

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

Савченков Антон Владимирович

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

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени доктора
химических наук

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

Самара – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1. Методы анализа межатомных взаимодействий в структурах кристаллов	14
1.1.1. Квантовая теория атомов в молекулах (по Бейдеру)	14
1.1.2. Метод поверхностей Хиршфельда.....	15
1.1.3. Метод энергетических сеток	18
1.1.4. Метод энергетических векторов	19
1.2. Стереoaтомная модель строения кристаллов и полиэдры Вороного–Дирихле	21
1.2.1. Образ межатомного взаимодействия в рамках стереoaтомной модели строения кристаллов	22
1.2.2. Метод молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле.....	24
1.2.3. k -Ф критерий конформационного полиморфизма	28
1.3. Кристаллохимические особенности f -элементов и их соединений	30
1.4. Кристаллохимическая систематика по Сержкину.....	34
Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1. Экспериментальные исследования	37
2.2. Теоретические исследования.....	39
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	40
3.1. Гетероядерные комплексные соединения иона уранила с монокарбоксилатными лигандами	40
3.2. Взаимосвязь структуры и нелинейно-оптических свойств кристаллов $R[UO_2L_3]$ и $R_3[UO_2L_3]_4$ (L – карбоксилат-ион)	45
3.3. Галогенные связи и новый супрамолекулярный синтон.....	60

3.4.	Адаптированная форма записи кристаллохимических формул по Сережкину	68
3.5.	Сtereoхимия тория в кислородсодержащих соединениях	73
3.6.	Сtereoхимия урана в кислородсодержащих соединениях	84
3.7.	Актинидное сжатие в кислородсодержащих соединениях An(VI)	97
3.8.	Кристаллохимические особенности термического полиморфизма актинидов	115
3.9.	Кристаллохимические особенности барического полиморфизма актинидов	133
3.10.	Аспекты топологии подрешеток актинидов и концепция антижидкости	148
3.11.	Анализ невалентных взаимодействий в кристаллических структурах соединений с большим количеством полиморфных модификаций	164
3.11.1.	Количественное описание систем невалентных взаимодействий для разных полиморфных модификаций и характеристические взаимодействия	166
3.11.2.	Использование (R_g , d) распределений для визуализации характера межатомных взаимодействий ...	171
3.11.3.	Усредненные парциальные вклады единичных контактов	174
3.11.4.	Чувствительность k -Ф критерия и модификации с неоднократно решенными структурами	176
3.11.5.	Упрощенный k -Ф критерий	181
3.11.6.	Возможность сравнения систем невалентных контактов в разных соединениях	183
3.12.	Метод визуализации изменения невалентных взаимодействий в конформационных полиморфах	187
	ВЫВОДЫ	195
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	197

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

A_n – актинид

C_P – реальное (действительное) количество атомов металлов, связанных с центральным мостиковыми лигандами

CSD – Cambridge Structural Database

C_T – теоретически максимальное количество атомов металлов, связанных с центральным мостиковыми лигандами

D_A – смещение ядра атома из центра тяжести его полиэдра ВД

$d(A_i-Y_j)$ – межатомное (межъядерное) расстояние между атомами A_i и Y_j

f – число граней полиэдра ВД

G_3 – безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

L_n – лантанид

N_A – количество лигандов в первой координационной сфере

N_B – общее количество связей, образованных одним лигандом

R_{sd} – радиус сферического домена

S_{ij} – площадь общей грани полиэдров ВД атомов A_i и Y_j

S_{VDP} – площадь поверхности полиэдра ВД

V_{ij} – объем пирамиды, в основании которой лежит общая грань S_{ij} , а в вершине – ядро атома A_i (или Y_j)

V_{MVDP} – объем молекулярного полиэдра ВД

V_{VDP} – объем полиэдра ВД

Ω_{ij} – телесный угол, под которым общая грань полиэдров ВД атомов A_i и Y_j видна из ядра любого из них

ВД – Вороного–Дирихле

ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка

ГС – галогенная связь

ГЦК – гранецентрированная кубическая

КП – координационный полиэдр

КТТ – комбинаторно-топологический тип

КХФ – кристаллохимическая формула

КЧ – координационное число

МПВД – молекулярный полиэдр ВД

НЛО – нелинейно-оптические

ОЦК – объемноцентрированная кубическая

ОЦТ – объемноцентрированная тетрагональная

РГ – ранг грани

РСА – рентгеноструктурный анализ

СМСК – стереоатомная модель строения кристаллов

ТКЛ – тип координации лиганда

ТТВ – топологический тип вершины

ВВЕДЕНИЕ

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 радиэкологии 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 гармоники 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, (РГ, 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 карбоксилатоуранилатов 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.Л. Cahill и L. Yu, а также всем соавторам общих научных публикаций.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Методы анализа межатомных взаимодействий в структурах кристаллов

Строение кристаллов с точки зрения пространственного расположения атомов в объеме вещества на сегодняшний день изучается с достаточной точностью, поскольку уровень и возможности экспериментального оборудования совершенствуются со стремительной скоростью. С другой стороны, изучение образования межатомных взаимодействий в реализующихся кристаллах является вопросом более неоднозначным и требует использования определенных методов. В большинстве случаев такие методы основаны на анализе экспериментальных данных об электронной плотности и на последующих квантовохимических расчетах энергии межатомных взаимодействий: сюда относятся квантовая теория атомов в молекулах (по Бейдеру), метод поверхностей Хиршфельда, метод энергетических сеток, метод энергетических векторов. Еще одна модель, позволяющая проводить анализ межатомных взаимодействий, – стереоатомная модель строения кристаллов (СМСК) – основана исключительно на геометрических параметрах кристаллической структуры, получаемых строго и объективно в результате рентгеноструктурного эксперимента. Все указанные методы имеют как достоинства, так и недостатки, и разную степень распространенности в исследовательском сообществе. Далее рассмотрим более детально каждый из перечисленных методов.

1.1.1. Квантовая теория атомов в молекулах (по Бейдеру)

Квантовая теория атомов в молекулах (quantum theory of atoms in molecules, QTAIM) [1], создателем которой является канадский химик Ричард Бейдер, является наиболее широко известной и распространенной. Эта теория основывается на распределении электронной плотности в объеме кристалла, которая является фундаментальной характеристикой, получаемой экспериментально в ходе рентгеноструктурных исследований. Из анализа электронной плотности в рамках данной теории определяются положения ядер

атомов, центры пустот структуры, седловые точки, отвечающие «центрам» химических связей и атомных циклов (рис. 1).

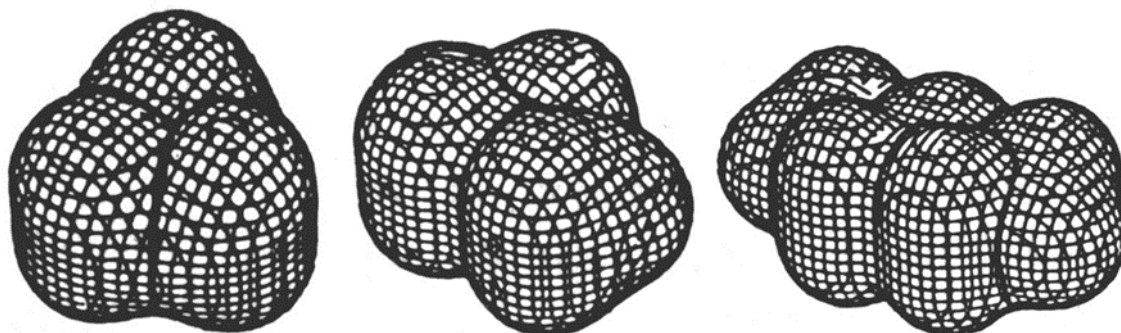


Рис. 1. Образ молекул (слева направо) циклопропана, пропана и пентана в рамках квантовой теории атомов в молекулах. Изображение взято из [1].

Несмотря на бесспорную ценность данного подхода, заключающуюся прежде всего в использовании объективных экспериментальных данных об электронной плотности и строгих квантовохимических вычислений, практическая реализация этого метода требует проведения трудоемких квантовохимических расчетов или прецизионного рентгеноструктурного эксперимента [2,3]. И хотя, с одной стороны, вычислительные алгоритмы и техника совершенствуются сегодня весьма стремительно, с другой стороны, применение такого подхода к анализу больших выборок кристаллических структур является тупиковым. В рамках данной работы акцент ставился на изучение закономерностей преимущественно в больших выборках, а не в единичных примерах (как в QTAIM), в связи с чем данный метод не использовался.

1.1.2. Метод поверхностей Хиршфельда

Метод поверхностей Хиршфельда также основывается на информации об электронной плотности в кристаллах [4–7]. Молекулярные поверхности Хиршфельда делят кристаллическое пространство на гладкие, неперекрывающиеся, взаимосвязанные области, отвечающие молекулам. Внутри поверхности Хиршфельда распределение электронной плотности за счет суммы сферических атомов для молекулы (промолекулы) доминирует над

соответствующей суммой по кристаллу (прокристаллу), и поверхность Хиршфельда определяется там, где отношение электронной плотности промолекулы к прокристаллу равно 0.5. Поскольку вид поверхности Хиршфельда напрямую зависит от молекулярной геометрии, местоположения и ориентации ближайших и более удаленных соседних молекул, а также от природы конкретных типов атомов, которые тесно контактируют с рассматриваемой молекулой, поверхность Хиршфельда довольно подробно отражает ближайшее окружение молекулы в кристалле.

На поверхностях Хиршфельда можно отображать различные свойства. Например, для каждой точки на поверхности можно определить и отобразить при помощи цвета два свойства: d_e – расстояние от точки на поверхности Хиршфельда до ближайшего ядра вне поверхности, и d_i – расстояние до ближайшего ядра внутри поверхности (рис. 2). Также при помощи цвета могут быть заданы еще два свойства, основанные на локальной кривизне поверхности: изогнутость – это мера того, насколько сильно изогнута поверхность (позволяет контрастировать практически плоские участки поверхности с сильно изогнутыми участками), и индекс формы – дополнительная мера кривизны, чувствительная к очень тонким изменениям формы поверхности (рис. 2).

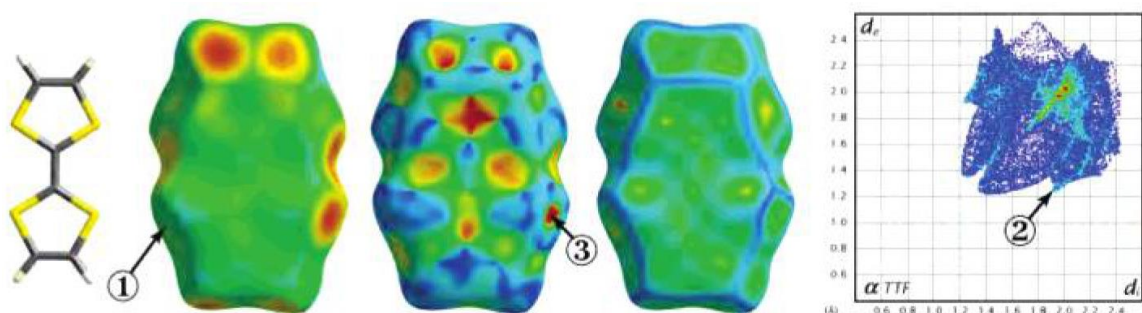


Рис. 2. Молекула тетратиофульвалена (слева) и соответствующие ей в структуре альфа полиморфа поверхности Хиршфельда (в центре) и двумерный график «отпечатки пальцев» (справа). На поверхностях Хиршфельда при помощи окраски нанесены следующие свойства (слева направо): изогнутость, индекс формы и d_e .

Изображение взято из [6].

Исходя из данных о поверхностях Хиршфельда можно строить двумерные графики «отпечатки пальцев» (fingerprint plots, рис. 2) [8]. Каждая точка на таком графике представляет собой ячейку, образованную дискретными интервалами d_i и d_e ($0.01 \times 0.01 \text{ \AA}$), и точки окрашены в зависимости от доли точек поверхности Хиршфельда в этой ячейке в диапазоне от синего (относительно низкая доля точек) через зеленый (умеренная доля) до красного цвета (высокая доля).

Получается, что размер и форма поверхностей Хиршфельда, а также вид двумерных графиков «отпечатки пальцев» отражают характер межмолекулярных взаимодействий в кристаллах с достаточно высокой чувствительностью. С учетом возможности нанесения большого количества свойств на поверхности Хиршфельда при помощи цвета, они содержат в себе достаточно большой потенциал для исследования межатомных взаимодействий в кристаллических структурах и на сегодняшний день активно используются различными исследователями.

Несмотря на перечисленные достоинства, метод поверхностей Хиршфельда так же, как и метод Бейдера, является квантовохимическим, из чего следуют повышенные требования к вычислительной технике при его применении. Кроме того, этот метод во многих случаях подразумевает визуальное сравнение поверхностей Хиршфельда и графиков «отпечатки пальцев», что также затрудняет его применение к большим выборкам химических соединений. Также при анализе по методу поверхностей Хиршфельда учитывается только около 95% объема кристаллического пространства, следовательно, часть информации о строении вещества теряется, что может, в конечном итоге, привести к неправильным выводам или недостаточно корректным заключениям о реализуемых данным веществом свойствах. Сами авторы метода поверхностей Хиршфельда в научной статье, посвященной изучению полиморфов химического соединения, известного под тривиальным названием ROY, писали, что (в переводе) «Для ROY подробное сравнение особенностей поверхностей Хиршфельда, воспроизведенных на печатной странице, не дает каких-либо очевидных преимуществ по сравнению с традиционными диаграммами упаковки», и что «детальный анализ требует

тщательного исследования соответствующих поверхностей «вручную» с помощью интерактивной компьютерной графики» [6].

1.1.3. Метод энергетических сеток

Метод энергетических сеток – это еще один, несомненно, интересный подход к исследованию рассматриваемых вопросов, который недавно предложили разработчики метода поверхностей Хиршфельда [9–11]. Суть подхода заключается в построении энергетических сеток (energy frameworks) и последующего анализа их топологии (рис. 3). В основе расчета энергетических сеток лежит энергия межмолекулярного взаимодействия. Энергии между молекулярными парами представляются в виде цилиндров, соединяющих центры пар молекул, с радиусом пропорциональным величине энергии взаимодействия. Цилиндры, составляющие каркас, представляют собой относительно сильные стороны молекулярной упаковки в разных направлениях. Общий масштабный коэффициент может использоваться для расширения или сжатия каркасных цилиндров. Чтобы избежать переполненных диаграмм, более слабые взаимодействия ниже некоторого энергетического порога можно опустить.

Таким образом, энергетические сетки позволяют уникальным образом визуализировать супрамолекулярную архитектуру молекулярных кристаллов. Энергетические сетки возникли из желания лучше понять кристаллическую упаковку, объединяя эффективный расчет энергий межмолекулярных взаимодействий с новым графическим представлением их величин. В результате, интригующие вопросы, например, почему некоторые кристаллы изгибаются с приложенной силой, а другие ломаются, и почему один полиморф лекарственного средства обладает исключительной склонностью к прессованию в таблетки по сравнению с другими, можно рассматривать в терминах анизотропии топологии парных энергий межмолекулярных взаимодействий. Этот подход был успешно применен к некоторым органическим молекулярным кристаллам с известными механическими свойствами [9–11].

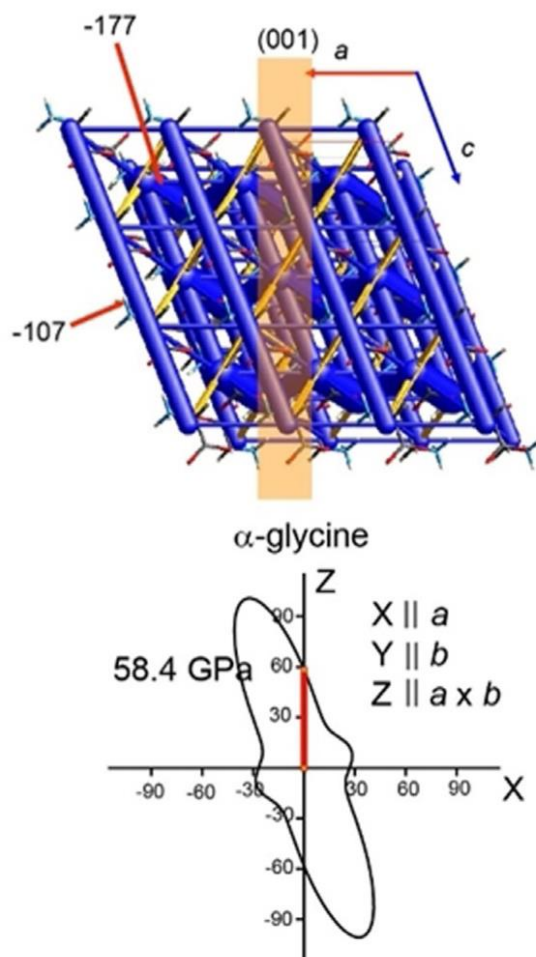


Рис. 3. Энергетическая сетка (сверху) для молекулы α -глицина в соответствующей кристаллической структуре. Энергетическая сетка изображена в виде синих цилиндров, соединяющих центры масс соседних молекул. Диаметры цилиндров энергетической сетки пропорциональны величинам энергий взаимодействий между молекулами (значения энергий ключевых взаимодействий указаны в кДж/моль). Сечение теоретически рассчитанной поверхности модуля Юнга (снизу) показано в той же проекции, что и энергетическая сетка.

Экспериментальное направление наноиндентирования указано оранжевым полупрозрачным прямоугольником на энергетической сетке и красной линией на сечении модуля Юнга. Изображение взято из [11].

1.1.4. Метод энергетических векторов

Недавно также был представлен тесно связанный с энергетическими сетками подход, основанный на диаграммах энергетических векторов, или «ежах» (hedgehogs), которые отражают пространственное распределение межмолекулярных взаимодействий молекулы с теми, которые находятся в ее первой координационной сфере (рис. 4) [12,13]. Длины «иголок ежа» пропорциональны энергиям взаимодействий, и такие «ежи» не образуют

каркасы/сетки, в отличие от метода энергетических сеток. Такие диаграммы энергетических векторов были применены для изучения отдельных типов кристаллов и позволили сделать некоторые важные выводы [14].

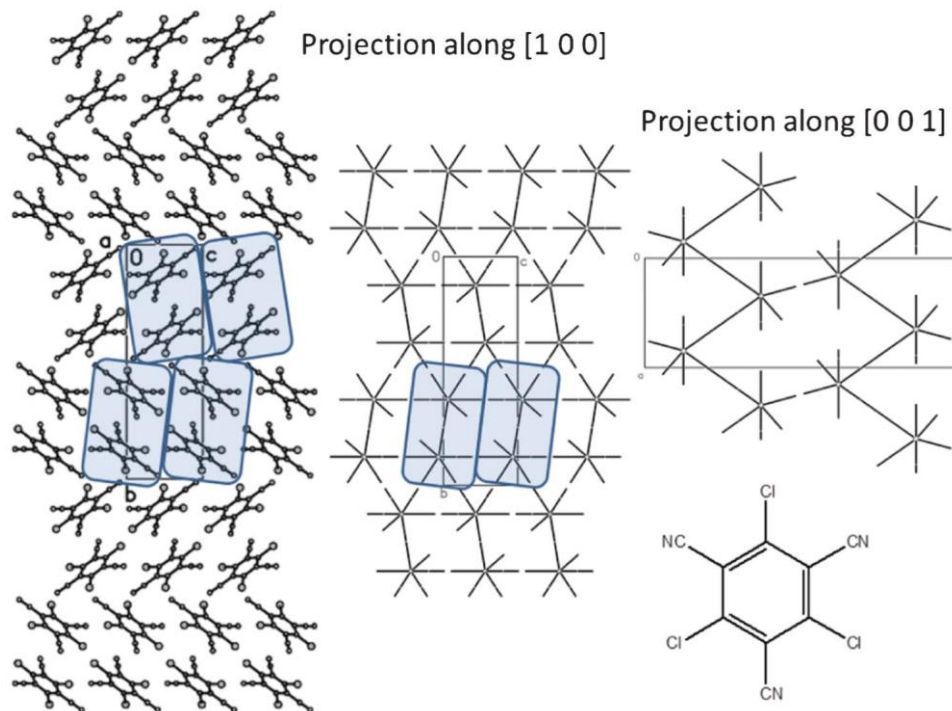


Рис. 4. Упаковка молекул (слева) и энергетические вектора («ежи») межмолекулярных взаимодействий (в центре и справа) в кристалле 2,4,6-трихлор-1,3,5-трицианобензола. Изображение взято из [14].

В результате получается, что единственным методом, который позволяет проводить анализ межатомных взаимодействий количественно, в автоматическом режиме, без необходимости визуального контроля и применительно к большим выборкам кристаллических структур, является еще один пока не рассмотренный метод – метод молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (**ВД**), используемый в рамках СМСК, которой посвящен следующий параграф.

Следует отметить, что во всех известных нам случаях, когда с целью сравнения разные методы применялись к одним и тем же объектам, результаты применения всех методов оказывались достаточно схожими (например, [15–18]).

1.2. Стереоатомная модель строения кристаллов и полиэдры Вороного–Дирихле

СМСК основывается на разбиении кристаллических структур при помощи полиэдров ВД [19,20]. В результате исходные атомы в рамках данной модели представляются как «мягкие» способные легко деформироваться шары постоянного объема. Попадая в кристаллическую структуру, такие шары приобретают образ выпуклого полиэдра с плоскими гранями, где каждая грань появляется в результате соприкосновения с соседним атомом (т.е. соответствующим ему полиэдром).

Таким образом, полиэдр ВД атома A – это выпуклый многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через середины отрезков, связывающих этот атом с его соседями, перпендикулярно этим отрезкам. Каждая грань полиэдра ВД отвечает контакту (химическая связь или невалентное взаимодействие) с одним соседним атомом (рис. 5). Структуру кристалла в таком контексте можно рассматривать как совокупность полиэдров ВД, полностью заполняющих все пространство кристалла.

Использование полиэдров ВД позволяет ввести целый ряд новых количественных геометрических характеристик атома в структуре кристалла [19,20]: $V_{ВД}$ – объем полиэдра ВД; $S_{ВД}$ – площадь поверхности полиэдра ВД; R_{sd} – радиус сферы, объем которой равен объему полиэдра ВД; N_f – число граней полиэдра ВД; D_A – смещение ядра атома из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 – безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД, показывающий отклонение его формы от сферической (минимальное возможное значение G_3 соответствует сфере и равно 0.07697). Важно, что несмотря на исключительно геометрическую природу этих характеристик, им соответствует очень четкий физический смысл.

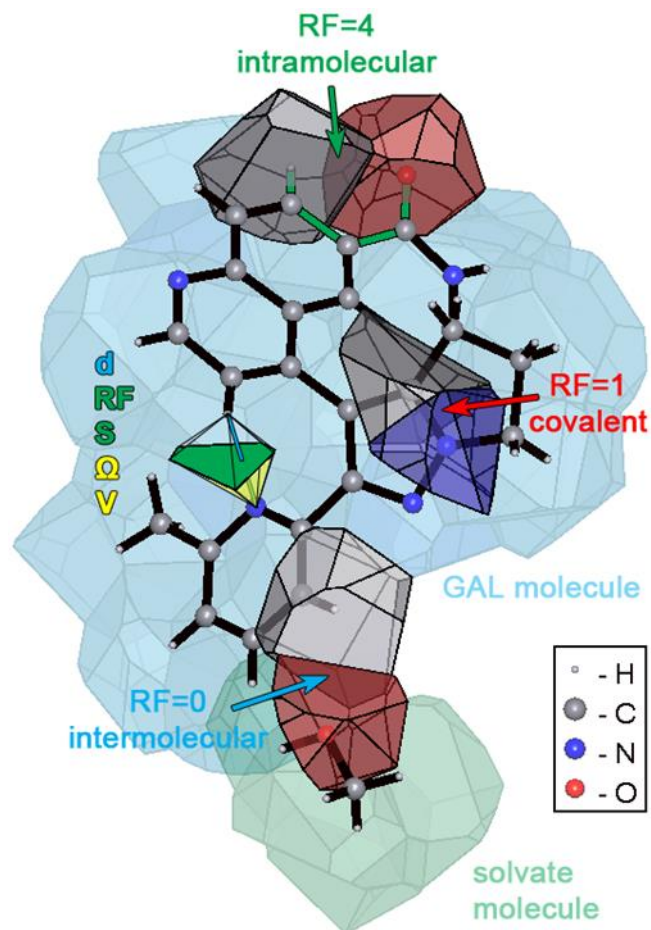


Рис. 5. Атомные полиэдры ВД для 6 выборочных атомов в структуре сольвата галунисертиба $C_{22}H_{19}N_5O \cdot CH_4O$. Также на примере одного из межатомных взаимодействий показаны геометрический образ в рамках СМСК и пять дескрипторов (объяснено далее). Также изображены молекулярные полиэдры ВД для молекулы галунисертиба и молекулы сольвата (затененные синие и зеленые полиэдры, объяснено далее). Также указаны ранги граней для выборочных межатомных взаимодействий (объяснено далее). Изображение взято из [21].

1.2.1. Образ межатомного взаимодействия в рамках стереоатомной модели строения кристаллов

В рамках СМСК трехмерным геометрическим образом любого контакта A_i-Y_j в структуре кристалла является бипирамида, в апикальных позициях которой находятся ядра атомов A_i и Y_j , а экваториальная плоскость образована общей гранью полиэдров ВД этих атомов (рис. 5, рис. 6) [16,22].

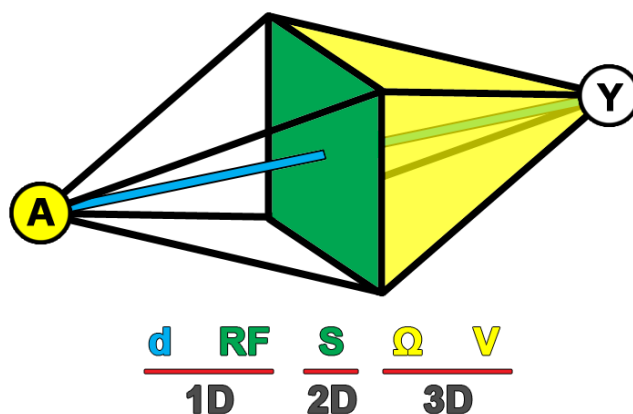


Рис. 6. Трехмерный геометрический образ межатомного взаимодействия в структуре кристалла в рамках СМСК. Перечислены пять дескрипторов межатомных взаимодействий, получаемых в результате построения полиэдров ВД, и их размерности (объяснено в тексте). Изображение взято из [16].

Как известно, для количественной оценки контактов A_i-Y_j в классической кристаллохимии используется единый дескриптор – межатомное (межъядерное) расстояние $d(A_i-Y_j)$. С точки зрения СМСК любой межатомный контакт A_i-Y_j имеет пять количественных дескрипторов. Один из них представляет собой высоту указанной на рис. 6 бипирамиды и, по существу, является тем же дескриптором, что и классический $d(A_i-Y_j)$. Дополнительные дескрипторы, не имеющие классических аналогов, следующие (рис. 6): S_{ij} – площадь общей грани полиэдров ВД атомов A_i и Y_j ; RF – ранг этой грани, показывающий минимальное число связей, соединяющих два атома; V_{ij} – объем пирамиды, в основании которой лежит общая грань S_{ij} , а в вершине – ядро атома A_i (или Y_j); Ω_{ij} – телесный угол, под которым общая грань полиэдров ВД атомов A_i и Y_j видна из ядра любого из них.

Особенно важно, что при таком подходе используются не только одномерные дескрипторы (d , Å и RF , шт.), как в классической кристаллохимии, но и двухмерные (S , Å²) и трехмерные (Ω , ср и V , Å³). Поскольку межатомные взаимодействия происходят в трехмерном пространстве, то подобные многомерные дескрипторы содержат в себе значительно больше информации об этих взаимодействиях и описывают их наиболее полным образом.

1.2.2. Метод молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле

Если для всех атомов, входящих в состав молекулы, построить полиэдры ВД, то результирующая фигура будет также представлять из себя полиэдр (уже не обязательно выпуклый), который называется молекулярным полиэдром ВД (МПВД, рис. 5, рис. 7). Анализ кристаллических веществ с использованием МПВД получил название метода МПВД [23–26].

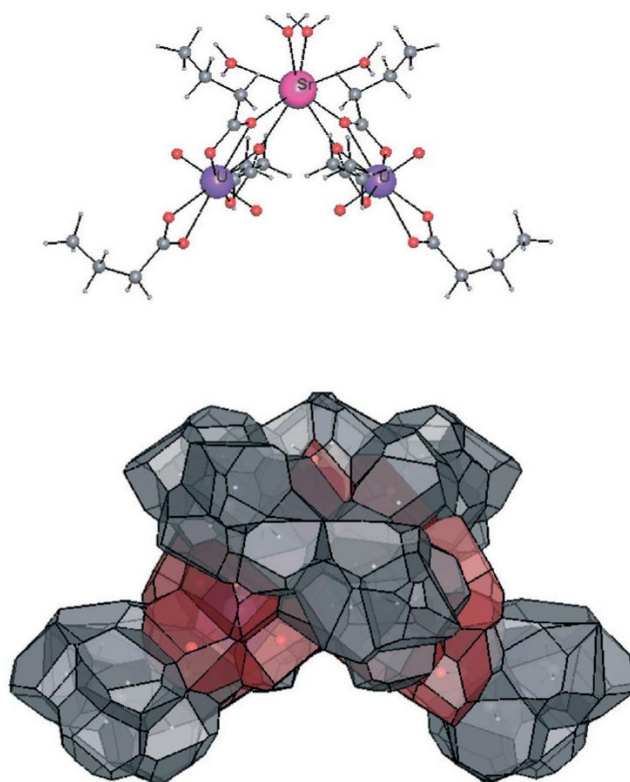


Рис. 7. Молекулярный полиэдр ВД (снизу) нейтрального комплекса $\{\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2\text{L}_3]_2\}$, где L – *n*-бутират-ион, изученного впервые в ходе данной работы. Изображение взято из [15].

Такой МПВД включает в себя грани трех типов. Все внешние грани, показывающие огранку МПВД, отвечают межмолекулярным контактам, т.к. соответствуют соприкосновениям атомных полиэдров ВД, принадлежащих разным молекулам. Внутренние грани МПВД могут быть двух типов: либо соответствующие химическим связям, либо соответствующие внутримолекулярным невалентным взаимодействиям.

Поскольку выявление типа взаимодействия между атомами не всегда является тривиальной задачей, то в рамках СМСК был разработан метод пересекающихся сфер [27], который позволяет решить указанную задачу однозначно и объективно. Суть метода пересекающихся сфер заключается в том, что каждый атом в структуре кристалла описывается двумя сферами с радиусами r_S и R_{sd} . Значения r_S представляют собой слейтеровские радиусы [28] – это эмпирические значения орбитальных атомных радиусов, которые являются общепризнанной характеристикой размеров «изолированных» (химически несвязанных) атомов. В свою очередь, значения R_{sd} , отвечающие радиусам сферических доменов, рассчитываются из конкретных кристаллоструктурных данных и, следовательно, характеризуют размеры химически связанных атомов.

Таким образом, при сближении двух изолированных атомов, каждый из которых представляется двумя сферами, могут реализовываться различные сценарии. Изначально их сферы вовсе не будут пересекаться друг с другом (тип пересечения Π_0). Далее могут начать пересекаться только внешние сферы обоих атомов (тип пересечения Π_1), или при большем сближении внешние сферы атомов могут начать пересекаться со внутренними сферами соседних атомов (типы пересечений Π_2 , если это происходит в одностороннем порядке, и Π_3 , если в двухстороннем). В конечном итоге внутренние сферы обоих атомов также могут начать пересекаться (тип пересечения Π_4). Экспериментально было установлено [27], что типы пересечения Π_0 отвечают ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, Π_1 – специфическим взаимодействиям («вторичным» связям), а Π_2 – Π_4 – химическим связям.

Отметим, что метод пересекающихся сфер **впервые** позволил определять координационные числа (**КЧ**) **любых** атомов в выборках **любого** объема в **автоматическом** режиме, причем без привлечения каких-либо кристаллохимических радиусов атомов и априорных суждений о типе связей между ними. В качестве иллюстрации работы метода пересекающихся сфер приведем интересный пример двух идентичных структур с точки зрения базовой кристаллографической информации, но резко отличающихся по химической

природе и результирующим физико-химическим свойствам. Обе структуры кристаллизуются в кубической сингонии (пространственная группа $Im\bar{3}m$, $Z = 2$) и характеризуются объемноцентрированной кубической (ОЦК) ячейкой с параметром $a = 4.11 \text{ \AA}$ (рис. 8). Обе структуры отвечают простому веществу с одинаковыми координатами $(0; 0; 0)$ единственного базисного атома. Кроме того, в обеих структурах у каждого атома имеется восемь соседних атомов на расстоянии 3.56 \AA и шесть на расстоянии 4.11 \AA .

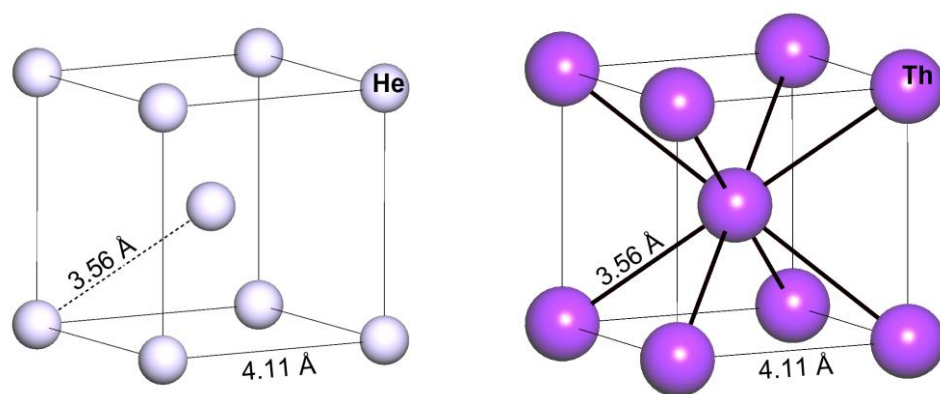


Рис. 8. Кристаллические структуры γ -He при давлении 29 бар и температуре 1.73 К (слева) и β -Th при температуре 1723 К (справа).

Следовательно, кристаллографические данные для двух рассмотренных структур одинаковы. Однако речь идет о двух принципиально разных химических веществах: одна из структур отвечает γ -He {43425}, т.е. инертному газу, при давлении 29 бар и температуре 1.73 К [29], а вторая – β -Th {76038}, т.е. металлу, при температуре 1723 К [30]. В фигурных скобках здесь и далее указан цифровой или буквенный рефкод, которым соединение однозначно идентифицируется соответственно в банках структурных данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [31] и Cambridge Structural Database (CSD) [32]. Применение к рассмотренным структурам метода пересекающихся сфер отчетливо выявляет различия в межатомных взаимодействиях в данных структурах. Так, в структуре γ -He наблюдаются только типы пересечений Π_0 и Π_1 , говорящие о полном отсутствии химических связей (рис. 8), что, как известно, и характерно для инертных газов. Напротив, в структуре β -Th, наряду с типом пересечений Π_0 , наблюдаются и

контакты с типом пересечений Π_4 , отвечающие химическим связям (рис. 8), что также согласуется с классическими представлениями о металлической связи в металлах. Этот и другие многочисленные примеры, рассмотренные с момента обнародования метода пересекающихся сфер [27], показывают удобство, универсальность и объективность его использования.

Таким образом, последовательность действий в рамках метода МПВД выглядит следующим образом: каждому межатомному взаимодействию в кристалле ставится в соответствие грань полиэдра ВД, определяется тип этого взаимодействия по методу пересекающихся сфер и каждой грани приписывается определенное значение RF . Поскольку RF показывает минимальное число связей, соединяющих два атома с общей гранью полиэдров ВД, то всем химическим связям отвечает $RF = 1$, всем внутримолекулярным невалентным взаимодействиям отвечает $RF \geq 2$, а всем межмолекулярным взаимодействиям отвечает $RF = 0$ (рис. 5, рис. 9). Далее рассчитываются требуемые количественные характеристики интересующих межатомных взаимодействий для решения поставленных задач.

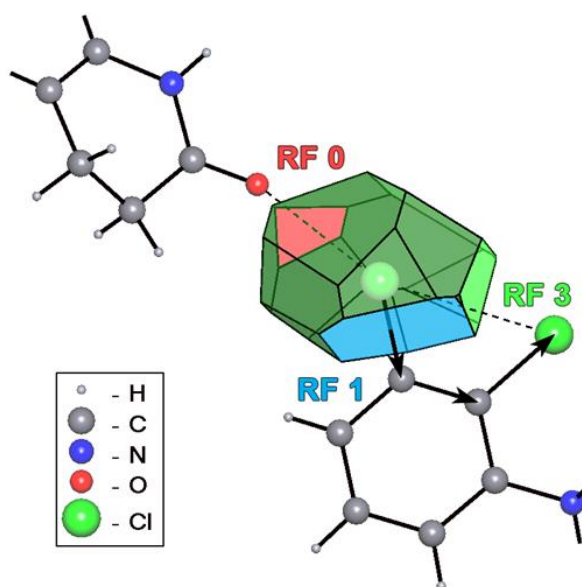


Рис. 9. Полиэдр ВД атома Cl2 в структуре полиморфа арипипразола с рефкодом {MELFIT05}. Выделенные синим, кислотно-зеленым и красным грани соответствуют химической связи Cl–C с $RF = 1$, внутримолекулярному невалентному контакту Cl \cdots Cl с $RF = 3$ и межмолекулярному невалентному контакту Cl \cdots O с $RF = 0$ соответственно. Стрелками показан кратчайший путь через три химические связи от центрального атома Cl к соседнему, что делает RF соответствующей кислотно-зеленой грани равным 3. Изображение взято из [16].

1.2.3. *k*-Ф критерий конформационного полиморфизма

Полиморфизм – это способность химических веществ существовать в виде модификаций с различными кристаллическими структурами. Среди разновидностей полиморфизма выделяют конформационный полиморфизм, который обусловлен конформационной гибкостью молекул, образующих кристаллы. В связи с этим, различие строения кристаллов конформационных полиморфов заключается только в слабых невалентных взаимодействиях. Тем не менее, различные полиморфные модификации могут обладать заметно разными физико-химическими свойствами, в частности, фото-, термо- или механохромными [33]. При этом, даже при наличии детальныx кристаллоструктурных данных, общепринятые методы кристаллохимического анализа часто не в состоянии объяснить причины резкого различия свойств полиморфов, иногда образующихся при практически одинаковых термодинамических условиях. Более того, как отмечает Бернштейн [33], до сих пор отсутствует надежное и однозначное правило, позволяющее признать вещества конформационными полиморфами.

На сегодняшний день существует несколько точек зрения на то, когда структуры следует считать конформационными полиморфами: по моментам инерции [34], по нахождению конформеров в одной яме на поверхности потенциальной энергии в газовой фазе [35], по *k*-Ф критерию [36], основанному на МПВД, и даже по чутью опытного кристаллографа... Компьютерная программа XРac [37,38], а также возможность наложения структур в программном обеспечении Mercury [39] позволяют очень удобно сравнивать формы различных молекул с чисто геометрической точки зрения, не учитывая особенностей межатомных взаимодействий. С другой стороны, метод поверхностей Хиршфельда [6] предоставляет возможность сравнения химических взаимодействий в кристаллических структурах, однако, как показано выше, требует поштучного визуального исследования и не дает явных преимуществ перед классическими методами. Преимущества метода МПВД и *k*-Ф критерия [36], разработанных в рамках СМСК, заключаются в отсутствии визуальных сравнений или субъективных суждений, а также в количественном описании всех межатомных

взаимодействий и возможности полностью автоматизированных компьютерных расчетов.

Суть k -Ф критерия заключается в следующем. С позиций метода МПВД разные модификации вещества можно считать конформационными полиморфами в том случае, если МПВД химически идентичных молекул в сравниваемых структурах кристаллов имеют разное число граней с $PG > 1$ и, следовательно, разное число пирамид, имеющих эти грани в основании (${}^{>1}k$), т.к. изменение конформации молекулы должно неизбежно сказываться на ее внутримолекулярных невалентных взаимодействиях. При совпадении значений ${}^{>1}k$ для пары молекул следует проверить, различаются ли грани, отвечающие внутримолекулярным контактам одного или нескольких типов A/Z , реальными спектрами значений PG (например, в одном полиморфе две грани C/O имеют ранги 2 и 3, а в другом – 2 и 4). Если такие различия находятся, то в данной паре молекулы также можно считать разными конформерами, а соответствующие им структуры – конформационными полиморфами. Чтобы иметь возможность кратко и количественно характеризовать различия такого рода, для каждого типа внутримолекулярных контактов A/Z вводится параметр ${}^{>1}\phi_{AZ}$, значение которого равно модулю разности числа пирамид, отвечающих этим контактам в двух сопоставляемых МПВД, а также интегральный параметр ${}^{>1}\Phi$, представляющий собой сумму ${}^{>1}\phi_{AZ}$ для всех теоретически возможных типов внутримолекулярных контактов A/Z в одной молекуле. С учетом указанных параметров в структурах разных полиморфных модификаций молекулы имеют одинаковую конформацию только при условии, что для МПВД этих молекул совпадают значения ${}^{>1}k$ и при этом ${}^{>1}\Phi = 0$, которое и называется k -Ф критерием. Отметим, что если сравниваемые МПВД имеют разные значения ${}^{>1}k$, то молекулы обязательно различаются топологией совокупности реализующихся внутримолекулярных невалентных контактов A/Z . В этом случае всегда ${}^{>1}\Phi > 0$, и соответствующие структуры являются конформационными полиморфами, причем различие конформаций тем сильнее, чем больше величина ${}^{>1}\Phi$.

