛО) свойства многих нецентросимметричных карбоксилатов $R[UO_2L_3]$, которые оценивали по способности кристаллических веществ к генерации второй оптической гармоники. В связи с этим, целью работы в данном направлении стало исследование факторов, обуславливающих гиротропию кристаллов карбоксилатов $R[UO_2L_3]$ и влияющих на их НЛО активность.

Объектами анализа явились 19 соединений, для которых с помощью рентгеноструктурного анализа доказано наличие в структуре кристаллов комплексов $[UO_2L_3]^-$, содержащих анионы L^- монокарбоновых кислот, а также установлено значение параметра $Q = I_{2\omega} / I_{\omega}SiO_2$, характеризующего НЛО свойства вещества (полный список соединений приведен в тексте диссертации). Для большинства веществ значения Q были впервые определены в ходе данного диссертационного исследования. В результате анализа удалось установить некоторые закономерности, описанные ниже.

Например, НЛО активность достаточно закономерно понижается при увеличении числа атомов углерода в составе карбоксилат-ионов. Так, для ацетатов (2C), пропионатов и акрилатов (3C), бутирата и кротонатов (4C), а также валератов (5C), среднее значение Q равно соответственно 14(1), 6(6), 4(2) и 2(1).

Зависимости величины Q от степени гофрировки экваториальной плоскости гексагональных бипирамид UO_2O_6 , которая предполагалась в предыдущих работах, на более репрезентативной выборке обнаружено не было. Поэтому в качестве возможных альтернативных структурных параметров мы апробировали величину D_A , показывающую смещение ядра атома урана из центра тяжести его полиэдра ВД, а также смещение атома урана из плоскости, проходящей через три ближайших атома R . Однако и в этих случаях установленные значения коэффициентов достоверности аппроксимации R^2 для линейных зависимостей оказались близки к нулю.

В структурах обсуждаемых карбоксилатов можно выделить катионную подрешетку из атомов R и U (далее $R-U$ подрешетка), которая отражает специфику взаимного пространственного размещения катионов R^+ и комплексных анионов $[UO_2L_3]^-$. Одной из важнейших характеристик $R-U$ подрешетки является смещение ядра атома урана из центра тяжести его полиэдра ВД в подрешетке (далее – вектор D_U^{R-U}). В качестве примера приведем, что для

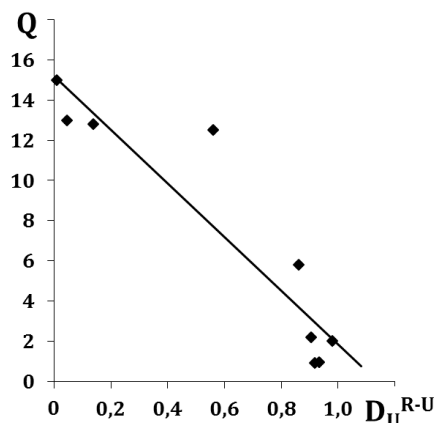
двух структур, для которых D_U^{R-U} различаются сильно (равны 0.860 и 0.139 Å), вектора D_A , апробированные выше, практически идентичны (0.002 и 0.007 Å).

По данным линейного регрессионного анализа зависимость Q от D_U^{R-U} , например, для девяти карбоксилатов, содержащих в своем составе анионы только насыщенных карбоновых кислот, описывается уравнением

$$Q = 15.19 - 13.39 \cdot D_U^{R-U} \quad (2)$$

при $R^2 = 0.867$ (рис. 2).

Существование этой и других зависимостей Q от D_U^{R-U} , приведенных в тексте диссертации, на наш взгляд, является неслучайным, поскольку в рамках развиваемой нами СМСК вектор D_U^{R-U} можно трактовать как параметр, характеризующий градиент локального электрического поля в области ядра атома урана, создаваемый зарядами как его собственных электронных оболочек, так и внешними зарядами, локализованными на соседних атомах R и U , которые участвуют в образовании $R-U$ подрешетки. Естественно, что итоговый градиент электрического поля в области ядер атомов урана зависит от вкладов всех атомов, содержащихся в структуре кристаллов карбоксилатов, а также электронов кратных связей $>C=C<$, присутствующих в соединениях с анионами ненасыщенных карбоновых кислот. В частности, вклад атомов кислорода, которые образуют первую координационную сферу атомов урана в виде гексагональных бипирамид UO_2O_6 , характеризует вектор D_A . Имеющиеся



данные позволяют предположить, что НЛО свойства карбоксилатов зависят от взаимной ориентации совокупности всех векторов (D_A , D_U^{R-U} и др.), характеризующих смещение ядер атомов U из центров тяжести их полиэдров ВД в полях, создаваемых атомами не только первой, но и последующих координационных сфер.

Рис. 2. Зависимость параметра Q от значений D_U^{R-U} (Å) для карбоксилатов с анионами насыщенных карбоновых кислот. Линии регрессии на рисунке отвечает уравнение (2).

В целом полученные результаты позволяют считать, что гиротропия и НЛО активность карбоксилатов $R[UO_2L_3]$ вызваны особенностями невалентных взаимодействий в структурах кристаллов, которые обуславливают специфику их строения. Полученные данные дают основания считать, что вектор D_A и его аналоги (D_U^{R-U}), которые в рамках СМСК имеют ясный физический смысл, могут быть использованы при кристаллохимическом анализе и других соединений уранила, обладающих НЛО свойствами.

3.3. Галогенные связи и новый супрамолекулярный синтон

В четырех из синтезированных соединений были обнаружены галогенные связи (ГС): $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$, $K_4NpO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$, $Rb_4UO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$ и $Cs_3UO_2(tca)_5(tcaH)_2 \cdot H_2O$, где tca – это трихлорацетат-ион. Согласно данным, полученным в результате применения метода МПВД,

наибольшая площадь граней полиэдров ВД в структурах четырех обсуждаемых кристаллов соответствует невалентным контактам $Cl \cdots Cl$ и $O \cdots Cl$, потенциально являющимся ГС (суммарный парциальный вклад этих контактов составляет 58–88%). Согласно ИЮПАК некоторые из этих взаимодействий подпадают под определение ГС и их геометрия соответствует ГС типа II (изогнутые взаимодействия). Другая часть наблюдаемых контактов $Cl \cdots Cl$ или $O \cdots Cl$ представляет собой взаимодействия типа I (симметричные взаимодействия) или другие типы ван-дер-ваальсовых взаимодействий, не являющихся ГС.

Расстояния донор \cdots акцептор в ГС в обсуждаемых соединениях равны около 100% от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов X и Y . Заметим, что судить о химической связи по такому одномерному дескриптору, как расстояние, принято в классической кристаллохимии, хотя это имеет определенные недостатки по сравнению с суждениями по двух- или трехмерным дескрипторам, которые используются в рамках СМСК. Одним из таких трехмерных дескрипторов является телесный угол $\Omega(X \cdots Y)$, под которым общая грань полиэдров ВД между атомами X и Y видна из ядра любого из этих двух атомов. Согласно полученным данным значения $\Omega(X \cdots Y)$ для четырех рассматриваемых кристаллов находятся в пределах 9.2–13.9%. Ранее было показано, что использование телесного угла очень удобно для обнаружения водородных связей, причем даже в тех случаях, когда координаты атомов водорода не установлены. Таким образом, мы считаем, что использование телесного угла для легкого и надежного определения ГС также может иметь большое значение, и в будущем потребуется калибровка этого инструмента по ГС. Например, в научной литературе уже имеются сведения о работах в данном направлении на примере ГС $Br \cdots Br$.

На рис. 3а показаны две ГС, образованные атомом Cl_{142} в кристаллической структуре $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$. Особенность здесь в том, что этот атом участвует в двух ГС, являясь донором по отношению к одному атому галогена (Cl_{152}) и акцептором по отношению к другому атому галогена (Cl_{123}). Такой мотив возможен из-за наличия σ -дырки и экваториального электронного пояса, обеспечивающих как электрофильные, так и нуклеофильные центры на атомах галогенов. Насколько нам известно, такой синтон (представлен на рис. 3б) ранее наблюдался в известных кристаллических структурах и был описан уже в нескольких статьях, но особо не обсуждался и не назывался. В связи с этим, далее синтон, изображенный на рис. 3б, мы предлагаем называть «донорно-акцепторным галогенносвязанным синтоном».

Задействование как электрофильных, так и нуклеофильных зон галогенов для связывания с другими галогенами ранее было описано для «тригонального галогенносвязанного синтона» или синтона « Hal_3 », для которого уже было проведено несколько подробных расчетов плотности заряда, подтверждающих структуроопределяющую роль Hal_3 синтона. На наш взгляд, синтон Hal_3 можно рассматривать как частный случай донорно-акцепторного галогенносвязанного синтона: первый можно получить замыканием треугольника из трех атомов галогена второго (рис. 3б).

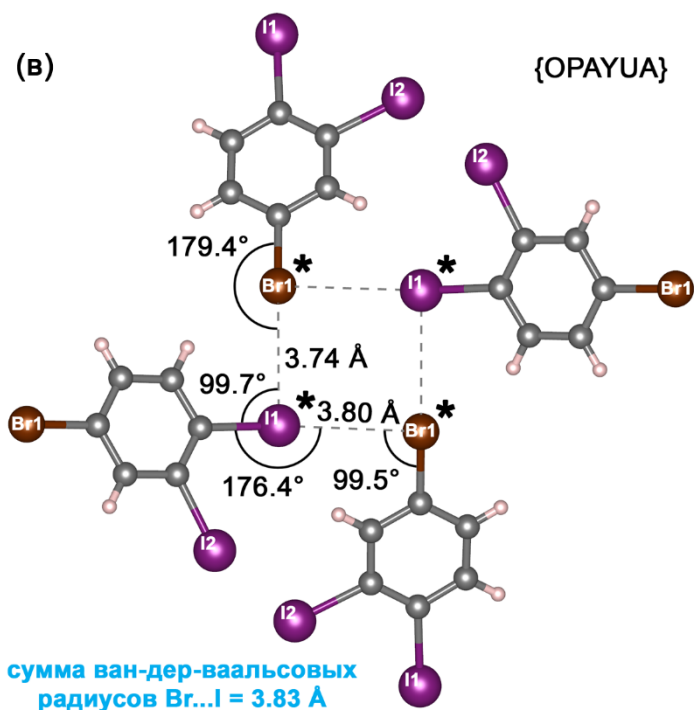
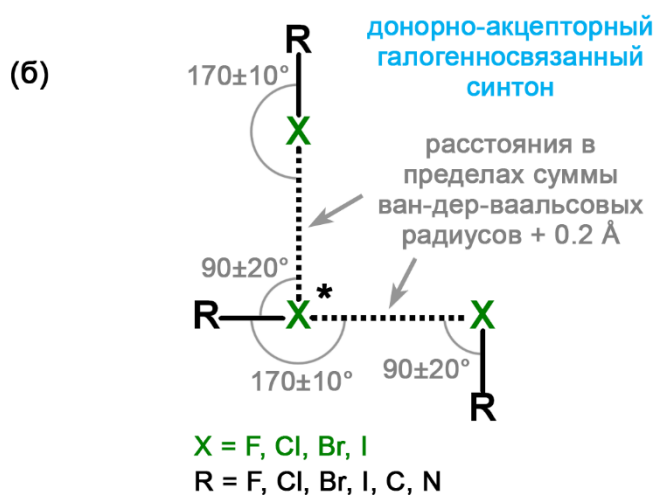
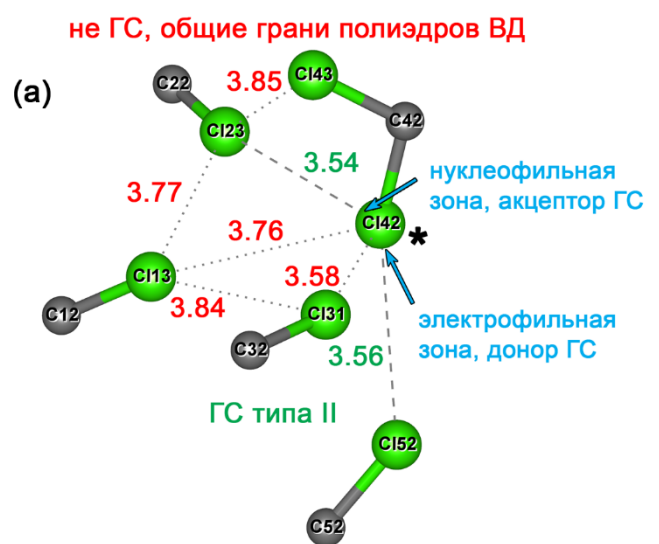


Рис. 3. Донорно-акцепторный галогенносвязанный синтон (б), где один и тот же атом галогена (отмечен звездочкой) одновременно является донором по отношению к одному атому галогена и акцептором для второго атома галогена. На рисунке (а) показан этот синтон на примере соединения $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$ с двумя ГС, образованными за счет нуклеофильной и электрофильной зон атома C142. Помимо истинных ГС типа II показаны короткие контакты $Cl \cdots Cl$, отвечающие общим граням полиэдров ВД соответствующих атомов Cl, но не подпадающие под определение ГС по геометрическим параметрам. На рисунке (в) показан частный случай донорно-акцепторного галогенносвязанного синтона, когда четыре гетерогалогенных атома образуют квадрат, в котором каждый из галогенов задействует как нуклеофильную, так и электрофильную зоны в кристаллической структуре с рефкодом {OPAYUA}.

Другой возможный частный случай донорно-акцепторного галогенносвязанного синтона представлен на рис. 3в на примере структуры с рефкодом {OPAYUA}: четыре атома галогена могут образовывать квадрат с четырьмя ГС, и каждый галоген является донором по отношению к одному атому галогена и акцептором по отношению к другому атому галогена. В фигурных скобках здесь и далее указан цифровой или буквенный рефкод, которым соединение однозначно идентифицируется в банках структурных данных ICSD или CSD. Тем не менее, главная особенность задействования как электрофильных, так и нуклеофильных зон галогенов для связывания с другими галогенами заключена в самом простом из всех

упомянутых и наиболее общем случае – донорно-акцепторном галогенносвязанном синтоне, что делает его очень важным инструментом для использования в кристаллохимическом дизайне.

3.4. Адаптированная форма записи кристаллохимических формул по Сережкину

Несмотря на то, что кристаллохимическая систематика по Сережкину уже достаточно давно, продуктивно и широко используется, обсуждение галогензамещенных органических лигандов потребовало дополнительной адаптации записи типов координации лигандов (ТКЛ) и кристаллохимических формул (КХФ) из-за наличия нескольких химически неэквивалентных донорных атомов в одном и том же лиганде. Далее представлен усовершенствованный алгоритм записи ТКЛ и КХФ.

В качестве примера лиганда, показавшего недостаточность записи ТКЛ по предыдущей систематике, рассмотрим трихлоруксусную кислоту. Из-за трех нуклеофильных атомов хлора, способных координироваться к металлам, она имеет гораздо большее разнообразие способов координации по сравнению с незамещенными монокарбоновыми кислотами. Это приводит к некоторым трудностям при записи ТКЛ и КХФ. Например, молекулы трихлоруксусной

кислоты в соединении $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$, где tca обозначает трихлорацетат-ион, реализуют тип координации B^{11} (рис. 4).

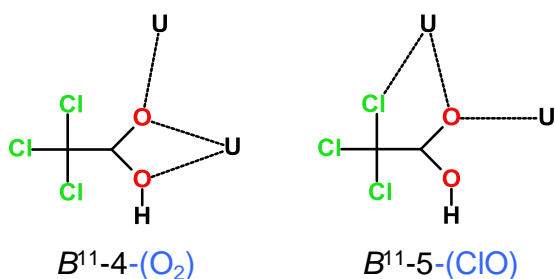


Рис. 4. Возможные типы координации $B^{11}-4-(O_2)$ и $B^{11}-5-(ClO)$ для молекулы трихлоруксусной кислоты в кристаллических структурах. Голубым цветом показана новая часть в записи ТКЛ.

Бидентатный способ координации для одного из атомов U сразу наводит на мысль, что он координирован с двумя атомами O карбоксильной группы (рис. 4 слева). Однако такой способ координации привел бы к образованию четырехчленного металлоцикла и типу координации $B^{11}-4$. В отличие от этого, в структуре $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$ реализуется пятичленный металлоцикл, на что указывает последняя цифра в обозначении ТКЛ $B^{11}-5$. Такая ситуация возможна в том случае, если один из атомов U координируется бидентатно к атомам O и Cl (рис. 4 справа). В связи с этим, при описании ТКЛ необходимо дополнительно уточнять, что уран координирован через один атом кислорода карбоксильной группы и один атом хлора, что неудобно, и в целом контрастирует с изначальной идеей о строгой автоматической систематике координационных соединений. Получается, что при описании лигандов, в которых наряду с «очевидными» донорными атомами (например, атомами O карбоксильной группы) имеются дополнительные, менее очевидные донорные атомы (например, атомы галогена в галогензамещенных карбоксилатах), которые могут образовывать химические связи с координационными центрами, следует использовать дополненные или адаптированные обозначения ТКЛ и КХФ.

В связи с этим, мы предложили улучшить запись ТКЛ и КХФ так, чтобы она включала список донорных атомов лигандов, определяющих их общую дентатность. Донорные атомы следует указывать в алфавитном порядке в скобках с указанием в подстрочных индексах количества таких атомов (рис. 4). В результате в усовершенствованной форме ТКЛ любого лиганда следует записывать в виде $D^{mbtqphond-n_i-(el)}$. Например, трихлорацетат-ион может быть тридентатным за счет двух атомов кислорода и одного атома хлора, тогда его ТКЛ записывается так: $T^{02-45-(ClO_2)}$. Соответственно, КХФ комплекса следует записывать в виде $A^x_d D_j^{mbtqphond-n_i-(el)}$. В случаях, когда донорные атомы лиганда очевидны, как, например, два атома О ацетат-ионов, запись « $-(O_2)$ » в конце КХФ для краткости можно опустить.

3.5.–3.6. Стереохимия тория и урана в кислородсодержащих соединениях

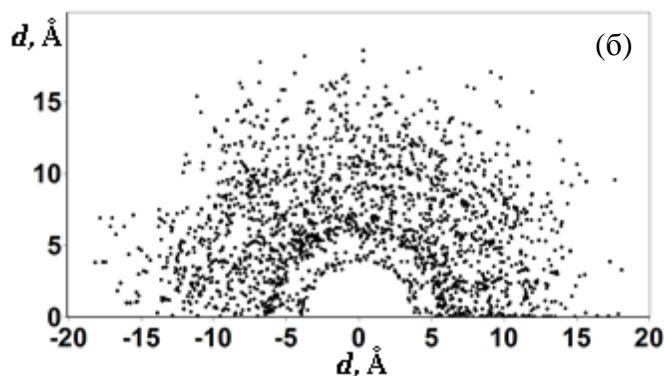
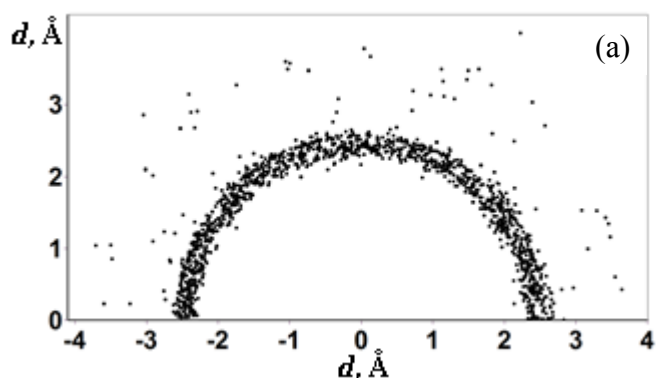
Постоянный интерес к Th- и U-содержащим веществам вызван, в частности, важностью соответствующих ядерных топливных циклов, совершенствование которых невозможно без понимания особенностей химии, геохимии и кристаллохимии данных актинидов. Поэтому было интересно изучить особенности стереохимии тория и урана в структурах кристаллов, содержащих КП состава ThO_n или UO_n , где n – КЧ атомов актинидов. Опишем здесь кратко основные результаты исследования стереохимии Th-содержащих кристаллов, тогда как аналогичное исследование U-содержащих кристаллов приведено в тексте диссертации.

Объектами исследования явились 161 соединение, содержащее 198 кристаллографически разных атомов Th(IV). Согласно полученным результатам по отношению к атомам кислорода атомы Th(IV) могут проявлять КЧ в диапазоне от 4 до 12. В структурах кристаллов обсуждаемых соединений атомы тория образуют 15 разных по форме КП. Объем полиэдров ВД (V_{VDP}) атомов Th в зависимости от их КЧ изменяется в пределах от 11.6 до 13.1 Å³, а радиусы сферических доменов (R_{sd}), объем которых равен V_{VDP} , лежат в области 1.40–1.46 Å, при этом среднее значение R_{sd} равно 1.413(17) Å. Длина связей Th–O в 198 КП ThO_n изменяется в диапазоне от 2.14 до 2.91 Å, а соответствующие им телесные углы граней полиэдров ВД составляют от ≈21 до 4% от 4π стерадиан. Для невалентных взаимодействий Th/O межатомные расстояния изменяются от 3.0 до 4.6 Å при $\Omega < 5\%$. В согласии с общепринятыми представлениями средняя длина связей в полиэдрах ThO_n закономерно уменьшается при понижении КЧ атомов Th.

На фоне значительной вариации длины связей Th–O (2.14–2.91 Å) постоянство величины R_{sd} (1.41(2) Å) атомов Th(IV) при КЧ от 4 до 12 хорошо согласуется с моделью атома как «мягкой» или способной легко деформироваться сферы фиксированного объема (равного V_{VDP}), которая в структуре кристалла превращается в определенный полиэдр ВД за счет совокупности реализующихся межатомных взаимодействий Th–O и Th/Z. С указанной точкой зрения согласуется и сравнительно небольшая величина безразмерного второго момента инерции G_3 полиэдров ВД атомов Th. Так, для

198 атомов тория среднее значение $G_3 = 0.081(2)$ в пределах 2σ совпадает с теоретическим значением 0.07697 для сферы, причем с ростом КЧ атомов Th от 5 до 12 величина G_3 в целом закономерно уменьшается от 0.085 до 0.078.

Несмотря на искажение геометрии некоторых полиэдров ThO_n , смещение атомов Th из центра тяжести их полиэдров ВД (D_A) в среднем составляет 0.02(3) Å и в пределах σ равно 0. При этом на распределении (d, φ) для полиэдров ВД атомов тория контактная кривая, отвечающая связям Th–O, имеет вид полуокружности с радиусом $R_1 \approx 2.5(1)$ Å с центром в начале полярной системы координат (рис. 5а), в котором находятся ядра всех атомов тория. Совместно эти факты свидетельствуют о квазисферической симметрии распределения электронной плотности атомов Th(IV), находящихся в окружении атомов кислорода.



Указанный вывод согласуется и с видом распределения (d, φ) для контактов Th/Th в Th-подрешетке. Контактная кривая, соответствующая самым коротким контактам Th/Th в Th-подрешетках, для тех же 198 атомов Th также имеет вид полуокружности с радиусом $R_1 \approx 4.0(2)$ Å (рис. 5б).

Рис. 5. Распределения (d, φ) для 198 полиэдров ВД атомов тория. На графике (а) учтены характеристики 1821 грани Th–O полиэдров ThO_n , 1751 из которых отвечает связям Th–O, а 70 – невалентным контактам Th/O. На графике (б) учтены характеристики всех 2787 граней, отвечающих контактам Th/Th, для полиэдров ВД тех же 198 атомов тория в Th-подрешетках структуры кристаллов.

Отметим, что в Th-подрешетках полиэдры ВД атомов Th чаще всего имеют 14 соседей, причем наиболее характерным 14-тигранником ($\approx 59\%$) является федоровский кубооктаэдр. Этот факт свидетельствует о том, что в кислородсодержащих соединениях атомы тория стремятся разместиться таким образом, чтобы их взаимное положение топологически было эквивалентно размещению по узлам ОЦК решетки, которая, как известно, соответствует редчайшему покрытию 3D пространства сферами одинакового радиуса. В то же время полиэдры ВД с 12 гранями, которые с позиций классической кристаллохимии должны были наиболее часто встречаться в Th-подрешетках, встречаются сравнительно редко (всего 13 случаев).

В кристаллах металлического тория, две известные модификации которого (α - {653236} и β - {76038}) при атмосферном давлении имеют ГЦК и ОЦК структуру, кратчайшее расстояние Th-Th (d_{\min}) равно соответственно 3.595 и

3.559 Å, причем последнее значение короче удвоенного орбитального радиуса атома Th (3.576 Å). В связи с этим отметим, что в Th подрешетках структуры кристаллов практически у всех рассмотренных соединений d_{\min} превышают 3.6 Å. Единственным исключением является только торианит ThO₂ с коттунитоподобной структурой, образующейся при 36 ГПа {246705}. Только в структуре торианита ThO₂ каждый атом тория имеет двух соседей с $d_{\min} = 3.512$ Å. Появление таких контактов Th-Th, с межатомным расстоянием, сокращенным на ≈ 0.08 – 0.05 Å по сравнению со связями между атомами металла в α - и β -Th, позволяет предположить, что повышение давления сопровождается изменением электронной структуры тория и свидетельствует о вовлечении 5f-орбиталей в связывание атомов актинида.

3.7. Актинидное сжатие в кислородсодержащих соединениях An(VI)

Оценка актинидного сжатия атомов An(VI) связана с рядом осложнений. К настоящему времени соединения, содержащие атомы An(VI), получены и охарактеризованы методами кристаллоструктурного анализа только для четырех актинидов – U, Np, Pu и Am. Такие атомы обычно содержатся в составе линейных диоксокатионов AnO₂²⁺ с двумя короткими ковалентными связями An=O (≈ 1.7 – 1.8 Å), которые образуют несколько (чаще всего от 4 до 6) ионно-ковалентных экваториальных связей An–O, длина которых (≈ 2.3 – 2.6 Å) зависит от КЧ атомов An и природы экваториальных лигандов. Имеющиеся кристаллоструктурные данные показывают, что актинидное сжатие, как правило, сопровождается уменьшением длины связей An=O в диоксокатионах AnO₂²⁺, тогда как средняя длина экваториальных связей An–O изменяется сравнительно слабо. Это же подтверждается квантовохимическими расчетами.

В ходе данной работы был предпринят анализ актинидного сжатия в рамках СМСК, которая ранее уже хорошо себя зарекомендовала при рассмотрении схожих вопросов. Для анализа было отобрано 55 соединений, содержащих атомы An(VI) и образующих восемнадцать изоструктурных серий (полный список соединений приведен в тексте диссертации).

По аналогии с уже имеющимися данными можно было ожидать, что в пределах каждой серии значения нормированных объемов ячеек V^* в ряду U – Np – Pu – Am будут закономерно уменьшаться, наглядно демонстрируя наличие эффекта актинидного сжатия по существу на макроскопическом уровне. Указанное предположение подтверждается только для 12 из 18 серий соединений. На наш взгляд, наличие аномальных изоструктурных серий показывает, что из-за сложного химического состава и строения соединений U(VI), Np(VI) и Pu(VI), а также сосуществования в их структурах разных типов химических связей, использовать молекулярные объемы для оценки актинидного сжатия An(VI) в общем случае невозможно.

Анализ влияния природы An на R_{sd} показывает, что обсуждаемые соединения можно разделить на две группы. В более многочисленной первой группе значения R_{sd} атомов An в согласии с эффектом актинидного сжатия в целом закономерно уменьшаются в ряду U – Np – Pu – Am. Во второй группе, к которой относятся представители шести серий, при переходе от U к Np величина

R_{sd} также уменьшается (в среднем на $0.008(4)$ Å, т.е. даже сильнее, чем в первой группе, где такое снижение составляет $0.004(2)$ Å). Однако если при переходе от Np к Pu в первой группе R_{sd} атомов тоже уменьшается (в среднем на $0.004(4)$ Å), то во второй группе R_{sd} атомов Pu увеличивается практически на такую же величину.

В связи с наличием минимумов на вышеуказанных зависимостях отметим, что согласно СМСК значения R_{sd} атомов An, образующих в структурах кристаллов комплексы AnX_n , зависят от ряда параметров, важнейшими из которых являются два: 1) валентное состояние и электронное строение атомов An и X; 2) термодинамические условия (давление и температура), при которых изучена структура кристаллов. Поэтому для дальнейшего обсуждения ограничимся лишь теми соединениями, структура кристаллов которых охарактеризована при 100 К, при этом атомы An координированы только атомами кислорода. С учетом вышеуказанных ограничений число серий, демонстрирующих уменьшение R_{sd} атомов An в ряду U – Np – Pu, понизилось до 7, тогда как серий с аномальной зависимостью (с минимумом на Np, а не Pu) осталось две. Отметим, что исследование большинства кристаллов аномальных и нормальных серий выполнено на одном и том же оборудовании. Поэтому аномальный вид некоторых из кривых $R_{sd}(Z)$, по-видимому, является следствием недостаточно высокого качества Pu-содержащих кристаллов.

Рассмотрим также степень сходства усредненных параметров полиэдров ВД атомов An(VI) в обсуждаемой «изоструктурной» выборке и в структурах кристаллов всех известных кислородсодержащих соединений тех же An(VI). Поскольку в «изоструктурной» выборке у большинства атомов An КЧ = 8, то при сравнении с «общими» выборками учитывали только те соединения, в которых также содержатся КП AnO_8 в виде гексагональной бипирамиды. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в двух типах выборок показаны на рис. 6.

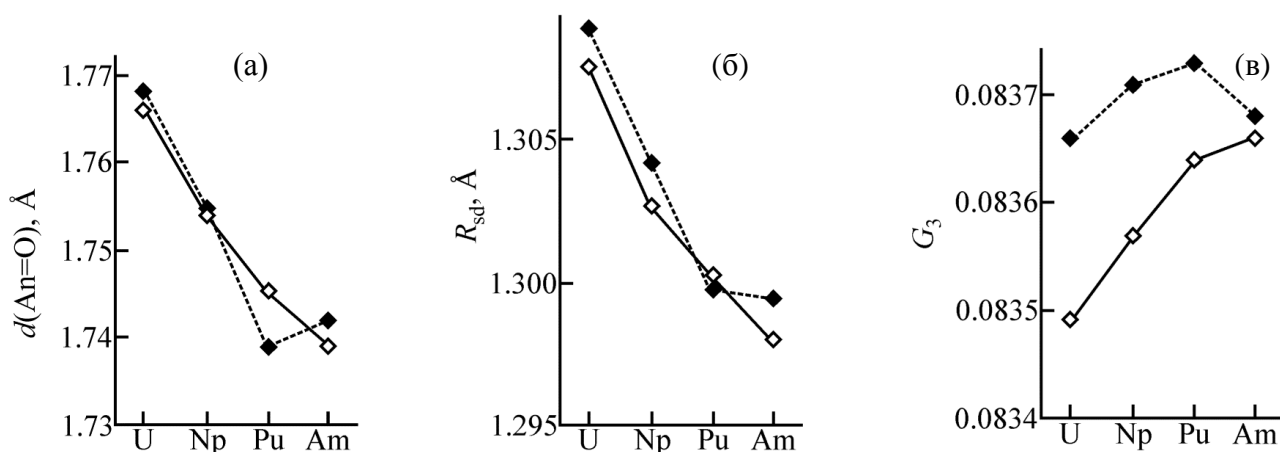


Рис. 6. Изменение средней длины связей An=O (а) и параметров R_{sd} (б) и G_3 (в) полиэдров ВД атомов в комплексах $An^{VI}O_8$ в зависимости от природы An. Во всех случаях точки, отвечающие «общим» выборкам, соединены пунктиром, а «изоструктурным» – сплошными линиями.