1.3. Кристаллохимические особенности f -элементов и их соединений

Как известно, в классической кристаллохимии важную роль играют плотнейшие шаровые упаковки, которые удовлетворяют принципу максимального заполнения пространства (МЗП) [40–42]. В таких упаковках, наиболее известными представителями которых являются гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ), атомы аппроксимируются жесткими шарами фиксированного радиуса, при этом каждый атом имеет КЧ или «контактное» число 12. Плотнейшие упаковки реализуются в структурах многих металлов и выявлены в катионных подрешетках (или каркасах) кристаллов разнообразных химических соединений [43–50]. На принцип МЗП опирается и предположение об определяющей структурообразующей роли атомов «тяжелых» элементов в кристаллах соединений и их предпочтительному размещению по позициям одной из плотнейших шаровых упаковок (правило 12 соседей) [49,50].

В 2006–2008 гг. с помощью полиэдров ВД была проведена масштабная экспериментальная проверка принципа МЗП для химически односортных подрешеток (далее A -подрешеток) [51–59]. Отметим, что число граней полиэдров ВД (N_f) совпадает с КЧ соответствующих атомов в A -подрешетках. Полученные результаты учитывали характеристики полиэдров ВД более 12 миллионов кристаллографически неэквивалентных атомов A (A – некоторый элемент периодической системы от H до Cf) в структурах всех кристаллических веществ, сведения о которых на тот момент имелись в ICSD [31] и CSD [32]. Выяснилось, что наиболее распространенным типом полиэдров ВД в A -подрешетках являются полиэдры с 14 гранями (A – атомы более восьмидесяти элементов), тогда как полиэдры ВД с 12 гранями оказались наиболее характерными только в семи подрешетках (при $A = Ar, As, Pa, Am, Cm, Bk$ или Cf , рис. 10).

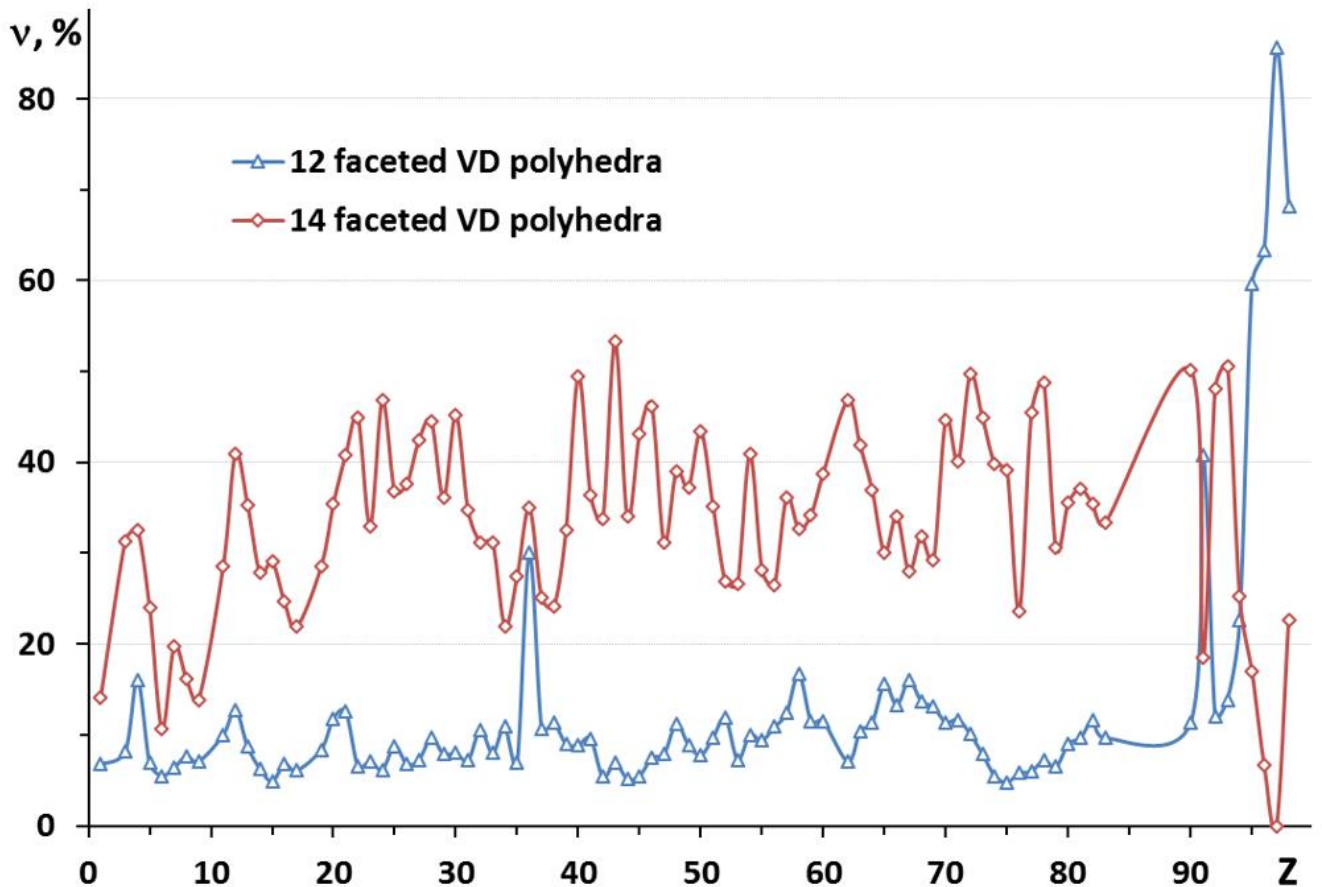


Рис. 10. Частота (v , %) реализации полиэдров ВД с 12 (голубая линия) и 14 (красная линия) гранями в зависимости от атомного номера Z элемента в А-подрешетках. Разрывы кривых вызваны отсутствием данных о структурах соединений некоторых элементов (He ($Z = 2$), Ne ($Z = 10$), Pm ($Z = 61$), Po ($Z = 84$), At ($Z = 85$), Rn ($Z = 86$), Fr ($Z = 87$) и Ra ($Z = 88$)). Для упрощения рисунка не указаны имеющиеся данные для Ag- и Ac-подрешеток, для которых соответственно $v_{12} = 60$ и 100 %, а v_{14} в обоих случаях равно нулю. Данный график построен по результатам работ [51–59]. Изображение взято из [60].

Повышенная распространенность полиэдров ВД с 14 гранями была объяснена с позиций СМСК [19,20], в рамках которой атомы рассматриваются как «мягкие» (способные легко деформироваться) шары фиксированного объема [51–59]. Напомним, что для оценки количества свободного и заполненного пространства в шаровой упаковке используется плотность упаковки, которая показывает долю пространства, занимаемого шарами [61]. Одной из знаменитых задач про шаровые упаковки является гипотеза Кеплера, в которой ставится вопрос о том, какую наибольшую плотность можно достичь в упаковке шаров одинакового радиуса. Только недавно было строго доказано, что в трехмерном пространстве

такая плотность равна $\approx 74\%$ – это значение соответствует ГЦК и ГПУ плотнейшим упаковкам [62].

Если шары могут взаимопроникать друг в друга таким образом, что не остается пустого пространства, то они образуют покрытие пространства. Тогда та же доля пространства, которая занята шарами, называется коэффициентом покрытия, имеющему значение более 100%, т.к. обязательно присутствуют области пространства, занимаемые несколькими шарами одновременно [61]. При этом редчайшему покрытию соответствует наиболее экономичный способ покрытия пространства одинаковыми взаимопроникающими шарами. Давно доказано, что редчайшему покрытию из равных шаров в трехмерном пространстве отвечает коэффициент $\approx 146\%$ – такое значение отвечает ОЦК решетке [63].

В отличие от упаковки твердых шаров или покрытия взаимопроникающих шаров, мягкие деформируемые шары образуют разбиение, которое называется разбиением ВД. Такое разбиение представляет собой одновременно наиболее плотную упаковку с максимально возможным коэффициентом упаковки 100% и наиболее редкое покрытие с минимально возможным коэффициентом покрытия 100%. Следовательно, разбиение из мягких шаров наилучшим образом удовлетворяет принципу МЗП. Математически строго доказано, что суммарная деформация мягких шаров, образующих периодическую решетку в трехмерном пространстве, минимальна в том случае, когда центры шаров образуют ОЦК решетку, которая также соответствует редчайшему трехмерному покрытию [61]. Таким образом, ОЦК решетку можно рассматривать как наиболее легко достижимое и наиболее удобное разбиение пространства. Подобно ГПУ и ГЦК решеткам, ОЦК решетки часто наблюдаются в металлических структурах, хотя ОЦК решетке отвечает КЧ, равное 14 (или $8 + 6$), в отличие от 12 для ГПУ и ГЦК решеток.

Дополнительным аргументом в поддержку модели атома как мягкого (легко деформируемого) шара фиксированного объема является подтвержденный многочисленными данными факт постоянства объема полиэдра ВД атомов A , образующих комплексы $AХ_n$, при любых значениях КЧ [19]. Одним из последних

примеров такого рода могут служить данные для ≈ 200 комплексов ThO_n [64], в которых атомы Th(IV) проявляют любое КЧ в диапазоне от 4 до 12, при этом длина связей Th–O изменяется почти на 0.8 \AA (от 2.14 до 2.91 \AA). В то же время размер атома Th, характеризующийся радиусом сферического домена R_{sd} , объем которого совпадает с объемом ≈ 200 разнообразных по форме полиэдров ВД атомов Th, изменяется незначительно и в среднем равен $1.413(17) \text{ \AA}$.

В рамках проведенных в 2006–2008 гг. масштабных расчетов [51–59] выяснилось также, что два наиболее представительных типа А-подрешеток (при $A = \text{H}$ или C) обладают уникальными характеристиками, поскольку в этих подрешетках наиболее часто встречаются полиэдры ВД соответственно с 15 и 16 гранями. Дополнительный анализ показал, что только в H- и C-подрешетках среднее число кристаллографически разных атомов А в элементарной ячейке (k_A) имело сравнительно большое значение (соответственно ≈ 22 и 27), в то время как для А-подрешеток всех остальных элементов $k_A < 7$. Также было показано, что распределение полиэдров ВД в зависимости от числа их граней N_f (далее **(p, f) распределение**) для H- и C-подрешеток оказалось мономодальным, тогда как для А-подрешеток элементов с $k_A < 7$ наблюдались полимодальные распределения с наиболее мощными максимумами при $N_f = 14$ и 12 . Полученные данные позволили считать, что уникальный вид (p, f) распределений для H- или C-подрешеток обусловлен влиянием природы и числа кристаллографически разных атомов А в элементарной ячейке на соотношение дальнего (трансляционного) и ближнего (локального) порядка в А-подрешетках [56].

1.4. Кристаллохимическая систематика по Серезкину

С увеличением числа структурно изученных координационных соединений возникает необходимость их систематизации для облегчения решения таких задач, как поиск сходных по некоторым параметрам структур, их сравнение, выявление общих закономерностей координационной химии [65–71]. Одним из методов описания и систематизации любых комплексных соединений является использование кристаллохимических формул (**КХФ**) по систематике Серезкина [67]. С помощью КХФ можно описывать любые моно- и полиядерные гомо- и гетеролигандные комплексы. КХФ являются краткими, лаконичными и могут быть записаны автоматически и использованы в компьютерных технологиях [67]. Важными характеристиками комплексных частиц, которые должны отражаться в записи КХФ, являются КЧ и координационный полиэдр (**КП**) центрального атома, типы координации лигандов (**ТКЛ**, показывающие их дентатность, выступление в роли концевых, мостиковых или хелатных групп), размерность образующихся структурных группировок (островные, цепочечные, слоистые, каркасные). КХФ комплексных соединений записываются по определенным правилам [67,68,71], описанным далее.

В общем случае состав комплексного соединения можно записать в виде $R_c[A_d \sum_i L_i] \cdot nL_j$, где **R** – противоион; **A** – центральный атом-комплексообразователь; L_i – лиганды, координированные атомом **A**; L_j – противоионы или нейтральные молекулы во внешней сфере; **c**, **n** и **d** – стехиометрические коэффициенты. Основным интересом представляет описание строения самих комплексных частиц $[A_d \sum_i L_i]^{Z\pm}$, где **Z** \pm – заряд частицы.

Согласно номенклатуре из работы [67] общая дентатность лиганда обозначается символами **M** при моно-, **B** при би-, **T** при три-, **Q** при quadri-, **P** при пента-, **G** при гекса-, **H** при гепта-, **O** при окто-, **N** при нона- и **D** при декадентатности. Тип связывания центральных атомов **A** с лигандом обозначается при помощи цифровых надстрочных индексов *m b t q p g h o n d*, показывающих парциальную дентатность лиганда по отношению к каждому атому **A** (*m* – моно-, *b* – би-, *t* – три-, ..., *d* – декадентатность). На месте каждого символа в надстрочном

индексе ставится число атомов A , связанных с лигандом, обладающим по отношению к нему данным типом дентатности. Таким образом, тип координации любого i -ого лиганда можно записать в виде $D_i^{mbtqpgbond}$. Из кристаллохимического символа ТКЛ можно легко определить общее количество атомов комплексообразователей, связанных с лигандом (Z), и общее количество связей, образованных одним лигандом (N_B). В общем случае Z и N_B рассчитываются по формулам:

$$Z = m + b + t + q + p + g + h + o + n + d \quad (1)$$

$$N_B = 1m + 2b + 3t + 4q + 5p + 6g + 7h + 8o + 9n + 10d \quad (2)$$

После определения типов координации всех лигандов записывается КХФ комплекса в виде $A^x_d D_i^{mbtqpgbond}$. Подстрочные индексы показывают стехиометрические соотношения центрального атома и лигандов. Надстрочный цифровой индекс после символа A может использоваться для отражения количества связей металл-металл в комплексной частице. При наличии двух химически неэквивалентных комплексообразующих атомов или лигандов используются символы A и A' , M^1 и M^1 и т.д. Если в состав соединения входят несколько независимых комплексных частиц, их КХФ следует разделять знаками «+», например, $AM^1_6 + A'B^{01}_3$.

Сведения о ТКЛ также позволяют рассчитать общее количество металлоциклов, образуемых данным лигандом (C^n), по формуле [68]:

$$C^n = b + 2t + 3q + 4p + 5g + 6h + 7o + 8n + 9d \quad (3)$$

Количество атомов в металлоциклах зависит от взаимного расположения донорных атомов в структуре лиганда. Поэтому дополнительные индексы n_i в символе ТКЛ $D_i^{mbtqpgbond}-n_i$ указывают на число атомов (или связей между ними) в образующихся металлоциклах. Если одновременно формируется несколько циклов, то для компактности все значения n_i указываются в возрастающей последовательности, например, $Q^{03}-446$.

Совместное использование химической и кристаллохимической формул позволяет определить КЧ центрального атома A и количество лигандов в первой координационной сфере (N_A) без использования рисунков или словесного описания [67]. $KЧ(A)$ и N_A в общем случае рассчитываются по формулам:

$$KЧ(A) = x + \sum_i v_i(m + 2b + 3t + 4q + 5p + 6g + 7h + 8o + 9n + 10d)_i \quad (4)$$

$$N_A = x + \sum_i v_i(m + b + t + q + p + g + h + o + n + d)_i, \quad (5)$$

где x – количество связей металл-металл; v_i – стехиометрический коэффициент, показывающий количество лигандов данного типа в КХФ.

Кроме того, в случае наличия в комплексе мостиковых лигандов можно оценить теоретически максимальное количество атомов металлов, окружающих центральный во второй координационной сфере и связанных с ним мостиковыми лигандами (C_T):

$$C_T = x + \sum_i v_i(m + b + t + q + p + g + h + o + n + d)_i \times \\ \times (m + b + t + q + p + g + h + o + n + d - 1)_i. \quad (6)$$

Действительное (реальное) количество атомов металлов, связанных с центральным мостиковыми лигандами (C_P), меньше либо равно C_T , т.к. некоторые мостиковые лиганды могут связывать центральный атом с одним и тем же атомом металла из второй координационной сферы. Поэтому значение C_P не может быть рассчитано из КХФ и является отдельным экспериментальным параметром, характеризующим топологию комплекса. Как показано в [67], кроме КХФ и параметра C_P для полного описания строения комплексной частицы также необходимо указывать ее размерность (островная, цепочечная, слоистая, каркасная).

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Экспериментальные исследования

В ходе диссертационного исследования проводился синтез новых координационных соединений U, Np и Pu, выращивались монокристаллы данных соединений, проводилось их физико-химическое исследование, анализировалась кристаллическая структура полученных, а также родственных им координационных соединений. 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 [15,17,18,65,66,72–80], в шести – нептуния [72,73,77,79,80] и в четырех – плутония [72,73,77,80]. Сводная таблица с основными кристаллографическими и библиографическими характеристиками указанных соединений с возможностью перехода по гиперссылкам на соответствующие записи в банке структурных данных CSD [32] 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.

Подробная информация про синтез и исследование полученных соединений опубликована в цитированной литературе. Некоторые из наиболее значимых полученных результатов, связанных с синтезированными комплексными соединениями, обсуждаются в параграфах 3.1.–3.4. и 3.7. Далее только кратко упомянем экспериментальные методы синтеза и исследования, которые использовались в ходе проделанной работы для изучения состава, строения и некоторых свойств полученных соединений.

Синтез соединений в основном проводился методом выращивания монокристаллов в процессе изотермического испарения растворителя при комнатной температуре из водных, водно-спиртовых, водно-ацетоновых и др. растворов. В некоторых случаях синтез осуществлялся гидротермальным способом в автоклавах.

Для полученных соединений записывали ИК спектры по методу прессования таблеток с KBr на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801. Электронные спектры в УФ-видимой области записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Shimadzu DTG-60. Спектры рентгеновской флуоресценции записывали на рентгенофлуоресцентном спектрометре БРА-18. Съемку порошкограмм для рентгенофазового анализа проводили на дифрактометрах Bruker D8 Advance или ДРОН-3. Исследование нелинейно-оптической активности проводили методом генерации второй оптической гармоники с использованием импульсного Nd:YAG лазера. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили на дифрактометрах Bruker APEX II DUO или Agilent Technologies SuperNova с использованием λMoK_α или λCuK_α излучения. Строение некоторых кристаллов установлено с использованием синхротронного излучения.

2.2. Теоретические исследования

Для проведения теоретических исследований, в том числе в больших выборках, использовались данные о строении химических соединений, содержащиеся в банках структурных данных ICSD [31] или CSD [32]. Также анализ строения проводился для всех впервые изученных в ходе данного диссертационного исследования кристаллических структур вместе с родственными им координационными соединениями. Конкретные выборки соединений приведены в соответствующих параграфах главы 3.

Кристаллохимический анализ всех рассмотренных объектов проводили в рамках СМСК [19,20]. Все расчеты проводили на основе характеристик полиэдров ВД с использованием комплекса программ TOPOS-InterMol [23,26]. Определение координационных чисел атомов в структурах соединений проводили с помощью метода пересекающихся сфер [27]. Кристаллохимические формулы координационных соединений записывали по систематике Сережкина [67,79]. Анализ невалентных взаимодействий проводили по методу МПВД [24,25,81]. Рассмотрение конформационных полиморфов проводили с учетом k -Ф критерия [36].

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. 11) [82]. Анионы монокарбоновых кислот в таких комплексах реализуют бидентатно-циклический тип координации, который обозначается как B^{01} согласно [67]. Образующиеся соединения ионов уранила с анионами алифатических монокарбоновых кислот обычно приобретают трехмерные структуры за счет электростатических взаимодействий или водородных связей между комплексными ионами $[\text{UO}_2L_3]^-$ и различными противоионами, например, [73,83–87].

Хотя разнообразие многоядерных комплексов уранила довольно велико [88], что прекрасно описано в недавнем обзоре [89], большинство из них построены с использованием политопных лигандов, имеющих несколько функциональных групп для координации и реализующих за счет этого широкое разнообразие типов координации. Даже в случае таких на первый взгляд монотопных лигандов, как галогенированные бензойные кислоты, которые имеют только одну очевидную группу для связывания с металлом – карбоксильную группу, в то время как атомы галогенов обычно считаются концевыми, была проделана большая работа, чтобы показать, что атомы галогенов могут служить супрамолекулярными синтонами [90–94] или даже «местами» для ковалентного связывания [18] в актинидных комплексах.

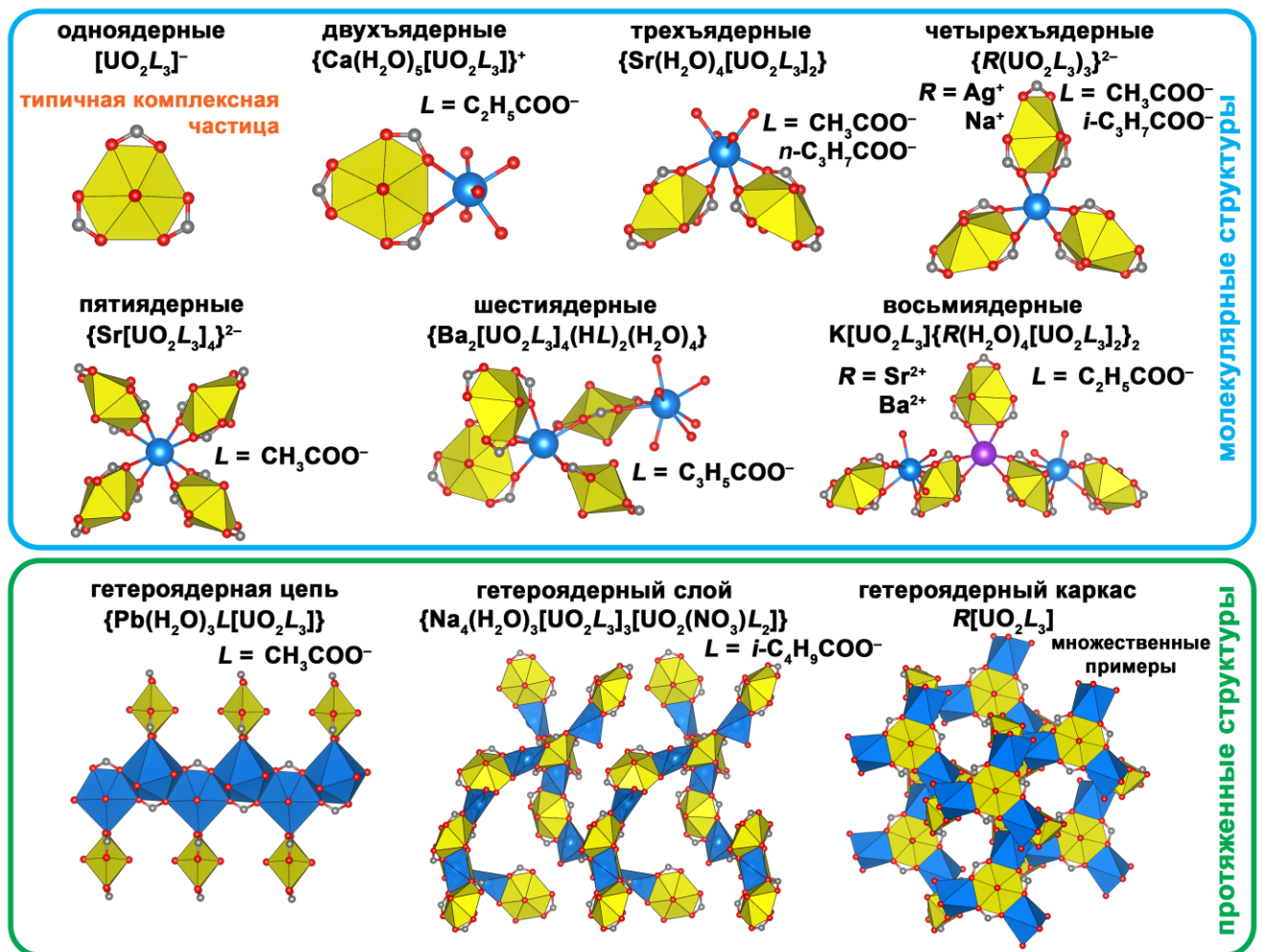


Рис. 11. Типичная комплексная частица $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ и известные примеры гетероядерных молекулярных кластеров и гетероядерных протяженных структур в кристаллах соединений ионов уранила с анионами алифатических монокарбоновых кислот L . Атомы урана показаны желтыми КП. Вторичные атомы металлов 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.

С другой стороны, имеются редкие примеры соединений ионов уранила с анионами алифатических монокарбоновых кислот L , которые построены из крупных гетероядерных кластеров (рис. 11). Часть из таких соединений была впервые получена в процессе данного диссертационного исследования. К таким примерам относится кристаллическая структура пропионатсодержащего соединения $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{UO}_2\text{L}_3]\}[\text{UO}_2\text{L}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$, где гидратированный ион Ca связывается с типичным анионом $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ с образованием двухъядерного

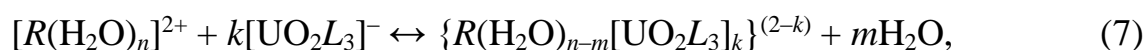
катионного кластера $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{UO}_2\text{L}_3]\}^+$ [95]. Ацетат- и *n*-бутиратсодержащие соединения $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2\text{L}_3]_2\{\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2\text{L}_3]_2\}_2$ и $\{\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2\text{L}_3]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответственно построены из трехъядерных нейтральных кластеров состава $\{\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2\text{L}_3]_2\}$ [15]. Четырехъядерные анионные кластеры $\{R(\text{UO}_2\text{L}_3)_3\}^{2-}$ впервые были обнаружены в серебро- и ацетатсодержащем соединении $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]\{\text{Ag}(\text{UO}_2\text{L}_3)_3\}$ [96]. Пятиядерные анионные кластеры $\{\text{Sr}[\text{UO}_2\text{L}_3]_4\}^{2-}$ установлены в Cs, Sr и ацетатсодержащем соединении $\text{Cs}_2\{\text{Sr}[\text{UO}_2\text{L}_3]_4\}$ [15]. Шестиядерные нейтральные кластеры, например, $\{\text{Ba}_2[\text{UO}_2\text{L}_3]_4(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}$, формируются в соединении с анионами неперделной кротоновой кислоты [66]. Недавно также были обнаружены беспрецедентные нейтральные восьмиядерные кластеры $\text{K}[\text{UO}_2\text{L}_3]\{\text{R}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2\text{L}_3]_2\}_2$ в кристаллических структурах двух схожих K- и Sr- или Ba-содержащих комплексов иона уранила $\text{KR}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{UO}_2\text{L}_3]_5$, где $R = \text{Sr}$ или Ba [72].

Бесконечные полимерные гетероядерные структурные фрагменты также наблюдаются в некоторых комплексах уранила с анионами алифатических монокарбоновых кислот (рис. 11). Так, ацетатсодержащее соединение $\text{PbUO}_2\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ содержит 1D-цепи состава $\{\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}[\text{UO}_2\text{L}_3]\}$ [97], изовалератсодержащее соединение $\text{Na}_4(\text{UO}_2)_4\text{L}_{11}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ содержит 2D-слои состава $\{\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_3[\text{UO}_2\text{L}_3]_3[\text{UO}_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]\}$ [98], а несколько примеров соединений RUO_2L_3 построены из трехмерных каркасов аналогичного состава [98,99].

Образование гетероядерных кластеров в указанных системах возможно по двум следующим причинам. Во-первых, во всех примерах на рис. 11 анионы алифатических монокарбоновых кислот действительно выполняют мостиковую функцию, что считается необычным для таких лигандов. Такой тип координации позволяет типичным комплексным частицам $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ объединяться в более крупные архитектуры. Во-вторых, в обсуждаемых соединениях имеются вторичные металлические центры, входящие в состав более крупных гетерометаллических кластеров. В этом смысле настоящую работу можно рассматривать как продолжение попытки показать, что в некоторых случаях противоионы (даже *s*- и *p*-металлы) не просто уравнивают заряды

урансодержащих комплексов, но играют особую структурную функцию и управляют образованием гетерометаллических кластеров [18].

Такое обилие многоядерных форм позволило нам предположить [15,66,72], что в водных растворах, содержащих ионы двухвалентных металлов R^{2+} и трикарбоксилатные комплексы ионов уранила $[UO_2L_3]^-$, 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 (7) обычно сдвинуто влево, так как кристаллизующиеся соединения построены только из одноядерных комплексных частиц $[UO_2(CH_3COO)_3]^-$ и $[R(H_2O)_n]^{2+}$ в соотношении 2:1 ($R = Ba$ [100], Be [101], Mg [102], Co [102], Ni [86], Zn [102]). Однако в редких случаях, например, при $R = Sr$ [15], кристаллизующиеся соединения, помимо одноядерных комплексных частиц, содержат трехъядерные $\{Sr(H_2O)_4[UO_2(CH_3COO)_3]_2\}$ и пятиядерные $\{Sr[UO_2(CH_3COO)_3]_4\}^{2-}$ комплексы, соответствующие равновесию (7).

В соединениях, содержащих пропионат-ионы, образуются одноядерные комплексные частицы $[UO_2(C_2H_5COO)_3]^-$ и $[R(H_2O)_n]^{2+}$ в соотношении 2:1, если $R = Mg$ [73]. Однако если $R = Ca$ [95], Sr [72] или Ba [72], то равновесие (7) смещается вправо. Так, кристаллы $Ca[UO_2(C_2H_5COO)_3]_2 \cdot 6H_2O$ построены из двухъядерного $\{Ca(H_2O)_5[UO_2(C_2H_5COO)_3]\}^+$ и одноядерного $[UO_2(C_2H_5COO)_3]^-$ комплексов, а кристаллы $KR_2(H_2O)_8[UO_2(C_2H_5COO)_3]_5$ ($R = Sr$ или Ba) построены из трехъядерных комплексных частиц $\{R(H_2O)_4[UO_2(C_2H_5COO)_3]_2\}$.

В случае бутиратсодержащих соединений равновесие (7) может смещаться влево (при $R = Mg$ [103] образуются кристаллы $Mg(H_2O)_6[UO_2(C_3H_7COO)_3]_2$ с

однойдерными комплексными частицами) и вправо (при $R = \text{Sr}$ [15] 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).

В соединениях с анионами непердельной метакриловой кислоты наряду с однойдерными комплексами $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3]^-$ при $R = \text{Co}$ [104], Sr [105] или Ba [105], были также описаны двухъядерные комплексы $[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3]^+$ при $R = \text{Sr}$ [105] или Ba [105] и трехъядерный комплекс $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3]_2\}$ при $R = \text{Ca}$ [104].

Из аналогичных соединений с непердельной кротоновой кислотой известны Mg -, Ca -, Sr - и Ba -содержащие производные. При $R = \text{Mg}$ [106] образуются однойдерные комплексы $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CHCHCOO})_3]^-$, при $R = \text{Ca}$ [106] – нейтральные трехъядерные комплексы $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CHCHCOO})_3]_2\}$, а при $R = \text{Sr}$ [106] или Ba [66] – шестиядерные комплексы $\{\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{CHCHCOOH})_2[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CHCHCOO})_3]_4\}$.

С учетом имеющихся результатов можно предположить, что одним из факторов, способствующих смещению равновесия (7) 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 (7). Например, ассоциация нескольких трехъядерных и однойдерных комплексных частиц через атомы калия приводит к образованию беспрецедентных восьмиядерных комплексов $\text{K}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]\{\text{R}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_2\}_2$ [72] при $R = \text{Sr}$ или Ba (рис. 11). Кроме того, имеющиеся данные позволяют предположить, что образование нейтральных частиц, аналогичных вышеуказанным комплексам состава $\{\text{R}(\text{H}_2\text{O})_x[\text{UO}_2L_3]_2\}$ [15,72,104,106], с анионами фульвокислот способствует миграции и диффузии урана в биосфере.

3.2. Взаимосвязь структуры и нелинейно-оптических свойств кристаллов $R[\text{UO}_2\text{L}_3]$ и $R_3[\text{UO}_2\text{L}_3]_4$ (L – карбоксилат-ион)

Уже более полувека известно, что некоторые карбоксилаты уранила, в том числе $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ и $R[\text{UO}_2\text{L}_3]$ (R – NH_4 , K , Rb или Cs , а L – пропионат- или n -бутират-ион) обладают гиротропией – оптической активностью, вызванной нецентросимметричностью кристаллов [107,108]. Имевшиеся экспериментальные результаты позволили авторам [107,108] предположить, что гиротропия указанных карбоксилатов имеет молекулярное происхождение, поскольку обусловлена особенностью внутреннего строения комплексов $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$, а не спецификой межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов (кристаллическая гиротропия). Согласно [107,108] особенностью строения комплексов $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ является гофрировка экваториальной плоскости в КП атомов $\text{U}(\text{VI})$, которые имеют форму гексагональной бипирамиды UO_2O_6 . Отметим, что мнение авторов [107,108] о молекулярной, а не кристаллической природе гиротропии опиралось на сведения о строении только $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ {NAUACE} [109], который долгое время являлся единственным структурно охарактеризованным представителем указанных карбоксилатов.

За последние годы число структурно охарактеризованных карбоксилатов уранила $R[\text{UO}_2\text{L}_3]$ значительно выросло за счет ряда впервые изученных ацетат-, пропионат-, n -бутират-, n -валерат-, акрилат-, метакрилат- и кротонатсодержащих производных [72,73,83,99,100,110–117]. Полученные данные показали, что симметрия и состав образующихся кристаллов зависит от соотношения объемов ионов R^+ и L^- , а также разной склонности катионов R^+ к гидратации [73,111]. Кроме того, в работах [110,115,116] впервые были количественно охарактеризованы нелинейно-оптические (НЛО) свойства многих нецентросимметричных карбоксилатов $R[\text{UO}_2\text{L}_3]$, 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 $R[\text{UO}_2\text{L}_3]$ и влияющих на их НЛО активность [117].

Объектами анализа явились 19 соединений, для которых с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) доказано наличие в структуре кристаллов комплексов $[UO_2L_3]^-$, содержащих анионы L^- монокарбоновых кислот, а также установлено значение параметра $Q = I_{2\omega} / I_{2\omega}SiO_2$, характеризующего НЛО свойства вещества [118–120]. Для удобства изложения каждому соединению в табл. 1 присвоен порядковый номер от **g1** до **g19**. В обсуждаемой выборке содержится по три ацетата (соединения *g1–g3*) и пропионата (*g4–g6*), четыре акрилата (*g7–g10*), один *n*-бутират (*g11*), два кротоната (*g12* и *g13*), четыре метакрилата (*g14–g17*) и два *n*-валерата (*g18* и *g19*) уранила. Для большинства веществ значения Q были впервые определены в ходе данного диссертационного исследования.

Количественную оценку НЛО активности карбоксилатов проводили методом генерации второй оптической гармоники [120]. Во всех случаях использовали импульсный Nd:YAG лазер ($\lambda_{\omega} = 1.064$ мкм), работавший в режиме модулированной добротности с частотой повторения импульсов 12.5 имп/с и длительностью импульсов 10–12 нс. Измерения проведены по схеме «на отражение» на порошкообразных образцах путем сравнения интенсивности возбуждаемого в карбоксилатах излучения на частоте второй оптической гармоники ($I_{2\omega}$) с излучением от эталонного порошкового препарата α -кварца с дисперсностью 3 мкм ($I_{2\omega}SiO_2$). Из исследуемых карбоксилатов были приготовлены такие же мелкодисперсные препараты, чтобы при сопоставлении с эталоном исключить влияние на интенсивность второй оптической гармоники размера кристаллического зерна и длины когерентного взаимодействия [120]. Хотя порошковая методика оценки НЛО активности является ценным и активно используемым способом исследования веществ, способных к генерации второй оптической гармоники, согласно [118] она имеет качественный характер, поскольку точность определения $I_{2\omega}$ недостаточно высока. В связи с этим отметим, что по нашим данным, полученным на основе независимых параллельных измерений $I_{2\omega}$ для порошков пропионатов *g4–g6* и метакрилатов *g14–g17*, средняя относительная ошибка определения Q составляет около 7%.

Кристаллохимический анализ особенностей строения карбоксилатов проводили с помощью характеристик атомных и молекулярных полиэдров ВД с использованием комплекса программ TOPOS-InterMol [23,26].

Независимо от симметрии кристаллов (кубическая, тригональная, ромбическая или моноклинная), по данным метода пересекающихся сфер [27] в структурах карбоксилатов $g1-g19$ все атомы U(VI) имеют КЧ 8 и образуют КП в виде гексагональной бипирамиды UO_2O_6 . Все комплексы $[UO_2L_3]^-$ в $g1-g19$ относятся к кристаллохимической группе AB^{01}_3 комплексов уранила, где $A = UO_2^{2+}$, а $B^{01} = L^-$. В качестве примера на рис. 12 показано строение комплекса $[UO_2(prop)_3]^-$ в кристаллах $g5$.

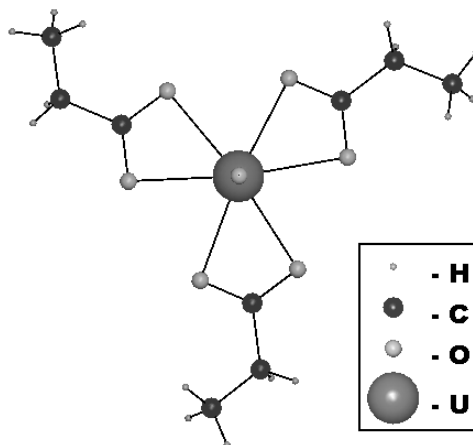


Рис. 12. Строение урансодержащего комплекса в структуре кристаллов $K[UO_2(prop)_3]$ ($g5$) {ZZZWKI01}. Атомы кислорода линейного иона UO_2^{2+} находятся на оси C_3 , которая проходит перпендикулярно плоскости рисунка через атом урана.

В структурах кристаллов $g1-g19$ содержится более тридцати кристаллографически разных атомов урана (табл. 1). Объем соответствующих им полиэдров ВД в среднем равен $9.2(3) \text{ \AA}^3$ и хорошо согласуется со значением $9.2(2) \text{ \AA}^3$ для 3426 атомов U(VI), которые образуют КП UO_n при $n = 6, 7, 8$ или 9 [121]. Вектор D_A , характеризующий смещение ядра атома U из центра тяжести его полиэдра ВД, в обсуждаемых карбоксилатах лежит в области от 0.002 до 0.029 \AA (табл. 1) и в среднем равен $0.010(7) \text{ \AA}$, совпадая с величиной, установленной для атомов U(VI) с КЧ 8 ($0.01(1) \text{ \AA}$) [121].

Таблица 1. Некоторые характеристики структуры карбоксилатов уранила *

№	Соединение **	Простр. группа	Сайт-симметрия атомов U	$D_A, \text{Å}$	$\Delta_{U/3R}, \text{Å}$	$d(U-R), \text{Å}$	$D_U^{R-U}, \text{Å}$	$\varphi, ^\circ$	$Q = I_{2\omega} / I_{2\omega}SiO_2$	Рефкод	Литература
g1	Na[$UO_2(\text{acet})_3$]	$P2_13$	C_3	0.002	0.72	3.93	0.559	180	12.5***	{NAUACE02}	[83]
g2	Rb ₂ Ba[$UO_2(\text{acet})_3$] ₄	$\bar{I}43d$	C_3	0.005	0.17	4.60	0.010	180	15.0***	{EPAMIS}	[113]
g3	Cs ₂ Ba[$UO_2(\text{acet})_3$] ₄	$I2_13$	C_3	0.018	0.30	4.66	0.038	0	13.0***	{BAFVOV}	[100]
			C_3	0.015	0.14	4.71	0.052	180			
g4	NH ₄ [$UO_2(\text{prop})_3$]	$P2_13$	C_3	0.003	1.50	4.39	0.933	0	0.95***	{ZZZWKM13}	[114]
g5	K[$UO_2(\text{prop})_3$]	$P2_13$	C_3	0.002	1.20	4.26	0.860	0	5.8***	{ZZZWKI01}	[114]
g6	Cs ₂ Ba[$UO_2(\text{prop})_3$] ₄	$\bar{I}43d$	C_3	0.007	0.17	4.86	0.139	0	12.8***		[72]
g7	NH ₄ [$UO_2(\text{acryl})_3$]	$P2_13$	C_3	0.003	1.47	4.37	0.913	0	1.2 [115]	{NOPTUJ}	[115]
g8	K[$UO_2(\text{acryl})_3$]	$P2_13$	C_3	0.018	1.17	4.30	0.858	0	16.0 [115]	{NOPTIX01}	[115]
g9	Rb[$UO_2(\text{acryl})_3$]	$P2_13$	C_3	0.008	1.39	4.39	0.874	0	4.5 [115]	{NOPVAR}	[115]
g10	Cs[$UO_2(\text{acryl})_3$]	$P2_13$	C_3	0.017	1.59	4.54	0.869	0	4.1 [115]	{NOPVEV}	[115]
g11	K[$UO_2(\text{butir})_3$]	$P2_12_12_1$	C_1	0.013	0.34	4.26	0.699	57	2.0***	{ZZZWQW01}	[112]
			C_1	0.011	0.91	4.25	1.270	83			
			C_1	0.003	0.89	4.26	1.494	42			
			C_1	0.027	0.19	4.27	0.457	123			
g12	K[$UO_2(\text{crot})_3$]	$P2_13$	C_3	0.006	0.43	4.33	0.450	180	3.8 [110]	{VUNCIS}	[110]
g13	Rb[$UO_2(\text{crot})_3$]	$P2_13$	C_3	0.008	0.64	4.49	0.627	180	4.2 [110]	{VUNCOY}	[110]
g14	NH ₄ [$UO_2(\text{mak})_3$]	$P2_1$	C_1	0.005	1.39	4.44	0.909	28	3.25 [116]		[117]
			C_1	0.012	1.10	4.48	0.885	53			
g15	K[$UO_2(\text{mak})_3$]	$P2_1$	C_1	0.004	1.18	4.40	0.824	83	3.45 [116]		[117]
			C_1	0.011	0.95	4.41	0.831	74			
g16	Rb[$UO_2(\text{mak})_3$]	$P2_1$	C_1	0.004	1.33	4.42	0.874	56	5.85 [116]		[116]
			C_1	0.011	1.05	4.46	0.852	52			
g17	Cs[$UO_2(\text{mak})_3$]	$R3$	C_3	0.003	1.67	4.53	0.920	180	8.6 [116]		[116]
			C_1	0.005	1.27	4.57	0.891	134			

Продолжение таблицы 1

№	Соединение **	Простр. группа	Сайт-симметрия атомов U	D_A , Å	$\Delta_{U/3R}$, Å	$d(U-R)$, Å	D_U^{R-U} , Å	φ , °	$Q = I_{2\omega} / I_{2\omega}SiO_2$	Рефкод	Литература
g18	K[UO ₂ (valer) ₃]	C222 ₁	C ₁	0.005	0.76	4.34	1.674	168	2.2***	{ZINWAW}	[99]
			C ₂	0.012	0	4.37	0.072	0			
			C ₂	0.005	0	4.41	0.200	0			
g19	Rb[UO ₂ (valer) ₃]	C222 ₁	C ₂	0.008	0	4.44	0.121	0	0.9***	{BUGLIA}	[111]
			C ₂	0.032	0	4.51	0.117	0			
			C ₁	0.046	0.95	4.42	1.714	39			

* Для каждого кристаллографически независимого атома урана указаны: сайт-симметрия занимаемой позиции; D_A – смещение ядра атома урана из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД при учете всех атомов в структуре кристалла; $\Delta_{U/3R}$ – смещение атома урана из плоскости, проходящей через три ближайших соседних атома R ; $d(U-R)$ – среднее расстояние между атомом U и тремя ближайшими атомами R ; D_U^{R-U} – смещение ядра атома урана из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД в подрешетке, содержащей только атомы U и R ; φ – угол между векторами D_A и D_U^{R-U} ; рефкод – код соединения в CSD [32].