Как видно из рис. 6а, в хорошем согласии с неоднократными заключениями авторов кристаллоструктурных определений и результатами квантовохимических расчетов в соединениях An(VI) увеличение числа 5f-электронов в ряду U – Np – Pu сопровождается закономерным уменьшением (примерно на 0.01 Å на каждом шаге) длины кратных связей An=O в диоксокатионах AnO₂²⁺. В то же время при переходе от Pu к Am ситуация изменяется. Согласно «изоструктурной» выборке длина связи An=O также уменьшается, но уже значительно слабее (примерно на 0.005 Å). По данным же «общей» выборки, связи Am=O в среднем даже чуть длиннее, чем Pu=O (рис. 6а). Похожие изменения происходят и с одномерным аналогом объема полиэдров ВД – R_{sd} (рис. 6б).

Зависимости $G_3(Z)$, представленные на рис. 6в, показывают, что актинидное сжатие An(VI) имеет принципиально важную особенность. Так, в ряду U – Np – Pu такое сжатие обязательно сопровождается уменьшением степени сферичности полиэдров ВД (проявляется в последовательном росте G_3), тогда как при переходе от Pu к Am степень сферичности полиэдра ВД увеличивается, а не уменьшается. Отметим, что параметр G_3 четко выявил указанную особенность даже на единственном соединении Am(VI) в «изоструктурной» выборке, которая подтверждается и данными общей выборки (рис. 6в). Обнаруженный рост сферичности полиэдров ВД атомов Am(VI) хорошо согласуется с ранее опубликованными данными, согласно которым именно с Am начинается резкое сжатие и локализация 5f-оболочки, вследствие чего вклад 5f-электронов в образование химических связей начинает снижаться.

Отметим, что обсужденные особенности опираются в основном на кристаллоструктурные данные для соединений An(VI) с КЧ 8. Поэтому, учитывая некоторые имеющиеся результаты квантовохимических исследований, согласно которым длина связей An=O начинает увеличиваться только с Cm (а не Am, как показывает рис. 6а), не исключено, что степень участия 5f-электронов в образовании связей может зависеть и от КЧ атомов An(VI). К сожалению, проверка такой зависимости невозможна по нескольким причинам. Так, до сих пор не имеется ни одного охарактеризованного изоструктурного ряда соединений, содержащих атомы шестивалентных U, Np, Pu и Am с КЧ 7. Кроме того, отсутствуют какие-либо экспериментальные данные не только о строении, но даже и о существовании соединений Cm(VI).

3.8.–3.9. Кристаллохимические особенности термического и барического полиморфизма актинидов

Разная степень участия 5f-электронов в связывании атомов отражается на особенностях полиморфизма актинидов. Так, структуры кристаллов «легких» актинидов устойчивы при давлениях до 100 ГПа, в то же время при атмосферном давлении для них характерен термический полиморфизм. Для трансплутониевых актинидов, наоборот, характерен не термический, а барический полиморфизм.

На сегодняшний день исследователи сходятся во мнении, что именно 5f-электроны являются главными «виновниками» некоторых аномальных свойств, наблюдаемых в актинидах, их сплавах и соединениях. В связи с этим возникает

вопрос: можно ли на основании кристаллоструктурных данных выяснить, какую именно роль – локализованную или делокализованную – играют $5f$ -орбитали актинидов в структуре кристаллов некоторого вещества? Единственной попыткой дать ответ на этот вопрос можно считать критерий, известный как «предел Хилла», который соответствует расстоянию между атомами актинидов, ниже которого $5f$ -взаимодействия возможны ($3.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ для U). На наш взгляд, указанный критерий является необходимым, но недостаточным условием для однозначного ответа на указанный выше вопрос, так как дает возможности для субъективных оценок. В связи с этим, в ходе данного исследования была предпринята попытка разработки критериев, позволяющих объективно и однозначно выявлять наличие (или отсутствие) связывающих $5f$ -взаимодействий между атомами актинидов на основе характеристик полиэдров ВД. Рассмотрим их далее на примере термического полиморфизма актинидов. Барический полиморфизм актинидов обсуждается в соответствующем параграфе в диссертации.

Расчеты показали, что увеличение заряда ядра An при переходе от Th ($Z = 90$) к Cf ($Z = 98$) в подрешетках, состоящих из атомов An в структурах кристаллов AnO_2 , существующих при стандартных условиях, сопровождается закономерным уменьшением R_{sd} (соответственно, и V_{VDP}) атомов актинидов (кривая (а) на рис. 7). Этот факт можно считать наглядным примером существования эффекта актинидного сжатия. Однако аналогичная зависимость для атомов An в структурах металлов (кривая (б) на рис. 7) имеет совершенно иной вид.

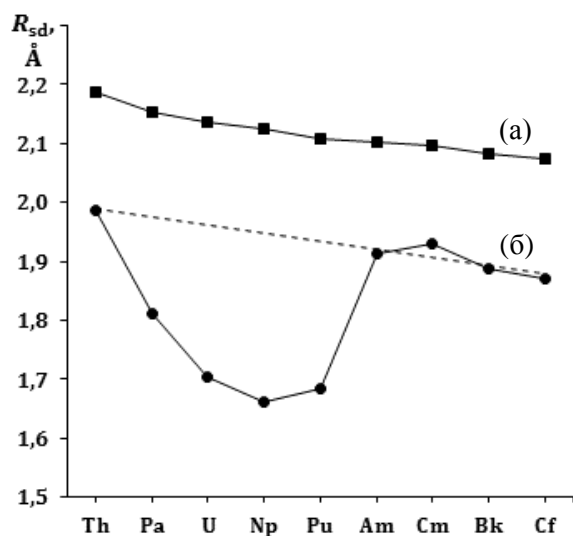


Рис. 7. Зависимость R_{sd} атомов An от природы актинида при стандартных условиях в подрешетках из атомов An в кристаллах AnO_2 (а) и структурах металлов (б). Пунктиром показана линейная зависимость R_{sd} от природы An в металлах, выполняющаяся только для Th, Am, Cm, Bk и Cf.

Так, при атмосферном давлении для актинидов от Th до Pu наблюдается параболическое уменьшение R_{sd} атома металла с ростом числа f -электронов, подобное аналогичной зависимости для $5d$ -металлов. При переходе же от плутония к америцию наблюдается не уменьшение, а скачкообразный рост R_{sd} , после которого значения R_{sd} кюрия, берклия и калифорния лишь незначительно уменьшаются, подобно тому, как это происходит и для $4f$ -элементов.

Наличие в структурах металлических Pa, U, Np и Pu коротких расстояний с $d(An-An) < 3.5 \text{ \AA}$ можно считать следствием взаимодействий между атомами An, возникающих при участии $5f$ -электронов. Судя по имеющимся данным, связывающие $5f$ -взаимодействия реализуются только при малом числе (не более

шести) $5f$ -электронов. Такие взаимодействия невозможны для Th (у изолированных атомов тория отсутствуют $5f$ -электроны) и исчезают у Am, Cm, Bk и Cf, в валентной оболочке которых из-за увеличения числа $5f$ -электронов могут заселяться не только связывающие, но и разрыхляющие орбитали. Поэтому только в случае Pa, U, Np и Pu, имеющих по 2, 3, 4 и 6 $5f$ -электронов соответственно, в структурах металлов происходит «суперсжатие» электронных оболочек из-за связывающих $5f$ -взаимодействий.

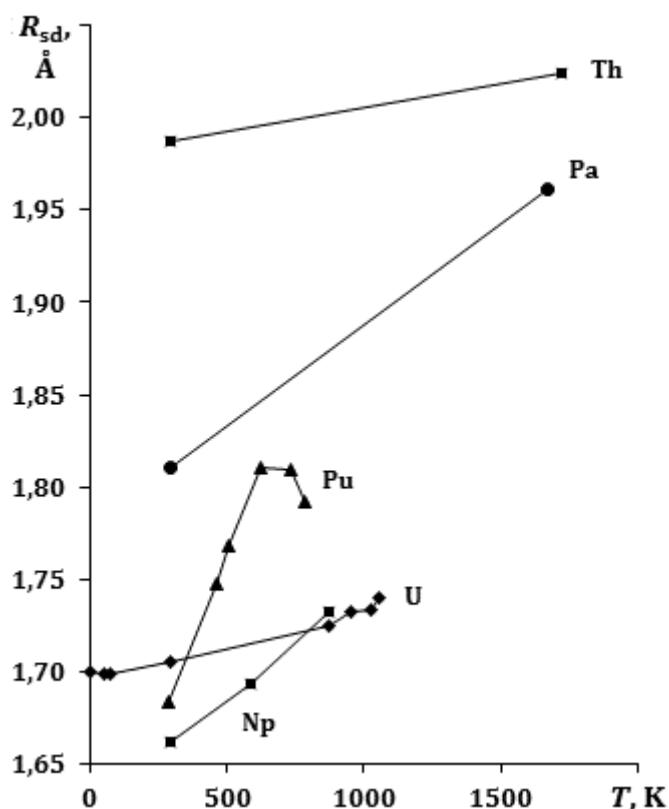
Изменение числа $5f$ -электронов в валентной оболочке актинидов отражается и на параметре G_3 , рост которого по сравнению с теоретическим минимальным значением 0.07697 свидетельствует о деформации координационной сферы. При стандартных условиях для полиэдров ВД атомов Th, Am, Cm, Bk и Cf величина G_3 в пределах пяти знаков после запятой совпадает и равна 0.07874. В то же время в структурах Pa, U, Np и Pu связывающие $5f$ -взаимодействия вызывают сильное искажение координационной сферы атомов An, что проявляется в росте G_3 от 0.0787 (Th) до 0.0789 (Pa), 0.0794 (U), 0.0810 (Np) и 0.0806 (Pu).

Для структур металлов, демонстрирующих обычный эффект актинидного сжатия (Th, Am, Cm, Bk и Cf, рис. 7), значение $D_A = 0$. Такое же D_A реализуется и в структуре металлического Pa, хотя, в отличие от ГЦК структуры Th, в которой 12 соседних атомов находятся на одинаковом расстоянии $\approx 3.60 \text{ \AA}$ от центрального, в тетрагональном Pa каждый атом имеет 14 соседей. В то же время в структурах α -U, α -Np и α -Pu, характеризующихся наиболее сильным $5f$ -связыванием, значение D_A в среднем равно соответственно 0.046, 0.081 и 0.087 \AA , причем для половины атомов Np и трех из восьми атомов Pu D_A составляет от 0.10 до 0.16 \AA .

Значительное смещение ядер атомов из центра тяжести их полиэдров ВД в структурах α -модификаций U, Np и Pu можно считать следствием наличия стереохимически активной электронной пары (E -пары) в валентной оболочке атомов. Общей особенностью всех 11 кристаллографически разных атомов An в структурах этих модификаций является наличие коротких связей An-An в области 2.75–2.85 \AA (U), 2.60–2.63 \AA (Np) и 2.52–2.78 \AA (Pu), которые отделены очень большим и почти одинаковым разрывом (0.41, 0.42 и 0.44 \AA соответственно для U, Np и Pu) от остальных контактов, лежащих в диапазоне 3.05–3.71 \AA . По сложившемуся мнению, короткие связи имеют ковалентный характер, поэтому в структурах α -модификаций U, Np и Pu основой КП атомов An, возникающих при учете вышеуказанных ковалентных связей с $d(\text{An-An}) < 2.85 \text{ \AA}$, можно считать тригональную бипирамиду AnX_5 , в центре которой находится атом An, а в вершинах – ближайшие соседние атомы X. В соответствии с моделью Гиллеспи, бисфеноидную координацию имеют все атомы в структуре α -U и половина атомов в α -Np. У другой половины атомов нептуния E -пара находится в аксиальной, а не экваториальной позиции бипирамиды и поэтому КП имеет форму тригональной пирамиды. Наиболее сложной является структура α -Pu, содержащая восемь разных атомов металла с КЧ 5, 4 или 3. У единственного атома с КЧ 5 КП представляет собой искаженную тригональную бипирамиду AnX_5 . Как и в α -Np, в α -Pu у одной половины атомов с КЧ 4 КП

имеют форму сильно искаженных бисфеноидов, а у другой – тригональных пирамид AnX_4E с вакантной аксиальной позицией. Единственный атом Pu с КЧ 3 является примером треугольной координации типа AnX_3E_2 , при которой обе E-пары занимают аксиальные позиции бипирамиды. В структуре кристаллов α -U указанные КП связаны между собой в гофрированные слои, а в α -Np и α -Pu – в трехмерные каркасы.

Термическим полиморфизмом обладают все «легкие» актиниды и, хотя температура их плавления в ряду Th – Pa – U – Np – Pu существенно уменьшается (соответственно 2023, 1845, 1408, 1183 и 913 К), число известных полиморфов, наоборот, увеличивается. Так, Th и Pa имеют по две модификации, U и Np – по три, а Pu – шесть (α , β , γ , δ , δ' и ϵ). Сопоставление радиусов сферических доменов в структурах полиморфов показывает, что с ростом температуры значение R_{sd} атомов An обычно закономерно увеличивается (рис. 8). Однако для двух наиболее детально исследованных металлов – U и Pu – зависимость R_{sd} от температуры имеет особенности. Так, из-за более высокой плотности



высокотемпературных полиморфов δ' - и ϵ -Pu по сравнению с δ -Pu при температуре выше 730 К R_{sd} атомов плутония уменьшается, что отчетливо видно на рис. 8. Вторая менее заметная аномалия на рис. 8 обнаружена для α -U, который устойчив до 942 К, однако при понижении температуры из-за особенностей теплового расширения R_{sd} атома урана имеет минимальное значение при 50 К (1.6988 Å), так как при дальнейшем понижении температуры до 4 К R_{sd} увеличивается до 1.7001 Å.

Рис. 8. Зависимость среднего значения R_{sd} атомов Th, Pa, U, Np и Pu в структурах металлов от температуры.

Имеющиеся данные показывают, что без учета различий в температуре фазовых превращений «легких» актинидов переход $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ во всех случаях приводит к более равномерному взаимному размещению атомов в структурах кристаллов. Из-за уменьшения степени искажения координационной сферы атомов при переходе $\alpha \rightarrow \beta$ одновременно с G_3 понижается и параметр D_A , характеризующий смещение ядер атомов An из центра тяжести их полиэдров ВД. В кристаллах остальных полиморфов, существующих при более высокой температуре (γ -модификации U, Np и Pu, а также δ -, δ' - и ϵ -Pu), все атомы

занимают позиции, для которых в соответствии с принципом симметрии Кюри $D_A = 0$.

Отметим также, что асимметрия окружения атомов U, Np и Pu в структурах металлов, которая по существующим представлениям обусловлена $5f$ -взаимодействиями атомов актинидов, наиболее сильно проявляется в низкотемпературных α - и β -модификациях. Для полиэдров ВД 14 разных атомов в кристаллах β -U, β -Np и β -Pu в среднем $D_A > 0.02 \text{ \AA}$, а $G_3 > 0.079$. На наш взгляд, эти значения можно принять в качестве двух дополнительных (или достаточных) условий для вывода о наличии $5f$ -взаимодействий между атомами металлов в актинидных подрешетках структуры кристаллов. При этом в качестве основного (или необходимого) условия можно использовать наличие межатомных расстояний, удовлетворяющих требованию $d(\text{An-An}) < 2r_o \approx 3.5 \text{ \AA}$ и соответствующих уже известному «пределу Хилла», который почти полвека назад был успешно использован при анализе особенностей магнитных и сверхпроводящих свойств соединений урана.