** При записи формул здесь и далее в параграфе использованы сокращенные обозначения карбоксилат-ионов: acet – ацетат, prop – пропионат, acryl – акрилат, butir – *n*-бутират, crot – кротонат, mak – метакрилат, valer – *n*-валерат.

*** Результаты работы [117], проведенной в рамках данного диссертационного исследования.

По стехиометрическому составу обсуждаемые карбоксилаты относятся к двум группам: $R[\text{UO}_2\text{L}_3]$ (далее группа I) и $R_3[\text{UO}_2\text{L}_3]_4$ (группа II). В более представительной группе I в роли внешнесферных ионов R^+ выступают Na, K, Rb, Cs или аммоний, которые проявляют КЧ 6 и связаны с шестью атомами кислорода карбоксилат-ионов трех соседних комплексов $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$. Примером может служить структура $\text{K}[\text{UO}_2(\text{prop})_3]$ (рис. 13а). Отметим, что во всех карбоксилатах этой группы в структуре кристаллов сайт-симметрия атомов R совпадает с симметрией позиций, которые занимают атомы урана (табл. 1).

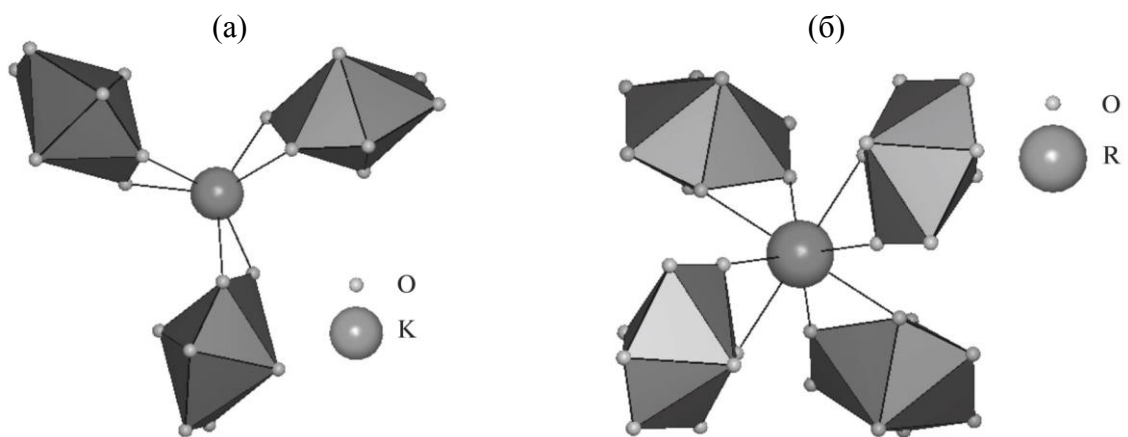


Рис. 13. Кристаллоструктурная роль ионов R в карбоксилатах состава $R[\text{UO}_2\text{L}_3]$ (а) и $R_3[\text{UO}_2\text{L}_3]_4$ (б). (а) Координация калия в структуре $\text{K}[\text{UO}_2(\text{prop})_3]$ (соединение g5) {ZZZWKI01}. (б) Координация атома $R = (2/3\text{Cs}^+ + 1/3\text{Ba}^{2+})$ в структуре $\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{prop})_3]_4$ (соединение g6).

Общей особенностью более редких карбоксилатов группы II является одновременное присутствие ионов Cs^+ (или Rb^+) и Ba^{2+} в соотношении 2:1, которые статистически размещаются в одной и той же позиции с симметрией S_4 (соединения g2, g6) или C_2 (g3, табл. 1), тогда как все атомы U имеют сайт-симметрию C_3 . Наличие двухзарядных ионов Ba^{2+} приводит к изменению стехиометрического состава соединений до $R_3[\text{UO}_2\text{L}_3]_4$. Кроме того, в карбоксилатах группы II все внешнесферные катионы $R = (2/3\text{Cs}$ (или Rb) + $1/3\text{Ba}$) проявляют КЧ 8 и связаны с атомами кислорода карбоксилат-ионов четырех соседних комплексов $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ (рис. 13б), а не трех, как в группе I (рис. 13а).

Кристаллические структуры карбоксилатов обеих групп построены из металл-кислородных каркасов (за исключением аммонийсодержащих соединений, изоструктурных с K или Rb аналогами), в пустотах которых располагаются углеводородные радикалы анионов. Существенно, что во всех карбоксилатах, независимо от их стехиометрического состава, а также природы R и/или L , каждый комплекс $[\text{UO}_2L_3]^-$ связан только с тремя атомами R . Примером могут служить структуры $\text{K}[\text{UO}_2(\text{prop})_3]$ ($g5$) и $\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{prop})_3]_4$ ($g6$), в которых атомы урана имеют одинаковую сайт-симметрию C_3 . Отметим, что взаимное размещение комплексов $[\text{UO}_2(\text{prop})_3]^-$ и трех связанных с ними атомов R на проекции вдоль оси C_3 , которая проходит через атом U перпендикулярно плоскости рисунка, в структурах соединений $g5$ (рис. 14а) и $g6$ (рис. 14б) практически совпадает. Принципиальное различие указанных фрагментов состава $R_3[\text{UO}_2(\text{prop})_3]$ заключается в разной величине смещения атома урана (далее $\Delta_{\text{U}/3R}$) из плоскости, проходящей через три атома R . В частности, в структурах $g5$ (рис. 14в) и $g6$ (рис. 14г) величина $\Delta_{\text{U}/3R}$ равна соответственно 1.20 и 0.17 Å, а в обсуждаемой выборке в целом $\Delta_{\text{U}/3R}$ изменяется от 0 до 1.67 Å (табл. 1).

Анализ невалентных взаимодействий по методу МПВД [24,36] свидетельствует, что различие величин $\Delta_{\text{U}/3R}$ (альтернативно их можно рассматривать как смещение атома R относительно экваториальной плоскости иона уранила во фрагменте $R_3[\text{UO}_2L_3]$, рис. 14а, б) отражает особенности невалентных взаимодействий между атомами R и лигандами L . В качестве примера рассмотрим полиэдры ВД атомов R в пропионатах $g5$ и $g6$. Согласно методу МПВД в этих структурах реализуются невалентные контакты R/H (соответственно 9 и 8 на один атом R , табл. 2), которым в обоих случаях отвечает общий телесный угол, составляющий около 7% от полного телесного угла 4π стерадиан. В структуре $g5$ в образовании контактов R/H участвует шесть метильных (им отвечают грани полиэдров ВД с $\text{P}\Gamma = 5$ или 9) и три метиленовых атома водорода (грани с $\text{P}\Gamma = 4$) девяти разных пропионат-ионов. Напомним, что согласно [24,36] $\text{P}\Gamma$ указывает минимальное число химических связей, соединяющих атомы, полиэдры ВД которых имеют общую грань. В структуре $g6$ в аналогичных взаимодействиях

участвуют восемь метильных атомов Н четырех пропионат-ионов, причем всем контактам отвечают грани только с $R\Gamma = 5$. Кроме того, в кристаллах $g5$ между атомом калия и тремя ближайшими к нему атомами кислорода ионов уранила трех комплексов $[UO_2L_3]^-$ имеются невалентные контакты K/O с $R\Gamma = 3$.

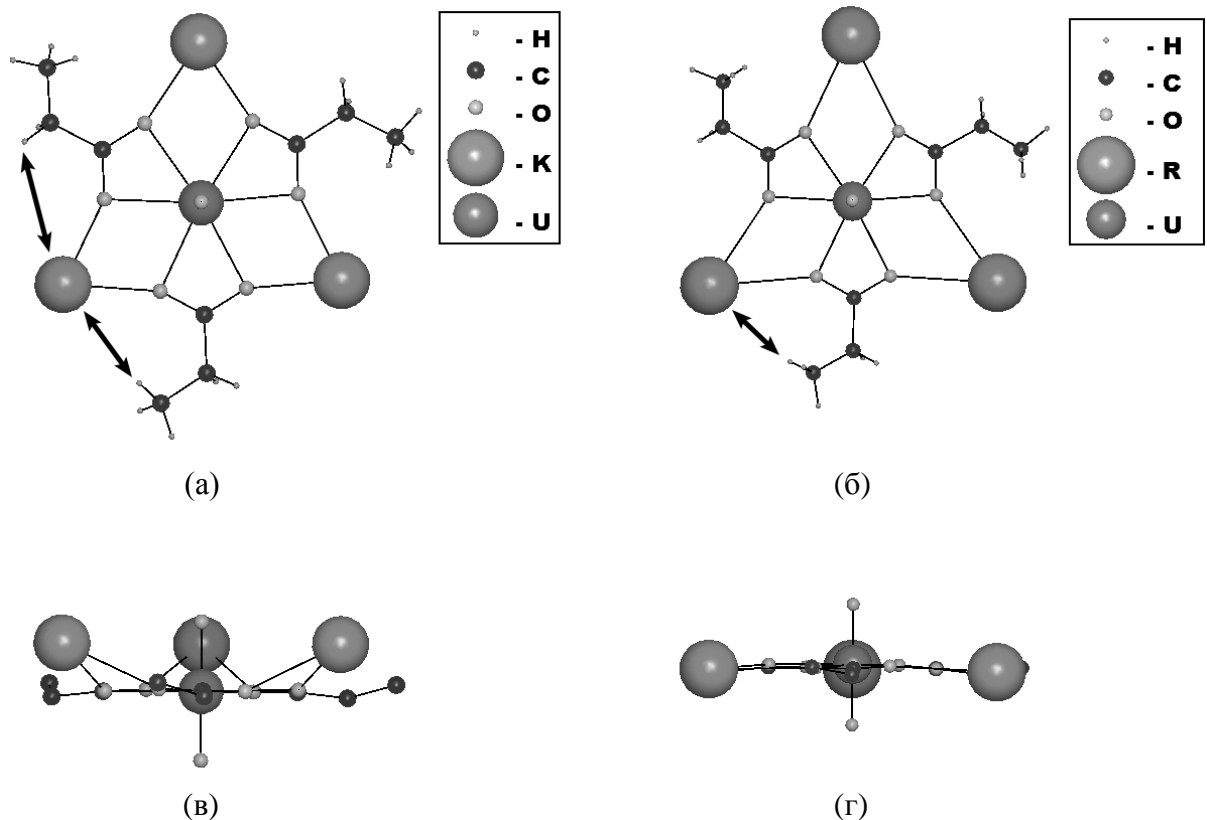


Рис. 14. Взаимное размещение трех ионов R , связанных с одним комплексом $[UO_2L_3]^-$, в кристаллах $K[UO_2(prop)_3]$ ($g5$) и $Cs_2Ba[UO_2(prop)_3]_4$ ($g6$). Однотипные фрагменты структур $g5$ (а) и $g6$ (б) изображены на проекции вдоль оси C_3 (проходит через атом U перпендикулярно плоскости рисунка). Те же фрагменты структур $g5$ (в) и $g6$ (г) после их поворота на 90° (ось C_3 лежит в плоскости рисунка и совпадает с вертикалью, проходящей через ион уранила). Для упрощения рис. (в) и (г) атомы H пропионат-ионов не указаны. На рис. (а) и (б) обоюдоострыми стрелками указаны невалентные контакты R/H с участием левого атома R . На рис. (а) верхняя стрелка соответствует контакту с $R\Gamma = 4$, а нижняя – с $R\Gamma = 5$. Контакт с $R\Gamma = 9$ с участием атома H метильной группы соседнего комплекса $[UO_2L_3]^-$ не указан. На рис. (б) стрелка по сути показывает сразу два контакта с $R\Gamma = 5$, так как второй аналогичный контакт соответствует метильному атому H , который в проекции находится под тем атомом углерода, на который направлена стрелка. Поскольку в структурах соединений $g5$ и $g6$ атомы R имеют сайт-симметрию C_3 и S_4 , то все контакты с их участием вырождены (соответственно трех- или четырехкратно, табл. 2).

Таблица 2. Некоторые характеристики полиэдров ВД атомов R и U в структурах кристаллов $K[UO_2(prop)_3]$ ($g5$) и $Cs_2Ba[UO_2(prop)_3]_4$ ($g6$).

Полиэдр ВД атома K в структуре ($g5$)				Полиэдр ВД атома $R = (2/3Cs + 1/3Ba)$ в структуре ($g6$)			
Атом окружения Y	$d(K-Y)$, Å	Телесный угол $\Omega(K-Y)$, %	РГ *	Атом окружения Y	$d(R-Y)$, Å	Телесный угол $\Omega(R-Y)$, %	РГ *
O3 (×3)	2.709	14.35	1	O3 (×4)	3.129	9.66	1
O4 (×3)	2.731	11.80	1	O4 (×4)	3.129	8.46	1
H5 (×3)	3.194	4.31	5	H5 (×4)	3.280	6.09	5
H2 (×3)	3.860	0.89	4	H4 (×4)	3.791	0.80	5
H4 (×3)	3.914	1.55	9				
O1 (×3)	4.126	0.44	3				
Полиэдр ВД атома U в структуре ($g5$)				Полиэдр ВД атома U в структуре ($g6$)			
Атом окружения Y	$d(U-Y)$, Å	Телесный угол $\Omega(U-Y)$, %	РГ *	Атом окружения Y	$d(U-Y)$, Å	Телесный угол $\Omega(U-Y)$, %	РГ *
O2	1.761	22.05	1	O1	1.756	22.19	1
O1	1.770	21.70	1	O2	1.773	21.27	1
O3 (×3)	2.462	9.51	1	O4 (×3)	2.449	9.44	1
O4 (×3)	2.479	9.24	1	O3 (×3)	2.452	9.41	1

* РГ – ранг грани, указывает минимальное число связей, соединяющих два атома, полиэдры ВД которых имеют общую грань. Согласно [27, 28] грани с РГ = 1 отвечают химическим связям, при РГ > 1 – внутримолекулярным, а при РГ = 0 – межмолекулярным невалентным взаимодействиям.

Как известно, линейный и равноплечный ион уранила имеет симметрию $D_{\infty h}$, а изолированные карбоксилат-ионы L (например, ацетат или пропионат) теоретически могут обладать только зеркальной плоскостью симметрии. Объединение таких оптически неактивных компонент в комплекс $[UO_2L_3]^-$ кристаллохимической группы AB^0_3 (рис. 12) в соответствии с известным принципом суперпозиции Кюри обязательно понизит симметрию комплекса по крайней мере до точечной группы C_3 , если учитывать, что при повороте вокруг одинарных связей C–C концевых углеводородных радикалов (например, метила или этила) у карбоксилат-ионов L исчезает зеркальная плоскость симметрии. Примером могут служить структуры кристаллов $g5$ и $g6$, в которых образование внутримолекулярных невалентных контактов R/H с РГ = 5 обусловлено поворотом метильной группы пропионат-ионов к одному из двух кристаллографически эквивалентных атомов R (рис. 14а, б). В связи с этим отметим, что в структурах

всех обсуждаемых карбоксилатов отсутствуют атомы углерода с сайт-симметрией C_s . Как правило, атомы углерода занимают позиции с симметрией C_1 (в 267 случаях из 270) и только три из них (в структуре $g18$) имеют сайт-симметрию C_2 , которая вызвана статистическим размещением части атомов неметаллов.

Несмотря на определенное сходство структур кристаллов $g1-g19$, обсуждаемые карбоксилаты существенно различаются способностью к генерации второй оптической гармоники (параметр Q изменяется от 0.9 до 16, табл. 1). Насколько можно судить на основе имеющихся ограниченных данных, величина Q определяется несколькими факторами. Одним из них является заряд ядра Z катионов R . Так, в девяти карбоксилатах, содержащих атомы с Z от 37 до 56 ($R = Rb, Cs, Ba$), в среднем $Q \approx 8(5)$, тогда как в десяти соединениях, для которых $Z < 20$ ($R = Na, K, NH_4$) среднее $Q \approx 5(5)$, причем, как и следовало ожидать, минимальное $Q \approx 2(1)$ отвечает трем аммонийсодержащим комплексам.

НЛО активность также 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).

Учитывая мнение авторов [107,108], можно было ожидать, что кристаллоструктурной характеристикой, влияющей на вариацию величины Q , является степень гофрировки (далее δ) экваториальной плоскости гексагональных бипирамид UO_2O_6 . Для проверки гипотезы о существовании линейной зависимости $Q = f(\delta)$ в качестве δ использовали среднее отклонение экваториальных атомов кислорода от плоскости, проходящей перпендикулярно оси третьего порядка через атомы урана с сайт-симметрией C_3 . Согласно полученным данным для 13 соединений ($g1-g10, g12, g13$ и $g17$), содержащих такие атомы урана, достоверность аппроксимации R^2 оказалась равна 0.017, что свидетельствует об отсутствии предполагавшейся зависимости Q от δ . Поэтому в качестве возможных альтернативных структурных параметров мы апробировали величину D_A , показывающую смещение ядра атома урана из центра тяжести его полиэдра ВД (табл. 1), и рассмотренное выше смещение атома урана из плоскости, проходящей

через три ближайших атома R ($\Delta_{U/3R}$). Однако и в этих случаях установленные значения R^2 (соответственно 0.004 и 0.125) для линейных зависимостей оказались близки к нулю. Отметим, что для соединений, содержащих два ($g3, g14-g17$), три ($g18, g19$) или четыре ($g11$) кристаллографически разных атома урана, при всех расчетах использовали средние значения структурных параметров ($D_A, \Delta_{U/3R}$ и др.), установленные с учетом кратностей правильных систем точек.

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 $[UO_2L_3]^-$. Отметим, что именно за счет координационных связей $R-O-U$ в структурах $g1-g19$ возникают 3D каркасы простейшего состава RUO_8 или $R_3U_4O_{32}$ (соответственно для карбоксилатов типа I и II, если не учитывать атомы C и H лигандов). Вхождение КП UO_2O_6 в состав единого 3D каркаса, основой которого служит $R-U$ подрешетка, по-видимому, является одним из необходимых условий заметной НЛО активности нецентросимметричных кристаллических соединений уранила. Так, для $[Cr_3O(acet)_6(H_2O)_3][UO_2(acet)_3] \cdot 3H_2O$ {KILMID} и $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ {23825} (кристаллизуются в пространственных группах $P2_12_12_1$ и $Cmc2_1$), в кристаллах которых КП UO_2O_6 соединены между собой только водородными связями, по нашим данным Q равно соответственно 0.8 и 0.4.

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} , табл. 1). В качестве примера в табл. 3 указаны характеристики полиэдров ВД атомов урана в $R-U$ подрешетках структур кристаллов $g5$ и $g6$, для которых D_U^{R-U} равны соответственно 0.860 и 0.139 Å. Отметим, что для тех же атомов урана смещение ядра атома из центра тяжести полиэдров ВД, которое рассчитано при учете всех атомов в структуре кристалла (вектор D_A , табл. 1, табл. 2), равно соответственно 0.002 и 0.007 Å.

Таблица 3. Некоторые характеристики полиэдров ВД атомов U в R-U подрешетках структур кристаллов K[$\text{UO}_2(\text{prop})_3$] (g5) и $\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{prop})_3]_4$ (g6)

Полиэдр ВД атома U в структуре (g5)			Полиэдр ВД атома U в структуре (g6)		
Атом окружения Y	$d(\text{U}-Y)$, Å	Телесный угол $\Omega(\text{U}-Y)$, %	Атом окружения Y *	$d(\text{U}-Y)$, Å	Телесный угол $\Omega(\text{U}-Y)$, %
K (×3)	4.261	25.17	R (×3)	4.855	23.49
U (×6)	7.375	0.72	U (×2)	7.781	8.14
K	7.838	8.15	U (×3)	7.789	1.67
K (×3)	8.560	1.73	U (×6)	7.797	0.72
U (×6)	9.070	1.14	R (×3)	9.029	1.24
			R (×3)	9.311	0.06
			U (×3)	10.373	0.01

* $R = (2/3\text{Cs} + 1/3\text{Ba})$.

По данным линейного регрессионного анализа зависимость Q от D_{U}^{R-U} (рис. 15а) описывается уравнением

$$Q = 13.96 - 10.81 \cdot D_{\text{U}}^{R-U} \quad (8)$$

с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.462$. Если не учитывать anomalно отклоняющуюся точку с $Q = 16$, которая отвечает акрилатоуранилату калия g8, то зависимость приобретает вид

$$Q = 14.04 - 11.82 \cdot D_{\text{U}}^{R-U} \quad (9)$$

при $R^2 = 0.696$. Дополнительный анализ показал, что для девяти карбоксилатов, содержащих в своем составе анионы только насыщенных карбоновых кислот (соединения g1–g6, g11, g18 и g19, табл. 1), такая зависимость описывается уравнением

$$Q = 15.19 - 13.39 \cdot D_{\text{U}}^{R-U} \quad (10)$$

при $R^2 = 0.867$ (рис. 15б). В то же время имеющиеся данные для 10 карбоксилатов, которые содержат анионы ненасыщенных карбоновых кислот, невозможно корректно описать единым линейным уравнением. Хотя для четырех акрилатов $g7-g10$ выполняется зависимость

$$Q = 178.7 - 196 \cdot D_U^{R-U} \quad (11)$$

с $R^2 = 0.537$ (линия регрессии показана на рис. 15в), дополнительный учет четырех метакрилатов ($g14-g17$) и двух кротонатов ($g12, g13$) приводит к последовательному понижению R^2 соответственно до 0.062 и 0.021.

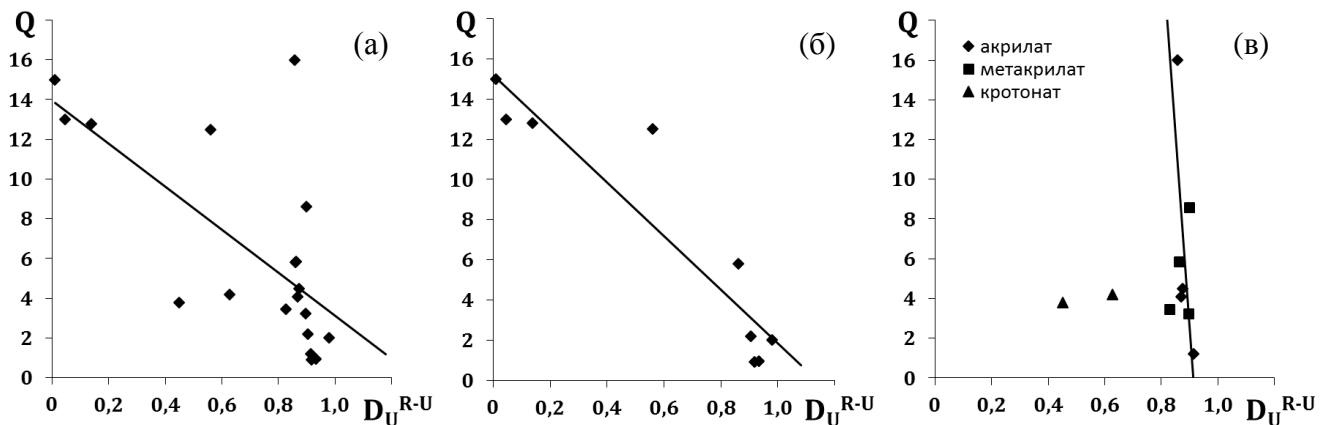


Рис. 15. Зависимость параметра Q от значений D_U^{R-U} (Å) для 19 карбоксилатов уранила (а), для карбоксилатов с анионами только насыщенных (б) и ненасыщенных (в) карбоновых кислот. Линиям регрессии на рис. (а), (б), (в) отвечают соответственно уравнения (8), (10), (11), указанные в тексте.

Существование рассмотренных зависимостей Q от D_U^{R-U} , на наш взгляд, является неслучайным, поскольку с учетом данных [122,123] в рамках развиваемой нами СМСК [19,20] 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 (табл. 1). 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. Поэтому отсутствие для моноклинных или тригональных метакрилатов (g14–g17) линейной зависимости, аналогичной уравнению (11), которое выполняется для кубических акрилатов g7–g10, возможно, вызвано тем, что во всех акрилатах векторы D_U^{R-U} и D_A взаимно параллельны, тогда как в метакрилатах они антипараллельны (структура g17) или находятся под углом от 28 до 134°.

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 также 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.

Примером может служить $K_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (далее **KUS**), при исследовании которого А. Беккерель в 1896 г. обнаружил явление радиоактивности. Первоначально для структуры **KUS** предполагалась центросимметричная пространственная группа $Pnma$ [124]. Однако недавно при более тщательном исследовании выяснилось, что **KUS** кристаллизуется в нецентросимметричной группе $Pna2_1$ [125] и поэтому обладает НЛО свойствами. Авторы [125] для оценки эффекта генерации второй оптической гармоники кристаллами **KUS** использовали методику, аналогичную применявшейся нами, однако в качестве эталонного порошкового препарата они применяли не α -кварц, а

дигидрофосфат калия (**KDP**). Из-за разной природы использованных эталонов (α -кварц и KDP) непосредственное сравнение значений нелинейной восприимчивости второго порядка для карбоксилатов $R[\text{UO}_2\text{L}_3]$ и KUS невозможно. Однако для ориентировочных оценок можно, на наш взгляд, использовать кристаллоструктурные данные, которые позволяют легко установить значение $D_{\text{U}^{R-\text{U}}}$. В частности, для KUS [125] по нашим данным $D_{\text{U}^{R-\text{U}}} = 0.140 \text{ \AA}$. Поскольку согласно уравнениям 8–10 величина Q увеличивается при уменьшении $D_{\text{U}^{R-\text{U}}}$ (рис. 15а, б), этот результат позволяет предположить, что для KUS величина $Q \approx 13\text{--}14$, т.е. сопоставима с карбоксилатами насыщенных карбоновых кислот, в частности, $\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{prop})_3]_4$ [72].

3.3. Галогенные связи и новый супрамолекулярный синтон

Рассмотрим образование галогенных связей (ГС) на примере четырех соединений, охарактеризованных в [79]: $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$, $K_4NpO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$, $Rb_4UO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$ и $Cs_3UO_2(tca)_5(tcaH)_2 \cdot H_2O$, где tca – это трихлорацетат-ион.

Любые невалентные взаимодействия в структурах кристаллических веществ очень удобно и надежно можно изучать методом МПВД [16,126,127]. Поскольку $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$ имеет слоистую структуру, а остальные три из вышеперечисленных соединений имеют каркасную структуру, сравним все типы невалентных взаимодействий в совокупности (не разделяя их на меж- и внутримолекулярные, рис. 16). На рис. 16 по вертикальной оси отложен параметр Δ (%), показывающий парциальный вклад обнаруженных типов невалентных взаимодействий в суммарную площадь поверхности всех граней полиэдров ВД (за исключением соответствующих химическим связям). Таким образом, параметр Δ может быть использован для количественной оценки роли невалентных контактов различного типа ($\Delta_{H/H} + \Delta_{H/C} + \Delta_{C/C} + \dots = 100\%$).

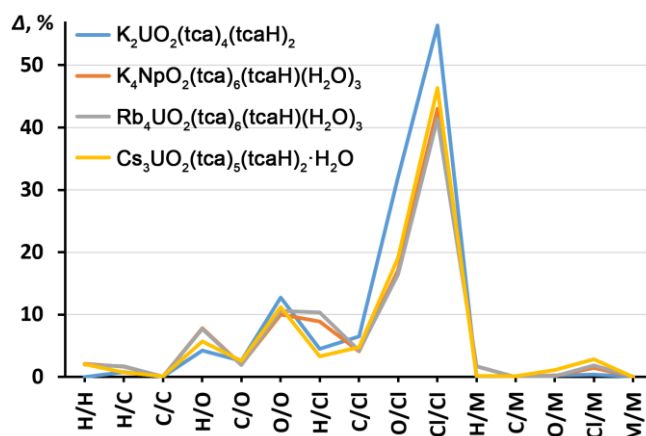


Рис. 16. Парциальные вклады (Δ , %) невалентных взаимодействий в кристаллических структурах четырех соединений из работы [79]. Буква «M» обозначает атомы любого металла.

Согласно полученным данным (рис. 16) 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%). Как и следовало ожидать, кривые для изоструктурных соединений $K_4NpO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$ и $Rb_4UO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$ на рис. 16 весьма схожи.

Согласно ИЮПАК [128] некоторые из обнаруженных взаимодействий $Cl \cdots Cl$ и $O \cdots Cl$ подпадают под определение ГС и их геометрия соответствует ГС типа II (изогнутые взаимодействия) [129]. 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. Тем не менее, в этом последнем случае соответствующие атомы Cl или O все же имеют общую грань полиэдра ВД с другим атомом Cl, и, следовательно, между этими атомами имеет место химическое взаимодействие, не подпадающее под определение ГС по геометрическим параметрам. Такие взаимодействия могут возникать из-за требований плотной упаковки и могут быть по своей природе скорее отталкивающими, чем притягивающими. Из всего огромного разнообразия контактов $Cl \cdots Cl$ и $O \cdots Cl$ в четырех рассматриваемых соединениях в табл. 4 приведены только те, которые удовлетворяют геометрическим критериям ГС типа II.

Роль нуклеофила Y в структурах рассматриваемых соединений в основном играют атомы хлора (табл. 4). Однако одна ГС в соединении $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$ образуется при участии атома кислорода иона уранила в роли нуклеофила Y . Углы $\theta_2 R-X \cdots Y$ для всех перечисленных в табл. 4 соединений лежат в диапазоне 160–180°, т.е. близки к развернутому углу, что является необходимым требованием для ГС типа II [128,129].

Расстояния донор \cdots акцептор равны около 100% от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [130] атомов X и Y для всех ГС, перечисленных в табл. 4. 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 [19,20]. 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. Для удобства телесный угол выражается в процентах от общего телесного угла 4π стерadians.

Таблица 4. Галогенные связи в кристаллических структурах соединений $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$, $K_4NpO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$, $Rb_4UO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$ и $Cs_3UO_2(tca)_5(tcaH)_2 \cdot H_2O$

$R-X \cdots Y$	Расстояние, Å			Угол θ_1 $X \cdots Y-R_2$, °	Угол θ_2 $R-X \cdots Y$, °	РГ	$\Omega(X \cdots Y)$, % *
	$R \cdots Y$	$R-X$	$X \cdots Y$ (% от суммы ван-дер- ваальсовых радиусов)				
$K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$							
$C12-C112 \cdots C141$	5.21	1.73	3.50 (100%)	108.6	168.6	0	12.2
$C22-C123 \cdots C142$	5.23	1.71	3.54 (101%)	108.8	169.1	8	10.2
$C32-C133 \cdots O2$	5.06	1.77	3.33 (102%)	113.9	164.6	6	9.2
$C42-C142 \cdots C152$	5.26	1.77	3.56 (102%)	136.4	160.5	0	13.9
$C62-C161 \cdots C153$	5.27	1.73	3.59 (103%)	100.4	163.6	0	10.2
$K_4NpO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$							
$C52-C152 \cdots C121$	5.06	1.72	3.40 (97%)	98.1	163.2	10	10.1
$C42-C143 \cdots C133$	5.20	1.76	3.50 (100%)	127.7	162.0	10	13.9
$Rb_4UO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$							
$C52-C152 \cdots C121$	5.02	1.77	3.32 (95%)	97.8	160.6	11	11.2
$C32-C132 \cdots C162$	5.21	1.76	3.49 (100%)	106.8	164.6	8	10.4
$C22-C123 \cdots C172$	5.31	1.77	3.55 (101%)	110.1	174.3	8	9.2
$Cs_3UO_2(tca)_5(tcaH)_2 \cdot H_2O$							
$C12-C113 \cdots C162$	5.41	1.76	3.67 (105%)	112.3	170.3	18	9.2
$C22-C12D \cdots C111$	5.01	1.78	3.27 (93%)	110.3	165.5	24	13.6

* Ω – телесный угол (в процентах от 4π стерadians), под которым общая грань полиэдров ВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

Как видно из табл. 4, значения $\Omega(X \cdots Y)$ для четырех 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 [131,132]. Таким образом, мы считаем, что использование телесного угла для легкого и надежного определения ГС также может иметь большое значение, и в будущем потребуются калибровка этого инструмента по ГС. Например, в научной литературе уже имеются сведения о работах в данном направлении на примере ГС $\text{Br}\cdots\text{Br}$ [133].

Другим удобным инструментом для анализа невалентных взаимодействий является РГ (табл. 4) [16,126,127,134], который показывает количество химических связей в кратчайшем пути, соединяющем атомы X и Y . Так, для всех химических связей $\text{РГ} = 1$, для внутримолекулярных невалентных взаимодействий $\text{РГ} > 1$, и для межмолекулярных невалентных взаимодействий $\text{РГ} = 0$. Поскольку соединения $\text{K}_4\text{NpO}_2(\text{tca})_6(\text{tcaH})(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Rb}_4\text{UO}_2(\text{tca})_6(\text{tcaH})(\text{H}_2\text{O})_3$ и $\text{Cs}_3\text{UO}_2(\text{tca})_5(\text{tcaH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ имеют каркасное строение, в них присутствуют только внутримолекулярные ГС с $\text{РГ} > 1$ (табл. 4). С другой стороны, в слоистой структуре соединения $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{tca})_4(\text{tcaH})_2$, РГ легко различает межмолекулярные ГС с $\text{РГ} = 0$ и внутримолекулярные ГС с $\text{РГ} = 8$ и 6 (табл. 4). Важно, что расчет РГ может быть легко реализован в компьютерной программе для автоматического кристаллохимического анализа больших баз данных, что подразумевает отсутствие субъективизма в исследовании. Мы полагаем, что ручной поиск 24 химических связей, соединяющих атомы $\text{Cl}2D$ и $\text{Cl}11$, образующих ГС в кристаллической структуре $\text{Cs}_3\text{UO}_2(\text{tca})_5(\text{tcaH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{РГ} = 24$, табл. 4), может вызвать затруднения даже у опытных кристаллографов. Обратите внимание, что РГ очень легко определяется только лишь по матрице смежности кристаллической структуры, поэтому мы рекомендуем широко использовать этот удобный параметр.

Кроме того, на рис. 17а показаны две ГС, образованные атомом $\text{Cl}42$ в кристаллической структуре $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{tca})_4(\text{tcaH})_2$. Особенность здесь в том, что этот атом участвует в двух ГС, являясь донором по отношению к одному атому галогена ($\text{Cl}52$) и акцептором по отношению к другому атому галогена ($\text{Cl}23$). Такой мотив возможен из-за наличия σ -дырки и экваториального электронного пояса, обеспечивающих как электрофильные, так и нуклеофильные центры на атомах

галогенов [135]. Насколько нам известно, такой синтон (представлен на рис. 17б) ранее наблюдался в известных кристаллических структурах и был описан уже в нескольких статьях (например, рис. 1с и 8b в [136], рис. 10 в [137], рис. 15 в [138]), но особо не обсуждался и не назывался. В связи с этим, далее синтон, изображенный на рис. 17б, 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 » [139–141], для которого уже было проведено несколько подробных расчетов плотности заряда, подтверждающих структуроопределяющую роль Hal_3 синтона [142–145]. 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. 17б). Другой возможный частный случай донорно-акцепторного галогенносвязанного синтона представлен на рис. 17в: 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. 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.

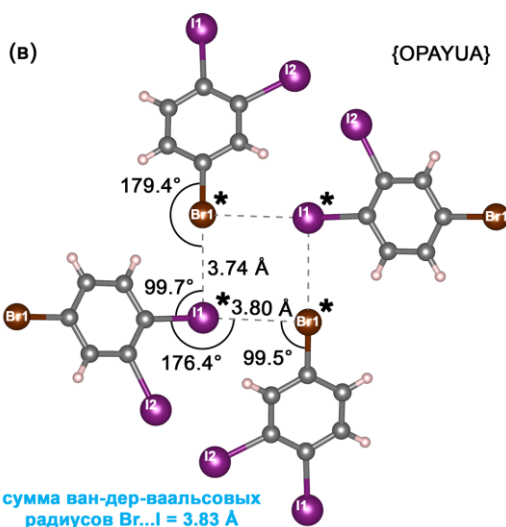
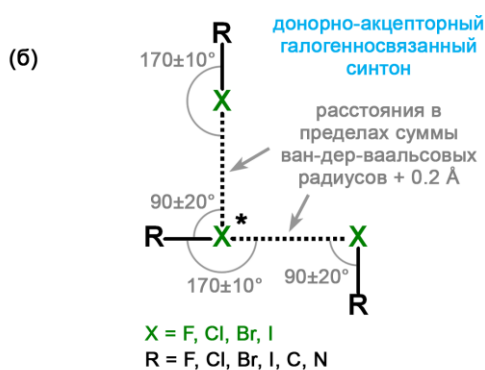
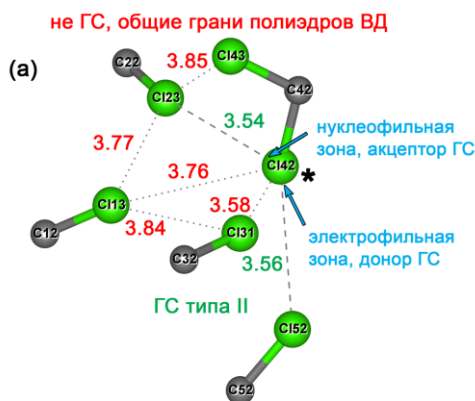


Рис. 17. Донорно-акцепторный галогенносвязанный синтон (б), где один и тот же атом галогена (отмечен звездочкой) одновременно является донором по отношению к одному атому галогена и акцептором для второго атома галогена. На рис. (а) показан этот синтон на примере соединения $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$ с 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 рис. (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}.

Заметим, что ГС, изображенные на рис. 17а, не относятся к бифуркатным ГС, описанным в литературе, которые встречаются редко из-за необходимости сохранения почти линейной геометрии фрагментов $R-X\cdots Y$ [93,146–148]. Они также отличаются от случаев, аналогичных представленному на рис. 6 в работе [129], где X ковалентно связан более чем с одной группой и, следовательно, образует более одной ГС (наоборот, в структуре $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$ атом Cl42 связан с одним атомом углерода).

Для поиска кристаллических структур, реализующих донорно-акцепторный галогенносвязанный синтон, можно использовать критерии поиска, представленные на рис. 17б, а также режимы «ADD 3D» и «CONTACT» для определения геометрических ограничений и несвязанных контактов в программе ConQuest компании The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Соответствующий готовый к использованию файл .qru для поиска донорно-акцепторных галогенносвязанных синтонов предоставлен для свободного использования в приложении к статье [79]. Для особых задач значения расстояний и углов можно легко откорректировать через программный интерфейс.

Поиск в CSD [32] (версия 5.42 с обновлением от ноября 2020 г.) с указанным файлом .qru дает 304, 468, 473 и 341 совпадений соответственно для $X = F, Cl, Br$ и I . Найденные кристаллические структуры могут иметь истинные донорно-акцепторные галогенносвязанные синтоны, а также спонтанное расположение атомов, соответствующее требованиям, представленным на рис. 17б. Указанные количества составляют 0.21, 0.19, 0.72 и 0.90% от общего количества F-, Cl-, Br- и I-содержащих соединений в CSD [32] соответственно. Судя по этим процентам, можно предположить, что донорно-акцепторный галогенносвязанный синтон довольно необычен для галогенсодержащих соединений (менее 1% для любого галогена). С другой стороны, приблизительно в 4 раза больший процент для соединений, содержащих Br и I, позволяет предположить, что эти соединения действительно имеют такие стабилизирующие донорно-акцепторные галогенносвязанные синтоны, тогда как соединения F и Cl имеют такие структурные мотивы в основном «спонтанно» из-за требований к упаковке.

Помимо упомянутых соединений, CSD [32] (версия 5.42 с обновлением от ноября 2020 г.) содержит 78 кристаллических структур, в которых, возможно, присутствуют такие синтоны с разными атомами X, т.е. гетерогалогенные донорно-акцепторные галогенносвязанные синтоны. На рис. 17в такой вариант показан на примере кристаллической структуры с рефкодом {OPAYUA} [149] в CSD [32], где четыре атома гетерогалогена образуют квадрат, в котором каждый из галогенов задействует как нуклеофильные, так и электрофильные зоны, и который определенно оказывает существенное влияние на упаковку молекул 4-бром-1,2-дииодбензола.

3.4. Адаптированная форма записи кристаллохимических формул по Серезкину

Несмотря на то, что кристаллохимическая систематика по Серезкину уже достаточно давно, продуктивно и широко используется, обсуждение галогензамещенных органических лигандов потребовало дополнительной адаптации записи ТКЛ и КХФ из-за наличия нескольких химически неэквивалентных донорных атомов в одном и том же лиганде. Далее представлен усовершенствованный алгоритм записи ТКЛ и КХФ, основанный на прошлой работе [67] и многолетнем опыте [65,66,68–71].

В качестве примера лиганда, показавшего недостаточность записи КХФ по систематике из работы [67], 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, в соответствии с обозначениями в [67], молекулы трихлоруксусной кислоты в соединении $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$, где *tca* обозначает трихлорацетат-ион, реализуют тип координации B^{11} (рис. 18).

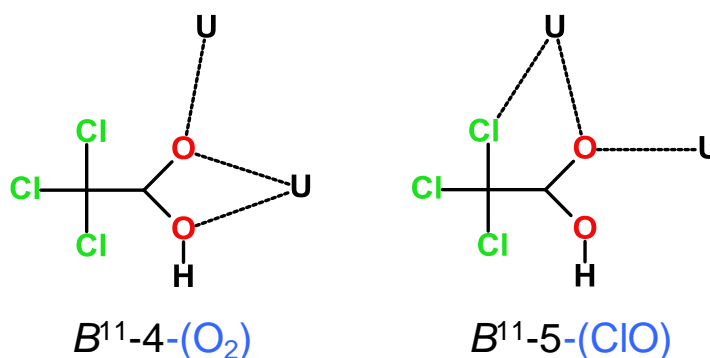


Рис. 18. Возможные типы координации $B^{11-4-(O_2)}$ и $B^{11-5-(ClO)}$ для молекулы трихлоруксусной кислоты в кристаллических структурах. Голубым цветом показана новая часть в записи ТКЛ.

Бидентатный способ координации для одного из атомов U сразу наводит на мысль, что он координирован с двумя атомами O карбоксильной группы (рис. 18 слева). Однако такой способ координации привел бы к образованию

четырёхчленного металлоцикла и типу координации B^{11-4} в соответствии с [68]. 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. 18 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 [79]. Донорные атомы следует указывать в алфавитном порядке в скобках с указанием в подстрочных индексах количества таких атомов (рис. 18). В результате в усовершенствованной форме ТКЛ любого лиганда следует записывать в виде $D^{mbtqpgbond-n_i-(el)}$. 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 $A^x_dD_j^{mbtqpgbond-n_i-(el)}$. В случаях, когда донорные атомы лиганда очевидны, как, например, два атома O ацетат-ионов, запись « $-(O_2)$ » в конце КХФ для краткости можно опустить.

Продемонстрируем адаптированную запись ТКЛ на примере различных трихлорацетатсодержащих соединений, изученных в работе [79]. Особенностью этих соединений является то, что многие атомы Cl трихлорацетат-ионов в них образуют связи не только с атомами f -элементов U или Np, являющимися координационными центрами, но и с катионами щелочных металлов. Наличие

таких химических связей надежно устанавливается с помощью метода пересекающихся сфер [19,27], который, особенно в случае катионов щелочных металлов, позволяет избежать неоднозначности в определении КЧ атомов [18,66]. Так, по данным метода пересекающихся сфер, атомы К, Rb и Cs образуют следующие координационные полиэдры: $K1O_7Cl_2$ и $K2O_4Cl_5$ в структуре $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$; $K1O_7Cl_2$, $K2O_7Cl_3$, $K3O_5Cl_3$ и $K4O_6Cl_3$ в структуре $K_4NpO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$; $Rb1O_7Cl_1$, $Rb2O_7Cl_2$, $Rb3O_6Cl_5$ и $Rb4O_6Cl_3$ в структуре $Rb_4UO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$ и $Cs1O_6Cl_2$, $Cs2O_5Cl_3$ и $Cs3O_7Cl_4$ в структуре $Cs_3UO_2(tca)_5(tcaH)_2 \cdot H_2O$. Диапазоны длин связей между щелочными металлами и атомами кислорода или хлора в указанных КП хорошо согласуются с данными, найденными в CSD [32] (версия 5.42 с обновлением от ноября 2020 г.) для более чем 99% всех имеющихся соответствующих контактов (за исключением нескольких крайних значений, табл. 5).

Таблица 5. Типичные диапазоны длин связей между щелочными металлами и атомами кислорода или хлора, рассчитанные при помощи метода пересекающихся сфер в четырех кристаллических структурах из работы [79] и обнаруженные в CSD [32]

Связь	Диапазоны длин связей, Å	
	рассчитанные при помощи метода пересекающихся сфер в четырех кристаллических структурах из работы [79]	обнаруженные в CSD [32] (для более чем 99% всех имеющихся соответствующих контактов за исключением нескольких крайних значений)
K–O	2.64–3.26	2.30–3.40 (45932 связи)
Rb–O	2.81–3.22	2.65–3.55 (4089 связей)
Cs–O	2.88–3.51	2.80–3.80 (4782 связи)
K–Cl	3.32–3.67	2.60–3.70 (504 связи)
Rb–Cl	3.44–3.72	3.19–3.61 (28 связей)
Cs–Cl	3.60–3.86	3.20–3.85 (108 связей)

За счет образования ионных связей между атомами Cl и катионами щелочных металлов общая дентатность трихлорацетат-иона может возрасти до 5 по сравнению с ацетат-ионом, у которого она не может превышать 2 за счет двух атомов O карбоксильной группы. Не спекулируя на тему образования прочных химических связей между атомами щелочных металлов и атомами O или Cl, далее приведем ТКЛ трихлорацетат-ионов в структурах четырех вышеперечисленных соединений из работы [79], используя предлагаемые усовершенствованные обозначения с учетом одновременной координации к актинидным атомам и щелочным металлам (рис. 19). Все четыре независимых трихлорацетат-иона в соединении $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$ реализуют различные типы координации: T^{02} -45-(ClO₂), Q^{201} -45-(Cl₂O₂), T^4 -(ClO₂) или B^2 -(O₂). Двенадцать независимых трихлорацетат-ионов в структурах соединений $K_4NpO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$ и $Rb_4UO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$ реализуют типы координации P^{211} -455-(Cl₃O₂), T^{21} -5-(ClO₂), Q^{22} -55-(Cl₂O₂), Q^{31} -5-(Cl₂O₂) или B^3 -(O₂). В структуре соединения $Cs_3UO_2(tca)_5(tcaH)_2 \cdot H_2O$ пять независимых трихлорацетат-ионов реализуют типы координации T^{21} -5-(ClO₂), Q^{201} -45-(Cl₂O₂) или Q^{301} -45-(Cl₂O₂). Эти типы координации (рис. 19) как нельзя лучше подчеркивают более разнообразную структурную роль трихлорацетат-иона по сравнению с ацетат-ионом, а также то, что атомы Cl в трихлорацетат-ионах могут способствовать не только образованию супрамолекулярных синтонов, но и относительно прочных химических связей. Аналогичный вывод был недавно получен авторами работы [18] на примере комплексов уранила с галогенбензойными кислотами.

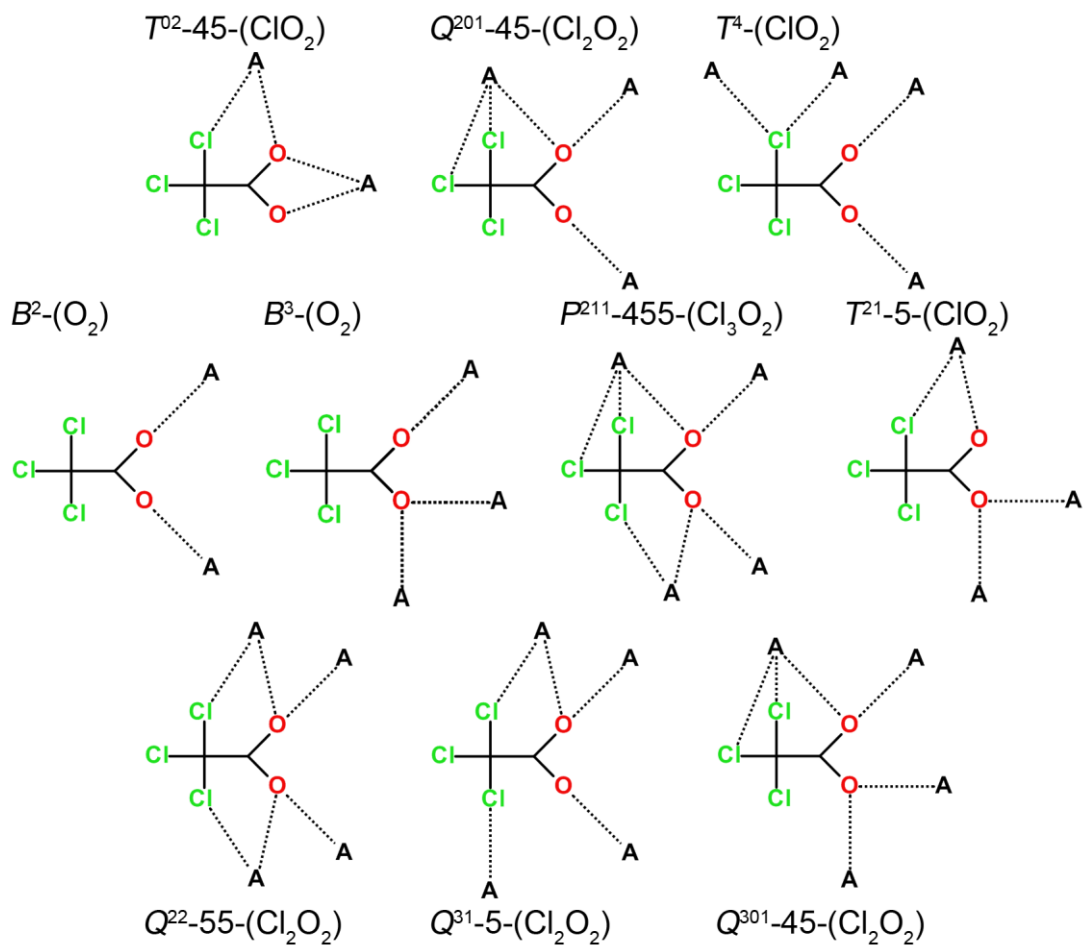


Рис. 19. Типы координации трихлорацетат-ионов в кристаллических структурах четырех соединений из работы [79] с учетом одновременной координации к актинидным атомам и щелочным металлам.

3.5. Стереохимия тория в кислородсодержащих соединениях

Наиболее распространенным в природе актинидом является торий, для которого известно более ста кислородсодержащих минералов. Радиоактивный распад ^{232}Th (совместно с ^{238}U , ^{235}U и ^{40}K) является основным источником энергии, поддерживающей тепло земного шара [150,151]. К настоящему времени установлена структура кристаллов около 700 кислородсодержащих соединений и минералов Th(IV) [31,32], причем больше половины из них были изучены за последние пятнадцать лет. Постоянный интерес к этому классу веществ вызван в том числе важностью ториевого ядерного топливного цикла [152], совершенствование которого невозможно без понимания особенностей химии, геохимии и кристаллохимии тория, которые до сих пор изучены недостаточно [153–155]. Поэтому было интересно изучить особенности стереохимии тория в структурах кристаллов, содержащих КП состава ThO_n , где n – КЧ атома тория. Кристаллохимический анализ проводили с позиций СМСК [19,20] на основе характеристик полиэдров ВД атомов по ранее описанной методике [156–158].

Объектами исследования явились все кислородсодержащие соединения тория, сведения о которых учтены в банках кристаллоструктурных данных [31,32] или опубликованы в последние годы, одновременно удовлетворявшие двум условиям: структура кристалла охарактеризована с фактором расходимости $0 < R < 0.05$ и отсутствует разупорядоченность в размещении атомов, входящих в состав КП ThO_n . Указанным требованиям удовлетворяли данные для 161 соединения, содержащего 198 кристаллографически разных атомов Th(IV). Для всех соединений были рассчитаны характеристики полиэдров ВД атомов базисных атомов, а по методу пересекающихся сфер [27] – их КЧ. Как известно [27,156–158], в общем случае полиэдр ВД некоторого атома A имеет состав $A\text{X}_n\text{Z}_m$, где X – атомы, химически связанные с A , n – КЧ атома A , Z – атомы, полиэдры ВД которых также имеют общие грани с полиэдром ВД атома A , но соответствующие им контакты не являются химическими связями, а сумма $n + m$ равна общему числу граней N_f полиэдра ВД.

Согласно полученным результатам (табл. 6) по отношению к атомам кислорода атомы Th(IV) могут проявлять КЧ в диапазоне от 4 до 12. При отнесении КП к определенному геометрическому типу в соответствии с [156] рассматривали «упрощенные» полиэдры ВД, число граней которых совпадает с КЧ атомов тория, рассчитанным по методу пересекающихся сфер. В связи с этим удаляли все мелкие грани, отвечающие невалентным взаимодействиям Th/Z. В структурах кристаллов обсуждаемых соединений атомы тория образуют 15 разных по форме КП. Для девяти наиболее характерных КП в табл. 6 в квадратных скобках указан комбинаторно-топологический тип (КТТ) соответствующих им упрощенных полиэдров ВД, дуальных КП. В обозначениях КТТ строчные числа указывают число вершин у грани, а надстрочные – общее число граней. Например, КТТ [4⁶6⁸] показывает, что у полиэдра ВД имеется шесть четырехугольных граней и восемь шестиугольных.

В обсуждаемой выборке шесть альтернативных КП обнаружено только для КЧ 7, 8, 9 и 10. Так, КП ThO₇ могут иметь форму не только одношапочной тригональной призмы (табл. 6), но и пентагональной бипирамиды. Единственный пример такой координации проявляют атомы Th1 в недавно изученной структуре Rb₄Th₂Si₁₂O₃₀ [155], авторы которой неточно охарактеризовали КП указанного атома как одношапочный октаэдр. КП ThO₈ обычно имеет форму тригонального додекаэдра (табл. 6), кроме которого встречается куб, квадратная антипризма и двухшапочная тригональная призма (соответственно 5, 3, 4 и 2 атома Th). КП ThO₉ представляют собой трехшапочную тригональную призму или одношапочный куб (соответственно 6 и 2 атома Th), а ThO₁₀ в 17 случаях имеют форму двухшапочной квадратной антипризмы, а в трех – двухшапочного куба.

Таблица 6. Характеристики полиэдров ВД атомов Th(IV) в окружении атомов кислорода *

КЧ атома Th	КП атома Th	КТТ полиэдра ВД	Число атомов Th	N_f	N_{nb}	$V_{VDP}, \text{Å}^3$	$S_{VDP}, \text{Å}^2$	$R_{sd}, \text{Å}$	$D_A, \text{Å}$	G_3	$d(\text{Th-O}), \text{Å}^{**}$		
											диапазон	среднее	μ
4	тетраэдр	[3 ⁴]	1	16	3.0	13.06	31.3	1.461	0.008	0.0815	2.27–2.30	2.29(1)	4
5	тригональная бипирамида	[3 ² 4 ³]	3	15(1)	2.0	13.1(6)	32(2)	1.46(2)	0.04(2)	0.085(3)	2.14–2.63	2.29(15)	15
6	октаэдр	[4 ⁶]	12	8(2)	0.33	12.2(6)	31(1)	1.43(2)	0.03(3)	0.0835(8)	2.15–2.62	2.30(8)	72
7	ОТП	[3 ¹ 4 ³ 5 ³]	4	9(1)	0.29	12.1(2)	30(1)	1.42(1)	0.06(3)	0.082 (2)	2.29–2.91	2.40(12)	28
8	тригональный додекаэдр	[4 ⁴ 5 ⁴]	65	9(1)	0.13	11.9(5)	29.4(8)	1.42(2)	0.03(3)	0.0813(8)	2.25–2.74	2.42(8)	520
9	ТТП	[4 ³ 5 ⁶]	67	10(1)	0.11	11.6(2)	28.4(4)	1.405(9)	0.03(3)	0.080 (1)	2.16–2.90	2.46(9)	603
10	ДКА	[4 ² 5 ⁸]	20	10.1(4)	0.01	11.8(3)	28.3(4)	1.41(1)	0.02(2)	0.0794(3)	2.24–2.79	2.51(9)	200
11	трехшапочный куб	[4 ² 5 ⁸ 6 ¹]	3	13(3)	0.18	11.82(3)	28.0(1)	1.413(1)	0.005(3)	0.0789(1)	2.40–2.62	2.54(6)	33
12	икосаэдр	[5 ¹²]	23	13(2)	0.08	11.9(2)	27.8(3)	1.415(7)	0.01(1)	0.0784(1)	2.45–2.68	2.57(3)	276
4–12	–	–	198	10(2)	–	11.8(4)	29(1)	1.413(17)	0.02(3)	0.081(2)	2.14–2.91	2.46(10)	1751

* Для каждого сорта атомов тория указаны: КЧ – координационное число по отношению к атомам кислорода; КП – координационный полиэдр (ОТП – одношапочная тригональная призма, ТТП – трехшапочная тригональная призма, ДКА – двухшапочная квадратная антипризма); КТТ – комбинаторно-топологический тип упрощенного полиэдра ВД, дуального КП (строчные числа указывают число вершин у грани, а надстрочные – общее число граней); N_f – среднее число граней полиэдра ВД; N_{nb} – среднее число невалентных контактов, приходящихся на одну связь Th–O ($N_{nb} = (N_f - \text{КЧ}) / \text{КЧ}$); V_{VDP} – объем полиэдра ВД; S_{VDP} – площадь поверхности полиэдра ВД; R_{sd} – радиус сферы, объем которой равен V_{VDP} ; D_A – смещение ядра атома Th из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 – безразмерная величина второго момента инерции полиэдра ВД; $d(\text{Th-O})$ – длина связей в КП ThO_n , μ – число связей Th–O. В скобках даны среднеквадратичные отклонения.

Для всех атомов тория с КЧ 12 КП имеет форму икосаэдра, а соответствующий полиэдр ВД представляет собой пентагональный додекаэдр (табл. 6, рис. 20). Отметим, что особенностью двух атомов с КЧ 12 в структурах $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ {34316} [159] и $\text{ThCu}_{2.856}\text{Mn}_{4.144}\text{O}_{12}$ {173503} [160] является наличие 8 дополнительных невалентных контактов Th/Mn, которым отвечают расстояния $d(\text{Th-Mn}) \approx 3.20(1) \text{ \AA}$, а соответствующие телесные углы Ω граней полиэдров ВД составляют всего $\approx 0.014(1)\%$ полного телесного угла 4π стерадиан, при том, что для связей Th–O значения $\Omega \approx 8.3(5)\%$.

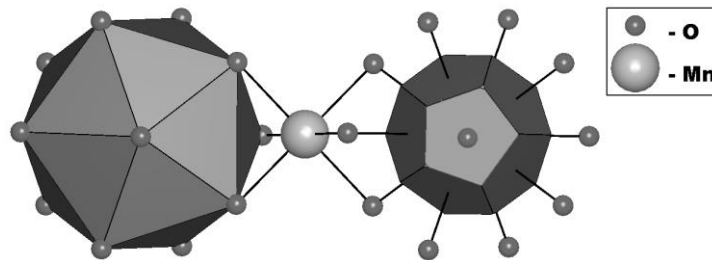


Рис. 20. Фрагмент структуры кристалла $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ {34316} [159], содержащий два трансляционно эквивалентных атома тория, КП которого имеет форму икосаэдра (левый атом), а полиэдр ВД представляет собой пентагональный додекаэдр (правый атом).

В структурах рассмотренных соединений один атом кислорода может быть одновременно связан с 1, 2, 3, 4 или 5 атомами тория, выступая при этом соответственно в роли монодентатного концевой (M^1) либо мостикового (M^x , где $x = 2, 3, 4$ или 5) лиганда. Разная кристаллохимическая роль атомов кислорода является одной из основных причин, вызывающей вариацию длины связей Th–O (табл. 6) и, как следствие, искажение КП ThO_n . Важным фактором, обуславливающим вариацию характеристик полиэдров ВД, указанных в табл. 6, является также различие температуры и/или давления, при которых проведено определение структуры кристалла. Например, в торианите ThO_2 {246706} при стандартных условиях длина связей Th–O равна 2.43 \AA (все атомы кислорода – лиганды M^4) [161], тогда как при 36 ГПа по данным {246705} [161] расстояния Th–O в диоксиде тория лежат в диапазоне $2.16\text{--}3.55 \text{ \AA}$, при этом половина атомов кислорода – лиганды M^4 , а половина – M^5 .

В обсуждаемой выборке полиэдры ВД 198 кристаллографически разных атомов тория, рассчитанные при учете позиций всех атомов в структурах кристаллов, в сумме имеют 1948 граней. Проведенный с помощью метода пересекающихся сфер [27] анализ показал, что связям Th–O соответствует 1751 грань. В роли атомов Z , участвующих в невалентных взаимодействиях Th/ Z , чаще всего выступают атомы H, O и N, на которые приходится соответственно 76, 70 и 22 грани. 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 (рис. 21а). 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 (табл. 6). Для 1751 связи Th–O зависимость Ω от расстояний Th–O описывается уравнением

$$\Omega(\text{Th-O}) = 61.5(5) - 20.5(2) \cdot d(\text{Th-O}) \quad (12)$$

с коэффициентом корреляции -0.93.

Распределение (Ω, d) , которое учитывает характеристики 2593 граней Th/Th у полиэдров ВД атомов в подрешетках, содержащих только атомы тория (далее Th-подрешетки), в отличие от распределения (Ω, d) для полиэдров ThO_n (рис. 21а), имеет вид «хвоста взлетающей ракеты» (рис. 21б). Аналогичный вид имеет и распределение (Ω, d) для 30403 граней O/O полиэдров ВД 2014 атомов кислорода в подрешетках, содержащих только атомы кислорода (рис. 21в). Заметим, что самые короткие контакты $d(\text{O-O}) \approx 2.2$ Å отвечают атомам кислорода, которые находятся в составе одной карбоксильной группы. Сходство распределений на рис. 21б и рис. 21в вызвано тем, что в подрешетках, содержащих химически одинаковые атомы, не имеется химических связей между атомами тория (или кислорода), и, как следствие, отсутствует ближний порядок в их взаимном размещении, обусловленный химическим взаимодействием.

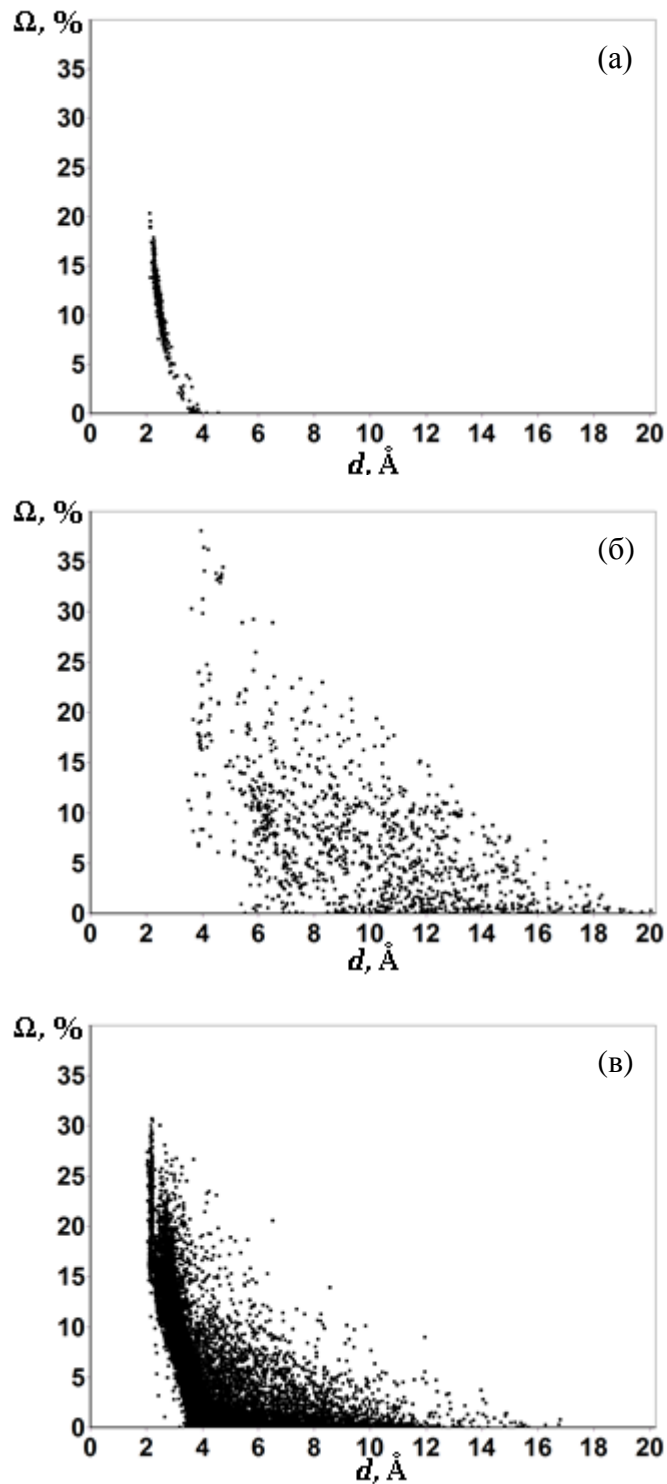


Рис. 21. Зависимость телесных углов Ω (выражены в % от 4π ср.) граней полиэдров ВД атомов от межатомных расстояний, соответствующих этим граням. На рис. (а) учтены характеристики 1821 грани Th–O, 1751 из которых отвечают связям Th–O, а 70 – невалентным контактам Th/O. На рис. (б) для тех же 198 атомов Th указаны характеристики всех 2787 граней Th/Th полиэдров ВД в подрешетках, содержащих только атомы тория. На рис. (в) показаны характеристики 30403 граней O/O у 2014 полиэдров ВД атомов кислорода в подрешетках, содержащих только атомы кислорода.

Согласно полученным данным 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 (табл. 6). Как и ранее [157,158], повышенные значения R_{sd} для атомов тория с КЧ 4 и 5 можно объяснить тем, что уменьшение КЧ сопровождается значительным ростом вклада невалентных взаимодействий Th/Z. В связи с этим заметим, что в структуре любого кристалла для полиэдра ВД AX_nZ_m некоторого атома A обязательно выполняется соотношение

$$\Omega = \Omega^{A-X} + \Omega^{A/Z}, \quad (13)$$

где Ω – полный телесный угол (4π стерadian или 100%), Ω^{A-X} – суммарный телесный угол, который отвечает всем химическим связям A–X, а $\Omega^{A/Z}$ – общий телесный угол, соответствующий всем невалентным взаимодействиям A/Z. Как уже отмечалось [157,158], соотношение вкладов Ω^{A-X} и $\Omega^{A/Z}$ в общем случае зависит от природы, валентного состояния и КЧ центрального атома A. Например, как видно из табл. 6, число невалентных взаимодействий ($N_{\text{нв}}$), приходящихся на одну связь Th–O, при понижении КЧ тория от 12 до 4 увеличивается в среднем от 0.08 до 3. При этом Ω^{A-X} в целом закономерно уменьшается, составляя при КЧ 12, 10, 8, 6, 5 и 4 соответственно $\approx 100, 99.8, 98, 96, 82$ и 65% от полного телесного угла, тогда как $\Omega^{A/Z}$ в том же ряду увеличивается ($\approx 0, 0.2, 2, 4, 18$ и 35%). 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}) [20,27,156–158], 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 (табл. 6). Поскольку для идеального тетраэдра теоретическое значение G_3 равно 0.104, то аномально низкое значение G_3 (0.0815) для полиэдра ВД атома тория с КЧ 4 является следствием многочисленных невалентных контактов Th/Z (N_{nb} имеет максимальную величину именно при КЧ 4, табл. 6) в структуре $C_{74}H_{122}N_4O_4Th$ {RIKNUW} [162].

Несмотря на искажение геометрии некоторых полиэдров ThO_n , смещение атомов Th из центра тяжести их полиэдров ВД (D_A , табл. 6) в среднем составляет 0.02(3) Å и в пределах σ равно 0. При этом на распределении (d , φ) [163] 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. 22а), 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. 22б).

Отметим, что в Th-подрешетках полиэдры ВД атомов Th чаще всего имеют 14 соседей (рис. 23), причем наиболее характерным 14-гранником ($\approx 59\%$) является федоровский кубооктаэдр с КТТ [4⁶8]. Этот факт, согласующийся с данными [58], 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 [61], соответствует редчайшему покрытию 3D пространства шарами 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). При этом

ромбододекаэдры, соответствующие плотнейшим шаровым упаковкам (например, структура торанита ThO_2 {246706} [161]), составляют лишь 3% объема выборки.

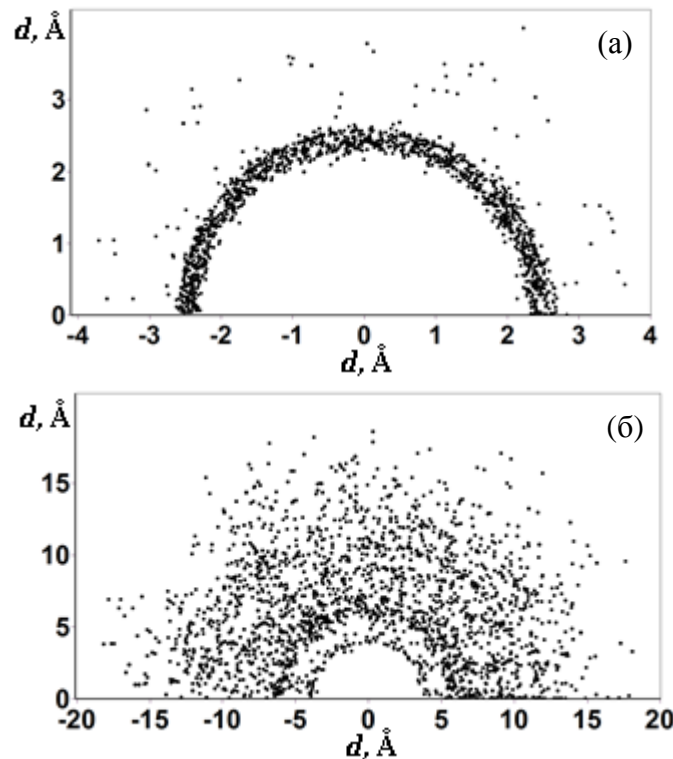


Рис. 22. Распределения (d , φ) для 198 полиэдров ВД атомов тория. На графике (а) учтены характеристики 1821 грани Th–O полиэдров ThO_n , 1751 из которых отвечает связям Th–O, а 70 – невалентным контактам Th/O. На графике (б) учтены характеристики всех 2787 граней, отвечающих контактам Th/Th, для полиэдров ВД тех же 198 атомов тория в Th-подрешетках структуры кристаллов.

Как известно, в кристаллах металлического тория, две известные модификации которого (α - {653236} [164] и β - {76038} [30]) 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 [42]). В связи с этим отметим, что в Th подрешетках структуры кристаллов практически у всех рассмотренных соединений d_{\min} превышают 3.6 Å (рис. 21б). Например, при стандартных условиях в тораните ThO_2 {246706} [161] $d_{\min} = 3.960$ Å. Единственным исключением является только торанит ThO_2 с коттунитоподобной структурой, образующейся при 36 ГПа {246705} [161]. Только в структуре торанита ThO_2 каждый атом тория

имеет двух соседей с $d_{\min} = 3.512 \text{ \AA}$. В настоящее время это расстояние, которое короче связей между атомами в α - или β -Th, является самым коротким известным контактом Th-Th в структуре кристаллов кислородсодержащих соединений. На наш взгляд, существенно, что именно у полиэдра ВД атома Th (имеет сайт-симметрию C_s) в структуре торианита ThO_2 кроме 11 граней Th–O имеется две пары равных граней, отвечающих взаимодействиям Th-Th. Расстояния Th-Th для них заметно различаются (3.512 \AA и 3.878 \AA), хотя телесные углы, отвечающие этим граням, практически совпадают (соответственно 0.66 и 0.60% от 4π ср.). Появление у полиэдра ВД тория в структуре торианита ThO_2 граней, отвечающих контактам Th-Th, с межатомным расстоянием, сокращенным на $\approx 0.08\text{--}0.05 \text{ \AA}$ по сравнению со связями между атомами металла в α - и β -Th, позволяет предположить, что повышение давления сопровождается изменением электронной структуры тория.

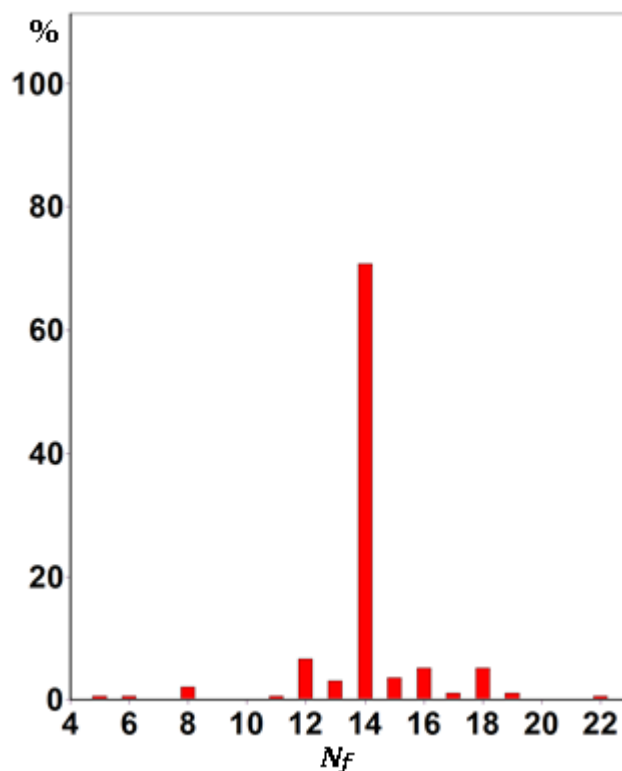


Рис. 23. Распределение полиэдров ВД 198 атомов тория в Th-подрешетках в зависимости от числа граней N_f полиэдра.

В связи с этим отметим, что согласно данным [165] при 300 К и давлении 100 ГПа ГЦК решетка α -Th превращается в объемноцентрированную тетрагональную (ОЦТ), устойчивую до 300 ГПа. Кратчайшее расстояние Th-Th в ОЦТ решетке при 102 и 300 ГПа равно соответственно 2.822 и 2.525 Å. Авторы [165] предполагают, что указанный фазовый переход и значительное сокращение расстояний между атомами в ОЦТ решетке обусловлено изменением электронной структуры тория и свидетельствует о вовлечении $5f$ -орбиталей в связывание атомов актинида. На наш взгляд, с учетом данных [165], указанные выше особенности коттунитоподобной структуры ThO₂ также можно считать следствием появления связывающих $5f$ -взаимодействий между атомами тория при повышении давления. Отметим, что кроме сокращения d_{\min} по сравнению с удвоенным орбитальным радиусом тория оба фазовых превращения (далее последовательно для Th и ThO₂) сопровождаются следующими однотипными изменениями: понижением симметрии кристаллов (ГЦК \rightarrow ОЦТ и кубическая \rightarrow ромбическая); понижением сайт-симметрии атомов Th (соответственно $O_h \rightarrow D_{4h}$ и $O_h \rightarrow C_s$); ростом G_3 полиэдров ВД атомов в Th подрешетке ($0.07875 \rightarrow 0.07886$ и $0.07875 \rightarrow 0.07891$). По-видимому, в общем случае должен наблюдаться и рост параметра D_A у полиэдров ВД в подрешетке из атомов актинида, который в данном случае характеризуется схемой ($0 \rightarrow 0$ и $0 \rightarrow 0.031$ Å). Нулевые значения для металлического тория обусловлены центросимметричностью позиций всех атомов, вследствие чего для их полиэдров ВД в соответствии с принципом симметрии Кюри вектор D_A равен нулю.

3.6. Стереохимия урана в кислородсодержащих соединениях

Значимость кислородсодержащих соединений урана, около трехсот из которых являются природными минералами, обусловлена несколькими причинами, важнейшей из которых является необходимость совершенствования уранового ядерного топливного цикла. Поскольку радиоактивный распад ^{238}U и ^{235}U (совместно с ^{232}Th и ^{40}K) является основным источником энергии, поддерживающим температуру земного шара, то возникает ряд вопросов о составе, строении и возможных превращениях урансодержащих минералов, существующих при высоком давлении и температуре в условиях верхней и нижней мантии Земли [150,151,166]. Понимание особенностей кристаллохимии урана необходимо также для прогнозирования взаимосвязей между составом, строением и свойствами урансодержащих координационных полимеров с органическими лигандами, которые активно изучаются в последние десятилетия [82,167,168], что явилось одной из причин лавинообразного роста кристаллоструктурной информации о соединениях урана, хранящейся в банках структурных данных [31,32] (рис. 24).

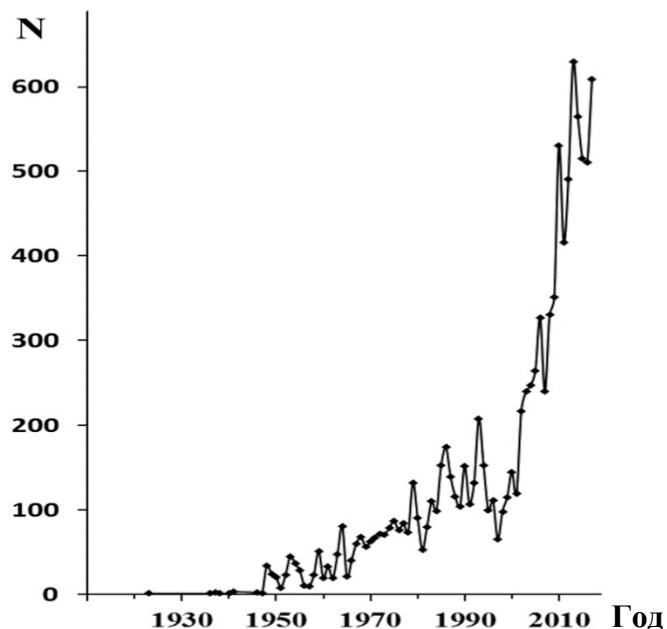


Рис. 24. Общее число структурно охарактеризованных соединений урана (N) в банках структурных данных [31,32] в зависимости от года публикации.

Кристаллохимический анализ проводили с позиций развиваемой нами СМСК, опирающейся на характеристики полиэдров ВД [19,20]. Объектами исследования явились все кислородсодержащие соединения урана, сведения о которых удовлетворяют трем условиям: а) структура кристалла, в котором все атомы урана образуют комплексы UO_n , охарактеризована с фактором расходимости $0 < R < 0.05$; б) отсутствует разупорядоченность в размещении атомов U или O; в) все атомы урана имеют целочисленную степень окисления. Указанным требованиям в банках кристаллоструктурных данных [31,32] отвечали сведения для 2292 соединений, содержащих 3664 кристаллографически неэквивалентных комплекса UO_n . Для всех соединений рассчитаны характеристики полиэдров ВД атомов, а по методу пересекающихся сфер [27] – их КЧ. При отнесении выявленных комплексов UO_n к определенному геометрическому типу, как и в других работах [169,170], использовали «упрощенные» полиэдры ВД, которые не учитывают невалентные взаимодействия U/Z. КТТ полиэдра ВД, который отвечает каждому обнаруженному типу комплексов UO_n , приведен в табл. 7. Для каждого комплекса UO_n в фигурных скобках представлен также топологический тип вершин (ТТВ) соответствующего полиэдра ВД. В обозначениях ТТВ первое число указывает ранг вершины ν (число ребер полиэдра ВД, пересекающихся в вершине), а второе (после слеша) – общее количество таких вершин. Например, запись $\{3/4\ 4/2\}$ означает, что полиэдр ВД имеет четыре вершины третьего ранга и две – четвертого.