3.10. Аспекты топологии подрешеток актинидов и концепция антижидкости

Число структурно охарактеризованных соединений An (от Th до Cf) за последние 15 лет выросло примерно в 2–4 раза. Поэтому было интересно провести анализ топологии подрешеток актинидов в более репрезентативной выборке и сравнить полученные данные с таковыми, опубликованными ранее. Некоторые аспекты анализа приведены в тексте диссертации, здесь же более подробно остановимся на концепции антижидкости, которая была разработана в ходе данного исследования.

Так, было интересно изучить влияние числа кристаллографически неэквивалентных атомов U в элементарной ячейке (k_A) на вид (p, f) распределения, показывающего относительную частоту встречаемости полиэдров ВД в зависимости от числа их граней (f). Поскольку даже для соединений U объем имеющихся данных относительно невелик (всего 14111 независимых атомов U), для сравнения одновременно был проведен анализ F-подрешеток в структурах всех фторсодержащих соединений. Для анализа использовали все F-подрешетки с такой же величиной k_A , как и для U-подрешеток. Полученные данные показывают, что при $k_A = 1$ (p, f) распределения для U- и F-подрешеток очень похожи (рис. 9 слева).

При $k_A \geq 20$ (в U- и F-подрешетках среднее k_A равно соответственно ≈ 39 и 28) распределения (p, f) также обладают несомненным сходством (рис. 9 в центре). Наиболее заметные различия наблюдаются в области при $f > 15$, которые, на наш взгляд, не принципиальны и обусловлены недостаточной мощностью выборки для U-подрешеток.

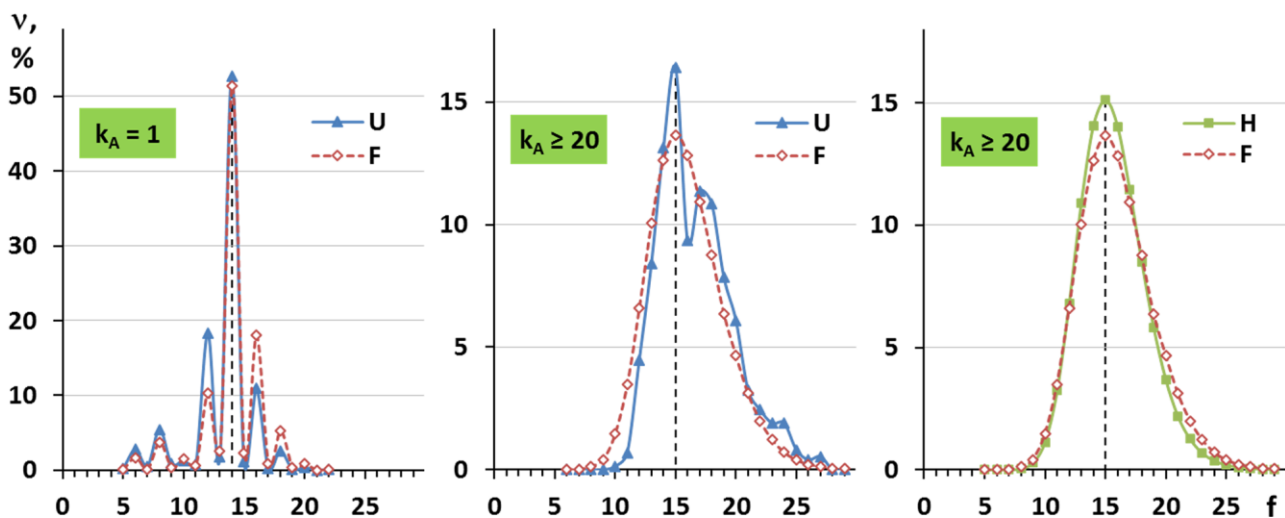


Рис. 9. (p, f) распределения для некоторых подрешеток. (слева) U- и F-подрешетки при $k_A = 1$ (6535 и 8078 полиэдров ВД соответственно атомов U и F, имеющих 86725 и 112981 граней). (в центре) U- и F-подрешетки при $k_A \geq 20$ (соответственно 19 и 3397 соединений, 738 и 96211 полиэдров ВД атомов U и F, имеющих 12308 и 1531291 граней). (справа) H- и F-подрешетки при $k_A \geq 20$ (соответственно 151044 и 3397 соединений, 4005928 и 96211 полиэдров ВД атомов H и F). Характеристики H-подрешеток взяты из ранее опубликованных данных.

Существенно, что при $k_A \geq 20$ (p, f) распределение для F-подрешеток практически совпало с давно охарактеризованным (p, f) распределением для H-подрешеток (рис. 9 справа), которое по своим характеристикам похоже на (p, f) распределение для известной модельной системы «идеальный газ», эквивалентной твердому телу, не имеющему ни дальнего, ни ближнего порядка в расположении атомов (рис. 10). Особо отметим, что максимум (p, f) распределения как для «идеального газа», так и для H-, F- и U-подрешеток при $k_A \geq 20$, во всех случаях отвечает полиэдрам ВД исключительно с 15 гранями (рис. 9 в центре и справа). Сходство рассмотренных распределений вызвано тем,

	ближний порядок (локальный)	дальний порядок (трансляционный)
модельная система «идеальный газ»	✗	✗
кристалл с подрешеткой с $k_A \geq 20$	✗	✓
жидкость	✓	✗
кристалл	✓	✓

АНТИЖИДКОСТЬ

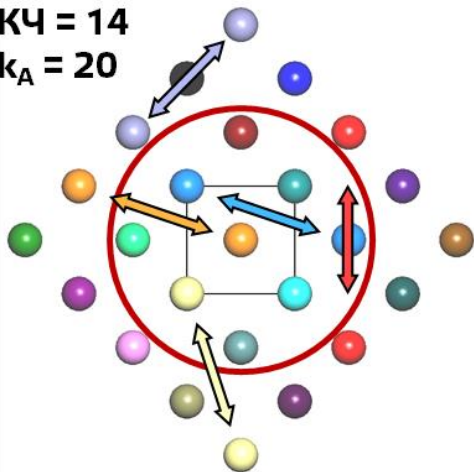
что в указанных подрешетках в первой координационной сфере любого атома отсутствуют атомы, кристаллографически эквивалентные центральному.

Рис. 10. Характеристика структур различных типов веществ с точки зрения ближнего (локального) и дальнего (трансляционного) порядка.

Этот эффект можно продемонстрировать на примере A-подрешетки кристаллической структуры, показанной на рис. 11. Предположим, что КЧ для каждого атома в этой подрешетке равно 14, и ближайшие соседи (первая координационная сфера) центрального атома (оранжевый) лежат внутри красного круга на показанной проекции. Также предположим, что эта подрешетка характеризуется $k_A = 20$, что означает, что она включает 20

кристаллографически независимых атомов, каждый из которых показан уникальным цветом на рисунке. Поскольку для такой подрешетки $k_A > \text{КЧ}$, то маловероятно, что в первой координационной сфере рассматриваемого атома окажется кристаллографически идентичный атом (внутри красного круга нет второго оранжевого атома). Поскольку k_A равно 20, среди 25 атомов, показанных

КЧ = 14
 $k_A = 20$



на этой проекции, имеется только пять пар кристаллографически идентичных атомов. Для каждой из пар эквивалентный атом лежит во второй координационной сфере по отношению к первому атому.

Рис. 11. Фрагмент А-подрешетки, показывающий структуру антижидкости. КЧ атомов А равно 14. Первая координационная сфера обведена красной линией. Каждый из 20 кристаллографически независимых атомов ($k_A = 20$) показан уникальным цветом. Пять пар эквивалентных атомов обозначены стрелками.

В итоге получается, что если мы немного сдвинем один из атомов в такой подрешетке (например, в процессе тепловых колебаний атомов), то вся подрешетка симметрично эквивалентных атомов (одного цвета) будет испытывать точно такой же сдвиг (обусловленный симметрией), в то время как ближайшие атомы к исходному (не связанные с ним симметрией) останутся в своих исходных позициях (рис. 11). Таким образом, подмножества кристаллографически идентичных атомов могут «скользить» относительно друг друга, а в кристаллических структурах с $k_A \geq 20$ скольжение соседних атомов не скоррелировано, поскольку они кристаллографически неэквивалентны. Это скольжение нарушает ближний порядок в кристаллах с $k_A \geq 20$ и проявляет хорошую аналогию с жидкостью, где разные слои могут скользить относительно друг друга (например, в трубопроводах).

Другими словами, при $k_A \geq 20$ ближайшие соседние атомы в подрешетках случайным образом расположены вокруг любого центрального атома А, так как они не связаны друг с другом элементами симметрии (независимо от того, рассматривается ли Н-, F- или U-подрешетка). В результате, при $k_A \geq 20$ дальний порядок, который присущ любому кристаллическому телу (рис. 10), не проявляет себя в ближнем порядке атомов А, окруженных химически идентичными, но кристаллографически независимыми атомами А. Жидкость как состояние вещества с точки зрения структуры, наоборот, обладает ближним порядком, но не имеет трансляционной симметрии (рис. 10). Поскольку две средние строки на рис. 10 обратны друг другу, кристаллические соединения с подрешетками с $k_A \geq 20$ можно назвать «антижидкостью», то есть антиподом жидкости.

Тип порядка в расположении атомов в антижидкости может напомнить так называемую фазу антистекла. Этот термин относится к кристаллическим соединениям с сильно нарушенным ближним порядком. Однако эти два понятия

– антижидкость и антистекло – независимы, и их не следует путать: в то время как в антистекле ближний порядок отсутствует из-за его метастабильной, нестехиометрической и разупорядоченной структуры, термин антижидкость характеризует стабильные структуры со стехиометрическим составом и без статистической разупорядоченности. На самом деле, антижидкость на первый взгляд имеет такое же строение, как и обычные кристаллы. Однако особенность антижидкости по сравнению с обычными кристаллами заключается в ближнем порядке, который является несколько нестандартным: в то время как атомы разных элементов, связанные химическими связями, могут иметь совершенную упорядоченность в расположении, положения соседних атомов в гомоатомной А-подрешетке с $k_A \geq 20$ не коррелируют по симметрии и, следовательно, не проявляют ближнего порядка.

3.11. Анализ невалентных взаимодействий в кристаллических структурах соединений с большим количеством полиморфных модификаций

В ходе работ над данным диссертационным исследованием был расширен арсенал метода МПВД и дополнен новыми инструментами и понятиями для анализа межатомных взаимодействий в структурах кристаллов. Одним из важнейших преимуществ полиэдров ВД является применимость к любым кристаллическим структурам независимо от класса (или природы) химического соединения: неорганическое, органическое, координационное, и др. В связи с этим, в качестве объектов для отработки методов анализа межатомных взаимодействий был выбран один из самых сложных примеров – это соединения, для которых описано строение большого количества полиморфных модификаций – от 8 до 12. Среди них: флуфенамовая кислота (**FFA**) – $C_{14}H_{10}NO_2F_3$ (8 полиморфов), арипипразол (**APZ**) – $C_{23}H_{27}Cl_2N_3O_2$ (9 полиморфов), галунисертиб (**GAL**) – $C_{22}H_{19}N_5O$ (10 полиморфов), сольваты галунисертиба (**GAL·Q**) – $C_{22}H_{19}N_5O·Q$ (11 сольватов), 5-метил-2-[(2-нитрофенил)амино]-3-тиофенкарбонитрил (**ROY**) – $C_{12}H_9N_3O_2S$ (12 полиморфов).

3.11.1. Количественное описание систем невалентных взаимодействий для разных полиморфных модификаций и характеристические взаимодействия

Для всех пяти изученных семейств полиморфов были рассчитаны характеристики всех без исключения межатомных взаимодействий. Такие данные позволяют, в частности, количественно сравнивать системы невалентных взаимодействий в различных модификациях. Так, было впервые количественно показано, что во всех рассмотренных случаях *каждому конформационному полиморфу отвечает уникальная комбинация типов реализуемых внутримолекулярных и межмолекулярных невалентных взаимодействий*. Продемонстрируем это далее только на одном примере – полиморфах APZ.

В кристаллах APZ от 94 до 99% площади поверхности МПВД соответствует только шести из 15 возможных типов межмолекулярных контактов (Н/Н, Н/С, Н/Н, Н/О, Н/Сl и С/Сl). Указанные контакты обязательно присутствуют во всех известных полиморфах APZ (рис. 12 слева). Остальные девять типов межмолекулярных контактов (рис. 12 справа) присутствуют не в каждом полиморфе APZ, и поэтому их можно называть *характеристическими* для данного конкретного полиморфа. Такие характеристические взаимодействия (С/С, С/Н, Н/Н, С/О, Н/О, О/О, Н/Сl, О/Сl, Сl/Сl) в кристаллах APZ в сумме составляют от 1 (форма I) до 6% (форма VII) от площади поверхности МПВД.

Из рис. 12 видно, что одинаковые сочетания типов граней с $PG = 0$ соответствуют только молекулам II, IVa, V и VIII (во всех случаях отсутствуют межмолекулярные контакты Сl/Сl, О/О, Н/О и Н/Н). Однако их МПВД различаются числом граней с $PG > 1$, и поэтому по k -Ф критерию (описывается в тексте диссертации) все они обязательно представляют разные конформеры. Остальные восемь молекул APZ в исследованных полиморфах реализуют уникальные комбинации типов граней с $PG = 0$ и, следовательно, реализуют различную упаковку в полиморфных структурах.

В целом из приведенных данных видно, что для каждой из полиморфных модификаций APZ характерны уникальные сочетания типов внутри- и межмолекулярных невалентных контактов. Заметим, что хотя изменение конформации молекулы в основном должно приводить к изменению внутримолекулярных контактов, а изменение упаковки молекул изменяет межмолекулярные контакты, полностью отнести тип полиморфизма к чисто конформационному или упаковочному затруднительно, т.к. реализуемые внутри- и межмолекулярные взаимодействия взаимозависимы.

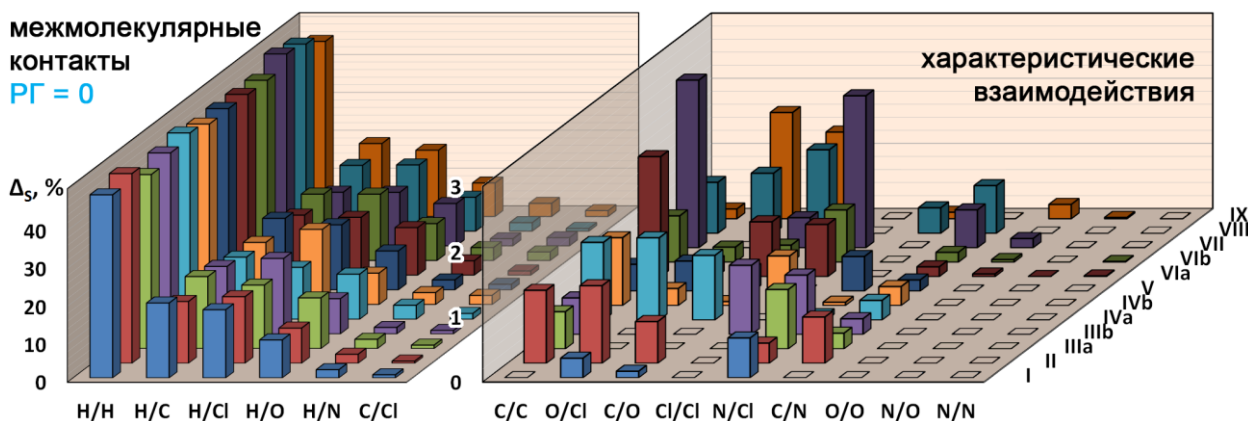


Рис. 12. Парциальные вклады (Δ_s , %) шести типов межмолекулярных контактов, присутствующих во всех известных полиморфах APZ (слева), и девяти типов характеристических межмолекулярных контактов, присутствующих не во всех полиморфах APZ (справа). Масштаб оси Δ_s в левой и правой частях рисунка различается для наглядности.

На примере того же соединения – APZ – при сравнении результатов анализа по двум методам: методу МПВД и методу поверхностей Хиршфельда, нами была показана важность учета взаимодействий с низкими парциальными вкладами. Количественная оценка межмолекулярных контактов разного типа для форм APZ I–VI была проведена ранее с использованием метода

поверхностей Хиршфельда (соответствующие результаты воспроизведены на рис. 13). Сравнение результатов метода МПВД и упомянутого метода поверхностей Хиршфельда для форм I–VI (рис. 13) показывает, что оба подхода в целом очень хорошо согласуются друг с другом, несмотря на то, что основаны на совершенно разных принципах.

Несмотря на сходство двух упомянутых подходов, следует отметить, что авторы анализа полиморфов APZ по методу поверхностей Хиршфельда не указали детальных характеристик некоторых межмолекулярных контактов. Например, они объединили контакты C1/O, C1/N, C1/C1, C1/C, C/O и C/C в единую группу «другие» (показана на рис. 13), а существование ряда других межмолекулярных контактов в полиморфах APZ, а именно: C/N, N/N, N/O и O/O, вовсе не упоминается. Самое главное, что перечисленные контакты (показаны на рис. 13 справа) являются характеристическими для молекул APZ, а это означает, что именно они подчеркивают истинные различия между полиморфными модификациями. На наш взгляд, это одно из основных и очень весомых преимуществ метода МПВД над другими известными методами, которое заключается в том, что он учитывает 100% кристаллического пространства, позволяя распознавать и количественно описывать даже очень тонкие различия между кристаллическими структурами.

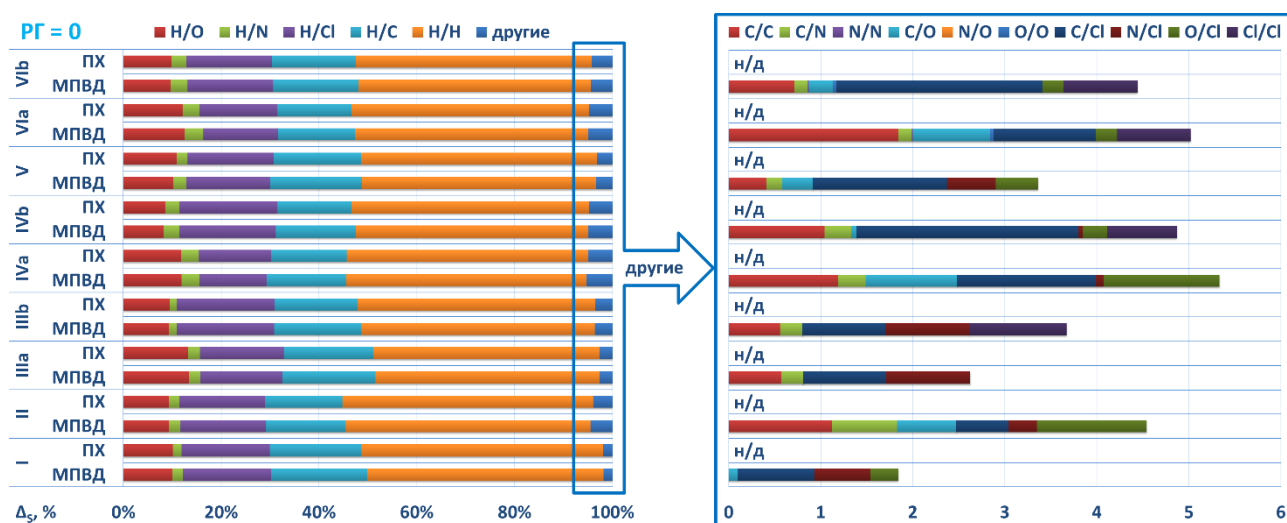


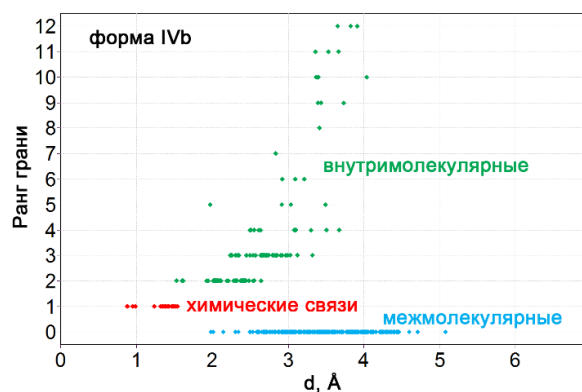
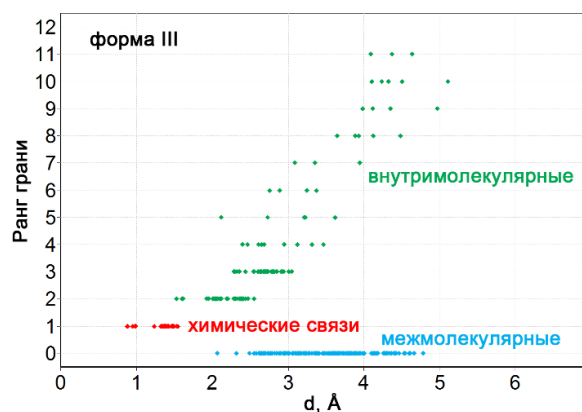
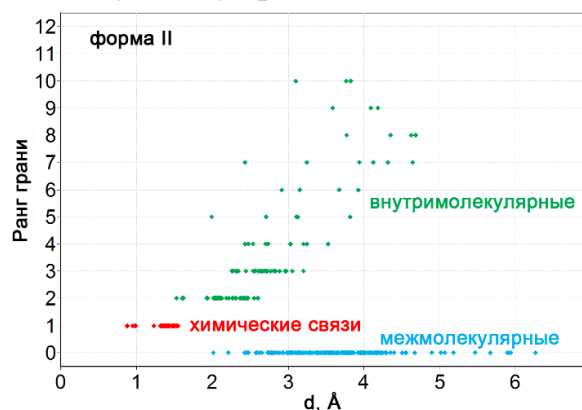
Рис. 13. Сравнение парциальных вкладов (ΔS , %) межмолекулярных контактов в шести полиморфах APZ, рассчитанных с использованием метода поверхностей Хиршфельда (ПХ) и метода МПВД. Данные метода ПХ воспроизведены из ранее опубликованной работы. Детализация группы взаимодействий «другие» (справа) представлена только для метода МПВД из-за отсутствия соответствующих данных (н/д) по методу ПХ в исходной работе.

Отметим, что известны случаи, когда один единственный межатомный контакт может определять отсутствие или наличие какого-либо функционального макросвойства. При этом парциальный вклад такого контакта в общей системе межатомных взаимодействий данного вещества будет близок к нулю, и метод поверхностей Хиршфельда его «не заметит». Тем не менее, это не умаляет важности и значимости такого контакта и, на наш взгляд, он должен обязательно учитываться при проведении кристаллохимического анализа.

3.11.2. Использование (РГ, d) распределений для визуализации характера межатомных взаимодействий

На примере 10 полиморфных модификаций GAL был введен новый инструмент для визуализации характера межатомных взаимодействий в кристаллических структурах – распределение (РГ, d). Распределение (РГ, d) позволяет получать представление о взаимосвязи между РГ, отвечающих контактам $A-Y$ в кристаллических структурах полиморфных модификаций, и соответствующими межатомными расстояниями $d(A-Y)$. Рассчитанные для конкретной группы структур или отдельных структур или даже молекул такие распределения (РГ, d) можно рассматривать как «отпечатки пальцев» межатомных взаимодействий, реализующихся в соответствующих группах или отдельных структурах/молекулах, что, в некотором смысле, аналогично известным графикам «отпечатки пальцев» (fingerprint plots), получаемым в результате анализа поверхностей Хиршфельда.

Как известно, конформационные полиморфы чаще всего различаются по общему числу граней с $РГ > 1$ и, следовательно, по числу пирамид, имеющих эти



грани в основании ($>^1k$). Если значения $>^1k$ совпадают для нескольких форм, то соответствующие полиморфы различаются по спектрам значений РГ, соответствующих внутримолекулярным контактам A/Z одного или нескольких типов. Анализ показал, что с точки зрения k -Ф критерия все 10 охарактеризованных модификаций GAL, которые содержат 12 кристаллографически уникальных молекул, являются конформационными полиморфами.

Наглядное подтверждение и убедительную демонстрацию полученного вывода могут дать как раз распределения (РГ, d) для молекул GAL с совпадающими значениями $>^1k$ даже без учета природы атомов, образующих внутримолекулярные контакты. В качестве примера, на рис. 14 приведены распределения (РГ, d) для молекул II, III и IVb, имеющих одинаковые значения $>^1k = 268$.

Рис. 14. (РГ, d) распределения для МПВД молекул GAL с одинаковыми значениями $>^1k$, равными 268: форма II (сверху), форма III (в центре) и форма IVb (снизу).

Напомним, что параметр ${}^1\Phi$ в рамках k - Φ критерия показывает количество неэквивалентных друг другу пирамид 1k в сравниваемых молекулах. Поэтому, уже тот факт, что МПВД отмеченных форм различаются максимальными значениями РГ (равны 10, 11 и 12 для II, III и IVb соответственно), отвечающих внутримолекулярным контактам, означает, что параметр ${}^1\Phi$ не может быть равен 0 для любой из возможных пар. Следовательно, все эти три молекулы представляют собой разные конформеры.

3.11.3. Усредненные парциальные вклады единичных контактов

Графики, подобные таковым на рис. 12, бесспорно очень важны для определенных целей при проведении кристаллохимического анализа. Однако из них может сложиться ложное мнение о наиболее значимых типах взаимодействий, например, о том, что в полиморфах APZ наиболее важными являются взаимодействия Н/Н, хотя, скорее всего, взаимодействий такого типа просто количественно много из-за стерического фактора. Кроме того, при использовании подобных графиков невозможно сравнение разных соединений между собой, т.к. у них может различаться состав, что приведет к бессмысленности сравнения. В связи с этим, нами было предложено использование усредненных парциальных вкладов единичных контактов, т.е. парциальных вкладов контактов определенного типа, нормированных на состав соединения.

Например, для оценки относительной значимости внутримолекулярных невалентных взаимодействий различной природы в полиморфах ROY как раз использовали усредненный парциальный вклад единичного контакта типа $A\cdots Z$ в значение интегрального параметра 1V (здесь и далее ${}^1\Delta_V^{SC}$, %). Эта метрика получается путем деления параметра ${}^1\Delta_V$ (доля 1V , приходящаяся на данный контакт типа $A\cdots Z$) на значение 1k (количество пирамид, представляющих контакты типа $A\cdots Z$). По этому показателю тремя наиболее важными типами внутримолекулярных невалентных контактов в молекулах ROY являются $H\cdots O$, $H\cdots S$ и $H\cdots N$, для которых ${}^1\Delta_V^{SC} \approx 3.8, 2.3$ и 2.0% соответственно. В структурах 12 конформационно различных молекул GAL в соответствующих сольватах наибольшие значения ${}^1\Delta_V^{SC}$ отвечают контактам $H\cdots O$, $H\cdots N$ и $H\cdots N$ (2.1, 1.7 и 1.0% соответственно). Таким образом, несмотря на разный состав и строение молекул GAL и ROY, наиболее значимыми невалентными внутримолекулярными контактами, играющими основную роль в контроле конформации молекул в обоих случаях, являются внутримолекулярные водородные связи $H\cdots O$, $H\cdots S$ или $H\cdots N$ и дисперсионные взаимодействия $H\cdots H$.

Такие же нормированные на состав данные можно использовать и для межмолекулярных взаимодействий, а также и для парциальных вкладов единичных контактов, рассчитанных по площадям граней полиэдров ВД. Так, в кристаллах ROY в среднем около 96(3)% площади поверхности МПВД соответствует десяти из 15 возможных типов межмолекулярных контактов ($H\cdots H$, $H\cdots C$, $C\cdots C$, $H\cdots N$, $C\cdots N$, $H\cdots O$, $C\cdots O$, $N\cdots O$, $H\cdots S$ и $C\cdots S$). Эти

контакты обязательно присутствуют во всех полиморфах, а их средний парциальный вклад ${}^0\Delta_S$ составляет 24(2), 15(3), 6(2), 17(2), 3(1), 18(2), 4(2), 1.2(6), 6(2) и 2(1)% соответственно от общей площади поверхности МПВД. Для оценки относительной важности различных типов контактов следует нормировать указанные значения на количество соответствующих контактов. В результате получим усредненные парциальные вклады единичных контактов типа $A\cdots Z$ в значение интегрального параметра 0S (далее ${}^0\Delta_S^{SC}$, %). На рис. 15 показано изменение значений ${}^0\Delta_S^{SC}$ для десяти типов межмолекулярных контактов, присутствующих во всех 12 полиморфах ROY. Согласно приведенным данным в большинстве полиморфов ROY максимальная значимость отвечает межмолекулярным водородным связям $H\cdots O$, $H\cdots S$, $H\cdots N$ и дисперсионным взаимодействиям $H\cdots H$, для которых ${}^0\Delta_S^{SC}$ превышает 0.45% (рис. 15). Этот результат аналогичен преобладанию внутримолекулярных невалентных взаимодействий $H\cdots O$, $H\cdots S$ и $H\cdots H$ в полиморфах ROY, обсуждавшемуся выше.

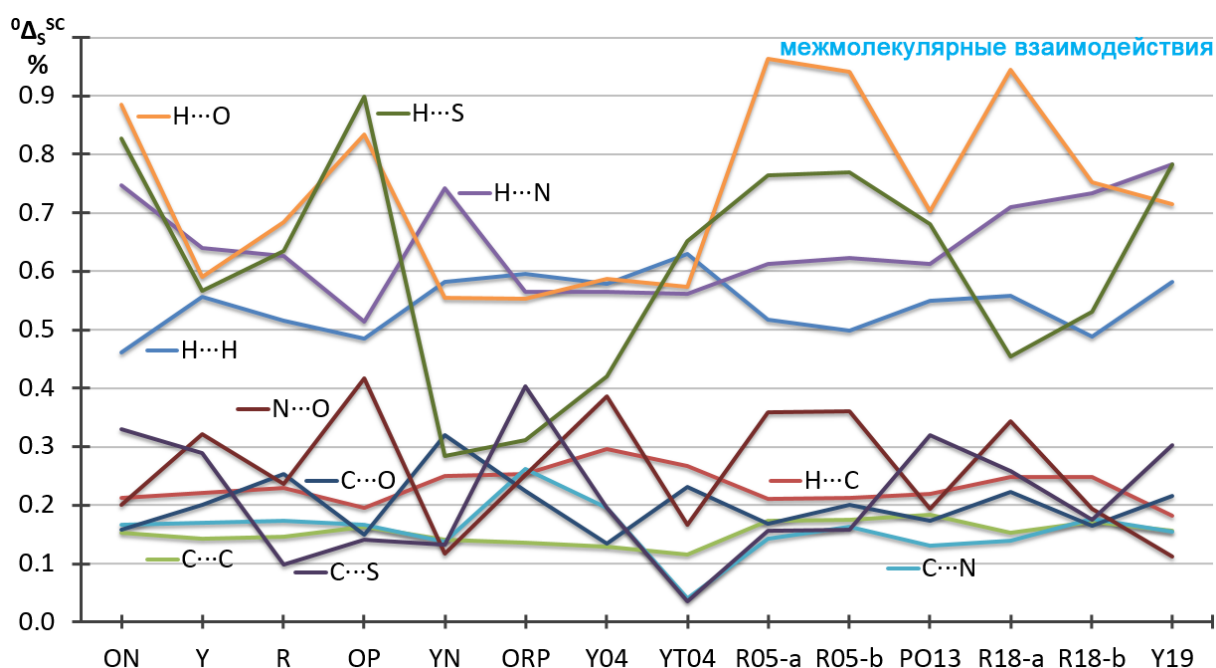


Рис. 15. Усредненные парциальные вклады единичных контактов (${}^0\Delta_S^{SC}$, %) десяти типов межмолекулярных взаимодействий, присутствующих во всех известных полиморфах ROY.