Таблица 7. Характеристики полиэдров ВД атомов урана в окружении атомов кислорода *

Атом	КЧ	КП **	КТТ	ТТВ	Число атомов	N_f	$V_{VDP}, \text{Å}^3$	$R_{sd}, \text{Å}$	$D_A, \text{Å}$	G_3	$d(U-O), \text{Å} **$		
											диапазон	среднее	μ
U(III)	3	тригональная пирамида	–	–	2	18(1)	12.9(2)	1.456(8)	0.04(3)	0.0842(1)	2.15–2.16	2.158(5)	6
	4	тетраэдр	[3 ⁴]	{3/4}	5	15(2)	14.6(1.7)	1.52(6)	0.052(21)	0.0860(42)	2.15–2.47	2.24(6)	20
	6	октаэдр	[4 ⁶]	{3/8}	1	13	12.58	1.443	0.053	0.0852	2.11–2.62	2.32(24)	6
	7	ПБ	[4 ⁵ 2 ²]	{3/10}	1	12	13.54	1.479	0.110	0.0835	2.35–2.65	2.45(13)	7
	9	ТТП	[4 ³ 5 ⁶]	{3/14}	1	9	12.80	1.451	0	0.0797	2.50–2.60	2.54(4)	9
	3–9	все	все	все	10	14(3)	13.8(1.4)	1.49(5)	0.050(32)	0.0847(34)	2.11–2.65	2.33(17)	48
U(IV)	4	тетраэдр	[3 ⁴]	{3/4}	3	16(0)	12.3(8)	1.43(3)	0.07(6)	0.0849(5)	2.10–2.15	2.12(2)	12
	6	октаэдр	[4 ⁶]	{3/8}	21	8(3)	11.2(7)	1.39(3)	0.03(5)	0.0838(8)	2.06–2.56	2.23(8)	126
		ТП #	[3 ⁶]	{3/2 4/3}	3	10(0)	11.3(6)	1.39(2)	0.014(2)	0.0820(4)	2.18–2.61	2.30(15)	18
	7	ПБ	[4 ⁵ 2 ²]	{3/10}	16	8(1)	11.4(3)	1.40(1)	0.05(3)	0.0835(13)	2.05–2.85	2.32(12)	112
		ОТП #	[3 ² 4 ⁵]	{3/6 4/2}	11	9(1)	11.5(1)	1.398(4)	0.07(2)	0.0834(8)	2.22–2.79	2.32(10)	77
	8	тригональный додекаэдр	[4 ⁴ 5 ⁴]	{3/12}	64	9(1)	11.1(3)	1.384(11)	0.03(3)	0.0813(5)	2.14–2.71	2.37(9)	512
		куб #	[3 ⁸]	{4/6}	5	9(1)	11.9(4)	1.41(2)	0	0.0827(3)	2.25–2.82	2.40(11)	40
		ДТП #	[4 ⁶ 5 ²]	{3/10 4/1}	2	11(1)	10.9(1)	1.374(6)	0.02(1)	0.0817(2)	2.26–2.50	2.35(7)	16
		квадратная антипризма #	[4 ⁸]	{3/8 4/2}	2	9(1)	11.1(1)	1.382(5)	0.03(4)	0.0818(5)	2.35–2.37	2.355(8)	16
		ГБ	[4 ⁶ 6 ²]	{3/12}	1	8	11.00	1.380	0.0018	0.0815	2.06–2.49	2.38(19)	8
	9	ТТП	[4 ³ 5 ⁶]	{3/14}	16	10(1)	11.0(2)	1.380(7)	0.03(2)	0.0800(3)	1.99–2.79	2.42(10)	144
		ОКА #	[4 ⁵ 5 ⁴]	{3/12 4/1}	3	9(0)	11.2(7)	1.39(3)	0.030(3)	0.0800(1)	2.32–2.66	2.43(7)	27
		хула-хуп	[4 ⁴ 5 ⁴ 6 ¹]	{3/14}	2	10(0)	11.30(5)	1.392(2)	0.037(2)	0.0806(1)	2.28–2.60	2.42(7)	18
	10	ДКА	[4 ² 5 ⁸]	{3/16}	22	11(1)	11.18(9)	1.387(4)	0.012(6)	0.0793(2)	2.35–2.64	2.46(5)	220
		сфенокорона	[4 ³ 5 ⁶ 6 ¹]	{3/16}	1	10	11.06	1.382	0.036	0.0794	2.37–2.58	2.45(7)	10
12	икосаэдр	[5 ¹²]	{3/20}	10	12(0)	11.0(2)	1.378(8)	0.0002(7)	0.0782(1)	2.46–2.55	2.51(2)	120	
4–12	все	все	все	182	9(2)	11.2(4)	1.388(16)	0.03(3)	0.0815(18)	1.99–2.85	2.38(11)	1476	

Продолжение таблицы 7

Атом	КЧ	КП **	КТТ	ТТВ	Число атомов	N_f	$V_{VDP}, \text{Å}^3$	$R_{sd}, \text{Å}$	$D_A, \text{Å}$	G_3	$d(U-O), \text{Å}^{**}$		
											диапазон	среднее	μ
U(V)	4	тетраэдр	[3 ⁴]	{3/4}	1	13	10.80	1.371	0.144	0.0852	1.82–2.11	2.03(14)	4
	6	октаэдр	[4 ⁶]	{3/8}	33	8(2)	10.0(4)	1.34(2)	0.03(3)	0.0840(8)	1.83–2.63	2.15(9)	198
	7	ПБ	[4 ⁵ 5 ²]	{3/10}	11	8(1)	9.9(3)	1.334(12)	0.03(1)	0.0827(6)	1.85–2.65	2.24(18)	77
	8	тригональный додекаэдр	[4 ⁵ 5 ⁴]	{3/12}	1	8	9.96	1.334	0.006	0.0809	2.17–2.42	2.29(11)	8
	6–8	все	все	все	46	8(2)	10.0(4)	1.337(16)	0.03(3)	0.0836(11)	1.82–2.65	2.18(13)	287
U(VI)	6	октаэдр	[4 ⁶]	{3/8}	397	7(1)	9.3(3)	1.305(13)	0.02(3)	0.0855(11)	1.71–2.85	2.11(21)	2382
		ТП #	[3 ⁶]	{3/2 4/3}	3	9(0)	9.70(9)	1.323(4)	0	0.0881(2)	2.07–2.08	2.075(6)	18
	7	ПБ	[4 ⁵ 5 ²]	{3/10}	1937	8(1)	9.2(2)	1.299(8)	0.02(2)	0.0839(5)	1.61–2.93	2.21(28)	13559
	8	ГБ	[4 ⁶ 6 ²]	{3/12}	1082	9(1)	9.3(2)	1.305(9)	0.01(1)	0.0836(4)	1.63–2.84	2.28(30)	8656
		тригональный додекаэдр	[4 ⁵ 5 ⁴]	{3/12}	3	9(1)	9.4(1)	1.310(5)	0.04(3)	0.0837(3)	1.76–2.77	2.30(33)	24
		искаженный куб #	[3 ¹ 4 ³ 5 ³ 6 ¹]	{3/12}	3	9(1)	10.0(4)	1.335(18)	0.03(4)	0.0875(29)	1.78–3.29	2.38(48)	24
	9	девятивершинник	[4 ⁵ 5 ² 6 ²]	{3/14}	1	9	9.47	1.312	0.034	0.0838	1.75–2.96	2.38(39)	9
5–9	все	все	все	3426	8(1)	9.2(2)	1.301(10)	0.02(2)	0.0840(8)	1.61–2.96	2.22(29)	24672	

* КЧ – координационное число урана по отношению к атомам кислорода; КП – координационный полиэдр; КТТ – комбинаторно-топологический тип упрощенного полиэдра ВД; ТТВ – топологический тип вершин упрощенного полиэдра ВД; N_f – среднее число граней полиэдра ВД; V_{VDP} – объем полиэдра ВД; R_{sd} – радиус сферы, объем которой равен V_{VDP} ; D_A – смещение ядра атома U из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 – безразмерная величина второго момента инерции полиэдра ВД; $d(U-O)$ – длина связей в КП UO_n , μ – число связей U–O. В скобках даны среднеквадратичные отклонения.

** Сокращенные обозначения КП: ТП – тригональная призма, ПБ – пентагональная бипирамида, ГБ – гексагональная бипирамида, ОТП – одношапочная тригональная призма, ТТП – трехшапочная тригональная призма, ДТП – двухшапочная тригональная призма, ОКА – одношапочная квадратная антипризма, ДКА – двухшапочная квадратная антипризма.

КТТ отвечает полиэдру ВД атома, который имеет идеальную форму для указанного КП. Поскольку у таких полиэдров ВД содержатся вершины 4 ранга, то даже незначительные смещения атомов могут вызвать расщепление одной или нескольких вершин с $\nu = 4$, что приведет к появлению дополнительных ребер, изменяющих указанный КТТ.

Заметим, что упрощенный полиэдр ВД – это многогранник, дуальный КП, поскольку число вершин одного полиэдра равно числу граней другого и наоборот. Например, если комплекс UO_6 имеет форму октаэдра (8 граней, 6 вершин), то соответствующий полиэдр ВД атома урана имеет форму куба (6 граней, 8 вершин) и поэтому ему отвечает КТТ [4⁶]. Поскольку в каждой вершине куба пересекается три ребра, то ТТВ имеет вид {3/8}. Если же КП UO_8 имеет форму куба, то соответствующий полиэдр ВД атома урана имеет форму октаэдра и ему отвечает КТТ [3⁸]. Поскольку в каждой вершине октаэдра пересекается четыре ребра, то ТТВ полиэдра имеет вид {4/6}.

Согласно полученным результатам в рассмотренных соединениях присутствуют атомы U(III), U(IV), U(V) и U(VI), которые образуют 18 разных по форме КП UO_n при n в диапазоне от 3 до 12 (табл. 7). Два типа КП – октаэдр и пентагональная бипирамида (им отвечают полиэдры ВД соответственно в виде куба и пентагональной призмы с КТТ [4⁶] и [4⁵5²], табл. 7) – встречаются для всех четырех степеней окисления урана, причем октаэдры являются наиболее характерным КП для атомов U(V), а пентагональные бипирамиды – для U(VI). Атомы U(IV) чаще всего реализуют КП в форме тригональных додекаэдров (соответствующие полиэдры ВД имеют КТТ [4⁴5⁴]), которые в единичных случаях обнаружены и для атомов U(V) (например, структура $C_{56}H_{52}N_9O_{11}UZn_2$ {TEXSUL} [171]) или U(VI) (структуры $H_6BaN_4O_{32}U_6$ {248232} [172] и $C_{42}H_{66}N_{29}O_{35}ReU$ {NUDFEY} [173]). Чаще всего для атомов урана реализуются полиэдры ВД, у которых ранг всех вершин равен трем. Полиэдры ВД, имеющие вершины четвертого ранга (табл. 7), встречаются редко и составляют менее 1% объема выборки. Некоторые полиэдры ВД с вершинами третьего ранга тоже встречаются в единичных случаях. Примером может служить девятивершинник $U^VI O_9$ в структуре $C_{16}H_{32}N_4O_{11}U$ {ROCGEW} [174], который можно рассматривать как гексагональную бипирамиду с одной экваториальной вершиной, расщепленной на две позиции Y. В результате «расщепления» одновременно изменяется как состав комплекса ($UO_8 \rightarrow UO_7Y_2$), так и КТТ соответствующего полиэдра ВД атома урана ([4⁶6²] \rightarrow [4⁵5²6²]), поскольку отрезок Y-Y лежит не в экваториальной плоскости (в

таким гипотетическим случае комплекс имел бы форму гептагональной бипирамиды, а полиэдр ВД урана – КТТ [4^77^2]), а расположен перпендикулярно ей.

В структурах соединений один атом кислорода может быть одновременно связан с 1, 2, 3 или 4 атомами урана. В зависимости от КЧ по отношению к урану такие атомы кислорода далее обозначаются соответственно как O^1 , O^2 , O^3 и O^4 . Разная кристаллохимическая роль атомов кислорода является одной из причин, вызывающей значительную вариацию длины связей U–O (табл. 7) и, как следствие, искажение комплексов UO_n . Например, в многочисленных соединениях U(VI), как правило, содержатся практически линейные ионы уранила UO_2^{2+} , в которых реализуются кратные связи $O^1=U=O^1$ с $d(U=O^1) = 1.78(4)$ Å. Однако, как известно, вследствие катион-катионных взаимодействий в структурах кристаллов встречаются и ионы уранила типа $O^2=U=O^2$ или $O^3=U=O^3$, в которых $d(U=O^2)$ и $d(U=O^3)$ равны соответственно 1.84(4) и 1.93(5) Å [175]. Межатомные расстояния в КП UO_n зависят также от степени окисления и КЧ атомов урана. При фиксированной степени окисления урана среднее расстояние между атомами урана и кислорода в целом достаточно закономерно увеличивается с ростом КЧ атомов U, а при фиксированном КЧ – уменьшается с ростом степени окисления урана. Например, в ряду U(III) – U(IV) – U(V) – U(VI) при октаэдрической координации урана $d(U-O)$ в среднем составляет 2.32, 2.23, 2.15 и 2.11 Å, а при пентагонально-бипирамидальной – соответственно 2.45, 2.32, 2.24 и 2.21 Å (табл. 7).

Имеющиеся данные свидетельствуют, что объем полиэдра ВД V_{VDP} атомов урана в комплексах UO_n уменьшается с ростом степени окисления в ряду U(III) – U(IV) – U(V) – U(VI), составляя в среднем 13.8(1.4), 11.2(4), 10.0(4) и 9.2(2) Å³. Существенно, что при фиксированной степени окисления V_{VDP} практически не зависит от КЧ и формы КП атомов урана (табл. 7). Именно этот факт дает основание с позиций СМСК рассматривать условно изолированные атомы как «мягкие» (способные легко деформироваться) сферы фиксированного объема с радиусом R_{sd} , объем которых совпадает с V_{VDP} . За счет совокупности межатомных взаимодействий такие сферы деформируются в структурах кристаллов и, приобретая «огранку», превращаются в определенные полиэдры ВД с $V_{VDP} =$

$4\pi R_{sd}^3/3$, которые соприкасаются общими гранями и образуют разбиение ВД. Как видно из табл. 7, при неизменной степени окисления урана значения R_{sd} (1.49(5), 1.388(16), 1.337(16) и 1.301(10) Å соответственно для U(III), U(IV), U(V) и U(VI)) практически не зависят от КЧ, несмотря на то, что длина связей U–O в комплексах UO_n изменяется в значительных диапазонах ($\approx 0.5, 0.8, 0.8$ и 1.3 Å, табл. 7).

Одним из исключений из указанной закономерности являются атомы U(VI) с КЧ 8, которые образуют КП в виде искаженного куба (табл. 7). Две вершины такого куба, лежащие на одной телесной диагонали, заняты атомами кислорода иона уранила, а в шести остальных находятся экваториальные атомы кислорода. Повышенный до 10 \AA^3 объем полиэдров ВД таких атомов вызван особенностями взаимного пространственного размещения 6 атомов кислорода, которые содержатся в составе единого гексадентатного лиганда (структуры $C_{45}H_{69}NO_9U$ {IDITUK} [176] и $C_{42}H_{50}N_8O_{13}SU$ {IBEROY} [177]). Следствием структурной жесткости лигандов является как значительная вариация длины экваториальных связей U–O в образующихся комплексах, так и специфическая деформация полиэдров ВД атомов урана.

Другим исключением являются атомы U(III), U(IV) и U(V) с КЧ 4. Все они имеют одинаковую квазитетраэдрическую координацию, при этом V_{VDP} для них увеличен примерно на 1 \AA^3 по сравнению с аналогичными атомами, имеющими альтернативные КЧ (табл. 7). Общей особенностью атомов с КЧ 4 является наличие многочисленных (от 8 до 12 на один атом) невалентных контактов U/H, которым отвечают небольшие телесные углы. По имеющимся данным контакты U/H примерно на 1.0 \AA длиннее, чем связи U–O. Например, в недавно охарактеризованном комплексе $O=U^V(O-R)_3$ {ISEKEY} [178] в среднем $d(U-O) = 2.03 \text{ \AA}$, а $d(U/H) = 3.00 \text{ \AA}$. Поэтому многочисленные грани полиэдров ВД, отвечающие контактам U/H, отстоят от ядра атома U примерно на 0.5 \AA дальше, чем грани U–O, что и вызывает увеличение V_{VDP} .

Как известно [169,170], параметром, характеризующим степень деформации «мягкой» сферы радиуса R_{sd} при ее превращении в некоторый полиэдр ВД такого же объема, является безразмерный второй момент инерции G_3 . Минимальное

возможное значение G_3 (0.07697) отвечает сфере, а для любого полиэдра G_3 увеличивается тем больше, чем сильнее форма полиэдра ВД отличается от сферической. Для полиэдров ВД 3664 атомов урана в обсуждаемых соединениях G_3 изменяется от 0.0781 до 0.0915 (среднее – 0.084(1)). С ростом КЧ атомов урана от 4 до 12 средняя величина G_3 в целом закономерно уменьшается от 0.086 до 0.078 (табл. 7). Заметим, что атомам с КЧ 4 и полиэдрам ВД в виде идеального тетраэдра теоретически отвечает $G_3 = 0.104$. Поэтому пониженные до 0.085–0.086 значения G_3 для атомов урана с КЧ 4, также как и $G_3 = 0.084$ для атомов U(III) с КЧ 3, обусловлены многочисленными невалентными контактами U/H (их число равно разности $[N_f - \text{КЧ}]$), поскольку максимально высокие значения N_f имеют именно полиэдры ВД атомов с КЧ 3 или 4 (табл. 7).

Параметр G_3 чутко реагирует на любые искажения координационной сферы атомов. Например, для КП в виде идеального октаэдра полиэдр ВД имеет форму куба, для которого теоретическое $G_3 = 0.0833$. Из-за линейных и/или угловых искажений, вызванных наличием кратных связей U=O или невалентных контактов U/Z, в 452 реальных октаэдрах UO_6 параметр G_3 изменяется от 0.0826 до 0.0915 и в среднем равен 0.0854(12). Частая реализация искаженных в той или иной степени КП не удивительна, поскольку симметрия КП (и дуальных им полиэдров ВД) зависит от симметрии позиции, которую занимает центральный атом полиэдра. Наглядным примером могут служить 2292 обсуждаемых соединения, в которых атомы U чаще всего занимают позиции с симметрией C_1 ($\approx 73\%$ случаев), C_i , C_s , C_2 и C_3 (соответственно ≈ 10 , 8, 4 и 1%). Для остальных 15 выявленных типов сайт-симметрии частота встречаемости менее 0.8%.

Параметром, характеризующим нецентросимметричность комплексов UO_n , является вектор D_A , который указывает величину смещения ядра атома U из центра тяжести его полиэдра ВД. В обсуждаемой выборке D_A в среднем составляет 0.02(2) Å и в пределах σ равно 0. При этом на распределении (d, φ) [163] для полиэдров ВД атомов U в комплексах UO_n контактные кривые, отвечающие связям U=O и U–O, имеют вид полуокружностей с радиусами соответственно $\approx 1.78(2)$ и $2.4(1)$ Å с центром в начале полярной системы координат (рис. 25а), в котором находятся ядра

всех атомов урана. Этот факт свидетельствует о квазисферической симметрии распределения электронной плотности атомов урана, находящихся в окружении атомов кислорода. Указанное мнение согласуется и с видом распределения (d, φ) для контактов U/U в подрешетке структуры кристаллов, содержащей только атомы урана (далее U-подрешетка). Так, контактная кривая, соответствующая самым коротким контактам U/U в U-подрешетках обсуждаемых кристаллов, также имеет вид полуокружности с радиусом $\approx 4.0(2) \text{ \AA}$ (рис. 25б).

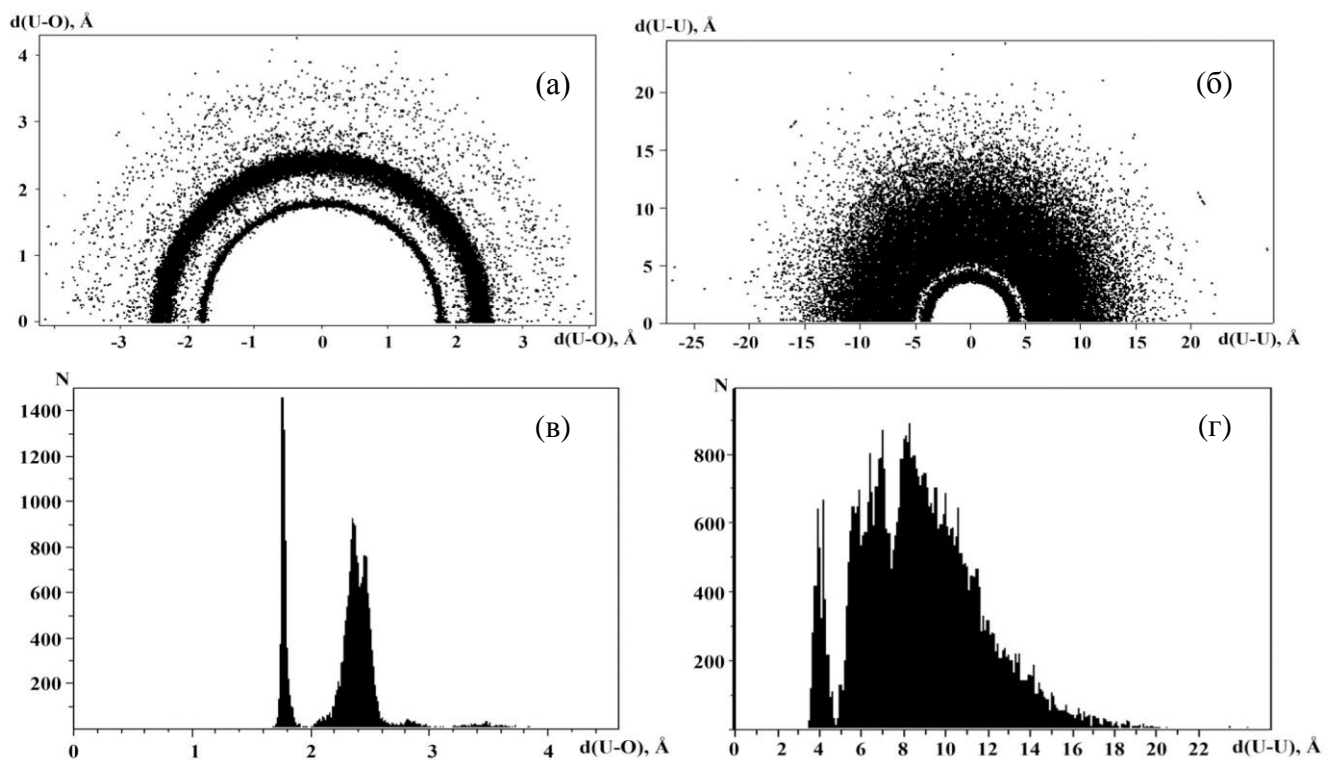


Рис. 25. Распределение (d, φ) для полиэдров ВД атомов U, рассчитанных при учете всех атомов в структурах соединений (а), или в U-подрешетках тех же кристаллов (б). Зависимость числа (N) межатомных контактов в полиэдрах ВД атомов U от длины расстояния $d(U-O)$ в структурах соединений (в) или длины расстояния $d(U-U)$ в U-подрешетках тех же кристаллов (г). Гистограммы (в) и (г) построены соответственно с шагом 0.01 и 0.1 \AA . На рис. (а, в) учтены данные для 26862 контактов U–O, а на рис. (б, г) – 52662 контактов (граней полиэдров ВД) U/U.

Для атомов, которые учтены на графиках (d, φ) (рис. 25а, б), были построены также гистограммы, характеризующие распределение межатомных контактов в зависимости от расстояния $d(U-O)$ в полиэдрах ВД атомов урана в структурах

соединений (рис. 25в) или от расстояния $d(U/U)$ в U-подрешетках тех же кристаллов (рис. 25г). На рис. 25в первый пик в области $\approx 1.7\text{--}1.9 \text{ \AA}$ отвечает связям U=O в ионах UO_2^{2+} или UO_2^+ , а второй ($\approx 2.1\text{--}2.7 \text{ \AA}$) соответствует связям U–O в полиэдрах UO_n атомов U(III), U(IV) и экваториальным связям U–O комплексов U(V) и U(VI). На рис. 25г левый дублетный пик с $d(U/U)$ в области $\approx 3.5\text{--}4.5 \text{ \AA}$ отвечает атомам урана, входящим в состав КП AO_n , которые соединены друг с другом мостиковыми атомами кислорода. Расщепление пика вызвано разным способом сочленения полиэдров – более короткие контакты U/U отвечают наличию общего ребра у двух КП AO_n , а более длинные – общей вершины.

Все контакты с $d(U/U) > 5 \text{ \AA}$ на рис. 25г соответствуют атомам урана, которые не имеют общих мостиковых атомов кислорода. Такие атомы урана образуют одноядерные комплексные молекулы (ионы) или связаны друг с другом мостиковыми полидентатными линкерами в 1D, 2D или 3D координационные полимеры. Поскольку в структурах кристаллов такие атомы урана отделены друг от друга объемными многоатомными лигандами, то реализацию некоторого межатомного расстояния с $d(U/U) > 5 \text{ \AA}$ в вероятностном смысле можно считать случайным событием. Поэтому неудивительно, что форма огибающей кривой для спектра $d(U/U)$ в диапазоне $5\text{--}13 \text{ \AA}$ на рис. 25г близка к нормальному распределению.

В обсуждаемой выборке полиэдры ВД 3664 атомов урана, рассчитанные при учете позиций всех атомов в структурах кристаллов, в сумме имеют 28075 граней, 26483 из которых соответствуют связям U–O. В роли атомов Z, участвующих в невалентных взаимодействиях U/Z, которым отвечает 1592 грани, чаще всего выступают атомы H, O и C, на которые приходится соответственно 1057, 379 и 95 граней. На рис. 26а показано распределение (Ω, d) для 26862 граней полиэдров ВД, отвечающих связям U=O, U–O или невалентным контактам U/O. По данным регрессионного анализа зависимость Ω от расстояний $d(U\text{--}O) \leq 3 \text{ \AA}$ описывается уравнением

$$\Omega(U\text{--}O) = 51.48(4) - 16.88(2) \cdot d(U\text{--}O) \quad (14)$$

с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.97$. Отметим, что уравнение (14) учитывает характеристики полиэдров ВД всех атомов U независимо от их степени окисления или КЧ. На рис. 26а кратным связям U=O отвечают грани полиэдров ВД, которым соответствуют телесные углы Ω в области от ≈ 25 до 19% от 4π стерadians. Связям U–O отвечают грани с Ω в диапазоне от ≈ 19 до 5%, а невалентным взаимодействиям U/O – грани с $\Omega < 5\%$.

В отличие от распределения (Ω, d) для комплексов UO_n (рис. 26а), аналогичное распределение (Ω, d) для граней U/U у полиэдров ВД атомов в U-подрешетках кристаллов тех же соединений, имеет вид «хвоста взлетающей ракеты» (рис. 26б). Аналогичный вид имеет и распределение (Ω, d) для граней O/O полиэдров ВД 30325 атомов кислорода в O-подрешетках тех же самых веществ (рис. 26в). Заметим, что самые короткие контакты ($d(O-O) \approx 1.5 \text{ \AA}$ и Ω в области 26–34% от полного телесного угла 4π ср.) отвечают атомам кислорода пероксид-ионов. Сходство распределений на рис. 26б и рис. 26в вызвано тем, что в подрешетках, содержащих химически одинаковые атомы, не имеется химических связей между атомами урана (или кислорода, если не учитывать относительно небольшое число контактов, отвечающих связям O–O в пероксид-ионах), и, как следствие, отсутствует ближний порядок в их взаимном размещении, обусловленный гомоатомными химическими взаимодействиями.

Недавно было показано [179,180], что характеристики U-подрешеток можно использовать для выявления $5f$ -связывающих взаимодействий между атомами урана в структурах кристаллов. Согласно [179,180] такие взаимодействия одновременно удовлетворяют трем условиям. Необходимым условием является наличие межатомного расстояния с $d(U-U) < 3.5 \text{ \AA}$, которое соответствует известному «пределу Хилла» [181,182]. Двумя достаточными условиями являются значения $D_A > 0.02 \text{ \AA}$ и $G_3 > 0.079$ для полиэдров ВД атомов U, которые участвуют в $5f$ -связывании.

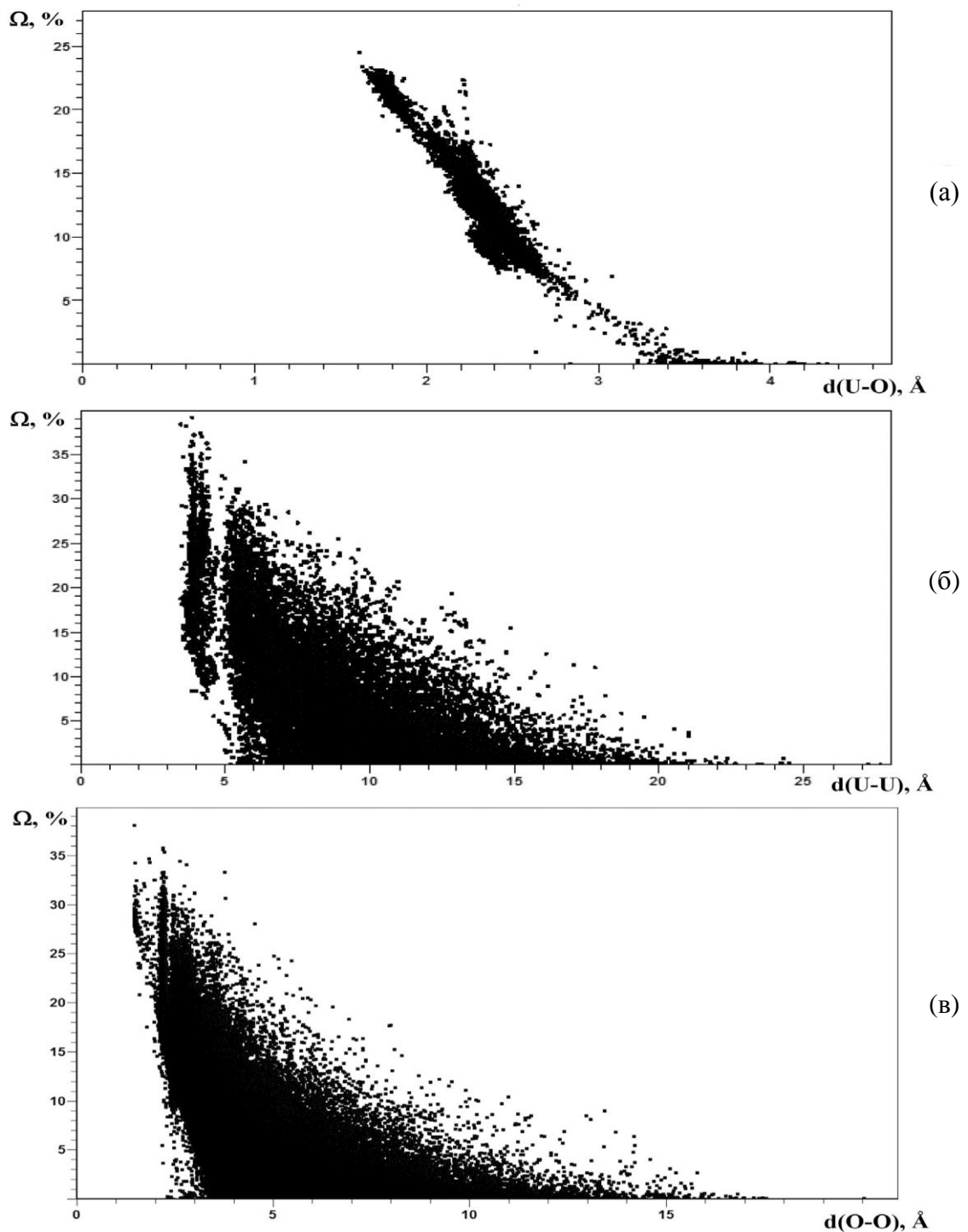


Рис. 26. Зависимость телесных углов Ω граней полиэдров ВД 3664 атомов урана от межатомных расстояний U–O в структурах соединений (а) или расстояний U-U в U-подрешетках тех же кристаллов (б). Зависимость телесных углов Ω граней полиэдров ВД 30325 атомов кислорода от межатомных расстояний O–O в O-подрешетках (в). Во всех случаях учтены данные для одних и тех же 2292 соединений урана. Ω выражены в процентах от полного телесного угла, равного 4π стерадиан. На рис. (а), (б), (в) указаны данные соответственно для 26862, 52662 и 451516 экспериментальных точек.

Анализ U-подрешеток в структурах 2992 обсуждаемых соединений показал, что одновременно трем указанным требованиям отвечают всего три вещества. В одном из них – $K[UO_2L_2] \cdot Q$ {QOSVIE} (L – 1,3-дифенил-1,3-пропандионат, а Q – 18-краун-6) [183] – две пентагональные бипирамиды $U^V O_7$ за счет катион-катионных взаимодействий между ионами UO_2^+ связаны общим аксиальным ребром в димер с $d(U-U) = 3.46 \text{ \AA}$. В двух каркасных структурах полиуранатов CuU_3O_{10} {73611} [184] и $Sr_3U_{11}O_{36}$ {80599} [185] имеются пентагональные бипирамиды UO_7 , которые связаны экваториальным ребром с одним октаэдром UO_6 , атом урана в котором имеет антиуранильную координацию. Другими словами, в октаэдре UO_6 имеется «квадратное ядро UO_4 » [175] с четырьмя короткими (1.91–2.08 \AA) связями U–O, а перпендикулярно плоскости «ядра» проходят две длинных (2.34–2.35 \AA) связи. В обоих уранатах плоскость «ядра UO_4 » совпадает с экваториальной плоскостью бипирамиды UO_7 . Расстояние U-U в уранатах меди (между U1 и U2) и стронция (между U5 и U6) равно соответственно 3.48 и 3.45 \AA . Заметим, что еще одним кислородсодержащим соединением урана, в котором сокращение расстояний U-U в U-подрешетке до 3.37–3.47 \AA с тех же позиций объяснено наличием $5f$ -связывающих взаимодействий [179], является существующая при давлении выше 33 ГПа ромбическая модификация уранинита UO_2 {160815} [166], которая не попала в обсуждаемую выборку из-за относительно большого (≈ 0.07) R -фактора.

3.7. Актинидное сжатие в кислородсодержащих соединениях An(VI)

Родственные понятия «лантанидное сжатие» и «актинидное сжатие» уже более пятидесяти лет используются в научной и учебной литературе. Согласно [186] суть «сжатия» состоит в том, что размеры атомов или ионов лантанидов (**Ln**) и актинидов (**An**) закономерно уменьшаются с ростом атомного номера Z элемента из-за увеличения эффективного заряда ядра атома при заполнении внутренних соответственно $4f$ - и $5f$ - электронных оболочек. Имеющиеся кристаллохимические оценки показывают, что общий эффект $4f$ - или $5f$ -сжатия, если его характеризовать разностью ионных радиусов первого и последнего элементов ряда, в зависимости от КЧ и заряда ионов Ln или An составляет около 0.20 \AA [186,187]. Квантовохимические расчеты разного уровня, проведенные для некоторых молекул LnX_n и AnX_n , также подтверждают существование эффектов Ln- и An-сжатия [187–190]. Для количественной оценки актинидного сжатия в таких расчетах обычно используют разность длины (Δ_{An}) однотипных связей An–X при An = Ac и Lr [187–189]. Например, для молекул AnH, AnF и AnO величина Δ_{An} равна соответственно $\approx 0.17, 0.14$ и 0.11 \AA [187], а по данным [189] для AnH, AnF и AnH_3 $\Delta_{\text{An}} = 0.20, 0.15$ и 0.28 \AA .

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 AnO_2^{2+} с двумя короткими ковалентными связями An=O (≈ 1.7 – 1.8 \AA), которые образуют несколько (чаще всего от 4 до 6) ионно-ковалентных экваториальных связей An–O, длина которых (≈ 2.3 – 2.6 \AA) 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 AnO_2^{2+} , тогда как средняя длина экваториальных связей An–O изменяется сравнительно слабо [191–193]. Примером могут служить изоструктурные $\text{Na}[\text{AnO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, в которых при An = U [83], Np [194], Pu [195] и Am [196] соответственно $d(\text{An}=\text{O})$ равно 1.76, 1.78,

1.74 и 1.74 Å, а $d(\text{An}-\text{O})$ – 2.48, 2.46, 2.46 и 2.46 Å. Результаты ряда релятивистских квантовохимических методов, в том числе двух вариантов DFT (B3LYP и PBE), на примере комплексов $[\text{AnO}_2(18\text{-crown-6})]^{2+}$ и $[\text{AnO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (An = U, Np, Pu) также свидетельствуют [197] о том, что следствием актинидного сжатия An(VI) является закономерное уменьшение (на 0.01–0.02 Å) длины связей An=O, в то время как экваториальные связи изменяются незначительно. Похожие результаты недавно были получены и при квантовохимическом исследовании (B3LYP и PBE) комплексов $[\text{AnO}_2(15\text{-crown-5})]^{2+}$, где An = U, Np, Pu, Am, Cm [198]. Согласно [198] связи An=O в ряду U – Np – Pu – Am последовательно сокращаются от ≈ 1.78 до 1.75 Å, в то время как для Cm они увеличиваются до ≈ 1.76 Å. В то же время экваториальные связи An–O закономерно уменьшаются от ≈ 2.41 Å (U) до ≈ 2.38 (Cm). Таким образом, при оценке эффекта An-сжатия необходимо учитывать по крайней мере два разных типа связей (An=O и An–O), характеристики которых зависят не только от природы, но и от КЧ атомов An(VI).

Дополнительным фактором, осложняющим в общем случае оценку актинидного сжатия в соединениях An(VI), является отсутствие диоксокатионов AnO_2^{2+} в структурах кристаллов некоторых соединений An(VI) [19,175,199]. Давно известным примером могут служить октаэдры UO_6^{6-} (например, в структуре $\alpha\text{-Cr}_2\text{UO}_6$ [200]), в которых длина всех связей U–O (≈ 2.07 Å) практически совпадает [19]. Кроме того, известны соединения, содержащие квадратные «ядра UO_4^{2-} », в которых длина четырех связей U–O в среднем составляет 2.00 Å [175], при этом атомы урана увеличивают КЧ до 6 или 8, образуя соответственно 2 или 4 более длинные связи U–O (например, структура $\text{K}(\text{UO}_2)_2(\text{UO}_4)(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [172]). Еще одним фактором, усложняющим оценку An-сжатия в соединениях An(VI), являются катион-катионные взаимодействия, в результате которых аксиальный атом кислорода одного иона AnO_2^{2+} является экваториальным атомом соседнего диоксокатиона [175]. Очевидно, что оценка актинидного сжатия в структурах таких веществ с позиций классической кристаллохимии приведет к наборам граничных межатомных расстояний, которые будут отличаться от характеристик связей $d(\text{An}=\text{O})$ и $d(\text{An}-\text{O})$ в обычных соединениях AnO_2^{2+} . Необходимость учета разных

связей, длина которых зависит не только от природы атомов An, но и от их КЧ, валентного состояния и особенностей электронного строения, неизбежно возникает при классическом одномерном методе кристаллохимического анализа, важнейшим и, по существу, единственным дескриптором которого являются межатомные расстояния.

Недавно на примере кислородсодержащих соединений An(III) [201] и металлических актинидов [179,180] было показано, что для анализа актинидного сжатия и связанных с ним особенностей термического и барического полиморфизма актинидов может быть успешно использован новый, по существу трехмерный, метод кристаллохимического анализа, который опирается на СМСК [19,20]. В рамках этой модели геометрическим образом атома в структуре кристалла является полиэдр ВД, который представляет собой многогранник, дуальный классическому КП (вершины одного полиэдра эквивалентны граням другого). Например, КП в виде гексагональной бипирамиды соответствует полиэдр ВД в виде гексагональной призмы. Существенно, что полиэдры ВД позволяют однозначно охарактеризовать любой экспериментальный спектр межатомных расстояний $d(\text{An}-\text{O})$ атома An с помощью единственного трехмерного параметра V_{VDP} (объем полиэдра ВД атома An) или его одномерного аналога R_{sd} (радиус сферы, объем которой равен V_{VDP}). Поэтому установленное экспериментальными и теоретическими методами уменьшение длины связей An=O в диоксокатионах AnO_2^{2+} при увеличении Z должно сопровождаться закономерным уменьшением V_{VDP} (или R_{sd}) из-за уменьшения высоты (т.е. сплющивания) указанной в качестве примера для КЧ = 8 гексагональной призмы. Кроме того, сжатие призмы вдоль ее главной оси симметрии обязательно приводит к увеличению степени несферичности полиэдра ВД. В рамках СМСК количественной оценкой несферичности является безразмерный второй момент инерции G_3 полиэдра ВД. Минимальное G_3 (0.07697) отвечает сфере, а рост степени несферичности полиэдра ВД приводит к увеличению этого параметра. Таким образом, с позиций СМСК актинидное сжатие в кислородсодержащих соединениях в ряду U(VI) – Np(VI) – Pu(VI) – Am(VI) должно сопровождаться двумя эффектами: закономерным

уменьшением R_{sd} и одновременным увеличением параметра G_3 полиэдров ВД атомов An.

Для экспериментальной проверки указанной гипотезы были рассмотрены [202] все изоструктурные кислородсодержащие соединения An(VI) (An = U, Np, Pu или Am), охарактеризованные с R -фактором < 0.1 , сведения о которых имеются в банках структурных данных [31,32] и/или опубликованы в научной печати. Также особенности актинидного сжатия были рассмотрены на примере кристаллов AnX, где $X = S, Se$ или Te , что подробно описано в отдельной в работе [203]. Требование изоструктурности (одинаковая пространственная группа и совпадающее число атомов в элементарной ячейке, а также однотипные координаты и КЧ эквивалентных атомов) было наложено с целью обеспечить сходство совокупности межмолекулярных взаимодействий, которые также могут оказывать влияние на характеристики полиэдров ВД атомов An. Удалось выявить 55 соединений, образующих восемнадцать изоструктурных серий, каждой из которых для удобства изложения присвоен порядковый номер от $s1$ до $s18$. На основании сведений о параметрах элементарных ячеек кристаллов, их симметрии и координатах базисных атомов для всех соединений были рассчитаны характеристики полиэдров ВД атомов, а по методу пересекающихся сфер [27] – их КЧ. Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS-InterMol [23,26]. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An даны в табл. 8, в которой также указана температура, при которой охарактеризована структура кристаллов и, при наличии, рефкод соединения в банках структурных данных [31,32].