3.11.4. Чувствительность k -Ф критерия и модификации с неоднократно решенными структурами

Кроме большого количества изученных модификаций, ROY интересен еще и тем, что для некоторых форм структуры были решены неоднократно. Это дает возможность не только наладки и проверки работоспособности методов кристаллохимического анализа, но и изучения того, насколько структуры, определенные в ходе разных экспериментов, но представляющие одну и ту же модификацию, могут отличаться между собой в плане невалентных взаимодействий. Так, для ROY неоднократно опубликованы кристаллические структуры для следующих форм: ON ($\{QAXMEN\}$, $\{QAXMEN32\}$ и $\{QAXMEN54\}$), Y ($\{QAXMEN01\}$, $\{QAXMEN19\}$, $\{QAXMEN22\}$ и

{QAXМЕН58}), R ({QAXМЕН02} и {QAXМЕН56}), ORP ({QAXМЕН05} и {QAXМЕН55}), PO13 ({QAXМЕН52} и {QAXМЕН59}). Логично предположить, что для разных форм применяемые для описания невалентных взаимодействий параметры должны показывать сравнительно большие различия, а для разных структур одной и той же формы, наоборот, незначительные. Кроме того, ранее было предположено, что различие конформаций тем сильнее, чем больше величина $^1\Phi$ в рамках k - Φ критерия. Следовательно, значения параметра $^1\Phi$ должны быть заметно больше для пар структур, отвечающих разным формам, чем для таковых, отвечающих одной форме.

Для проверки работоспособности метода МПВД для указанных выше форм с неоднократно решенными структурами были построены графики, позволяющие провести сравнение межмолекулярных взаимодействий в разных структурах одной и той же формы. Из рис. 16 видно, что в пределах одной формы в большинстве случаев парциальные вклады межмолекулярных контактов изменяются очень незначительно, т.е. их вариация значительно меньше, чем для таковых, изображенных на рис. 15. Также было показано, что наборы типов характеристических взаимодействий сохраняются для форм с неоднократно решенными структурами.

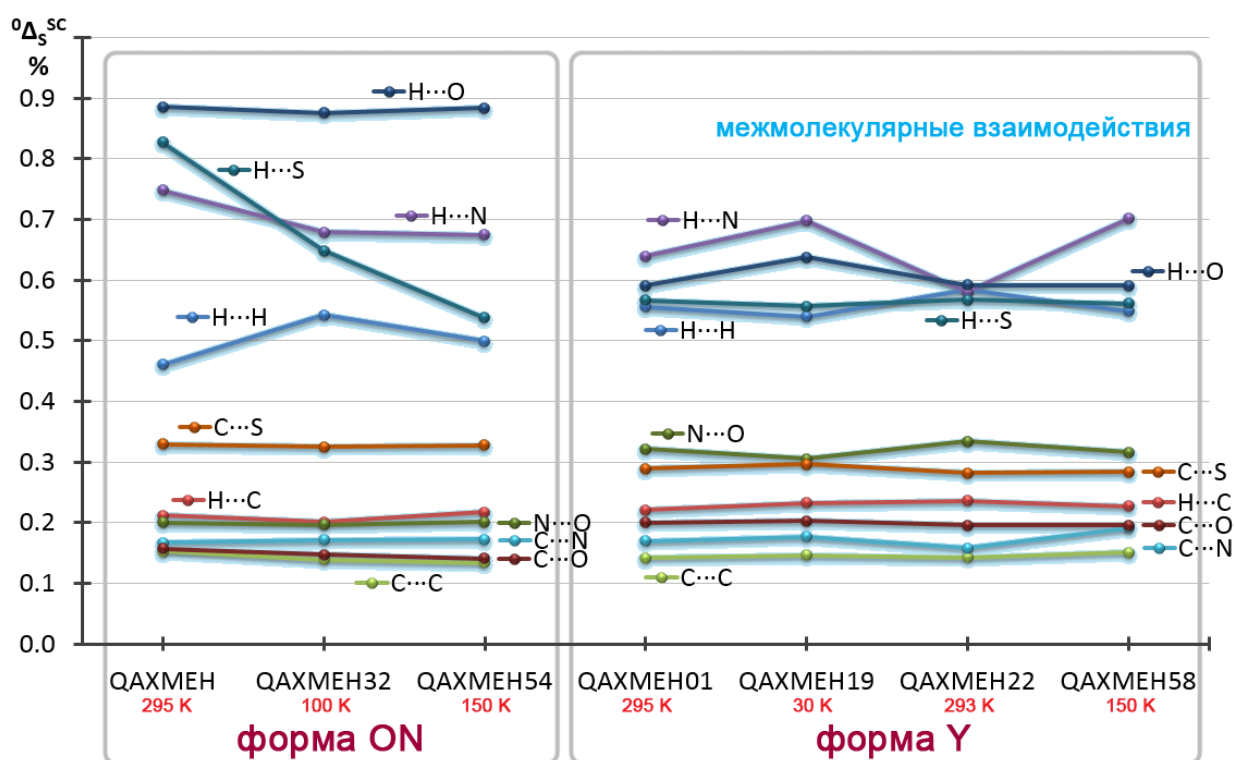


Рис. 16. Усредненные парциальные вклады единичных контактов ($^0\Delta_s^{sc}$, %) 10 типов межмолекулярных взаимодействий, присутствующих во всех известных полиморфах ROY, изображенные для неоднократно решенных структур форм ON и Y.

Также для проверки работоспособности метода МПВД была рассчитана серия значений $^1\Phi$ в рамках k - Φ критерия. Указанные выше 5 форм с неоднократно решенными структурами образуют 12 пар структур, где в каждой из пар обе структуры относятся к одной и той же форме ROY. Согласно

проведенным расчетам для этих 12 пар структур значения $^1\Phi$ изменяются от 0 до 10 со средним значением 5(3). С другой стороны, 12 уникальных форм ROY образуют 66 пар структур, где в каждой из пар обе структуры относятся к *разным* формам ROY. Для этих 66 пар структур значения $^1\Phi$ изменяются от 4 до 34 со средним значением 17(6). Напомним, что одному внутримолекулярному невалентному контакту ($PG > 1$) отвечают сразу две пирамиды, которые как раз и подсчитываются в параметре $^1\Phi$. Следовательно, можно сказать, что при разных определениях одной и той же формы ROY в среднем может изменяться порядка двух-трех контактов, а для структур разных форм ROY различными являются порядка восьми-девяти контактов.

Таким образом, неоднократно решенные структуры одной формы все же имеют, хоть и незначительные, различия, и в реальности каждая решенная структура в ходе каждого проведенного эксперимента является уникальной. При этом k - Φ критерий является очень чувствительным параметром и может легко фиксировать даже самые незначительные различия в межатомных взаимодействиях строго и количественно. Также было показано, что варьирование парциальных вкладов различных типов невалентных взаимодействий и реализуемые значения $^1\Phi$ значительно меньше для структур, относящихся к одной форме, чем к разным. Эти факты свидетельствуют о корректности примененного метода МПВД в целом, и корректности используемых параметров в рамках этого метода в частности.

3.11.5. Упрощенный k - Φ критерий

Пример соединения GAL является уникальным с той точки зрения, что для него помимо 10 полиморфных модификаций описано строение еще и 21 сольвата. Сравнение конформеров GAL в чистых полиморфах и сольватах GAL·Q представляло несомненный интерес, т.к. это может позволить оценить влияние растворителя на конформацию молекул GAL в структурах сольватов.

Результаты проведенного сравнения показали, что для 12 конформеров в чистых полиморфах GAL значения 1k изменяются в более узком диапазоне (от 240 до 272), чем для 12 конформеров в сольватах GAL·Q (от 236 до 284). Равные значения 1k между этими двумя выборками структур наблюдаются в четырех случаях, причем для таких пар молекул параметр $^1\Phi$ равен 72, 40, 72 и 64 соответственно. Этот факт свидетельствует о том, что с точки зрения k - Φ критерия в описанных чистых полиморфах и сольватах GAL·Q каждая из 24 кристаллографически различных молекул GAL представляет собой уникальный конформер. Однако при сравнительном анализе упаковки молекул GAL в кристаллах чистых полиморфов и сольватов GAL·Q с использованием Mercury Crystal Packing Similarity и XPac ранее было выявлено наличие структурного сходства между некоторыми чистыми полиморфами и соответствующими им сольватами. В связи с этим, а также с учетом высокой чувствительности k - Φ критерия, продемонстрированной выше на примере неоднократных определений структур некоторых форм ROY, было интересно рассмотреть вариант использования менее строгого критерия для оценки различий между конформерами.

Структурные данные для полиморфов GAL и сольватов GAL·Q показывают, что среднее расстояние d между атомами, имеющими общую грань полиэдров ВД с $PG \geq 2$, достаточно закономерно увеличивается с увеличением PG . Поскольку рассмотрение граней с большими значениями PG может быть одной из причин, приводящих к условию ${}^{>1}\Phi \neq 0$ при сравнении конформеров, для упрощенного варианта k - Φ критерия было принято решение учитывать только характеристики граней с $PG = 2, 3$ и 4 , для которых среднее значение d не превышает удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атомов неметалла ($\approx 3 \text{ \AA}$) в составе молекул. В связи с этим ограничением, в упрощенном k - Φ критерии не учитываются более длинные контакты, соответствующие граням с PG более 4 (в случае GAL они составляют $\approx 18\%$ от общего числа граней с $PG \geq 2$). В рамках упрощенного k - Φ критерия был рассчитан параметр ${}^{2-4}\Phi$ для отмеченных выше четырех пар молекул GAL в чистых полиморфах и сольватах с равными значениями ${}^{>1}k$. В результате параметр ${}^{>1}\Phi$ (72, 40, 72 и 64) после упрощения до параметра ${}^{2-4}\Phi$ уменьшился соответственно до 30, 22, 24 и 18. Отметим, что в большинстве случаев основной вклад в параметр ${}^{2-4}\Phi$ формируют внутримолекулярные контакты C/C и H/C.

Таким образом, даже упрощенный k - Φ критерий, учитывающий только самые короткие невалентные взаимодействия, не превышающие удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атомов с соответствующими PG , равными 2, 3 и 4, показывает ту же самую уникальность всех 24 исследованных кристаллографически различных молекул GAL. Этот факт делает молекулу GAL одним из лидеров по количеству известных структурно изученных конформеров.

3.11.6. Возможность сравнения разных соединений между собой

За счет глобальной цифровизации, на сегодняшний день появилась возможность использования для анализа огромного количества структурных данных. На первый взгляд сравнение систем невалентных взаимодействий в разных соединениях может показаться бессмысленным, т.к. такие соединения могут резко различаться составом и молекулярным строением. С другой стороны, на наш взгляд, такое сравнение может привести к более общим и фундаментальным выводам при накоплении достаточного количества информации, чем рассмотрение единичных примеров.

Поскольку построение полиэдров ВД дает строгие и количественные характеристики межатомных взаимодействий во всех 100% объема кристаллического пространства, то на сегодняшний день это единственный метод, позволяющий проводить объективное и количественное сравнение систем невалентных взаимодействий в разных соединениях между собой. В частности, использование характеристик полиэдров ВД дает возможность сравнения, во-первых, парциальных вкладов различных типов контактов в разных соединениях, и, во-вторых, общего количества ресурсов атомов, затрачиваемых на образование химических связей, внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Покажем это на двух примерах.

В качестве первого примера приведем сравнение невалентных взаимодействий в полиморфах FFA ($C_{14}H_{10}NO_2F_3$) и ROY ($C_{12}H_9N_3O_2S$),

усредненных по 27 кристаллографически независимым молекулам FFA и 7 кристаллографически независимым молекулам ROY. Оба соединения состоят из атомов пяти химических элементов. Атомы F и S обозначим за X, чтобы «уравнять» составы обоих соединений (рис. 17). Из графика видно, что межмолекулярные взаимодействия, как и внутримолекулярные, в кристаллических структурах ROY и FFA весьма схожи. Наиболее распространенными невалентными взаимодействиями в обоих соединениях являются Н/Н, Н/С, Н/О и Н/Х. Заметны явные отличия для межмолекулярных контактов Н/Н: их парциальный вклад в случае FFA сильно снижен из-за меньшего числа атомов N в составе молекулы и меньшей доступности sp^2 -гибридизованных атомов N, экранированных тремя ковалентно связанными атомами (Н и 2С). С другой стороны, поскольку молекула FFA содержит в три раза больше атомов F, чем ROY – атомов S, существенное увеличение парциального вклада межмолекулярных контактов Н/Х в случае FFA неудивительно. По той же причине парциальные вклады невалентных взаимодействий Х/Х выше в случае FFA. В случае ROY внутримолекулярные взаимодействия Х/Х вообще невозможны (поскольку в молекуле всего один атом Х), а межмолекулярные контакты Х/Х являются характеристическими и реализуются только в 2 из 7 полиморфов.

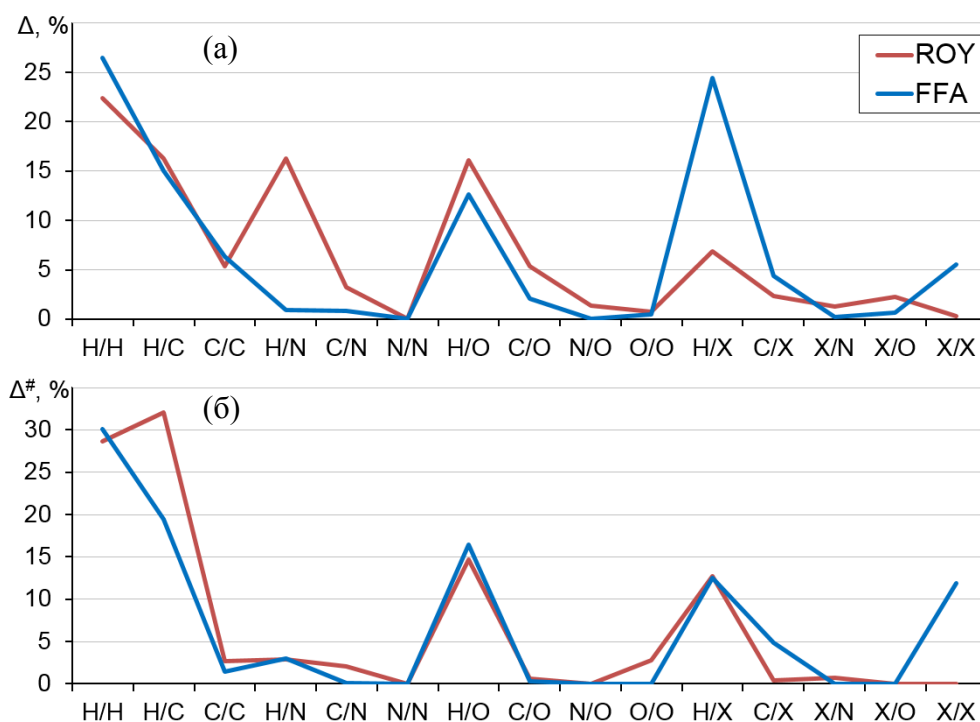


Рис. 17. Сравнение парциальных вкладов межмолекулярных (Δ , %, а) и внутримолекулярных ($\Delta^\#$, %, б) невалентных взаимодействий в структурах полиморфных модификаций FFA ($C_{14}H_{10}NO_2F_3$) и ROY ($C_{12}H_9N_3O_2S$), усредненных по 27 кристаллографически независимым молекулам FFA и 7 кристаллографически независимым молекулам ROY. Атомы X представляют собой атомы F в FFA или S в ROY.

Во втором примере рассмотрим возможность сравнения общего количества ресурсов атомов, затрачиваемых на образование химических связей, внутримолекулярных и межмолекулярных невалентных взаимодействий. Как

известно, с точки зрения метода МПВД объем МПВД (V_{MVDP}) определяется равенством $V_{MVDP} = {}^1V + {}^{>1}V + {}^0V$. Например, для кристаллов ROY эти три величины равны в среднем 78, 51 и 167 Å³ соответственно, что составляет около 26, 17 и 57% объема, приходящегося на одну молекулу в элементарной ячейке. Аналогичные соотношения парциальных вкладов 1V , ${}^{>1}V$ и 0V в значении V_{MVDP} (далее R_V , %) наблюдались и для других охарактеризованных конформационных полиморфов. В частности, для десяти полиморфов GAL, содержащих 12 различных молекул, $R_V \approx 28, 22$ и 50%, а для девяти модификаций APZ, содержащих 12 кристаллографически уникальных молекул, $R_V \approx 21, 28$ и 51% соответственно. Аналогичные результаты соответствуют и трем полиморфам 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (двадцать кристаллов, охарактеризованных при разных температурах): $R_V \approx 24, 27$ и 49% соответственно. Имеющиеся данные позволяют считать, что по методу МПВД в указанных соединениях около половины молекулярного объема приходится на межмолекулярные взаимодействия (0V), а на химические связи (1V) и внутримолекулярные контакты (${}^{>1}V$) приходится примерно по 25% молекулярного объема, хотя эти соотношения могут меняться в зависимости от состава и структуры кристаллов.

3.12. Метод визуализации изменения невалентных взаимодействий в конформационных полиморфах

Явление конформационного полиморфизма обусловлено возможностью реализации разных конформаций молекулой, при этом даже небольшое изменение геометрии молекулы оказывает влияние на всю систему как внутри-, так и межмолекулярных невалентных взаимодействий в кристалле. Бернштейн в своей книге «Полиморфизм молекулярных кристаллов» поставил вопрос (в переводе): «Можно ли понять различия в энергетическом окружении на основе конкретных межмолекулярных взаимодействий?». Т.е. было бы очень полезно получить представление о том, как изменение конформации молекулы и рассчитанные конформационные энергии взаимосвязаны с невалентными взаимодействиями в реальных кристаллических структурах. Расчет конформационных энергий возможен в рамках квантовохимических методов, и подобные данные обычно приводятся в научных статьях, посвященных изучению новых конформационных полиморфов. А вот для установления взаимосвязи конформационных энергий с невалентными взаимодействиями нужны объективные и количественные данные о последних, которые обычно, наоборот, не приводятся в публикациях в связи с невозможностью их получения в рамках сложившихся подходов и методов анализа. Тем не менее, такие данные доступны при использовании характеристик полиэдров ВД.

Результатом применения метода МПВД являются громоздкие таблицы величин, показывающих парциальные вклады невалентных взаимодействий в общую систему взаимодействий для данной кристаллической структуры. Сами по себе такие таблицы мало презентабельны и трудно воспринимаемы. В связи с этим, нашей задачей стала разработка метода визуализации изменения невалентных взаимодействий в кристаллических структурах конформационных

полиморфов в зависимости от геометрических характеристик молекул, в частности, торсионных углов.

Например, применение метода МПВД к полиморфам ROY указывает на наличие невалентного взаимодействия между атомами S и H (рис. 18). Это взаимодействие можно количественно оценить по площади поверхности общей грани полиэдров ВД соответствующих атомов. На рис. 18 видно, что указанная площадь грани относительно высока в син-конформациях ROY и довольно низка в анти-конформациях (классификация конформаций приведена по номенклатуре Кляйна–Прелого). Это кажется логичным, поскольку увеличение угла поворота тиафенового цикла приводит к экранированию рассматриваемого взаимодействия. Кроме того, указанный контакт S...H в антиконформациях является непрямым (линия, соединяющая два атома, не пересекает соответствующую грань полиэдра ВД), что свидетельствует о слабом взаимодействии между парой атомов.

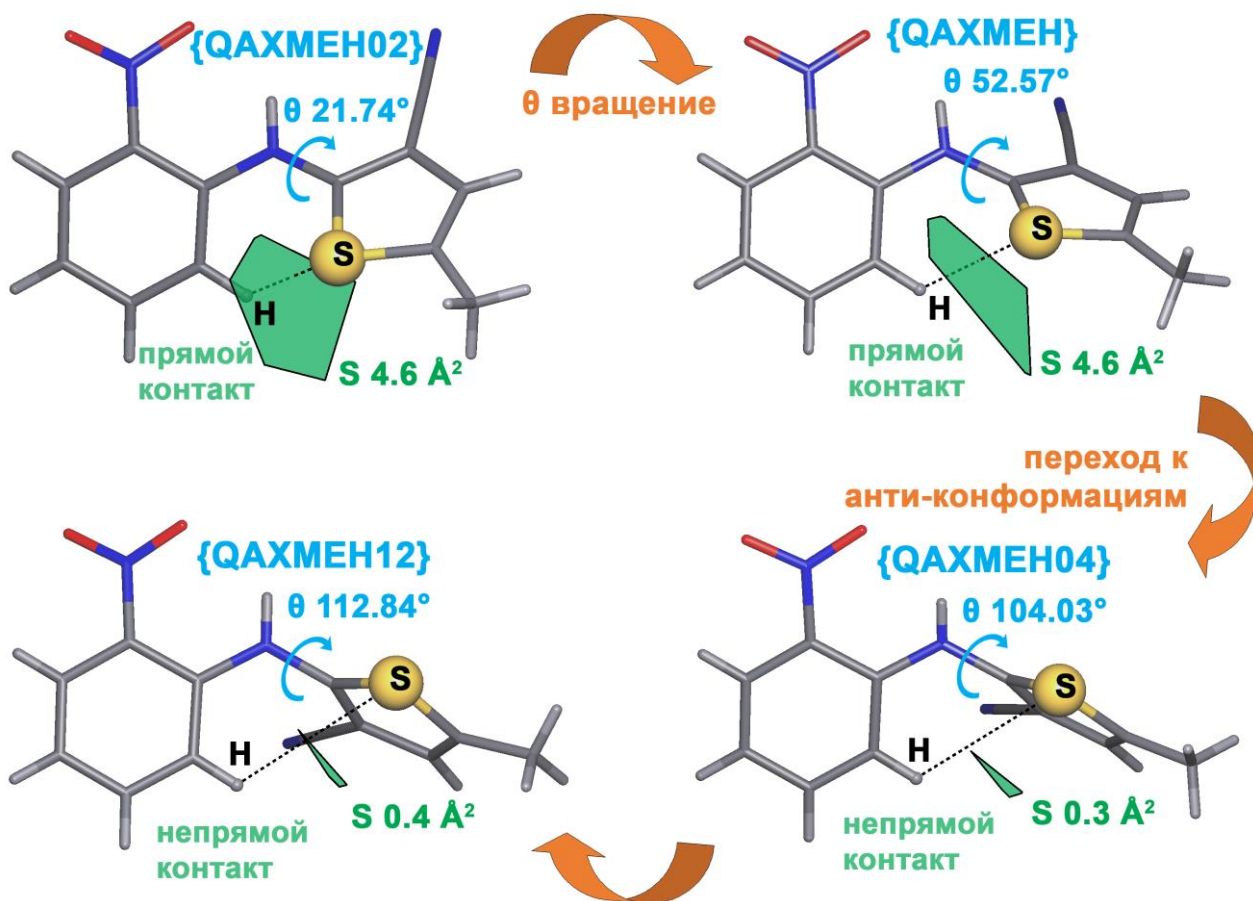


Рис. 18. Изменение площади поверхности грани полиэдра ВД (обозначена зеленым цветом), соответствующей взаимодействию между атомами S и H (пунктирная линия), в зависимости от угла θ_{thio} (возрастает по часовой стрелке) в полиморфах ROY.

Однако стоит отметить, что поворот примерно на 31° при переходе от полиморфа {QAXMEN02} к {QAXMEN} неожиданно не приводит к изменению площади грани между атомами S и H (4.6 \AA^2 , рис. 18). Более того, поворот примерно на 9° при переходе от {QAXMEN04} к {QAXMEN12} приводит к небольшому увеличению соответствующей площади поверхности независимо от

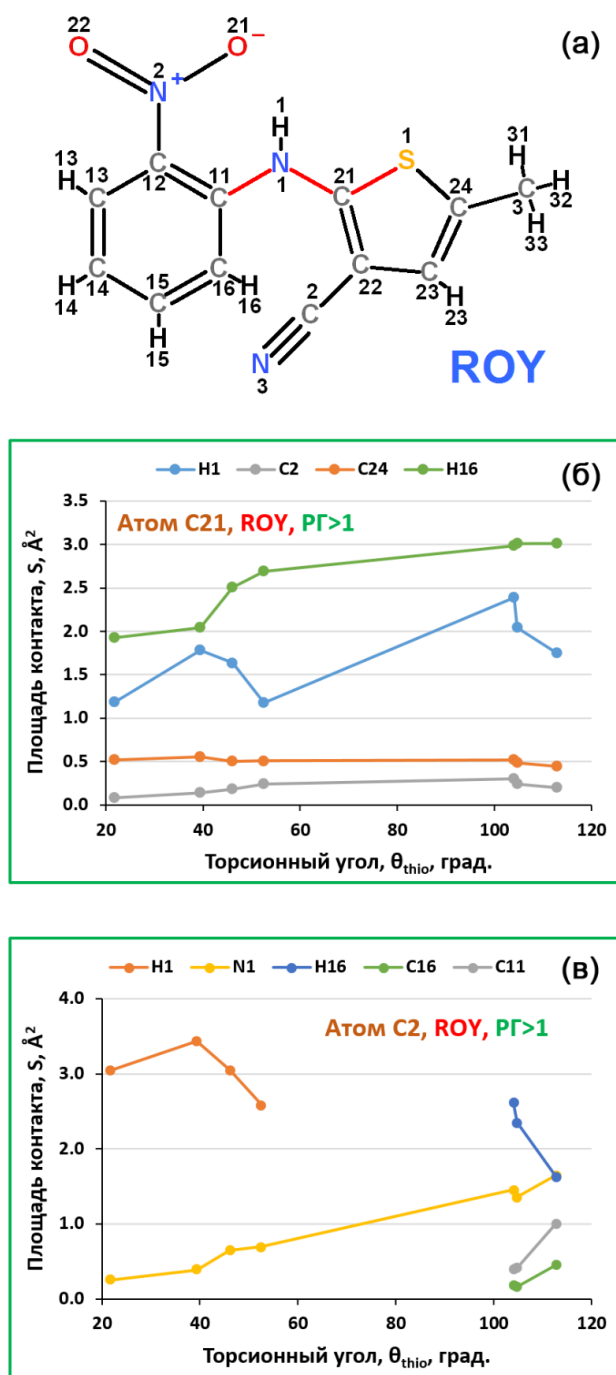
увеличения угла поворота тиофенового цикла (с 0.3 до 0.4 Å², рис. 18). Эти факты показывают, что сам по себе угол θ_{thio} не является единственным структурно-определяющим параметром в полиморфах ROY и что разработка метода, учитывающего все особенности реальных кристаллических структур, представляет непосредственный интерес.

Для визуализации изменения невалентных взаимодействий в зависимости от геометрических параметров молекул на первом этапе необходимо установить характеристики всех без исключения невалентных взаимодействий во всех обсуждаемых кристаллических структурах. Несмотря на бесспорную сложность этой задачи, ее строгое решение возможно в рамках СМСК, основывающейся на разбиении ВД.

Второй этап метода заключается в построении диаграмм, показывающих взаимосвязь между параметрами, характеризующими межатомные взаимодействия, и выбранными геометрическими параметрами молекул. В случае конформационного полиморфизма наиболее показательные графики получаются при использовании торсионного угла θ , определяющего вращение вокруг наиболее гибкой связи. Исходя из целей исследования, полученные графики могут отображать различные зависимости. Например, диаграмма ${}^4S_{\text{C-H}} = f(\theta)$ визуализирует изменение площади поверхности одного конкретного контакта С–Н с $\text{PГ} = 4$ в зависимости от торсионного угла θ . Кристаллохимическую роль всех взаимодействий определенного типа (но не отдельного взаимодействия) можно представить на диаграммах $(S_{\text{C-H}})^{\text{mol}} = f(\theta)$ или ${}^4S^{\text{mol}} = f(\theta)$. На таких диаграммах будет показано изменение суммарной площади граней контактов С–Н в молекуле или изменение суммарной площади граней любых контактов с $\text{PГ} = 4$ в молекуле в зависимости от торсионного угла θ . Кроме того, при сравнении различных типов контактов может оказаться полезным приведение соответствующих зависимостей на графиках к единому масштабу. Это можно сделать, построив графики $(\Delta_{\text{C-H}})^{\text{mol}} = f(\theta)$ и ${}^4\Delta^{\text{mol}} = f(\theta)$. Такие графики показывают зависимость от торсионного угла θ уже не площадей граней, а их парциальных вкладов Δ в общую площадь. Изменение суммарной площади всех внутримолекулярных, межмолекулярных или всех невалентных взаимодействий в структуре кристалла в зависимости от торсионного угла θ можно визуализировать на диаграммах ${}^>1S^{\text{str}} = f(\theta)$, ${}^0S^{\text{str}} = f(\theta)$ или ${}^{\neq 1}S^{\text{str}} = f(\theta)$ соответственно.

В качестве примера рассмотрим применение метода визуализации изменения невалентных взаимодействий для конформационных полиморфов ROY. Диаграммы ${}^>1S_{\text{A/Z}} = f(\theta_{\text{thio}})$, показывающие изменение некоторых внутримолекулярных невалентных взаимодействий, представлены на рис. 19.

Рассмотрим атом С21 тиофенового кольца молекулы ROY (рис. 19а). Его полиэдр ВД в различных модификациях ROY имеет 13–17 граней, из которых 4–6 соответствуют внутримолекулярным невалентным взаимодействиям (имеют $\text{PГ} > 1$). На рис. 19б показано изменение площади поверхности четырех граней, соответствующих тем четырем контактам атома С21, которые наблюдаются во всех модификациях ROY. Взаимодействиям С21···С2 и С21···С24 отвечают практически прямые горизонтальные линии на уровне около 0.2 и 0.5 Å²

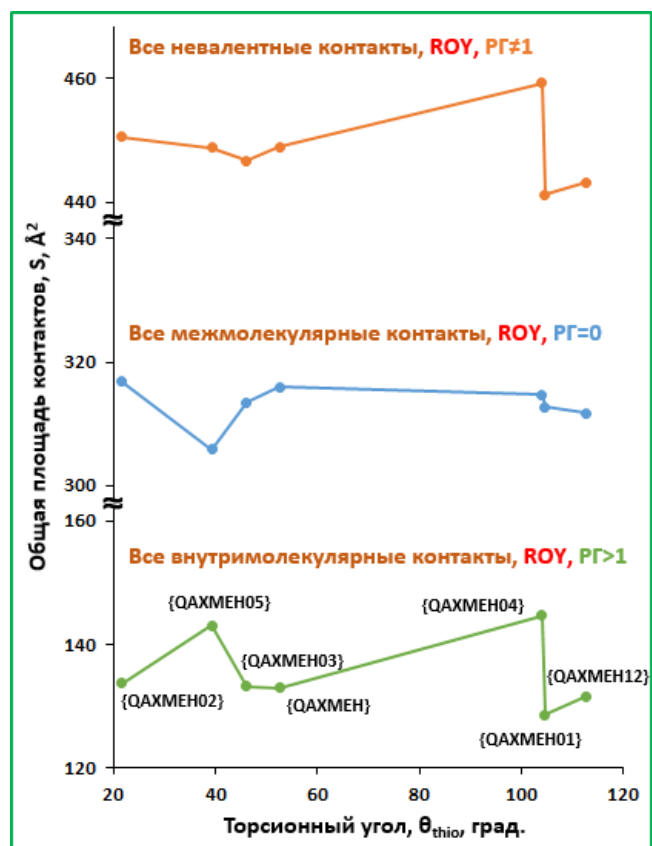


соответственно. Это объясняется тем, что атомы C2 и C24 принадлежат тому же тиофеновому фрагменту, что и атом C21, поэтому площади соответствующих контактов не должны существенно меняться при изменении угла θ_{thio} . Однако их незначительное изменение служит экспериментальным свидетельством того, что невалентные взаимодействия в полиморфах ROY являются функцией не только угла θ_{thio} , но и других геометрических параметров. С другой стороны, площадь грани контакта C21...H16 с атомом H16, относящимся к бензольному циклу, с увеличением торсионного угла увеличивается более чем на 1 \AA^2 ($\approx 57\%$) (рис. 19б). Площадь контакта с атомом H1 аминогруппы изменяется еще более существенно, например, резко увеличивается на $\approx 104\%$ при переходе от син-конформации {QAXMEN} к анти-конформации {QAXMEN04} (четвертая и пятая точки на соответствующих кривых на рис. 19б).