Таблица 8. Характеристики атомов An(VI) в некоторых изоструктурных кристаллах

№	Состав соединения *	Сайт-симметрия An	T, К	V _{яч} , Å ³	R _{sd} , Å	G ₃ **	Рефкод	Литература
s1	NH ₄ [UO ₂ AsO ₄]·3H ₂ O	C _{4v}	293	458.5	1.296	0.085603	–	[204]
	NH ₄ [NpO ₂ AsO ₄]·3H ₂ O	C _{4v}	293	457.0	1.281	0.085813	–	[204]
	NH ₄ [PuO ₂ AsO ₄]·3H ₂ O	C _{4v}	293	463.1	1.289	0.085830	–	[204]
s2	[UO ₂ (TPPO) ₄](ClO ₄) ₂	C _i	293	3431.7	1.302	0.085936	{OKOCIA}	[205]
	[NpO ₂ (TPPO) ₄](ClO ₄) ₂	C _i	293	3424.3	1.295	0.085913	{VOCJIH}	[206]
	[PuO ₂ (TPPO) ₄](ClO ₄) ₂	C _i	120	3313.8	1.297	0.085895	{VOCJON}	[206]
s3	[UO ₂ (DMSO) ₅](ClO ₄) ₂	C ₁	295	2949.9	1.293	0.084186	{BOWBAQ}	[207]
	[NpO ₂ (DMSO) ₅](ClO ₄) ₂	C ₁	100	2839.6	1.281	0.085092	{VEQKOT}	[208]
	[PuO ₂ (DMSO) ₅](ClO ₄) ₂	C ₁	100	2807.9	1.291	0.084224	{VEQKUZ}	[208]
s4	[UO ₂ (PDC)]	C ₁	298	929.5	1.308	0.084364	{TEQPAH}	[209]
	[NpO ₂ (PDC)]	C ₁	100	919.3	1.307	0.084289	{YIMGUY}	[193]
	[PuO ₂ (PDC)]	C ₁	100	896.8	1.294	0.084336	{YIMGOS}	[193]
s5	(CH ₃) ₄ N[UO ₂ (CrO ₄)(NO ₃)]	C _s	100	1240.5	1.293	0.0840746	–	[210]
	(CH ₃) ₄ N[NpO ₂ (CrO ₄)(NO ₃)]	C _s	100	1232.3	1.288	0.0840752	–	[210]
	(CH ₃) ₄ N[PuO ₂ (CrO ₄)(NO ₃)]	C _s	100	1226.5	1.287	0.08412	–	[210]
s6	(NH ₄) ₄ [UO ₂ (CO ₃) ₃]	C ₂	298	1278.1	1.3039	0.083095	{20871}	[211]
	(NH ₄) ₄ [NpO ₂ (CO ₃) ₃]	C ₂	120	1264.0	1.2973	0.083162	–	[195]
	(NH ₄) ₄ [PuO ₂ (CO ₃) ₃]	C ₂	120	1263.0	1.2970	0.083238	–	[195]
s7	Li ₂ [UO ₂ (PDC) ₂]·2H ₂ O	C _i	100	441.9	1.3250	0.083742	{YIMPAN}	[193]
	Li ₂ [NpO ₂ (PDC) ₂]·2H ₂ O	C _i	100	440.6	1.3195	0.083902	{YIMNUF}	[193]
	Li ₂ [PuO ₂ (PDC) ₂]·2H ₂ O	C _i	100	441.8	1.3200	0.084063	{YIMHAF}	[193]
s8	[UO ₂ (prop) ₂ (H ₂ O) ₂]	C _i	100	1125.9	1.3099	0.083441	{JAFZOI}	[212]
	[NpO ₂ (prop) ₂ (H ₂ O) ₂]	C _i	100	1120.1	1.3049	0.083525	{JAFZUO}	[212]
	[PuO ₂ (prop) ₂ (H ₂ O) ₂]	C _i	100	1128.8	1.3053	0.083552	{JAGBAX}	[212]
s9	UO ₂ [B ₈ O ₁₁ (OH) ₄]	C ₁	100	1183.4	1.313	0.083915	{261422}	[213]
	NpO ₂ [B ₈ O ₁₁ (OH) ₄]	C ₁	100	1182.1	1.312	0.084045	{261423}	[213]
	PuO ₂ [B ₈ O ₁₁ (OH) ₄]	C ₁	100	1180.0	1.306	0.084161	{261424}	[213]

Продолжение таблицы 8

№	Состав соединения *	Сайт-симметрия An	T, К	$V_{\text{яч}}, \text{Å}^3$	$R_{\text{sd}}, \text{Å}$	G_3 **	Рефкод	Литература
s10	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{ТТРО})_2]$	C_i	289	1781.7	1.306	0.083553	{QQQDEY01}	[214]
	$[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{ТТРО})_2]$	C_i	289	1778.9	1.300	0.083789	{BEBHIZ}	[214]
	$[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{ТТРО})_2]$	C_i	120	1736.8	1.297	0.083749	{JOKWAI}	[215]
s11	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{UO}_2(\text{prop})_3]_2$	C_1	100	10116.6	1.311	0.083722	{ASUNOT}	[73]
		C_3	100		1.315	0.083722		
	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{NpO}_2(\text{prop})_3]_2$	C_1	100	10099.3	1.306	0.083845	{ASUNUZ}	[73]
		C_3	100		1.311	0.083875		
	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{PuO}_2(\text{prop})_3]_2$	C_1	100	10097.6	1.303	0.083899	{ASUPAH}	[73]
		C_3	100		1.305	0.083878		
s12	$\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{prop})_3]_4$	C_3	100	5801.7	1.302	0.083389	{RAWMEK}	[72]
	$\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{NpO}_2(\text{prop})_3]_4$	C_3	100	5758.5	1.294	0.083579	{RAWMOU}	[72]
	$\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{PuO}_2(\text{prop})_3]_4$	C_3	100	5787.9	1.297	0.083550	{RAWMAG}	[72]
s13	$[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2]$	C_i	296	1723.9	1.310	0.083936	–	[216]
	$[\text{NpO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2]$	C_i	100	1673.8	1.304	0.083977	–	[216]
	$[\text{PuO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2]$	C_i	100	1682.6	1.302	0.083984	–	[216]
s14	$\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{FO}_2)_3]$	C_3	100	2250.7	1.306	0.083474	–	[217]
	$\text{NH}_4[\text{NpO}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{FO}_2)_3]$	C_3	100	2244.6	1.303	0.0835951	–	[217]
	$\text{NH}_4[\text{PuO}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{FO}_2)_3]$	C_3	100	2238.7	1.301	0.0835945	–	[217]
s15	$\{\text{C}(\text{NH}_2)_3\}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	C_3	100	1506.4	1.307	0.083055	{MAVBOC}	[192]
	$\{\text{C}(\text{NH}_2)_3\}_4[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]$	C_3	100	1500.4	1.300	0.083137	{MAVBUI}	[192]
	$\{\text{C}(\text{NH}_2)_3\}_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$	C_3	100	1499.2	1.298	0.083303	{MAVCAP}	[192]
s16	$\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C_1	100	1974.3	1.302	0.0830248	–	[218]
	$\text{Cs}_4[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C_1	100	1975.5	1.297	0.0830246	–	[218]
	$\text{Cs}_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C_1	100	1975.3	1.294	0.083161	–	[218]
s17	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	C_3	100	2445.6	1.302	0.083498	–	[219]
	$\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	C_3	100	2443.4	1.2994	0.083541	–	[219]
	$\text{Cs}_2[(\text{PuO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	C_3	100	2443.4	1.2990	0.083615	–	[219]

Продолжение таблицы 8

№	Состав соединения *	Сайт-симметрия An	T, К	V _{яч} , Å ³	R _{sd} , Å	G ₃ **	Рефкод	Литература
s18	Na[UO ₂ (CH ₃ COO) ₃]	C ₃	298	1222.0	1.3098	0.083595	{NAUACE02}	[83]
	Na[NpO ₂ (CH ₃ COO) ₃]	C ₃	153	1203.9	1.3063	0.083294	{ZZZWJS01}	[194]
	Na[PuO ₂ (CH ₃ COO) ₃]	C ₃	120	1192.1	1.2980	0.083690	{ZZZWJQ01}	[195]
	Na[AmO ₂ (CH ₃ COO) ₃]	C ₃	100	1189.9	1.2981	0.083656	{ZZZWJO01}	[196]

* Сокращенные обозначения лигандов: TPPO – OP(C₆H₅)₃; DMSO – OS(CH₃)₂; PDC – 2,6-пиридин-дикарбоксилат-ион C₇H₃NO₄²⁻; prop – пропионат-ион.

** Если для представителей одной серии значения R_{sd} (s6–s8, s17, s18) или G₃ (s5, s14, s16) совпадают в пределах соответственно 3 и 6 знаков после запятой, то они указаны с учетом следующего знака.

В состав серий $s1-s17$ входит по три изоструктурных аналога, которые различаются природой An (соответственно U, Np и Pu). Лишь серия $s18$, включающая соединение Am, содержит четыре аналога. В структурах 55 соединений присутствует 58 кристаллографически разных атомов An(VI), так как в кристаллах серии $s11$ содержится по два независимых атома An, занимающих позиции соответственно с симметрией C_1 и C_3 . Заметим, что полиэдры ВД имеют симметрию (совпадает с симметрией позиции, занятой атомами An, табл. 8) C_1 , C_s , C_i , C_2 , C_3 или C_{4v} . В структурах кристаллов все атомы An образуют диоксокатионы AnO_2^{2+} и проявляют КЧ 6 (серии $s1$ и $s2$), 7 ($s3-s5$) или 8 ($s6-s18$). КП атомов An имеют соответственно форму тетра-, пента- и гексагональной бипирамиды, сжатой вдоль главной оси, на которой располагаются атомы группы AnO_2^{2+} . В экваториальной плоскости бипирамид AnO_2X_n ($n = 4, 5$ или 6) роль экваториальных атомов X обычно играют атомы кислорода. Только в структурах кристаллов $s4$ и $s7$ КП имеют соответственно состав AnO_2NO_4 и $AnO_2N_2O_4$.

Как известно, в ряду изоструктурных (кубических, гексагональных или моноклинных) оксидов An_2O_3 (от Pu до Es) или Ln_2O_3 с ростом Z закономерно уменьшается молекулярный объем, отвечающий одной формульной единице оксида [220]. Поскольку число формульных единиц в изоструктурных кристаллах серий $s1-s18$ совпадает, то можно предположить, что аналогичный эффект уменьшения объема элементарной ячейки в ряду U – Np – Pu – Am будет наблюдаться и в обсуждаемых соединениях. Для кристаллов разных серий объемы элементарных ячеек отличаются более чем в 20 раз. Поэтому мы сравнивали нормированные объемы ячеек V^* каждой серии, принимая, что $V^* = V^{An} / V^U$, где V^{An} – объем ячейки An-содержащего представителя соответствующей серии, а V^U – объем ячейки урансодержащего аналога, для которого $V^* = 1$. По аналогии с An_2O_3 можно было ожидать, что в пределах каждой серии значения 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 (рис. 27а, б). Максимальное уменьшение безразмерного параметра V^*

(почти на 0.05 или на 5%) наблюдается для $[\text{AnO}_2(\text{DMSO})_5](\text{ClO}_4)_2$ (серия s_3 , рис. 27а). Похожее, но не такое сильное (всего на 1–4%) снижение V^* имеет место и в некоторых других сериях, представители которых изучены при температурах, различающихся на $\approx 100\text{--}200\text{ K}$ (рис. 27а, б, табл. 8). Если все три представителя одной серии охарактеризованы при фиксированной температуре (чаще всего при 100 K), то величина V^* также закономерно уменьшается, но уже незначительно (обычно на $\approx 0.2\text{--}0.5\%$).

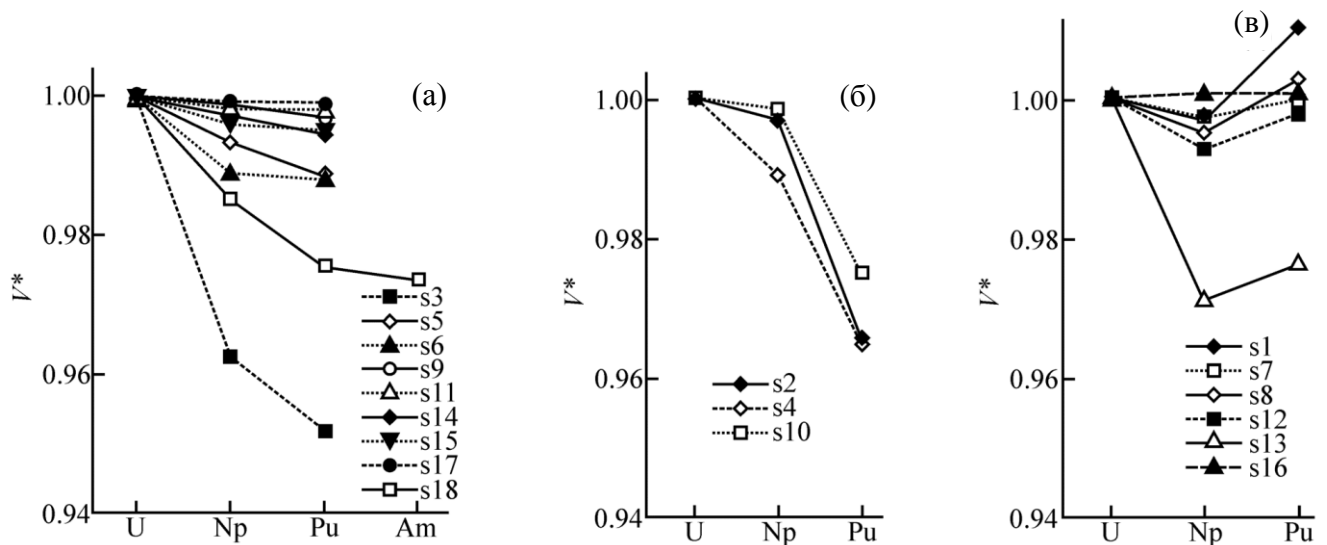


Рис. 27. Изменение нормированных безразмерных молекулярных объемов V^* в 18 сериях изоструктурных кристаллов в зависимости от природы атомов An(VI) . (а) и (б) – соединения, подтверждающие эффект актинидного сжатия, они разделены на две совокупности с целью минимизировать число пересечений кривых, усложняющее понимание вида зависимости. (в) – соединения с аномальной зависимостью V^* от порядкового номера An .

Отметим, что для представителей пяти из шести аномальных трехчленных серий (s_1 , s_7 , s_8 , s_{12} и s_{13} , рис. 27в) минимальное значение V^{An} отвечает соединениям Np , а не Pu или Am , как в случаях, представленных на рис. 27а, б. В единственной серии s_{16} (структуры $\text{Cs}_4[\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ охарактеризованы при 100 K) комплексу Np отвечает максимальное значение V^{An} . Для плутониевого аналога в этой же серии V^{An} также превышает V^{U} , вследствие чего для обоих трансурановых производных параметр $V^* > 1$ (рис. 27в, табл. 8). Похожая ситуация наблюдается и в сериях s_1 и s_8 , в которых для соединений Pu параметр $V^* > 1$ (рис.

27в). Заметим, что максимальная величина $V^* = 1.01$ отвечает серии $s1$, все представители ($\text{NH}_4[\text{AnO}_2\text{AsO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) которой были недавно охарактеризованы при фиксированной температуре 293 К. Все члены серии $s8$, в которой для $[\text{PuO}_2(\text{prop})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $V^* \approx 1.003 > 1$, также были изучены при одинаковой температуре 100 К. На наш взгляд, наличие аномальных изоструктурных серий (рис. 27в) показывает, что в отличие от An_2O_3 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 объем их полиэдров ВД (далее для удобства читателей используется одномерный аналог R_{sd} , поскольку $V_{\text{VDP}} = 4\pi R_{\text{sd}}^3/3$) 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 $\text{U} - \text{Np} - \text{Pu} - \text{Am}$ (рис. 28а). Во второй группе (рис. 28б), к которой относятся представители шести серий, при переходе от U к Np величина R_{sd} также уменьшается (в среднем на $0.008(4) \text{ \AA}$, т.е. даже сильнее, чем в первой группе, где такое снижение составляет $0.004(2) \text{ \AA}$). Однако если при переходе от Np к Pu в первой группе R_{sd} атомов тоже уменьшается (в среднем на $0.004(4) \text{ \AA}$), то во второй группе R_{sd} атомов Pu увеличивается практически на такую же величину. Примечательно, что представители четырех ($s1, s7, s8, s12$) серий с минимальным R_{sd} для Np (рис. 28б) содержатся также и среди пяти аномальных серий с минимальным V^* для Np (рис. 27в).

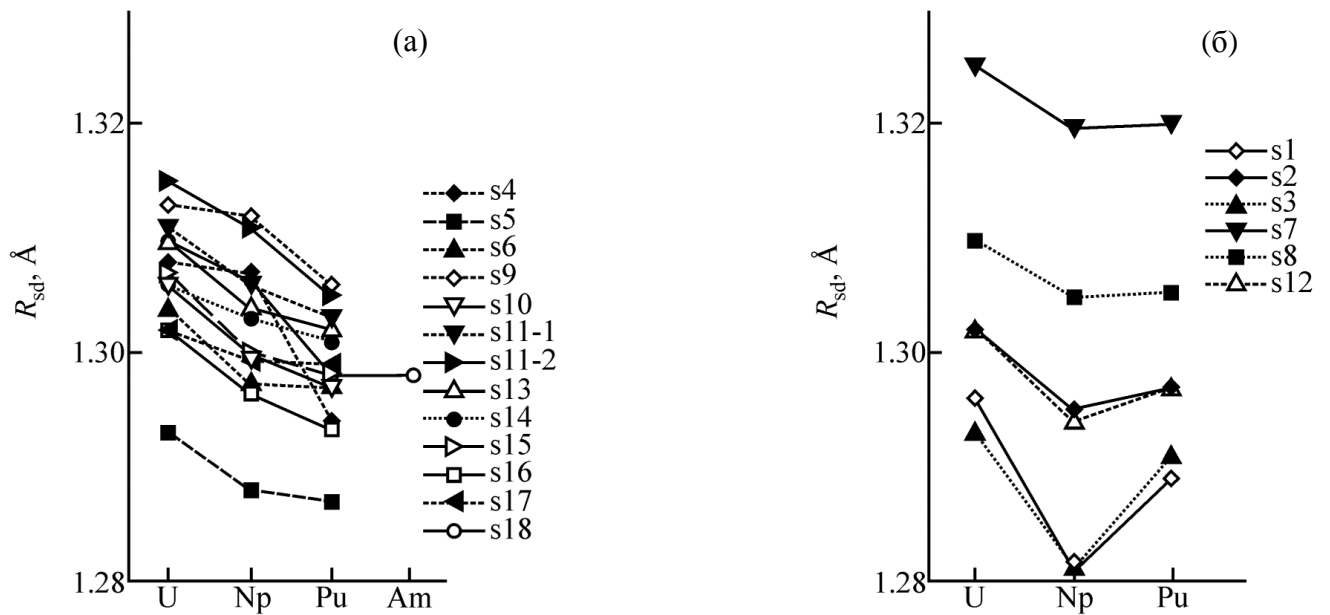


Рис. 28. Изменение R_{sd} атомов An(VI) в ряду U – Np – Pu – Am в структурах кристаллов 55 соединений. (а) Серии изоструктурных соединений с нормальным актинидным сжатием. (б) Серии соединений с аномальной зависимостью R_{sd} от Z .

В связи с наличием минимумов на рис. 28б 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. Заметим, что наличие атомов азота в гетеролигандных комплексах AnO_nN_m приводит к закономерному росту R_{sd} атомов An при увеличении отношения m/n [221]. Именно поэтому в обсуждаемой выборке максимальные R_{sd} (≈ 1.32 Å) имеют атомы An в соединениях серии s6, которые содержат комплексы $AnO_2N_2O_4$ (рис. 28б).

С учетом вышеуказанных ограничений число серий, демонстрирующих уменьшение R_{sd} атомов An в ряду U – Np – Pu, понизилось до 7 (восьмая кривая на рис. 29а вызвана наличием кристаллографически разных атомов An в s11), тогда как серий с аномальной зависимостью (с минимумом на Np, а не Pu) осталось две (s8 и s12, рис. 29б). Отметим, что исследование большинства кристаллов

аномальных серий $s8$ и $s12$ и нормальных серий $s5$, $s11$, $s15$ – $s17$ выполнено на одном и том же оборудовании. Поэтому аномальный вид кривых $R_{sd}(Z)$ на рис. 29б, по-видимому, является следствием недостаточно высокого качества Pu-содержащих кристаллов.

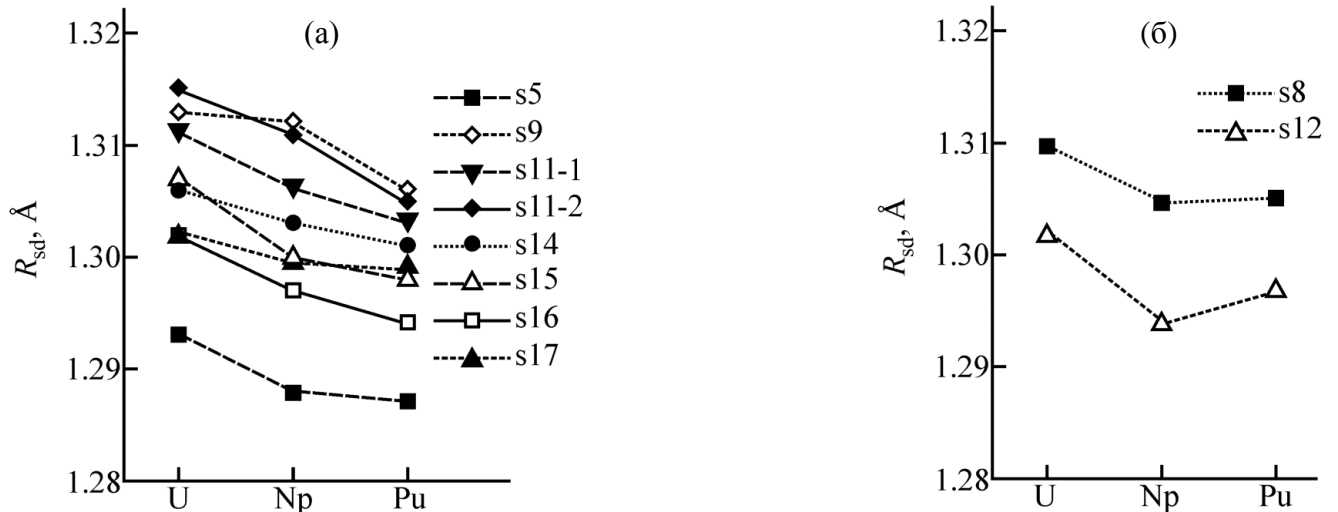


Рис. 29. Изменение R_{sd} атомов An(VI) в комплексах AnO_8 в ряду U – Np – Pu для изоструктурных серий кристаллов, изученных при 100 К. (а) Соединения с нормальным актинидным сжатием. (б) Соединения с аномальной зависимостью $R_{sd}(Z)$.

Так, согласно [73,216] в аномальных сериях $s8$ и $s12$ съемка кристаллов соединений Pu была проведена в диапазонах, максимальный угол отражения для которых на 5° меньше, чем для U- или Np-аналогов. В результате для соединений Pu число независимых отражений, использованных при уточнении структур, было в 1.5–1.6 раза меньше, чем для соединений Np. Поэтому и стандартные отклонения для связей An=O или An–O в сериях $s8$ и $s12$ для соединений Pu оказались существенно выше (например, для $s8$ – в 4 раза), чем для Np-аналогов.

Отметим, что разности R_{sd} для атомов Np и Pu в $s8$ и $s12$ (0.0004 и 0.003 Å) существенно меньше, чем $\sigma(d(Pu-O))$ (соответственно 0.005 и 0.02 Å). Поэтому даже сравнительно небольшое уменьшение расстояний Pu–O может принципиально изменить вид кривых на рис. 29б, превратив их в подобные указанным на рис. 29а. Например, можно легко доказать, что в результате сокращения связи Pu=O в $[PuO_2(prop)_2(H_2O)_2]$ на $\sigma(Pu-O) = 0.005$ Å величина R_{sd}

атома Pu уменьшится от 1.3053 до 1.3043 Å, то есть станет меньше, чем R_{sd} атома Np (1.3049 Å) в серии s_8 . На наш взгляд, можно допустить, что минимумы на Np у «аномальных» кривых, показанных на рис. 28б и рис. 29б, являются следствием недостаточно точных структурных данных. Поэтому для плутониевых представителей серий s_1 – s_3 , s_7 , s_8 и s_{12} было бы интересно провести уточнение структур на более качественных монокристаллах при 100 К.

Безразмерный второй момент инерции – G_3 , характеризующий степень сферичности полиэдров ВД, для атомов An(VI) в кристаллах 55 обсуждаемых соединений лежит в области от 0.083 до 0.086. Как и ожидалось, в большинстве изоструктурных серий параметр G_3 последовательно увеличивается в ряду U – Np – Pu (рис. 30а). В семи сериях соединений G_3 в ряду U – Np – Pu изменяется немонотонно и кривая $G_3(Z)$ имеет либо максимум на Np (все четыре серии на рис. 30б), либо, наоборот, минимум на Np (s_4 , s_{16} и s_{18} на рис. 30в). Кроме того, в единственной серии s_2 параметр G_3 монотонно уменьшается в ряду U – Np – Pu (рис. 30в).

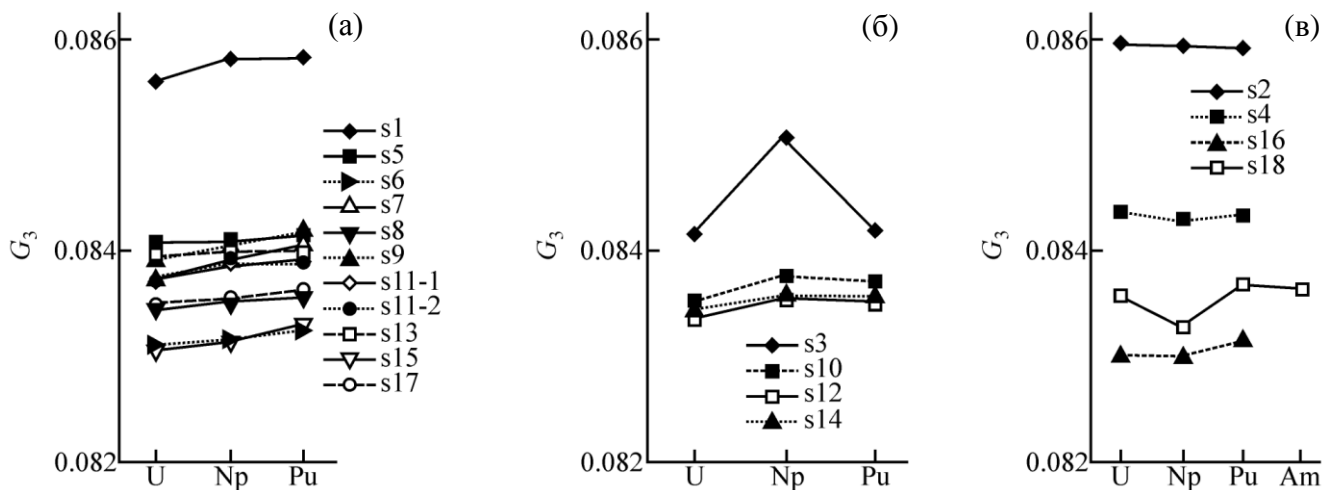


Рис. 30. Изменение G_3 полиэдров ВД атомов An(VI) в структурах кристаллов 55 соединений. (а) Серии изоструктурных соединений с увеличивающимся значением G_3 в ряду U – Np – Pu (кривые для s_{11-1} и s_{11-2} практически совпадают). (б) Серии соединений с максимумом G_3 у полиэдров ВД атомов Np. (в) Серии соединений с минимумом G_3 у полиэдров ВД атомов Np (s_4 , s_{16} и s_{18}) или последовательно уменьшающимся G_3 в ряду U – Np – Pu (s_2).

В отношении рис. 30 обратим внимание на несколько обстоятельств, свидетельствующих об очень высокой чувствительности параметра G_3 к любым изменениям координационной сферы центрального атома An. Во-первых, G_3 заметно и закономерно уменьшается с ростом КЧ атомов An. Так, в обсуждаемой выборке среднее значение G_3 атомов An с КЧ 6, 7 и 8 равно соответственно 0.0858(1), 0.0845(6) и 0.0836(3), т.е. увеличение КЧ на единицу приводит к уменьшению G_3 примерно на 0.001.

Во-вторых, скачкообразное изменение G_3 в ряду родственных или изоструктурных соединений обычно является признаком какой-то ошибки или аномалии. В качестве примера детальнее рассмотрим серию $s3$ ($[AnO_2(DMSO)_5](ClO_4)_2$), в которой, как видно из рис. 30б, параметр G_3 для Np аномально увеличен (≈ 0.085) по сравнению с U или Pu (≈ 0.084). Результаты работ [207,208] показывают, что в комплексе Np связи Np=O значительно короче (среднее $d(Np=O) = 1.70 \text{ \AA}$), чем $d(An=O)$ в U или Pu аналогах (соответственно 1.75 и 1.74 \AA), при том, что средняя длина экваториальных связей $d(An-O)$ в $s3$ (2.38, 2.37 и 2.38 \AA при An = U, Np и Pu) практически совпадает. Указанное уменьшение длины связей Np=O в $s3$, которые являются самыми короткими связями An=O в обсуждаемой выборке, авторы [208] не объяснили. По нашему мнению, скачкообразный рост G_3 для атома Np в серии $s3$ на рис. 30б в конечном итоге вызван аномально короткими связями Np=O, которые одновременно выявляются и другим параметром полиэдра ВД атома Np в $s3$, а именно R_{sd} . Так, из-за сокращения связей Np=O объем полиэдра ВД, а, следовательно, и R_{sd} атома Np обязательно резко уменьшится по сравнению с U и Pu аналогами, что наглядно подтверждает кривая $R_{sd}(Z)$ для серии $s3$ на рис. 28б. Если постулировать, что истинное расстояние Np=O равно $\approx 1.75 \text{ \AA}$, то в результате R_{sd} атома Np в $s3$ увеличится до $\approx 1.292 \text{ \AA}$, а G_3 уменьшится до 0.0842. В итоге обе аномальные зависимости $R_{sd}(Z)$ и $G_3(Z)$ для $s3$ (соответственно на рис. 28б и рис. 30б) приобретут вид, характерный для большинства соединений An(VI) (указан соответственно на рис. 28а и рис. 30а).

Кроме того, результаты анализа термического полиморфизма металлических актинидов с помощью полиэдров ВД убедительно показывают [179], что рост

температуры обычно приводит к уменьшению величины G_3 , причем из «легких» актинидов от Th до Pu этот эффект наиболее сильно проявляется именно для Np и Pu. Поэтому некоторые «аномальные» зависимости $G_3(Z)$, показанные на рис. 30б и рис. 30в, вероятно, вызваны тем, что кристаллы соединений одной и той же изоструктурной серии были охарактеризованы при разных температурах. Наглядным примером может служить единственная четырехчленная серия $s18$ ($\text{Na}[\text{AnO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$) с минимумом на Np (рис. 30в), представители которой при $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ и Am были изучены соответственно при температурах $\approx 300, 153, 120$ и 100 К. По-видимому, неслучайно, что подавляющее большинство соединений, демонстрирующих «стандартную» зависимость $G_3(Z)$ (рис. 30а), было охарактеризовано именно при фиксированной температуре (табл. 8). Наличие на рис. 30б и рис. 30в трех серий ($s12, s14$ и $s16$), изученных при 100 К, по-видимому, является следствием недостаточно точных кристаллоструктурных данных (обсуждены выше для $s12$), от которых полностью зависят результаты оценки параметра G_3 .

В связи с этим заметим, что значения G_3 для атомов Np и Pu ($s14$) или U и Np ($s16$) в этих сериях при округлении до шести знаков после запятой совпадают. Заключение о наличии максимума ($s14$) или минимума ($s16$) на Np в этих сериях опирается на результаты расчета, проведенного с точностью до семи знаков (табл. 8). Заметим, что похожая ситуация имеет место для одного из двух сортов атомов An в серии $s11-2$, в которой только при учете шестого знака выясняется, что для Np G_3 меньше, чем для Pu (табл. 8). Поскольку даже для прецизионно охарактеризованных структур $\sigma(G_3) \approx 0.00001$, то в пределах $\sigma(G_3)$ зависимость $G_3(Z)$ для серии $s14$ и $s16$ можно, на наш взгляд, считать условно стандартной. Попутно заметим, что данные для наиболее надежных серий, указанных на рис. 30а, свидетельствуют, что в изоструктурных соединениях при переходе от U к Np и от Np к Pu параметр G_3 увеличивается в среднем соответственно на $0.00010(6)$ и $0.00007(6)$.

В заключение рассмотрим 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), имеющих R -фактор ≤ 0.05 (указаны в [169,221–223]). Поскольку в «изоструктурной» выборке $s1$ – $s18$ у большинства атомов An КЧ = 8, то при сравнении с «общей» выборкой [169,221–223] 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 (табл. 9) показаны на рис. 31. Отметим, что в «общей» выборке для соединений U, Np и Pu сведения о некоторых представителях изоструктурных серий (например, $s5$, $s13$ и $s14$, табл. 8) отсутствуют, так как они были изучены недавно.

Таблица 9. Некоторые характеристики полиэдров ВД атомов An(VI), образующих в кристаллах КП AnO_8 в виде гексагональной бипирамиды

An	Число атомов	$V_{ВДP}$, Å ³	R_{sd} , Å	G_3	Длина связей в AnO_8 , Å			Литература
					среднее $d(An=O)$	диапазон	среднее	
U	13	9.36(9)	1.3075(44)	0.08349(30)	1.767(16)	1.73–2.62	2.29(31)	*
	128	9.39(15)	1.3088(71)	0.08366(55)	1.768(20)	1.73–3.21	2.30(32)	[221]
Np	13	9.26(12)	1.3026(55)	0.08357(33)	1.756(20)	1.74–2.64	2.28(31)	*
	27	9.29(14)	1.3042(66)	0.08371(36)	1.755(26)	1.70–2.64	2.29(31)	[169]
Pu	13	9.21(8)	1.3002(38)	0.08364(30)	1.747(16)	1.72–2.63	2.28(31)	*
	13	9.20(9)	1.2998(43)	0.08373(21)	1.739(15)	1.72–2.63	2.28(32)	[222]
Am	1	9.16	1.2981	0.08366	1.739(5)	1.74–2.46	2.28(33)	*
	2	9.19(4)	1.2994(18)	0.08368(3)	1.742(6)	1.73–2.49	2.28(32)	[223]

* Использованы данные для соединений серий $s6$ и $s8$ – $s18$. Результаты для серии $s7$ не учитывали, так как КП имеют состав $AnO_2N_2O_4$.

Как видно из рис. 31а, в хорошем согласии с неоднократными заключениями авторов кристаллоструктурных определений (в частности, [72,191–193]) и результатами квантовохимических расчетов [197,198] 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 диоксокационах AnO_2^{2+} . 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, которая кроме $Na[AmO_2(CH_3COO)_3]$ учитывает данные и для $(CH_6N_3)[AmO_2(C_4H_5O_2)_3]$ {ISAXOQ} [196], к сожалению, не имеющего изученных

изоструктурных аналогов, связи $An=O$ в среднем даже чуть длиннее, чем $Pu=O$ (табл. 9, рис. 31а).

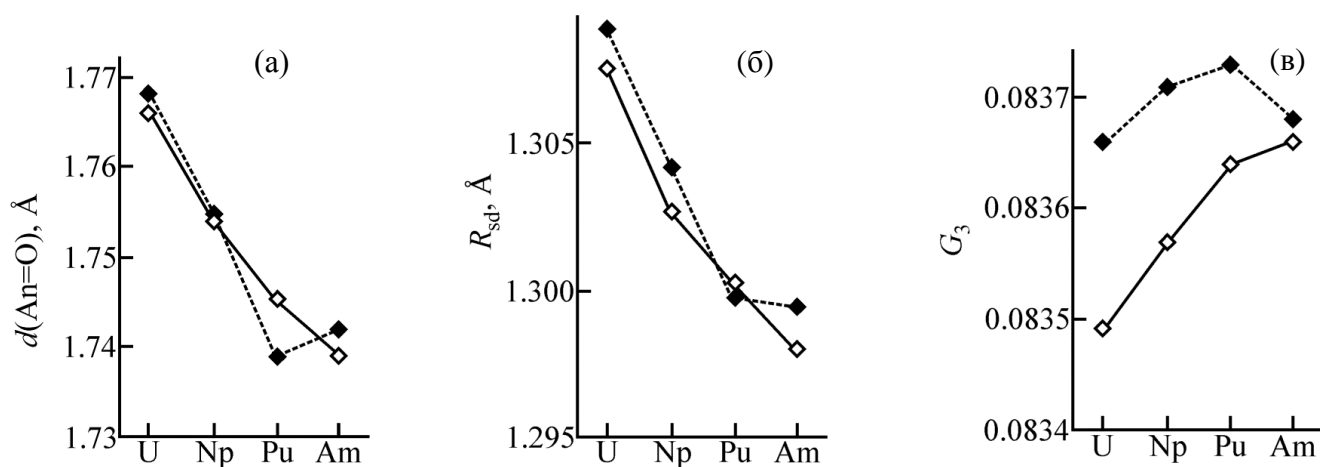


Рис. 31. Изменение средней длины связей $An=O$ (а) и параметров R_{sd} (б) и G_3 (в) полиэдров ВД атомов в комплексах $An^{VI}O_8$ в зависимости от природы An . Во всех случаях точки, отвечающие «общей» выборке, соединены пунктиром, а «изоструктурной» – сплошными линиями.

Похожие изменения происходят и с одномерным аналогом объема полиэдров ВД – R_{sd} (рис. 31б). Так, в ряду $U - Np - Pu - Am$ величина R_{sd} достаточно закономерно уменьшается. Уменьшение R_{sd} при росте Z на 1 (Δ_1) в «изоструктурной» выборке в среднем составляет 0.003 \AA . В то же время в «общей» выборке при переходах $U - Np$ и $Np - Pu$ параметр Δ_1 равен 0.004 \AA , тогда как для перехода $Pu - Am$ величина $\Delta_1 < 0.001 \text{ \AA}$ (рис. 31б, табл. 9). Последний факт показывает, что в общем случае рост числа $5f$ -электронов при переходе от $Pu(VI)$ к $Am(VI)$ сопровождается относительно небольшим сжатием полиэдров ВД по сравнению с переходами от $U(VI)$ к $Np(VI)$ и $Pu(VI)$. Отметим, что уменьшение R_{sd} атомов An в кислородсодержащих соединениях в ряду $U - Np - Pu - Am$ независимо от валентного состояния и КЧ актинидов при увеличении Z на 1 также не превышает 0.01 \AA . В частности, для соединений, содержащих полиэдры $An^{III}O_9$ с трехшапочной тригонально-призматической координацией, среднее $\Delta_1 = 0.006 \text{ \AA}$ [201], для полиэдров $An^{IV}O_8$ в форме куба $\Delta_1 = 0.008 \text{ \AA}$ [179], а для перехода между октаэдрами $Np^{VII}O_6$ и $Pu^{VII}O_6$ $\Delta_1 = 0.006 \text{ \AA}$ [169,222]. Согласно работе [224]

уменьшение R_{sd} атомов в случае лантанидного сжатия также происходит с шагом $< 0.01 \text{ \AA}$. Так, при переходах от $\text{Ce}^{\text{III}}\text{O}_n$ к $\text{Lu}^{\text{III}}\text{O}_n$ ($4 \leq n \leq 12$) среднее $\Delta_1 = 0.007 \text{ \AA}$ [224].

Зависимости $G_3(Z)$, представленные на рис. 31в, показывают, что актинидное сжатие $\text{An}(\text{VI})$ имеет принципиально важную особенность. Так, в ряду $\text{U} - \text{Np} - \text{Pu}$ 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 $\text{Am}(\text{VI})$ в «изоструктурной» выборке, которая подтверждается и данными «общей» выборки (рис. 31в, табл. 9). Обнаруженный рост сферичности полиэдров ВД атомов $\text{Am}(\text{VI})$ хорошо согласуется с данными работы [181], 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 $\text{An}(\text{VI})$ с КЧ 8. Поэтому, учитывая вышеупомянутые результаты квантовохимического исследования комплексов $[\text{AnO}_2(15\text{-crown-5})]^{2+}$, где $\text{An}(\text{VI}) = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$ [198], согласно которым длина связей $\text{An}=\text{O}$ начинает увеличиваться только с Cm (а не Am , как показывает рис. 31а), не исключено, что степень участия $5f$ -электронов в образовании связей может зависеть и от КЧ атомов $\text{An}(\text{VI})$. К сожалению, проверка такой зависимости невозможна по нескольким причинам. Так, до сих пор не имеется ни одного охарактеризованного изоструктурного ряда соединений, содержащих атомы шестивалентных $\text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ и Am с КЧ 7. Кроме того, отсутствуют какие-либо экспериментальные данные не только о строении, но даже и о существовании соединений $\text{Cm}(\text{VI})$.

3.8. Кристаллохимические особенности термического полиморфизма актинидов

В последние десятилетия надежно установлено, что актиниды ($5f$ -металлы) принципиально отличаются от лантанидов ($4f$ -металлов) степенью участия f -электронов в образовании химических связей [181,182,225–227]. В лантанидах $4f$ -оболочка сильно сжата ядром и локализованные $4f$ -электроны практически не участвуют в химическом связывании. Следствием этого является, в частности, известный эффект лантанидного сжатия, заключающийся в закономерном уменьшении атомных или ионных радиусов лантанидов с ростом их атомного номера. В то же время кристаллоструктурные данные в сочетании с результатами спектроскопических исследований и квантовохимических расчетов разного уровня показали [181,228–234], что по механизму образования связей в металлическом состоянии актиниды могут быть разделены на две подгруппы. В одной из них («легкие» актиниды от Th до Pu) $5f$ -орбитали делокализованы и участвуют в образовании металлической связи, а в другой («тяжелые» актиниды от Am до Cf) – происходит резкое сжатие и локализация $5f$ -оболочки, вследствие чего роль связывающих начинают выполнять (spd)³-электроны, а $5f$ -электроны практически не участвуют в связывании [181,182,225–227]. Разная степень участия $5f$ -электронов в связывании атомов отражается и на особенностях полиморфизма актинидов. Так, структуры кристаллов «легких» актинидов устойчивы при давлениях до 100 ГПа [181]. В то же время при атмосферном давлении для них характерен термический полиморфизм, причем в отличие от большинства s - или d -металлов, которые имеют высокосимметричные кубические или гексагональные решетки, протактиний, уран, нептуний и плутоний кристаллизуются в тетрагональной, ромбической или моноклинной сингонии. Хотя для трансплутониевых актинидов характерен не термический, а барический полиморфизм, они также образуют структуры ромбической или моноклинной [226,232,235,236], а для калифорния даже триклинной [237] сингонии.