Рис. 19. Схема маркировки атомов в молекуле ROY (а) и диаграммы, отображающие изменение некоторых внутримолекулярных невалентных взаимодействий в зависимости от торсионного угла θ_{thio} в кристаллических структурах полиморфов ROY (б, в).

Атом C2 нитрильного фрагмента (рис. 19а) образует четыре внутримолекулярных невалентных взаимодействия в син-конформациях и шесть в анти-конформациях. На рис. 19в показано изменение площади поверхности граней, соответствующих контактам только с теми атомами, которые не принадлежат к тому же тиофеновому фрагменту молекулы ROY, что и атом C2. Площадь контактов с атомом N1 значительно увеличивается от 0.2 до 1.6 \AA^2 с ростом θ_{thio} . Контакт с атомом H1 аминогруппы претерпевает значительные вариации в четырех син-конформациях ROY и отсутствует в анти-конформациях. Наоборот, контакты с атомами H16, C16 и C11 реализуются только в анти-конформациях и отсутствуют в син-конформациях (рис. 19в).

В целом изменение внутримолекулярных невалентных взаимодействий в полиморфах ROY, представленное на рис. 19, согласуется с ожидаемым эффектом взаимного вращения двух циклических фрагментов молекулы ROY друг относительно друга. Т.е. при изменении угла θ_{thio} следует ожидать заметного изменения внутримолекулярных невалентных взаимодействий только между атомами разных циклических фрагментов молекулы. Как видно из рис. 19, у таких контактов либо существенно изменяется площадь, либо они исчезают и появляются в разных конформациях. При этом площади граней, соответствующих контактам между атомами одного и того же циклического фрагмента, остаются практически постоянными (рис. 19).



Приведем также график, показывающий изменение суммарной площади всех внутримолекулярных, межмолекулярных и всех невалентных контактов молекул от торсионного угла θ_{thio} в кристаллических структурах полиморфов ROY (диаграммы ${}^1S^{mol} = f(\theta_{thio})$, ${}^0S^{mol} = f(\theta_{thio})$ и ${}^{\neq 1}S^{mol} = f(\theta_{thio})$ соответственно, рис. 20).

Рис. 20. Диаграммы, отображающие изменение суммарной площади внутримолекулярных (нижняя кривая), межмолекулярных (средняя кривая) и всех невалентных (верхняя кривая) взаимодействий молекул в зависимости от торсионного угла θ_{thio} в кристаллических структурах полиморфов ROY.

Если принять, что увеличение суммарной площади всех внутримолекулярных невалентных взаимодействий способствует стабилизации конформации и минимизации ее энергии, то нижняя кривая на рис. 20 хорошо соотносится с результатами расчета поверхностей потенциальной энергии конформаций ROY. Так, нижняя кривая на рис. 20 имеет два максимума суммарной площади всех внутримолекулярных ($PG > 1$) невалентных взаимодействий, а поверхность потенциальной энергии изолированной молекулы ROY в газовой фазе имеет два минимума энергии примерно в тех же диапазонах торсионных углов. Первый максимум соответствует модификации {QAXMEN05}, а второй максимум соответствует модификации {QAXMEN04}. Такие результаты согласуются с данными некоторых ранее опубликованных работ, но противоречат другим. Однако не следует забывать, что представленные графики на рис. 20 учитывают изменение полной площади в зависимости не только от торсионного угла, но и автоматически от всех других особенностей

кристаллических структур, в отличие от результатов квантовохимических расчетов.

В целом применение метода визуализации изменения невалентных взаимодействий показывает, что наиболее стабильные конформации ROY за счет увеличения площади внутримолекулярных невалентных взаимодействий наблюдаются в модификациях {QAXMEN05} и {QAXMEN04}. С другой стороны, верхний график на рис. 20, показывающий изменение всех межмолекулярных ($R\Gamma = 0$) невалентных взаимодействий, имеет глобальный минимум, соответствующий как раз модификации {QAXMEN05}. Это означает, что увеличенная площадь внутримолекулярных невалентных контактов в полиморфе {QAXMEN05} компенсируется уменьшенной площадью межмолекулярных взаимодействий. Тем не менее полиморф {QAXMEN04} действительно имеет наибольшую площадь всех невалентных контактов (всех внутри- и межмолекулярных невалентных контактов, исключая химические связи), что видно из верхнего графика на рис. 20. Следовательно, согласно методу визуализации изменения невалентных взаимодействий наиболее энергетически стабильным должен быть полиморф {QAXMEN04}, так как он задействует большую часть своих внутренних ресурсов на формирование кристаллической структуры. Интересно отметить, что этот результат не соответствует экспериментальным данным из ранее опубликованных работ, но согласуется с имеющимися данными квантовохимических расчетов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены и охарактеризованы 42 новых соединения актинидов, в 32 из которых координационными центрами являются атомы урана, в 6 – нептуния, а в 4 – плутония. Описаны методики синтеза, установлена структура кристаллов методами рентгеновской дифракции, а также изучены их некоторые физико-химические свойства, включая взаимодействие с ИК, УФ и видимым излучением, термические свойства, нелинейно-оптическую активность, рентгеновскую флуоресценцию.

2. Выяснено, что в водных растворах, содержащих ионы двухвалентных металлов R^{2+} и трикарбоксилатные комплексы $[UO_2L_3]^-$, существует динамическое равновесие между гетероядерными комплексами разного состава, которое зависит от природы катионов R^{2+} и карбоксилатных лигандов L^- , влияющих на состав и супрамолекулярную структуру комплексов.

3. Показано, что гиротропия и нелинейно-оптическая активность карбоксилатов состава $R[UO_2L_3]$ вызваны особенностями невалентных взаимодействий в структурах кристаллов, которые обуславливают специфику их строения. Продемонстрировано, что вектор D_A или его аналоги (D_U^{R-U}), характеризующие смещение ядра атома U из центра тяжести актинидной или катионной подрешетки, могут использоваться для оценки нелинейно-оптических свойств.

4. Обнаружен новый донорно-акцепторный галогенносвязанный синтон, где один и тот же атом галогена одновременно является донором по отношению

к одному атому галогена и акцептором для второго атома галогена. Наряду с другими известными синтонами он может использоваться для дизайна кристаллических структур.

5. Обозначение типов координации лигандов и запись кристаллохимических формул по систематике Сережкина адаптированы для случаев, когда лиганды содержат химически разные донорные атомы.

6. Подтверждено, что следствием актинидного сжатия в кислородсодержащих соединениях AnO_2^{2+} в ряду U – Np – Pu – Am является закономерное уменьшение длины связей $An=O$, в то время как экваториальные связи изменяются незначительно. Анализ изменения характеристик полиэдров Вороного–Дирихле в ряду актинидов $An(VI)$ дает основания считать, что резкое сжатие и локализация $5f$ -оболочки начинается с америция, вследствие чего вклад $5f$ -электронов в образование химических связей начинает снижаться.

7. Продемонстрировано влияние температуры и давления на симметрию кристаллов и параметры полиэдров Вороного–Дирихле атомов актинидов в полиморфных структурах их металлов. В дополнение к пределу Хилла предложено два новых кристаллохимических условия для выявления наличия $5f$ -взаимодействий между атомами металлов в актинидных подрешетках структур кристаллов: $D_A > 0.02 \text{ \AA}$ и $G_3 > 0.079$.

8. Обоснована и экспериментально подтверждена концепция антижидкости – кристаллического вещества, в гомоатомных подрешетках которого отсутствует ближний (локальный) порядок во взаимном расположении атомов, хотя дальний порядок (трансляционная симметрия) сохраняется.

9. Показано, что конформационный полиморфизм обусловлен различием спектров рангов граней полиэдров Вороного–Дирихле, отвечающих внутримолекулярным невалентным контактам.

10. Разработаны новые методы, инструменты и понятия, основанные на параметрах полиэдров Вороного–Дирихле, для исследования невалентных взаимодействий в кристаллических структурах. В частности, введено понятие характеристических взаимодействий, предложено использование (РГ, d) распределений для сравнения характера межатомных взаимодействий, а также методика расчета усредненных парциальных вкладов единичных контактов для количественной оценки относительной значимости химически разных контактов в формирование кристаллической структуры.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Vologzhanina A.V., Savchenkov A.V., Dmitrienko A.O., Korlyukov A.A., Bushmarinov I.S., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Electronic structure of cesium butyratouranilate(VI) as derived from DFT-assisted powder X-ray diffraction data // *J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 118, № 41. P. 9745–9752.
2. Savchenkov A.V., Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. Trinuclear $\{\text{Sr}[\text{UO}_2\text{L}_3]_2(\text{H}_2\text{O})_4\}$ and pentanuclear $\{\text{Sr}[\text{UO}_2\text{L}_3]_4\}_2^-$ uranyl monocarboxylate complexes (*L*-acetate or *n*-butyrate ion) // *CrystEngComm*. 2015. V. 17, № 4. P. 740–746.
3. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. Application of the method of molecular Voronoi–Dirichlet polyhedra for analysis of noncovalent interactions in crystal structures of flufenamic acid – the current record-holder of the number of structurally studied polymorphs // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15, № 6. P. 2878–2882.
4. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Abdulmyanov A.R., Fedoseev A.M., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. Synthesis and X-ray crystallography of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_2$ (An = U, Np, or Pu) // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55, № 15. P. 7688–7693.
5. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Crystal-chemical features of thermal polymorphism of actinides // *Radiochemistry*. 2016. V. 58, № 6. P. 561–570.
6. Savchenkov A.V., Grigoriev M.S., Udivankin P.A., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Maleate ions as ligands in crystal structures of coordination compounds, including two uranyl complexes // *Polyhedron*. 2017. V. 127. P. 331–336.
7. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Abdulmyanov A.R., Fedoseev A.M., Savchenkov A.V., Stefanovich S.Yu., Serezhkina L.B. Syntheses, crystal structures, and nonlinear optical activity of $\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_4$ (An = U, Np, Pu) and unprecedented octanuclear complex units in $\text{KR}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_5$ (*R* = Sr, Ba) // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56, № 12. P. 7151–7160.
8. Kalaj M., Carter K.P., Savchenkov A.V., Pynch M.M., Cahill C.L. Syntheses, structures, and comparisons of heterometallic uranyl iodobenzoates with monovalent cations // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56, № 15. P. 9156–9168.
9. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Astashkina D.A., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. Syntheses and structures of $[\text{UO}_2(\text{L})_5](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{U}(\text{L}')_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4$ (*L* is dimethylformamide, *L'* is *N,N*-dimethylcarbamide) // *Crystallogr. Rep.* 2017. V. 62, № 5. P. 725–733.
10. Serezhkina L.B., Savchenkov A.V., Serezhkin V.N. Stereochemistry of thorium in oxygen-containing compounds // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62, № 5. P. 633–638.
11. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. Crystal-chemical features of baric polymorphism of actinides // *Radiochemistry*. 2017. V. 59, № 1. P. 26–34.

12. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Dmitrienko A.O., Zubavichus Y.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Crystal structures of uranyl complexes with isobutyrate and isovalerate anions // *Dalton Trans.* 2018. V. 47, № 6. P. 1849–1856.
13. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Unusual heteronuclear uranyl clusters with aliphatic monocarboxylate ligands and coordination modes of crotonate, butyrate, and valerate ions // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018, № 18. P. 1869–1876.
14. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Klepov V.V., Stefanovich S.Yu., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Relationship between the structure and nonlinear optical properties of $R[\text{UO}_2\text{L}_3]$ and $R_3[\text{UO}_2\text{L}_3]_4$ crystals (L – carboxylate ion) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63, № 5. P. 647–654.
15. Savchenkov A.V., Serezhkin V.N. A method for visualization of the variation of noncovalent interactions in crystal structures of conformational polymorphs // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* 2018. V. 74, № 2. P. 137–147.
16. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Highly conjugated systems with pedal motion in uranyl crotonate compounds with 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene as a neutral ligand or a counter cation // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 498. P. 119089.
17. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Savchenkov A.V., Budantseva N.A., Fedoseev A.M., Serezhkina L.B. Peculiarities of the supramolecular assembly of tetraethylammonium and 3-bromopropionate ions in uranyl, neptunyl, and plutonyl coordination compounds // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58, № 21. P. 14577–14585.
18. Serezhkin V.N., Rogaleva E.F., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Aspects of the topology of actinide atom substructures in crystal structures and the concept of antiliquid // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2019. V. 75, № 2. P. 370–378.
19. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Sidorenko G.V., Serezhkina L.B. Actinide contraction in oxygen-containing An(VI) compounds // *Radiochemistry.* 2019. V. 61, № 4. P. 408–419.
20. Uhanov A.S., Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Zubavichus Y.V., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. New itaconate-containing uranyl complex unit and coordination modes of itaconate ions // *C. R. Chim.* 2020. V. 23, № 2. P. 117–126.
21. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. Application of the method of molecular Voronoi–Dirichlet polyhedra for analysis of noncovalent interactions in aripiprazole polymorphs // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20, № 3. P. 1997–2003.
22. Savchenkov A.V., Uhanov A.S., Grigoriev M.S., Fedoseev A.M., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Halogen bonding in uranyl and neptunyl trichloroacetates with alkali metals and improved crystal chemical formulae for coordination compounds // *Dalton Trans.* 2021. V. 50, № 12. P. 4210–4218.

23. Uhanov A.S., Sokolova M.N., Fedoseev A.M., Bessonov A.A., Nechaeva O.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V. New complexes of actinides with monobromoacetate ions: synthesis and structures // ACS Omega. 2021. V. 6, № 33. P. 21485–21490.

24. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. Features of actinide contraction in AnX crystals ($X = S, Se$ or Te) // Solid State Sci. 2021. V. 121. P. 106734.

25. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. Advancing the use of Voronoi–Dirichlet polyhedra to describe interactions in organic molecular crystal structures by the example of galunisertib polymorphs // CrystEngComm. 2021. V. 23, № 3. P. 562–568.

26. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. Features of the conformation of galunisertib molecules in the crystal structures of its solvates // CrystEngComm. 2021. V. 23, № 47. P. 8269–8275.

27. Serezhkin V.N., Yu L., Savchenkov A.V. ROY: using the method of molecular Voronoi–Dirichlet polyhedra to examine the fine features of conformational polymorphism // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22, № 11. P. 6717–6725.

Подписано в печать 21.03.2023.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Times New Roman».
Печать оперативная. Объем 2.5 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 27327.
Отпечатано в типографии GreenCat / ИП Бедлинский Н.С.
443110, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 225.