Авторы обзора [181] отметили, 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 актинида в структуре кристаллов некоторого вещества? Насколько нам известно, 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 [181,182]). 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 качестве примера рассмотрим недавно охарактеризованную ромбическую модификацию UO_2 {160815}, существующую при давлении выше 33 ГПа [166]. Авторы [166] на основании того, что большинство расстояний U-U превышает 3.5 \AA , а среднее $d(\text{U-U})$ равно 3.67 \AA , сделали вывод об отсутствии делокализации $5f$ -электронов урана. Однако если учитывать только три наиболее коротких расстояния U-U (лежат в диапазоне $3.37\text{--}3.47 \text{ \AA}$), то вывод будет диаметрально противоположным. Указанный пример свидетельствует о необходимости разработки дополнительных критериев, позволяющих исключительно на основе кристаллоструктурных данных объективно и однозначно выявлять наличие (или отсутствие) связывающих $5f$ -взаимодействий между атомами актинидов в кристаллических веществах. Учитывая некоторые имеющиеся результаты [123,163,221,238–241], мы предположили, что такие критерии удастся создать на основе характеристик полиэдров ВД.

Как известно [19,20], в рамках СМСК любой кристалл можно рассматривать как решетчатое покрытие пространства совокупностью полиэдров ВД, соприкасающихся конгруэнтными гранями. Каждому кристаллографическому сорту атомов отвечает определенный полиэдр ВД (или атомный домен), любая внутренняя точка которого находится ближе к ядру своего атома. Каждый полиэдр ВД имеет определенную форму, огранку и симметрию, которая совпадает с сайт-симметрией ядра атома в структуре вещества и соответствует одной из 32 возможных кристаллографических точечных групп. Число соседних атомов,

окружающих базисный в структуре кристалла, равно общему числу граней полиэдра ВД (N_f). Именно величина N_f , как отмечал Уэллс [242], является однозначной характеристикой КЧ атома в структурах металлов и интерметаллических соединений.

Для всех актинидов, изученных при атмосферном давлении, сведения о строении которых имеются в банке кристаллоструктурных данных [31] или опубликованы в научной литературе, были рассчитаны важнейшие характеристики полиэдров ВД всех кристаллографически разных атомов в структурах металлов (табл. 10) [179]. Как видно из рис. 32, 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. Практически линейное уменьшение R_{sd} с ростом Z атомов An (коэффициент корреляции ≈ 0.97) в подрешетках из атомов металла в структурах диоксидов (кривая (а) на рис. 32) можно считать наглядным примером существования эффекта актинидного сжатия. Однако аналогичная зависимость для атомов An в структурах металлов (кривая (б) на рис. 32) имеет совершенно иной вид.

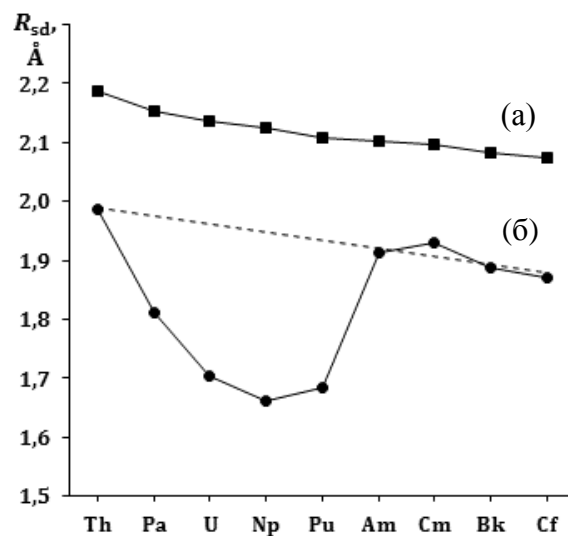


Рис. 32. Зависимость R_{sd} атомов An от природы актинида при стандартных условиях в подрешетках из атомов An в кристаллах AnO_2 (а) и структурах металлов (б). Пунктиром показана линейная зависимость R_{sd} от природы An в металлах, выполняющаяся только для Th, Am, Cm, Bk и Cf.

Таблица 10. Характеристики полиэдров ВД атомов актинилов в структурах металлов при атмосферном давлении *

Поли-морф	T, К	Простр. группа	Сайт-сим. An	N _f	V _{VDP} , Å ³	S _{VDP} , Å ²	R _{sd} , Å	D _A , Å	G ₃	d(An-An), Å		Рефкод	Лите-ратура
										диапазон	среднее		
α-Th	298	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	<i>O_h</i>	12	32.85	54.83	1.987	0	0.078745	3.595 (×12)	3.595	{653236}	[164]
β-Th	1723	<i>Im</i> $\bar{3}m$	<i>O_h</i>	14	34.71	56.56	2.024	0	0.078543	3.559–4.110	3.80(28)	{76038}	[30]
α-Pa	298	<i>I4/mmm</i>	<i>D_{4h}</i>	14	24.87	45.48	1.811	0	0.078935	3.210–3.921	3.42(33)	{648332}	[164]
β-Pa	1673	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	<i>O_h</i>	12	31.59	53.42	1.961	0	0.078745	3.548 (×12)	3.548	{648331}	[164]
α-U	4.2	<i>Cmcm</i>	<i>C_{2v}</i>	12	20.58	40.72	1.700	0.046	0.079453	2.743–3.333	3.13(25)	{106205}	[243]
α-U	50	<i>Cmcm</i>	<i>C_{2v}</i>	12	20.54	40.67	1.699	0.046	0.079469	2.741–3.336	3.13(25)	{43341}	[243]
α-U	78	<i>Cmcm</i>	<i>C_{2v}</i>	12	20.55	40.69	1.699	0.046	0.079461	2.744–3.335	3.13(25)	{653376}	[243]
α-U	298	<i>Cmcm</i>	<i>C_{2v}</i>	12	20.75	40.93	1.705	0.046	0.079437	2.753–3.343	3.14(25)	{106204}	[243]
α-U	870	<i>Cmcm</i>	<i>C_{2v}</i>	12	21.51	41.82	1.725	0.040	0.079256	2.819–3.361	3.14(22)	{43340}	[244]
β-U	955	<i>P4₂/mnm</i>	<i>D_{2h}</i>	12	20.49	39.88	1.698	0	0.078566	2.936–3.232	3.09(13)	{76490}	[245]
			<i>C_{2v}</i>	15	23.27	42.82	1.771	0.008	0.078493	2.907–3.587	3.32(21)		
			<i>C_s</i>	14	21.88	41.30	1.735	0.011	0.078874	2.763–3.587	3.24(23)		
			<i>C_s</i>	12	20.88	40.46	1.708	0.020	0.078536	2.936–3.354	3.11(13)		
			<i>C_s</i>	14	22.29	41.96	1.746	0.020	0.078861	2.907–3.540	3.26(25)		
γ-U	1060	<i>Im</i> $\bar{3}m$	<i>O_h</i>	14	22.06	41.80	1.740	0	0.078543	3.060–3.533	3.26(24)	{52536}	[245]
α-Np	298	<i>Pm</i> <i>cn</i>	<i>C_s</i>	12	18.80	38.77	1.649	0.061	0.080732	2.599–3.627	3.07(36)	{44378}	[246]
			<i>C_s</i>	16	19.65	39.67	1.674	0.101	0.081206	2.599–3.712	3.27(41)		
β-Np	590	<i>P4/nmm</i>	<i>D_{2d}</i>	14	20.23	39.85	1.690	0	0.079457	2.758–3.463	3.18(29)	{44379}	[247]
			<i>C_{4v}</i>	14	20.40	39.99	1.695	0.100	0.079559	2.758–3.565	3.22(33)		
γ-Np	873	<i>Im</i> $\bar{3}m$	<i>O_h</i>	14	21.81	41.48	1.733	0	0.078543	3.048–3.520	3.25(24)	{76262}	[247]
α-Pu	291	<i>P2₁/m</i>	<i>C_s</i>	12	18.93	39.09	1.653	0.042	0.081151	2.519–3.509	3.11(40)	{31692}	[248]
			<i>C_s</i>	14	20.19	40.07	1.689	0.034	0.080628	2.617–3.626	3.21(37)		
			<i>C_s</i>	14	19.37	39.08	1.666	0.112	0.080727	2.547–3.529	3.18(38)		
			<i>C_s</i>	14	19.20	38.78	1.661	0.095	0.080577	2.551–3.509	3.15(35)		
			<i>C_s</i>	14	19.94	39.72	1.682	0.073	0.080636	2.551–3.563	3.20(37)		
			<i>C_s</i>	14	20.33	40.02	1.693	0.158	0.080591	2.576–3.626	3.23(37)		
			<i>C_s</i>	14	20.12	40.02	1.687	0.138	0.080981	2.519–3.567	3.22(38)		
			<i>C_s</i>	16	22.14	41.88	1.742	0.043	0.079572	2.705–3.567	3.31(29)		

Продолжение таблицы 10

Поли-морф	T, К	Простр. группа	Сайт-сим. An	N _f	V _{VDP} , Å ³	S _{VDP} , Å ²	R _{sd} , Å	D _A , Å	G ₃	d(An-An), Å		Рефкод	Лите-ратура
										диапазон	среднее		
β-Pu	463	I2/m	C _{2h}	12	21.37	41.01	1.721	0	0.078513	2.976–3.283	3.14(12)	{43336}	[249]
			C _s	15	24.10	43.85	1.792	0.032	0.078299	3.034–3.944	3.37(22)		
			C _s	13	21.63	41.45	1.728	0.073	0.079010	2.820–3.439	3.21(24)		
			C _s	15	22.86	42.85	1.761	0.020	0.079139	2.820–3.944	3.35(33)		
			C ₂	14	22.31	42.43	1.746	0.026	0.079631	2.825–3.663	3.29(32)		
			C ₁	14	23.18	42.94	1.769	0.016	0.078663	2.933–3.559	3.29(19)		
			C ₁	13	21.40	41.57	1.722	0.045	0.079782	2.600–3.831	3.24(34)		
γ-Pu	508	Fddd	D ₂	14	23.14	43.31	1.768	0	0.078896	3.026–3.761	3.33(30)	{44866}	[250]
δ-Pu	623	Fm $\bar{3}m$	O _h	12	24.85	45.52	1.810	0	0.078745	3.276 (×12)	3.276	{44768}	[250]
δ'-Pu	738	F4/mmm	D _{4h}	14	24.80	45.44	1.809	0	0.078743	3.250–4.489	3.45(44)	–	[251]
ε-Pu	783	Im $\bar{3}m$	O _h	14	24.09	44.34	1.792	0	0.078543	3.151–3.639	3.36(25)	{43709}	[250]
Am-I	293	P6 ₃ /mmc	D _{3d}	12	29.27	50.77	1.912	0	0.0787464	3.451–3.468	3.459(9)	{43354}	[252]
			D _{3h}	12	29.27	50.77	1.912	0	0.0787464	3.451–3.468	3.459(9)		
Cm-I	298	P6 ₃ /mmc	D _{3d}	12	30.06	51.68	1.929	0	0.0787475	3.478–3.502	3.49(1)	{52923}	[253]
			D _{3h}	12	30.06	51.68	1.929	0	0.0787475	3.478–3.502	3.49(1)		
Bk-I	298	P6 ₃ /mmc	D _{3d}	12	28.18	49.50	1.888	0	0.0787479	3.403–3.428	3.42(1)	{617259}	[235]
			D _{3h}	12	28.18	49.50	1.888	0	0.0787479	3.403–3.428	3.42(1)		
Cf-I	298	P6 ₃ /mmc	D _{3d}	12	27.37	48.55	1.870	0	0.0787451	3.382–3.384	3.383(1)	–	[254]
			D _{3h}	12	27.37	48.55	1.870	0	0.0787451	3.382–3.384	3.383(1)		

* Для каждого независимого атома An указаны: N_f – число граней полиэдра ВД; V_{VDP} – объем полиэдра ВД; S_{VDP} – площадь поверхности полиэдра ВД; R_{sd} – радиус сферы, объем которой равен V_{VDP}; D_A – смещение ядра атома An из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G₃ – безразмерная величина второго момента инерции полиэдра ВД; d(An-An) – длина контактов An-An в полиэдре ВД. В скобках даны среднеквадратичные отклонения. Рефкод – код соединения в ICSD [31].

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 [181,182]. 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.

Имеющиеся данные показывают, что при стандартных условиях в структурах металлов значения R_{sd} для четырех актинидов (Pa, U, Np и Pu) аномально понижены (примерно на 0.2–0.3 Å) по сравнению с линейной зависимостью (показана пунктиром на рис. 32), которая выполняется только для Th, Am, Cm, Bk и Cf. Сравнение кратчайших расстояний (d_{min}) между атомами в структурах металлических актинидов с удвоенными квантовохимическими орбитальными радиусами (r_s) тех же элементов показывает (рис. 33), что разность $2r_s - d_{min}$ для Th, Am, Cm, Bk и Cf не превышает 0.2 Å, тогда как для Pa, U, Np и Pu она составляет соответственно $\approx 0.4, 0.8, 0.9$ и 1.0 Å, достаточно закономерно увеличиваясь с ростом числа $5f$ -электронов (n_f) для «легких» актинидов. Поэтому наличие в структурах металлических Pa, U, Np и Pu коротких расстояний с $d(\text{An-An}) < 3.5$ Å с учетом [181,182,225–227] можно считать следствием взаимодействий между атомами An, возникающих при участии $5f$ -электронов. Именно такие резко сокращенные по сравнению с удвоенными орбитальными радиусами межатомные контакты обеспечивают возможность образования $5f$ -зоны, существование которой установлено для металлических Pa, U, Np и Pu [181].

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, хотя спектроскопические данные показывают, что в металлическом тории на $5f$ -орбиталях Th в среднем содержится около 0.5 электрона [181]) и исчезают у Am, Cm, Bk и Cf, в валентной оболочке которых из-за увеличения числа $5f$ -электронов (n_f от 7 до 10) могут заселяться не только связывающие, но и разрыхляющие орбитали. Поэтому только в случае Pa, U, Np и Pu, для атомов которых

соответственно $n_f = 2, 3, 4$ и 6 , в структурах металлов происходит «суперсжатие» электронных оболочек из-за связывающих $5f$ -взаимодействий. Отметим, что при стандартных условиях в кристаллах AnO_2 из-за образования связей $An-O$ и экранирования атомов An атомами кислорода минимальные $d(An-An)$ в актинидных подрешетках на $0.3-0.6 \text{ \AA}$ превышают $2r_s$. Поэтому $5f$ -взаимодействия между атомами An в диоксидах при атмосферном давлении невозможны, вследствие чего для кристаллов AnO_2 наблюдается обычный эффект актинидного сжатия (рис. 32), аналогичный известному лантанидному сжатию.

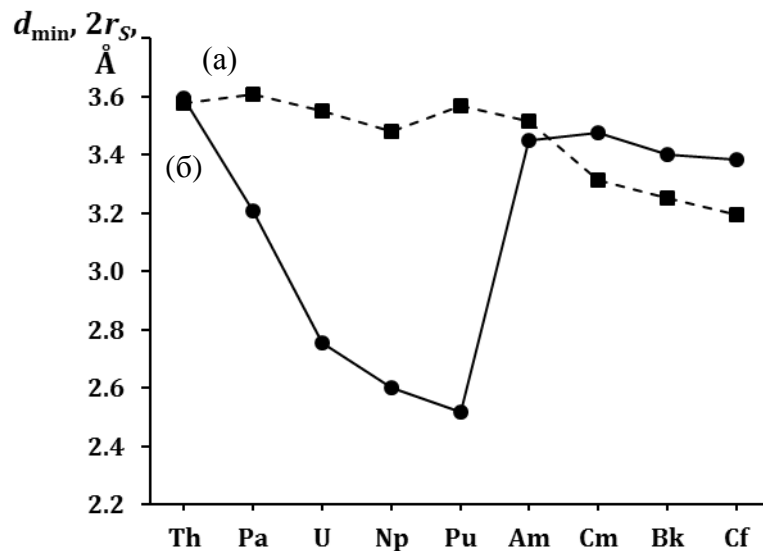


Рис. 33. Зависимость удвоенных орбитальных радиусов An (а) и кратчайших расстояний между атомами в структурах металлов при стандартных условиях (б) от природы An .

Имеющиеся данные показывают, что изменение числа $5f$ -электронов в валентной оболочке актинидов отражается не только на кратчайших расстояниях между атомами в структурах металлов, но 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 (соответственно $n_f = 0, 7, 7, 9$ и 10) величина G_3 в пределах пяти знаков после запятой совпадает и равна 0.07874 (табл. 10), несмотря на то, что Th образует решетку с кубической (трехслойную гранецентрированную кубическую шаровую упаковку), а Am, Cm, Bk и Cf – с гексагональной симметрией

(четырёхслойную шаровую упаковку). В то же время в структурах Pa, U, Np и Pu связывающие $5f$ -взаимодействия вызывают сильное искажение координационной сферы атомов An. На макроскопическом уровне такое искажение приводит к закономерному понижению симметрии кристаллических решеток, реализующихся при стандартных условиях, от кубической (Th) до тетрагональной (Pa), ромбической (U, Np) или моноклинной (Pu). Одновременно растёт и число кристаллографически разных атомов в структуре металла от 1 (Th, Pa, U) до 2 (Np) и 8 (Pu), которое для Am, Cm, Bk и Cf уменьшается до 2.

На микроскопическом уровне усиление связывающих $5f$ -взаимодействий приводит к искажению координационной сферы (или повышению неравномерности во взаимном размещении атомов металла), что проявляется в росте G_3 от 0.0787 (Th) до 0.0789 (Pa), 0.0794 (U), 0.0810 (Np) и 0.0806 (Pu) (рис. 34). Заметим, что для Pu указана средняя величина G_3 для 8 разных атомов в ячейке, при этом максимальное значение достигает 0.0812. Для всех трансплутониевых актинидов параметр G_3 скачкообразно понижается до того же значения 0.0787, что и у тория. Отметим, что кривая (б) на рис. 33 подобна зеркальному отражению кривой, указанной на рис. 34, относительно горизонтальной пунктирной линии. Это сходство свидетельствует, что параметр G_3 очень чутко реагирует на искажение координационной сферы, вызванное появлением контактов An-An, укороченных по сравнению с удвоенным орбитальным радиусом атомов An. Деформация координационной сферы и, как следствие, рост G_3 при переходе от тория к плутонию (рис. 34), сопровождается также закономерным понижением симметрии позиций, занимаемых атомами в структурах. Так, атомам Th отвечает сайт-симметрия O_h , Pa – D_{4h} , U – C_{2v} , Np и Pu – C_s , тогда как в структурах Am, Cm, Bk и Cf сосуществуют атомы с сайт-симметрией D_{3d} и D_{3h} .

Для структур металлов, демонстрирующих обычный эффект актинидного сжатия (Th, Am, Cm, Bk и Cf, рис. 32, рис. 33, рис. 34), 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. Восемь из них

удалены от центрального на 3.21 Å, два – на 3.24 Å, а четыре – на 3.92 Å. 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 Å, причем для половины атомов Np и трех из восьми атомов Pu D_A составляет от 0.10 до 0.16 Å (табл. 10, рис. 35).

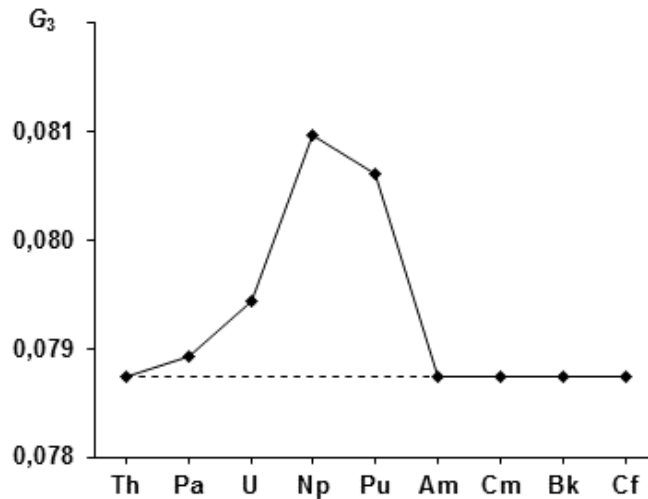


Рис. 34. Зависимость G_3 для полиэдров ВД атомов в структурах металлов при стандартных условиях от природы An. На горизонтальной линии при $G_3 = 0.0787$ (часть ее указана пунктиром) находятся элементы, для которых при стандартных условиях наблюдается обычное актинидное сжатие.

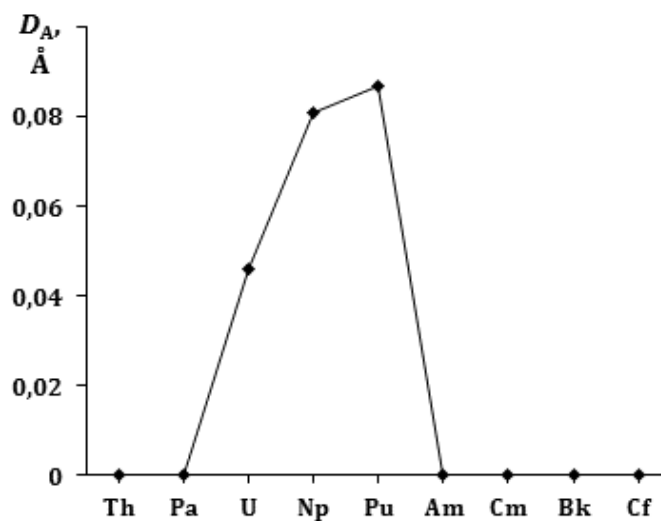


Рис. 35. Зависимость среднего значения D_A от природы An для полиэдров ВД атомов в структурах металлов при стандартных условиях. На горизонтальной линии при $D_A = 0$ находятся элементы (исключение – Pa), для которых наблюдается обычное актинидное сжатие.

Учитывая данные [123,163,221,238,239], 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 (обычно четырех, только у Pu1 и Pu8 их соответственно пять и три) в области 2.75–2.85 Å (U), 2.60–2.63 Å (Np) и 2.52–2.78 Å (Pu), которые отделены очень большим и почти одинаковым разрывом (0.41, 0.42 и 0.44 Å соответственно для U, Np и Pu) от остальных контактов, лежащих в диапазоне 3.05–3.71 Å (табл. 10). По мнению Захариасена [248], 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 [255], обозначим вакантную позицию X, занятую в такой бипирамиде стереохимически активной электронной парой, символом E . При наличии одной E -пары в экваториальной плоскости бипирамида AnX_5 превращается в бисфеноид AnX_4E . Такую бисфеноидную координацию имеют все атомы в структуре α -U и половина атомов в α -Np (рис. 36а). У другой половины атомов нептуния E -пара находится в аксиальной, а не экваториальной позиции бипирамиды и поэтому КП Np2 имеет форму тригональной пирамиды AnX_4E (рис. 36б). Наиболее сложной является структура α -Pu, содержащая восемь разных атомов металла с КЧ 5, 4 или 3. У единственного атома с КЧ 5 – Pu1 – КП представляет собой искаженную тригональную бипирамиду AnX_5 (рис. 36в). Как и в α -Np, в α -Pu у одной половины атомов с КЧ 4 – Pu2, Pu5 и Pu6 – КП имеют форму сильно искаженных бисфеноидов (рис. 36а), а у другой – Pu3, Pu4 и Pu7) – тригональных пирамид AnX_4E с вакантной аксиальной позицией (рис. 36б). Единственный атом с КЧ 3 – Pu8 – 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.

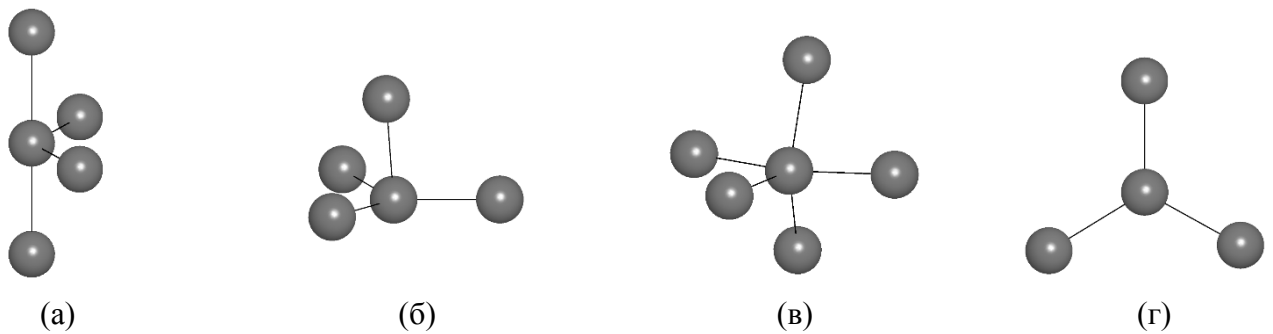


Рис. 36. Окружение атомов An в структурах α -модификаций U, Np и Pu: (а) бисфеноид AnX_4E ; (б) тригональная пирамида AnX_4E ; (в) тригональная бипирамида AnX_5 ; (г) треугольник AnX_3E_2 .

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 , табл. 10). Сопоставление радиусов сферических доменов в структурах полиморфов показывает, что с ростом температуры значение R_{sd} атомов An обычно закономерно увеличивается (рис. 37). 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. 37. Вторая менее заметная аномалия на рис. 37 обнаружена для α -U, который устойчив до 942 К, однако при понижении температуры из-за особенностей теплового расширения [243] 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.

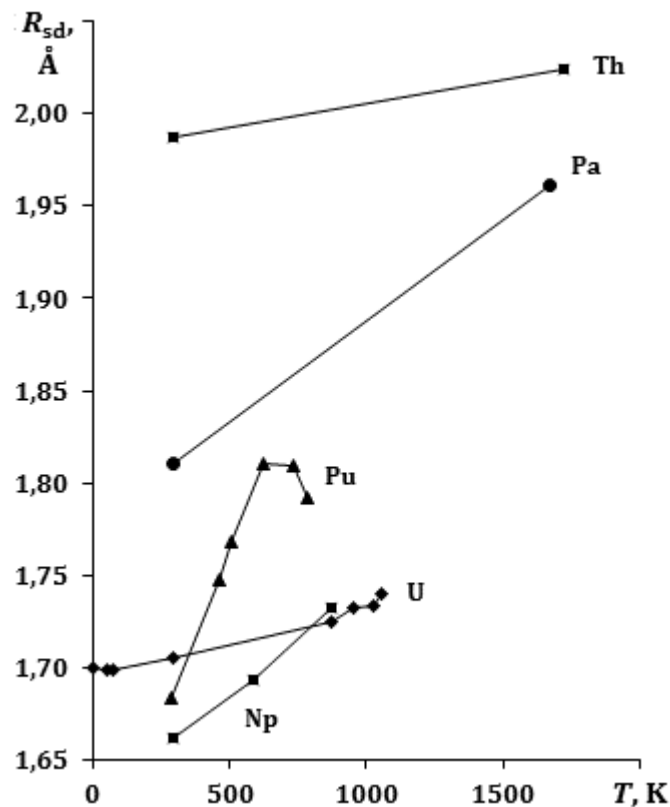


Рис. 37. Зависимость среднего значения R_{sd} атомов Th, Pa, U, Np и Pu в структурах металлов от температуры.

Имеющиеся данные показывают, что термический полиморфизм в целом сопровождается повышением симметрии кристаллов (от моноклинной сингонии к ромбической, далее к тетрагональной и кубической, табл. 10). Одновременно, как правило, повышается и сайт-симметрия атомов в структурах металлов. Например, в α -Np атомы занимают позиции с симметрией C_s , в β -Np – уже D_{2d} или C_{4v} , а в γ -Np – O_h . В то же время превращения $\alpha \rightarrow \beta$ для урана и плутония имеют уникальные особенности. Так, вместо единственного кристаллографического сорта атомов с сайт-симметрией C_{2v} , имеющегося в α -U, в β -U возникает пять разных атомов, причем один из них имеет более высокую (D_{2h}), один – исходную (C_{2v}), а три – более низкую (C_s) симметрию. В структуре α -Pu имеется 8 кристаллографически разных атомов с одинаковой сайт-симметрией C_s , тогда как в β -Pu присутствует 7 независимых атомов. Для трех из них сохраняется исходная симметрия C_s , два имеют повышенную (C_{2h} и C_2), а два – пониженную (C_1) симметрию. Особо ведет себя и торий, для которого сайт-симметрия атомов (O_h) в двух полиморфах остается

постоянной, хотя увеличивается число граней полиэдра ВД (табл. 10), поскольку превращение $\alpha\text{-Th} \rightarrow \beta\text{-Th}$ приводит к изменению ГЦК упаковки на ОЦК упаковку. Хотя такую же максимально возможную в кристаллах сайт-симметрию O_h непосредственно перед плавлением имеют атомы всех легких актинидов, структура их кристаллов различается, так как $\beta\text{-Pa}$ имеет ГЦК решетку, тогда как $\beta\text{-Th}$, $\gamma\text{-U}$, $\gamma\text{-Np}$ и $\varepsilon\text{-Pu}$ образуют ОЦК решетку.

Предпочтительность ОЦК решетки для предрасплавной структуры кристаллов с позиций СМСК объясняется тем, что именно этой решетке отвечает редчайшее трехмерно-периодическое покрытие пространства шарами одинакового радиуса [61], в котором атомы наиболее равномерно располагаются относительно друг друга. Количественной оценкой равномерности взаимного размещения атомов и является вышеуказанный безразмерный параметр G_3 , который для ОЦК структуры независимо от размера элементарной ячейки имеет величину 0.078543, минимально отличающуюся от теоретического значения 0.07697 для сферы. Поэтому для любой альтернативной трехмерно-периодической структуры параметр G_3 будет иметь величину, превышающую указанное значение для ОЦК решетки (например, для ГЦК структуры $G_3 = 0.078745$). С учетом сказанного неудивительно, что все термические фазовые переходы для «легких» актинидов сопровождаются закономерным уменьшением среднего значения G_3 для полиэдров ВД атомов в структурах кристаллов, которое во всех случаях стремится к минимальному предельному значению 0.078543, соответствующему именно ОЦК решетке (рис. 38).

Отметим, что данные для $\beta\text{-Pa}$, имеющего не ОЦК, а ГЦК структуру, опираются на результаты единственной работы [164], в которой отмечено наличие в исследованном $\beta\text{-Pa}$ незначительных количеств N и O. Авторы работы [225], недавно изучившие поведение Pa при высоком давлении, не обнаружили $\beta\text{-Pa}$. Поэтому не исключено, что ГЦК структура протактиния стабилизирована примесями PaN и PaO, которые также относятся к пространственной группе $Fm\bar{3}m$, причем параметр кубической ячейки для $\beta\text{-Pa}$ (5.018 Å) лежит практически посередине между таковыми для PaN (5.047 Å) и PaO (4.961 Å) [164]. На наш

взгляд, можно ожидать, что со временем удастся охарактеризовать и теоретически возможную ОЦК форму Pa, тем более, что область ее возможного существования ($\approx 1700\text{--}1800\text{ K}$) до сих пор не изучалась.

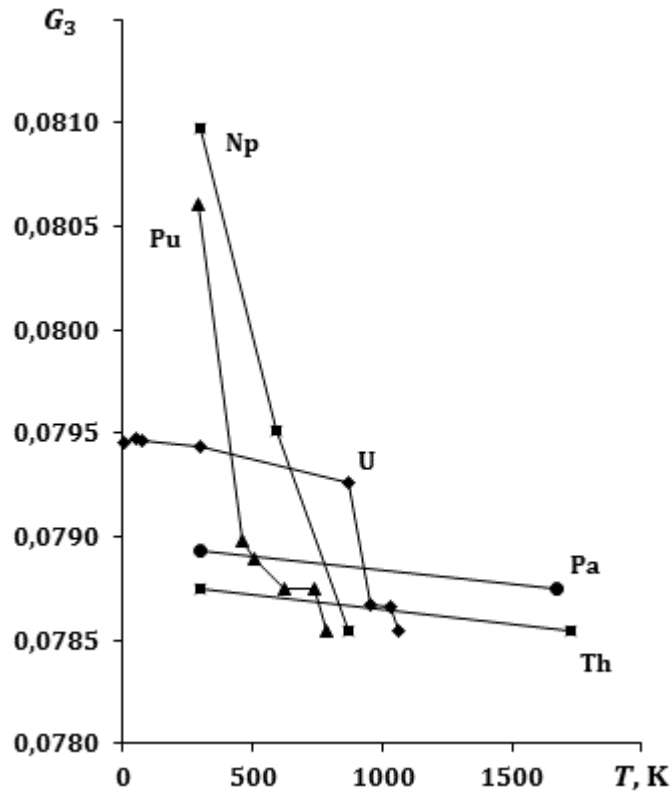


Рис. 38. Зависимость среднего значения G_3 атомов Th, Pa, U, Np и Pu в структурах металлов от температуры.

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 (рис. 39). 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 (рис. 40). 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 $D_A = 0$.

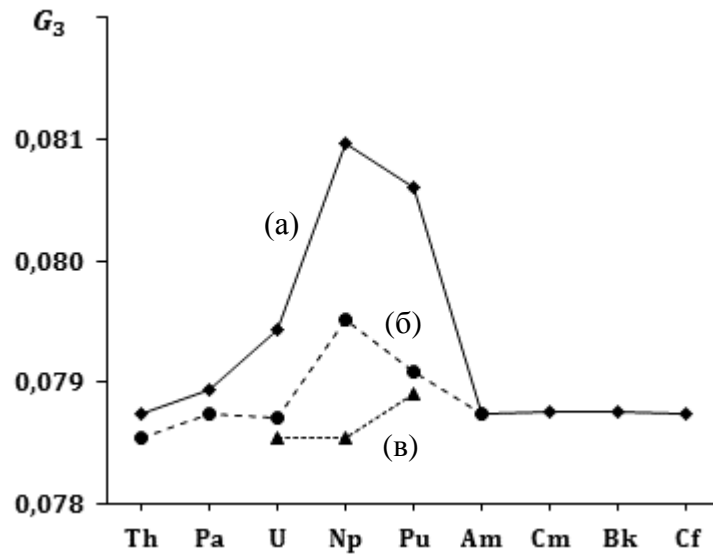


Рис. 39. Зависимость средних значений G_3 для полиэдров ВД атомов в структурах кристаллов от природы актинида для α - (а), β - (б) и γ - (в) модификаций.

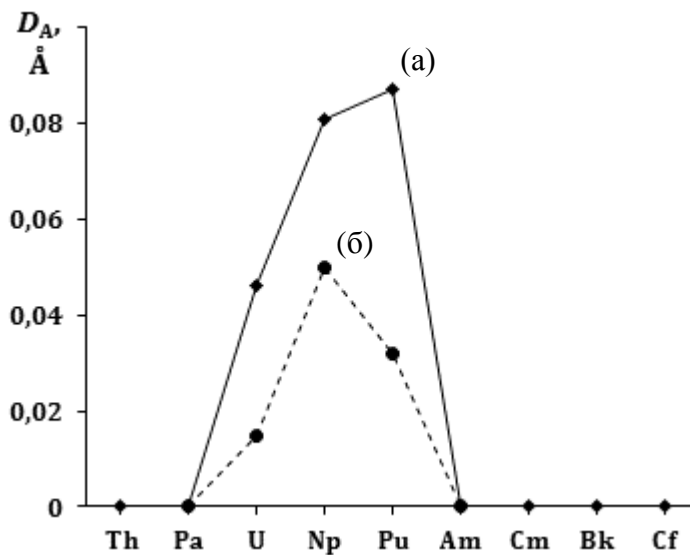


Рис. 40. Зависимость D_A для полиэдров ВД атомов в структурах кристаллов от природы актинида для α - (а) и β - (б) модификаций.

Как видно из табл. 10, переходы $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ для U, Np и Pu сопровождаются однотипными изменениями межатомных расстояний $d(\text{An}-\text{An})$ в структурах кристаллов. Так, во всех случаях закономерно увеличивается минимальная (d_{\min}) и средняя (d_m) длина контактов An-An в полиэдрах ВД атомов An. Например, для α -, β - и γ -U соответственно $d_{\min} = 2.75, 2.89$ и 3.06 \AA , а $d_m = 3.14, 3.21$ и 3.26 \AA . При этом во всех случаях одновременно сокращается и разность между самым длинным

и наиболее коротким контактом An-An (в частности, для U она равна 0.59, 0.57 и 0.47 Å). Только самые длинные контакты $d(\text{An-An})$ в полиэдрах ВД приближаются к значениям удвоенных орбитальных радиусов актинидов ($2r_s$ на рис. 33) или даже незначительно их превышают (Np и Pu). Например, для α -, β - и γ -U соответственно $d_{\max} = 3.34, 3.46$ и 3.53 Å, тогда как $2r_s = 3.55$ Å.

Представленные выше результаты свидетельствуют, что параметры D_A и G_3 являются интегральными характеристиками атомов, чутко реагирующими на изменения степени деформации их координационной сферы при фазовых переходах. Существенно, что совместно с R_{sd} они учитывают все важнейшие особенности реальных наборов межатомных расстояний d и валентных углов φ , которые реализуются в КП атомов, и дают возможность заменять объемные массивы (d, φ) единственным количественным параметром (D_A, G_3 или R_{sd}), имеющим строго определенный физический смысл. Именно поэтому характеристики полиэдров ВД оказались очень удобными дескрипторами для использования в компьютерных методах анализа кристаллоструктурной информации, лавинообразный рост которой наблюдается в последние годы.

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 (рис. 39, рис. 40). Для полиэдров ВД 14 разных атомов в кристаллах β -U, β -Np и β -Pu в среднем $D_A > 0.02$ Å, 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 $d(\text{An-An}) < 2r_s \approx 3.5$ Å и соответствующих уже известному «пределу Хилла», который почти полвека назад был успешно использован при анализе особенностей магнитных и сверхпроводящих свойств соединений урана [181,182].

В качестве примера, демонстрирующего работоспособность предложенных критериев для выявления связывающих $5f$ -взаимодействий (или делокализованных $5f$ -орбиталей) атомов актинидов, обсудим изменения структуры кристаллов уранинита UO_2 , происходящие под влиянием высокого давления. Авторы работы [166] установили, что флюоритоподобный UO_2 с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ ($u1$) при 18 ГПа приобретает пиритоподобную структуру с симметрией кристаллов $Pa\bar{3}$ ($u2$), которая при давлении выше 33 ГПа превращается в ромбическую модификацию с симметрией $Pbca$ ($u3$), устойчивую до 82 ГПа. Согласно данным [166] переход $u1 \rightarrow u2 \rightarrow u3$ сопровождается изменениями сайт-симметрии атомов U (соответственно $O_h \rightarrow C_3 \rightarrow C_1$) и их полиэдров ВД: R_{sd} (2.137 \rightarrow 2.083 \rightarrow 2.020 Å), N_f (12 \rightarrow 12 \rightarrow 14), D_A (0 \rightarrow 0 \rightarrow 0.089 Å) и G_3 (0.078745 \rightarrow 0.078745 \rightarrow 0.079179). Межатомные расстояния U-U в полиэдрах ВД равны соответственно: максимальное (3.866 \rightarrow 3.768 \rightarrow 4.846 Å), среднее (3.866 \rightarrow 3.768 \rightarrow 3.838 Å) и минимальное (3.866 \rightarrow 3.768 \rightarrow 3.366 Å). Отметим, что совпадение некоторых характеристик (N_f , D_A или G_3) полиэдров ВД атомов урана для $u1$ и $u2$, также как равенство минимального, среднего и максимального расстояний U-U в $u1$ и $u2$, является следствием кубической симметрии кристаллов $u1$ и $u2$.

Как видно из указанных результатов, необходимому условию – «пределу Хилла» – соответствуют данные только для структуры $u3$. Одновременно результаты для $u3$ удовлетворяют и двум достаточным условиям ($D_A > 0.02$ Å и $G_3 > 0.079$), которые учитывают параметры полиэдров ВД атомов в Ап-подрешетке. Поэтому в отличие от авторов работы [166] мы считаем, что связывающие $5f$ -взаимодействия существуют в ромбической модификации $u3$, но отсутствуют в кубических модификациях $u1$ или $u2$. Дополнительным подтверждением указанной точки зрения является также понижение симметрии кристаллов и сайт-симметрии позиций атомов урана, а также увеличение разности между максимальным и минимальным расстоянием U-U в полиэдрах ВД при переходе $u1 \rightarrow u2 \rightarrow u3$ (соответственно 0 \rightarrow 0 \rightarrow 1.48 Å) в кристаллах уранинита. В U-подрешетке структуры $u3$ [166] атомы урана образуют по три коротких связи с $d(U-U)$ в области

3.37–3.47 Å. Так как КП атомов урана имеют форму тригональной пирамиды, за счет этих связей в $u3$ образуются гофрированные графитоподобные слои (рис. 41а), отличающиеся топологией от слоев в структуре α -U [243] (рис. 41б), в которых атомы урана имеют по 4 коротких связи.

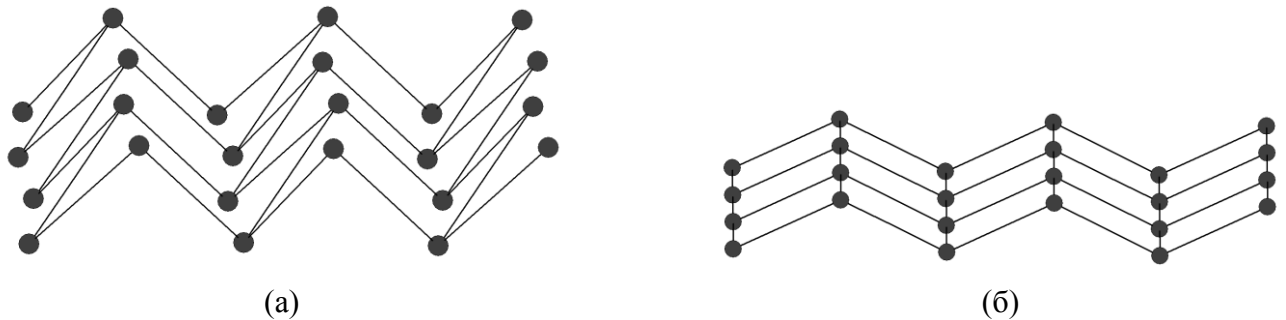


Рис. 41. Фрагменты гофрированных слоев, в которых атомы урана образуют 3 (а) или 4 (б) коротких связи U-U. Слои (а) имеются в структуре $u3$ [166], а слои (б) – в структуре α -U [243].

Особо отметим, что указанное заключение о появлении связывающих $5f$ -взаимодействий мы не считаем доказательством возникновения $5f$ -зоны в кристаллах ромбической модификации $u3$ [166], для которого, по-видимому, необходимо выполнение дополнительных кристаллохимических требований. В частности, рассмотренные выше данные для легких актинидов позволяют предположить, что для образования $5f$ -зоны число коротких «ковалентных» связей An-An, образованных одним атомом актинида в структуре кристалла, в среднем не может быть меньше 4 (требование 1). При этом ядра атомов An, участвующих в $5f$ -связывании, и непрерывная цепочка связей An-An между ними, должны лежать в одной плоскости (требование 2). Как видно из рис. 41, в отличие от α -U оба указанных требования для кристаллов $u3$ не выполняются.

3.9. Кристаллохимические особенности барического полиморфизма актинидов

Данный параграф является продолжением предыдущего и посвящен анализу специфики барического полиморфизма металлических актинидов с позиций СМСК [180]. Объектами исследования явились все актиниды от Th до Cf, структурно охарактеризованные при повышенном давлении, сведения о строении кристаллов которых имеются в банке кристаллоструктурных данных ICSD [31] или опубликованы в научной литературе. Методика кристаллохимического анализа совпадает с указанной в предыдущем параграфе. Полученные результаты систематизированы в табл. 11. Аналогичные характеристики структуры кристаллов An, существующих при стандартных условиях, приведены в предыдущем параграфе.

Как видно из табл. 11, при повышенном давлении только у двух металлов – U [256] и Np [257], изученных соответственно при давлении до 100 и 52 ГПа, отсутствуют фазовые превращения. Остальные легкие актиниды – Th, Pa и Pu, исследованные соответственно при давлении до 300 [165], 130 [225] и 62 [258] ГПа, образуют по одной модификации при повышенном давлении (**An-hP**). В то же время «тяжелые» An, изученные в области до 100 ГПа (Bk – до 52 ГПа), обладают более сложным полиморфизмом и образуют две (Bk), три (Am и Cf) или четыре (Cm) модификации, которые существуют при повышенном давлении. Далее для удобства изложения структура металла, изученная при определенном давлении *P*, при необходимости будет обозначаться как An(*P*). Например, для кристаллов α -U, Pa-h*P* и Am-IV, охарактеризованных соответственно при 100, 129 и 89 ГПа, будет использована запись α -U(100), Pa-h*P*(129) и Am-IV(89).

Таблица 11. Характеристики полиэдров ВД атомов актинидов в металлах при повышенном давлении *

Поли-морф	P , ГПа	Простр. группа	Сайт-симметрия An	N_f	V_{VDP} , Å ³	S_{VDP} , Å ²	R_{sd} , Å	D_A , Å	G_3	$d(\text{An-An})$, Å		Рефкод	Лите-ратура
										диапазон	среднее		
Th- <i>hP</i>	102	<i>I4/mmm</i>	D_{4h}	12	17.56	36.19	1.613	0	0.078775	2.822-2.974	2.92(7)	{104198}	[165]
Th- <i>hP</i>	300	<i>I4/mmm</i>	D_{4h}	12	13.32	30.17	1.470	0	0.078857	2.525-2.748	2.67(11)	–	[165]
Pa- <i>hP</i>	110	<i>Cmcm</i>	C_{2v}	12	15.80	33.92	1.557	0.022	0.079083	2.609-3.031	2.84(17)	–	[225]
Pa- <i>hP</i>	129	<i>Cmcm</i>	C_{2v}	12	15.45	33.42	1.545	0.021	0.079079	2.584-3.006	2.82(17)	–	[225]
α -U- <i>hP</i>	100	<i>Cmcm</i>	C_{2v}	12	14.71	32.55	1.520	0.037	0.079421	2.504-3.014	2.80(22)	–	[256]
Pu- <i>hP</i>	43.6	$P6_3/m$	C_{3h}	12	15.12	32.80	1.534	0	0.078922	2.632-3.008	2.79(14)	–	[258]
			C_s	14	15.44	33.13	1.545	0.016	0.078866	2.632-3.687	2.93(33)		
Pu- <i>hP</i>	46.6	$P6_3/m$	C_{3h}	12	14.88	32.46	1.526	0	0.078920	2.612-2.985	2.78(14)	–	[258]
			C_s	14	15.20	32.78	1.537	0.016	0.078857	2.612-3.669	2.91(33)		
Pu- <i>hP</i>	52.0	$P6_3/m$	C_{3h}	12	14.55	31.98	1.515	0	0.078920	2.586-2.955	2.76(14)	–	[258]
			C_s	14	14.86	32.29	1.525	0.016	0.078850	2.586-3.643	2.89(33)		
Pu- <i>hP</i>	55.0	$P6_3/m$	C_{3h}	12	14.15	31.40	1.501	0	0.078945	2.537-2.900	2.73(13)	–	[258]
			C_s	14	14.45	31.70	1.511	0.018	0.078850	2.537-3.614	2.86(33)		
Pu- <i>hP</i>	62.0	$P6_3/m$	C_{3h}	12	13.73	30.77	1.485	0	0.078949	2.510-2.868	2.71(13)	–	[258]
			C_s	14	14.02	31.06	1.496	0.017	0.078851	2.510-3.578	2.84(32)		
Am-II	6.1	$Fm\bar{3}m$	O_h	12	25.71	46.56	1.831	0	0.078745	3.313 (×12)	3.313	–	[259]
Am-II	6.5	$Fm\bar{3}m$	O_h	12	24.54	45.14	1.803	0	0.078745	3.262 (×12)	3.262	–	[260]
Am-II	7.8	$Fm\bar{3}m$	O_h	12	25.23	45.99	1.820	0	0.078745	3.292 (×12)	3.292	{107908}	[259]
Am-II	8.9	$Fm\bar{3}m$	O_h	12	25.02	45.73	1.814	0	0.078745	3.283 (×12)	3.283	–	[259]
Am-II	9.7	$Fm\bar{3}m$	O_h	12	24.89	45.57	1.811	0	0.078745	3.277 (×12)	3.277	–	[259]
Am-III	10.9	$Fddd$	D_2	14	22.34	42.29	1.747	0	0.078880	3.002-3.724	3.29(30)	–	[226,260]
Am-IV	17.6	$Pnma$	C_s	14	18.04	36.87	1.627	0.040	0.079592	2.612-3.505	3.08(31)	–	[226,260]
Am-IV	89.0	$Pnma$	C_s	14	13.52	30.43	1.478	0.035	0.079619	2.401	2.737	–	[260]
Cm-II	30	$Fm\bar{3}m$	O_h	12	21.04	40.73	1.712	0	0.078745	3.099 (×12)	3.099	–	[232]
Cm-III	45	$C2/c$	C_2	14	18.44	37.24	1.639	0.004	0.078824	2.850-3.739	3.09(31)	–	[232]
Cm-IV	81	$Fddd$	D_2	14	16.23	34.20	1.571	0	0.078922	2.686-3.310	2.96(26)	–	[232]
Cm-V	100	$Pnma$	C_s	14	13.65	30.58	1.483	0.026	0.079379	2.399-3.100	2.80(27)	–	[232]

Продолжение таблицы 11

Поли- морф	P , ГПа	Простр. группа	Сайт- сим- метрия A_n	N_f	V_{VDP} , Å ³	S_{VDP} , Å ²	R_{sd} , Å	D_A , Å	G_3	$d(A_n-A_n)$, Å		Рефкод	Лите- ратура
										диапазон	среднее		
Вк-II	8.0	$Fm\bar{3}m$	O_h	12	27.82	49.08	1.880	0	0.078745	3.401 (×12)	3.401	{52740}	[235]
Вк-III	45.9	$Cmcm$	C_{2v}	12	14.49	32.51	1.512	0.040	0.080283	2.317-3.023	2.82(30)	{604031}	[261]
Сf-II	8.0	$Fm\bar{3}m$	O_h	12	27.30	48.47	1.868	0	0.078745	3.380 (×12)	3.380	{52914}	[254]
Сf-III	100	$Fddd$	D_2	14	13.46	30.18	1.476	0	0.078889	2.527-3.127	2.78(25)	–	[236]
Сf-IV	100	$Pnma$	C_s	14	12.19	28.38	1.428	0.041	0.079541	2.250-3.166	2.70(28)	–	[236]

* Для каждого независимого атома A_n указаны: N_f – число граней полиэдра ВД; V_{VDP} – объем полиэдра ВД; S_{VDP} – площадь поверхности полиэдра ВД; R_{sd} – радиус сферы, объем которой равен V_{VDP} ; D_A – смещение ядра атома A_n из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 – безразмерная величина второго момента инерции полиэдра ВД; $d(A_n-A_n)$ – длина контактов A_n-A_n в полиэдре ВД. В скобках даны среднеквадратичные отклонения. Рефкод – код соединения в ICSD [31].

По имеющимся данным влияние давления на структуру кристаллов зависит от числа (n_f) $5f$ -электронов у атомов актинидов. Так, Th ($n_f = 0$), имеющий при стандартных условиях ГЦК решетку при 100 ГПа приобретает ОЦТ структуру, которая устойчива до 300 ГПа [165]. В то же время Pa ($n_f = 2$), имеющий уже при обычных условиях ОЦТ решетку ($I4/mmm$), выше 77 ГПа образует ромбическую структуру ($Cmcm$) [225], которая стабильна до 130 ГПа и аналогична известной структуре α -U. Легкие актиниды с $n_f = 3$ (U) или 4 (Np) не имеют барических полиморфов, тогда как Pu с $n_f = 6$ при давлении выше 40 ГПа превращается из исходной моноклинной ($P2_1/m$) модификации в гексагональную ($P6_3/m$), устойчивую в области 40–62 ГПа [258]. Тяжелые актиниды – Am, Cm, Bk и Cf (соответственно с $n_f = 7, 7, 9, 10$) – которые при стандартных условиях реализуют одинаковую четырехслойную шаровую упаковку (ДГПУ), при первом фазовом переходе (соответственно в области ≈ 6 [226,259,260], 17 [232], 8 [235] и 14 ГПа [236]) повышают симметрию кристаллов от гексагональной An-I ($P6_3/mmc$) до кубической An-II, имеющей ГЦК решетку. С ростом давления ГЦК структура An-II в случае Am и Cf превращается в ромбическую модификацию An-III ($Fddd$) и An-IV ($Pnma$), причем у калифорния оба ромбических полиморфа сосуществуют в области 40–100 ГПа [236]. Аналогичные фазовые превращения установлены и для кюрия [232]. Однако для него была обнаружена дополнительная моноклинная модификация с пространственной группой $C2/c$ и поэтому последовательность фазовых превращений имеет более сложный вид: Cm-I (ДГПУ) \rightarrow Cm-II (ГЦК) \rightarrow Cm-III ($C2/c$) \rightarrow Cm-IV ($Fddd$) \rightarrow Cm-V ($Pnma$). Из четырех тяжелых актинидов наименее подробно изучен Bk. Согласно [235,261] ГЦК структура Bk-II превращается в ромбическую модификацию Bk-III, которая существует в области 22–57 ГПа и аналогична по структуре α -U. Заметим, что в табл. 11 не указаны некоторые ранние сведения для Cm и Cf, имеющиеся в ICSD [31], поскольку они не подтверждены авторами более поздних исследований.

Как видно из табл. 11, для полиэдров ВД всех An увеличение давления сопровождается в целом закономерным уменьшением значений V_{VDP} , S_{VDP} , R_{sd} и длины самого короткого расстояния $d(\text{An}-\text{An})$. Как известно [180–182,227,230],

следствием разной роли $5f$ -электронов в связывании атомов «легких» и «тяжелых» актинидов при атмосферном давлении является параболическое уменьшение R_{sd} атома металла с ростом числа f -электронов в диапазоне от Th до Pu. Переход от Pu к Am сопровождается скачкообразным увеличением R_{sd} , после которого значения R_{sd} кюрия, берклия и калифорния лишь незначительно уменьшаются (кривая (а) на рис. 42). На наш взгляд, тот факт, что при повышенном давлении (от ≈ 46 до 110 ГПа) исчезает скачок между Pu и Am и наблюдается в целом плавное уменьшение R_{sd} атомов An с ростом их порядкового номера (кривая (б) на рис. 42), дает основание считать, что при высоком давлении $5f$ -электроны делокализованы во всех актинидах. Небольшие максимумы на Np и Bk, по-видимому, вызваны тем, что значения R_{sd} для них установлены при более низком давлении ($P = 52$ и 46 ГПа), чем для остальных актинидов ($P = 62$ –110 ГПа). Отметим также, что для пяти актинидов, у которых при атмосферном давлении $5f$ -электроны отсутствуют (Th) или локализованы (Am, Cm, Bk и Cf), величина R_{sd} уменьшается в два раза сильнее (в среднем на $0.41(4) \text{ \AA}$), чем для Pa, U, Np и Pu ($0.19(5) \text{ \AA}$), у которых $5f$ -электроны делокализованы уже при стандартных условиях.

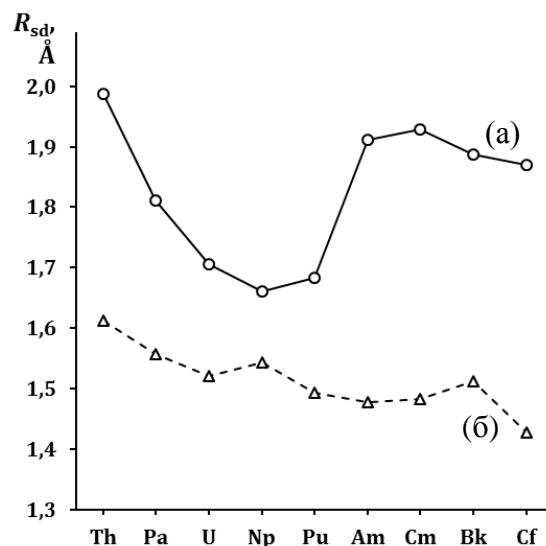


Рис. 42. Зависимость R_{sd} атомов An от природы актинида в структурах металлов при атмосферном давлении (а) и давлении в области от 45 до 110 ГПа (б). На кривой (б) учтены данные из табл. 11 для Th, Pa, U, Pu, Am, Cm, Bk и Cf, отвечающие соответственно давлению 102, 110, 100, 62, 89, 100, 45.9 и 100 ГПа. Для Np указано значение R_{sd} для $P = 52$ ГПа, рассчитанное на основании результатов [257].

По имеющимся данным, повышение давления сопровождается увеличением безразмерного второго момента инерции полиэдров ВД в структурах металлических Th, Pa и всех «тяжелых» An. Только для урана и плутония рост давления приводит к уменьшению G_3 , небольшому для α -U, структура кристаллов которого не изменяется, и существенному в случае фазового перехода α -Pu \rightarrow Pu- hP (рис. 43).

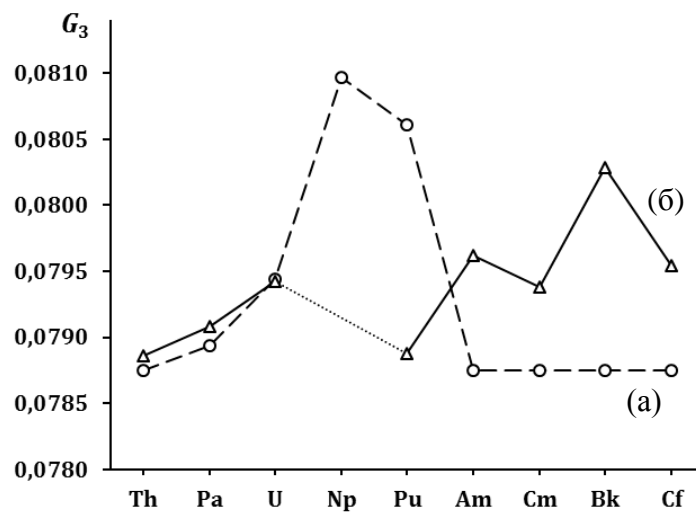


Рис. 43. Зависимость G_3 для атомов An от природы актинида в структурах металлов при атмосферном (а) и максимальном охарактеризованном давлении (б). На кривой (б) учтены данные из табл. 11 для Th, Pa, U, Pu, Am, Cm, Bk и Cf соответственно при давлении 300, 129, 100, 62, 89, 100, 45.9 и 100 ГПа. Результаты [257] не позволяют рассчитать значение G_3 для атомов Np.

Детальный анализ показывает (рис. 44, табл. 11), что небольшое понижение G_3 наблюдается также при переходе Pa- $hP(110) \rightarrow$ Pa- $hP(129)$ и при однотипном фазовом превращении An-I (ДГПУ) \rightarrow An-II (ГЦК) у «тяжелых» An. Заметим, что в последнем случае повышенные значения G_3 для кристаллов An-I по сравнению с ГЦК структурой (0.078745) обусловлены отклонением отношения $c/2a$ параметров решетки ДГПУ от идеальной величины 1.633(3) для четырехслойной плотнейшей шаровой упаковки. Для структур Am-I, Cm-I, Bk-I и Cf-I отношение $c/2a$ равно соответственно 1.621, 1.616, 1.615 и 1.631. Поэтому для Am, Cm и Bk различия в G_3 для структур ДГПУ и ГЦК появляются в шестом, а для Cf – только в восьмом знаке после запятой.

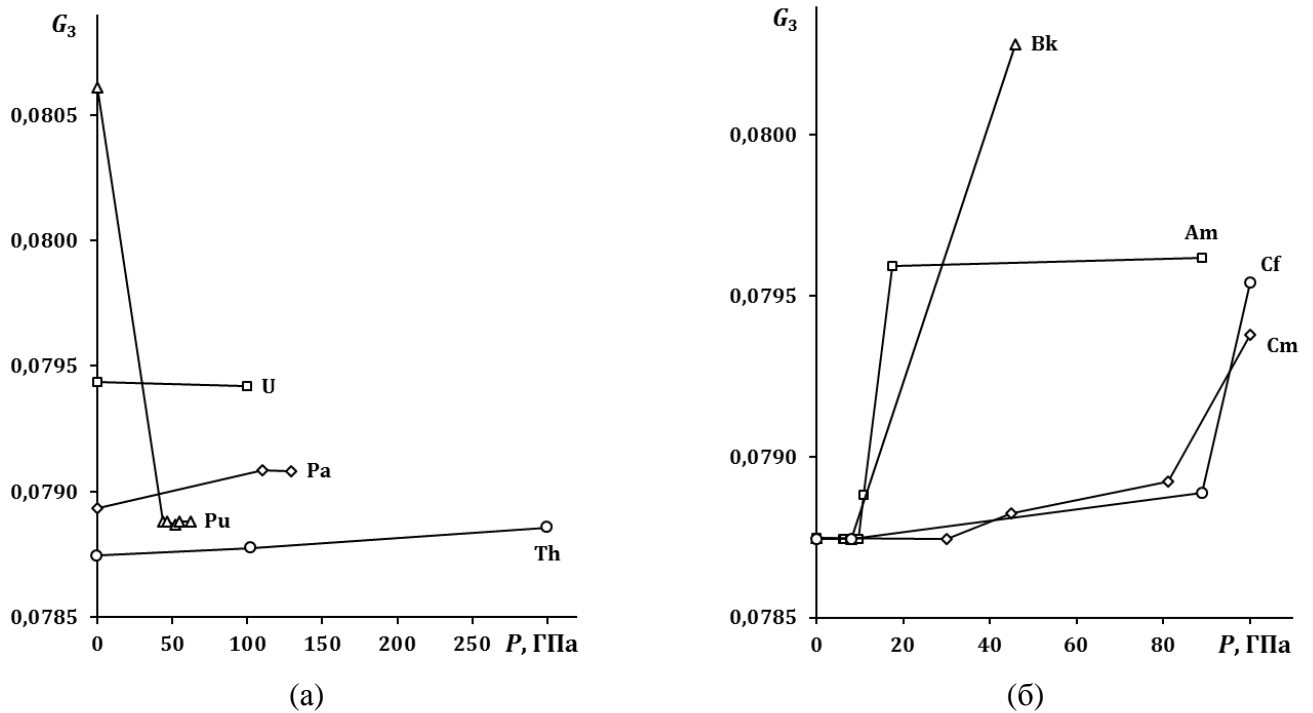


Рис. 44. Зависимость G_3 полиэдров ВД атомов от давления в структурах кристаллов «легких» (а) и «тяжелых» (б) актинидов.

Как уже указывалось [180], одним из важных признаков, свидетельствующих о наличии $5f$ -взаимодействий между атомами An в металлах, является смещение ядра атома из центра тяжести его полиэдра ВД. Так, при атмосферном давлении только в α -модификациях U, Np и Pu величина $D_A \neq 0$. Повышение давления до 100 ГПа для α -U приводит к небольшому уменьшению D_A (от 0,046 до 0,037 Å). В случае плутония фазовое превращение α -Pu \rightarrow Pu- hP сопровождается более значительным понижением D_A (от 0,087 до 0,013 Å). По-видимому, следует ожидать, что для α -Np, имеющего $D_A = 0,081$ Å, структура которого, как и в случае α -U не изменяется при повышенном давлении [257], рост давления приведет к снижению величины D_A .

Если не учитывать торий, то для всех остальных актинидов, имеющих при стандартных условиях структуры, в которых для атомов An $D_A = 0$, рост давления сопровождается фазовыми превращениями с образованием структур, имеющих D_A в диапазоне 0,02–0,04 Å (табл. 11). Аномальное поведение Th, для которого даже при максимальном достигнутом давлении 300 ГПа сохраняется ОЦТ структура с $D_A = 0$, при том что для следующего за ним Pa ОЦТ решетка уже при 77 ГПа

превращается в ромбическую структуру с $D_A \approx 0.02 \text{ \AA}$, аналогичную α -U, вероятно, является следствием отсутствия у тория $5f$ -электронов.

С учетом [180], данные табл. 11 показывают, что КЧ (или N_f) атомов Th, U и Vк в металлах независимо от давления и реализующейся структуры всегда равно 12. В случае Pa рост давления сопровождается фазовым переходом с понижением КЧ от 14 до 12, тогда как для Am и Cm, наоборот, КЧ повышается от 12 до 14. Для плутония увеличение давления приводит к сужению спектра возможных КЧ от 12, 14 и 16 (в α -Pu), до 12 и 14 в гексагональном Pu- hP , и уменьшению среднего КЧ от 14 до 13.5. Независимо от характера изменения КЧ атомов An, повышение давления приводит к очень резкому уменьшению длины самого короткого расстояния между ними в структуре кристаллов (рис. 45). Наиболее сильно (больше чем на 1 \AA) величина d_{\min} сокращается для Th, Am, Cm, Vк и Cf. В итоге существующая при обычном давлении «серповидная» зависимость d_{\min} от природы актинида (кривая (а) на рис. 45, которая по форме аналогична кривой (а) на рис. 42) при высоком давлении превращается практически в линейную зависимость (кривая (б) на рис. 45, достоверность линейной аппроксимации $R^2 \approx 0.86$). На наш взгляд, сходство формы «серповидных» кривых (а) на рис. 42 и рис. 45 свидетельствует о взаимосвязи между степенью участия $5f$ -орбиталей в связывании атомов An и величиной $d_{\min}(\text{An-An})$.

Давно известной особенностью структуры металлических U, Np и Pu, имеющих делокализованные $5f$ -электроны, является образование атомами An четырех коротких ковалентных связей (d_1 - d_4), отделенных значительным разрывом (Δ_{45}) от пятого по длине (d_5) контакта An-An. Отметим, что именно эту особенность структуры α - и β -модификаций U, Np и Pu неоднократно отмечал еще Захариасен [246,248,249]. Недавно было обнаружено [180], что в структурах металлов для атомов An с $\Delta_{45} \neq 0$ характерно значительное смещение их ядер из центра тяжести полиэдров ВД ($D_A \neq 0$). С учетом данных [123,163,221,238,239], этот факт считается следствием появления стереохимически активной электронной пары (E -пары) в валентной оболочке атомов An [180]. Имеющиеся данные о структуре барических

полиморфов актинидов не противоречат указанной точке зрения, хотя и добавляют некоторые новые факты, требующие обсуждения.

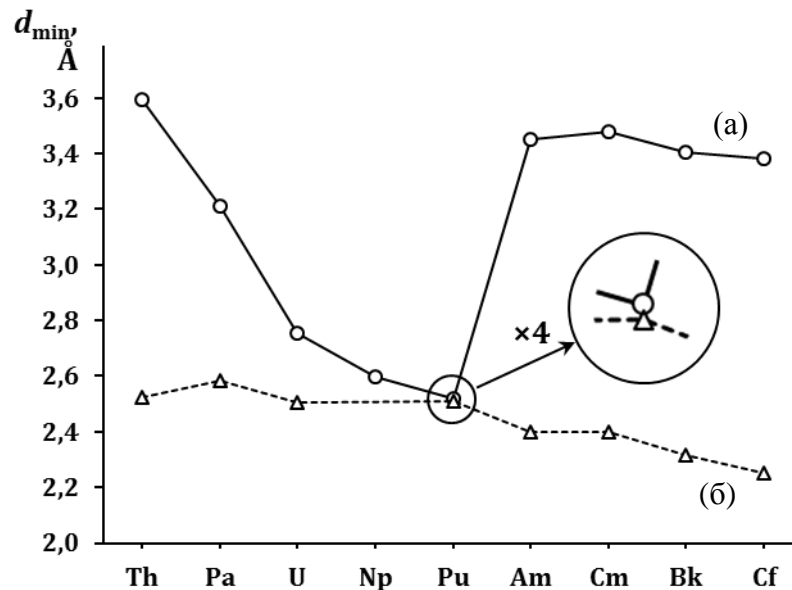


Рис. 45. Зависимость кратчайшего расстояния (d_{\min}) между атомами актинидов в структурах металлов от природы An при стандартных условиях (а) и давлении в области 46–300 ГПа (б). На кривой (б) учтены данные из табл. 11 для структур, существующих при максимальном достигнутом давлении для каждого An. На основании результатов [257] невозможно определить d_{\min} для Np.

В связи с этим рассмотрим данные табл. 12, в которой представлены некоторые характеристики координационной сферы атомов An с $\Delta_{45} \neq 0$ в известных к настоящему времени барических полиморфах, образующихся при $T \approx 300$ К. Для сравнения одновременно с Δ_{45} в табл. 12 указана разность Δ_{1n} между самой длинной (d_n , где $n = N_f$) и самой короткой (d_1) связью An-An в полиэдре ВД атома An. В табл. 12 для каждого атома An указан также безразмерный параметр $A_{ns} = D_A / R_{sd}$ [238], который характеризует нецентросимметричность окружения атома An и позволяет не учитывать различие радиусов R_{sd} сферических доменов атомов при разном давлении.

Таблица 12. Некоторые характеристики координационной сферы атомов актинидов

Поли- морф	P , ГПа	Δ_{45} , Å	Δ_{1n} , Å	$A_{ns} =$ D_A / R_{sd}	Углы X-An-X (°) в группах AnX_4						Лите- ратура
Th- <i>hP</i>	102	0.15	0.15	0	180	180	90	90	90	90	[165]
Th- <i>hP</i>	300	0.22	0.22	0	180	180	90	90	90	90	[165]
Pa- <i>hP</i>	110	0.19	0.42	0.014	180	127	90	90	90	90	[225]
Pa- <i>hP</i>	129	0.18	0.42	0.014	180	126	90	90	90	90	[225]
U- α	атм.	0.41	0.69	0.027	180	128	90	90	90	90	[243]
U- α	100	0.36	0.51	0.024	180	130	90	90	90	90	[256]
Np- α *	атм.	0.42	1.11	0.060	127	116	116	90	90	80	[246]
Pu- α *	атм.	0.58	1.01	0.020	142	128	114	114	78	78	[248]
Pu- <i>hP</i> **	62	0	0.36	0	–	–	–	–	–	–	[258]
		0	1.07	0.011	–	–	–	–	–	–	
Am-III	10.9	0.11	0.72	0	150	150	124	124	65	65	[226,260]
Am-IV	17.6	0.42	0.89	0.025	140	127	116	116	74	74	[226,260]
Am-IV	89.0	0.32	0.72	0.024	145	127	115	115	74	74	[260]
Cm-III	45	0.03	0.89	0.002	163	138	123	123	64	64	[232]
Cm-IV	81	0.05	0.62	0	150	150	121	121	68	68	[232]
Cm-V	100	0.18	0.70	0.018	150	123	116	116	73	73	[232]
Bk-III	45.9	0.49	0.71	0.026	180	126	90	90	90	90	[261]
Cf-III	100	0.08	0.60	0	150	150	122	122	66	66	[236]
Cf-IV	100	0.22	0.92	0.029	151	120	120	114	70	70	[236]

* Для α -Np и α -Pu, содержащих соответственно 2 и 8 кристаллографически разных атомов, указаны характеристики атомов An_2 .

** В двух строках последовательно указаны характеристики атомов Pu1 и Pu2, содержащихся в гексагональной структуре Pu-*hP* в соотношении 1:3.

Имеющиеся данные показывают, что в области от 0.0001 ГПа (атмосферное давление) до ≈ 10 ГПа (для Cm до ≈ 35 ГПа) в структурах Th и полиморфов An-I и An-II всех «тяжелых» актинидов параметры Δ_{45} , Δ_{1n} и A_{ns} равны нулю или (только Δ_{1n} для An-I) не превышают 0.03 Å. Заметим, что ненулевые значения Δ_{1n} в структурах An-I являются следствием отклонения в ДГПУ упомянутого отношения $c/2a$ от 1.633(3). При атмосферном давлении для Pa Δ_{45} и A_{ns} равны нулю, несмотря на большую величину Δ_{1n} (≈ 0.7 Å), которая отличает Pa от Th и трансплутониевых An. В структурах кристаллов Th-*hP*, Pa-*hP* и An-III, An-IV, An-V (An = Am, Cm, Bk или Cf), возникающих при больших давлениях, Δ_{45} и $\Delta_{1n} \gg 0$, а $A_{ns} > 0$ (исключения – Am-III, Cm-IV и Cf-III, для которых $A_{ns} = 0$). Существенно, что во всех высокобарических полиморфах (даже при $A_{ns} = 0$) атомы An обязательно образуют по 4 коротких связи An-An, за счет которых возникают «комплексы» AnX_4 , где X –

соседний атом An, одновременно являющийся центром другого аналогичного комплекса. Валентные углы X-An-X в таких комплексах, округленные до целочисленного значения, указаны в табл. 12.

В структуре Th-*hP* комплексы ThX₄ имеют форму квадрата и соединены между собой с образованием квадратной сетки, имеющей символ Шлэфли 4⁴ [44] (рис. 46а). В структурах Pa-*hP*, α-U, α-U(100) и Вк-III комплексы имеют форму тригональной бипирамиды AnX₄E с E-парой в экваториальной плоскости или (без учета E-пары) бисфеноида. Такие бисфеноиды соединены вершинами в гофрированные слои (рис. 46б), топология которых идентична плоским сеткам 4⁴ структуры Th-*hP*. В сетках структуры Th-*hP* или гофрированных слоев в Pa-*hP*, α-U, α-U(100) и Вк-III всем атомам An отвечает одна и та же координационная последовательность N₅ {4, 8, 12, 16, 20}, характеризующая пять первых координационных сфер [262]. В структурах An-III или An-IV (An = Am, Cm, Cf) и Cm-V комплексы AX₄ имеют форму искаженных бисфеноидов (или квазитетраэдров), которые соединены общими вершинами в 3D каркас (рис. 46в). Отметим, что во всех указанных структурах трансплутониевых актинидов каждому атому соответствует координационная последовательность N₅ {4, 12, 24, 42, 64}, которая совпадает с N₅ для атомов углерода в структуре кубического алмаза. Указанное различие топологии слоев 4⁴ в α-U и алмазоподобного каркаса в Am-IV дает основание усомниться в обоснованности мнения авторов [260] о тесной связи структур Am-IV и α-U, в которых атомы различаются даже числом граней у полиэдров ВД (соответственно N_f = 14 и 12, табл. 11). Примечательно, что в структурах α-Np и α-Pu комплексы AX₄ (их особенности обсуждены в [180]) также образуют 3D каркасы с уникальной топологией. При этом в α-Np оба кристаллографически разных атома имеют одинаковую координационную последовательность N₅ {4, 10, 21, 36, 54}. В структуре же α-Pu содержится 8 разных атомов, образующих комплексы AX₃, AX₄ и AX₅ в соотношении 1:6:1. Каждый из 8 атомов в 3D каркасе имеет уникальную последовательность N₅, при этом

среднестатистическому атому Pu соответствует $N_5 \{4(1), 11(1), 24(3), 42(2), 66(4)\}$, где в круглых скобках указаны стандартные отклонения.

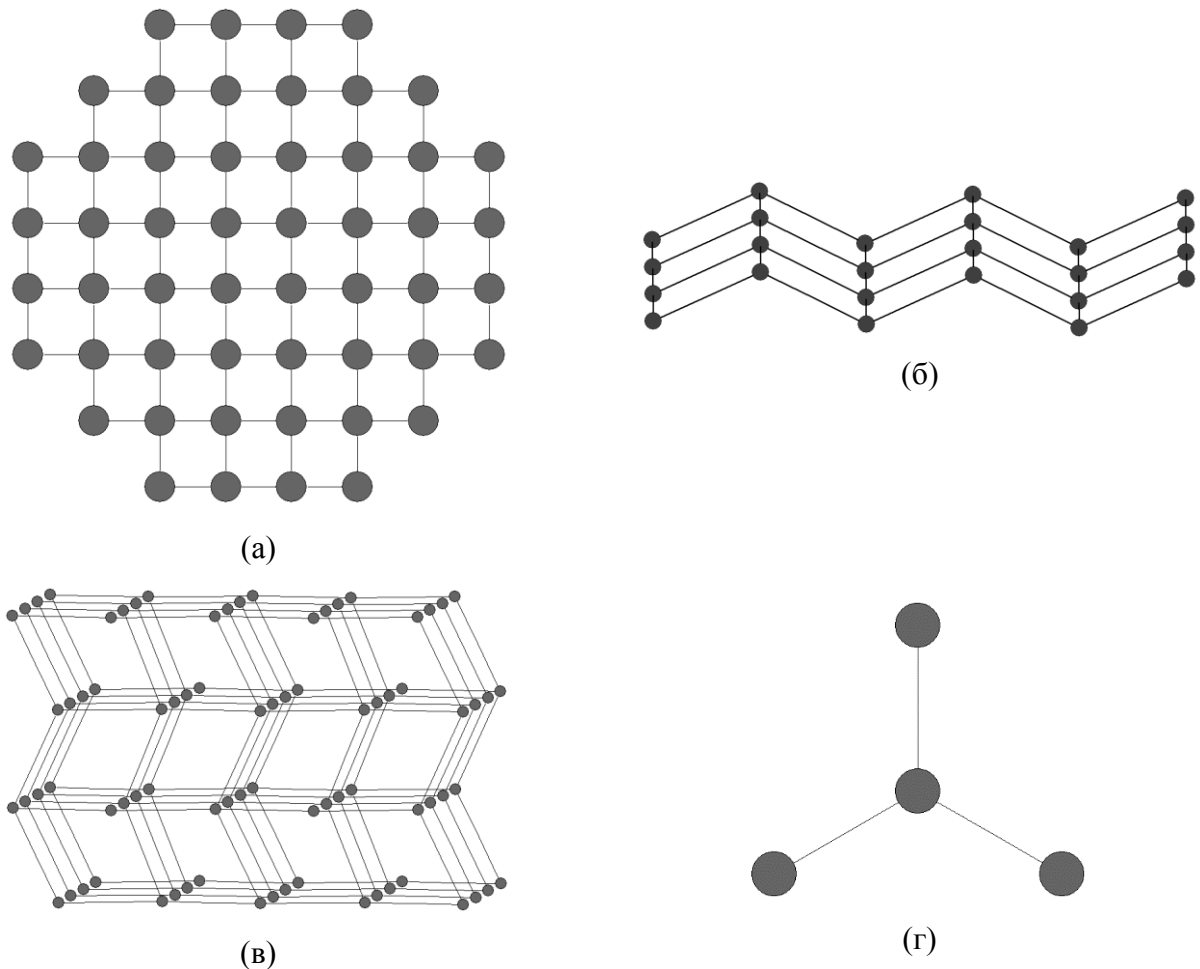


Рис. 46. Фрагменты структуры кристаллов некоторых полиморфов, возникающие за счет коротких ковалентных связей в металлических актинидах: (а) плоские сетки 4^4 в кристаллах Th-*hP*; (б) гофрированные сетки 4^4 в кристаллах Pa-*hP*, α -U, α -U(100) и Вк-III; (в) алмазоподобный каркас с $N_5 \{4, 12, 24, 42, 64\}$ в кристаллах An-III или An-IV (An = Am, Cm, Cf) и Cm-V; (г) молекулы Pu₄ в кристаллах Pu-*hP*.

Отметим, что при переходе моноклинного α -Pu в гексагональный Pu-*hP* число кристаллографически разных атомов уменьшается в четыре раза (от 8 до 2). Хотя в α -Pu каждый атом в среднем образует по 4 коротких связи, очередным сюрпризом кристаллохимии плутония является образование в Pu-*hP* атомами Pu1 и Pu2 соответственно только трех и одной короткой связи. С ростом давления в диапазоне 43–62 ГПа длина этих связей закономерно уменьшается от 2.61 до 2.51 Å (табл. 11) и при 62 ГПа практически совпадает с кратчайшим расстоянием между

атомами в α -Pu при атмосферном давлении (рис. 45). Отметим также, что короткие связи в Pu-*hP*(62) отделены разрывом 0.2 Å от следующих по длине (шести для Pu1 и десяти для Pu2) равноценных контактов с $d(\text{Pu-Pu}) \approx 2.71$ Å, вследствие чего в табл. 12 только для этого полиморфа параметр $\Delta_{45} = 0$. Если в кристаллах Pu-*hP*(62) учитывать только самые короткие связи, то структуру можно считать построенной из молекул Pu₄, имеющих форму правильного треугольника (рис. 46г). В каждой молекуле центральный атом Pu1 с КЧ 3 лежит на поворотной оси третьего порядка, а в вершинах треугольника находятся атомы Pu2, для которых $D_A = 0.017$ Å. Интересно, что похожую треугольную координацию имеет и атом Pu8 в структуре α -Pu.

С учетом данных [180], полученные результаты свидетельствуют, что параметры полиэдров ВД позволяют однозначно и количественно характеризовать целый ряд особенностей структуры кристаллических металлов, в том числе связанных со спецификой межатомных взаимодействий в результате фазовых превращений при изменении температуры или давления. Особенно важную роль для выявления тенденций или закономерностей в изменении структуры веществ при изменении термодинамических условий, на наш взгляд, играют две характеристики полиэдров ВД – G_3 и D_A , которые используются в СМСК и не имеют аналогов в классической кристаллохимии. На основе результатов анализа термического полиморфизма актинидов в работе [180] был предложен комбинированный кристаллохимический критерий, позволяющий выявлять наличие *5f*-взаимодействий между атомами металлов в актинидных подрешетках структуры кристаллов. Необходимым условием является наличие межатомных расстояний, удовлетворяющих требованию $d(\text{An-An}) < 3.5$ Å, которое соответствует известному «пределу Хилла» [181,182]. В качестве достаточных условий в [180] было предложено два требования к полиэдрам ВД атомов An: $D_A > 0.02$ Å и $G_3 > 0.079$. Данные табл. 11 показывают, что пределу Хилла удовлетворяют все охарактеризованные барические полиморфы An. В то же время указанные параметры полиэдров ВД накладывают более жесткие ограничения на характеристики атомов An в структуре кристалла, которым при атмосферном

давлении удовлетворяют только α - и β - модификации U, Np и Pu. Поэтому три приведенных выше условия, указывающие на делокализацию $5f$ -электронов атомов An в структуре кристаллов, одновременно выполняются только для 5 из 15 барических полиморфов, а именно: Pa- hP , Am-IV, Cm-V, Bk-III и Cf-IV. Отсутствие в указанном перечне Th- hP неудивительно, поскольку, как известно, в валентной оболочке атомов тория отсутствуют $5f$ -электроны. На наш взгляд, можно также ожидать, что со временем указанный список пополнится за счет новых барических полиморфов U, Np, Pu и Bk, которые удастся выявить при более высоком давлении, чем достигнутый для них к настоящему времени предел (соответственно 100, 52, 62 и 52 ГПа). В связи с этим отметим, что уже имеющиеся данные для α -U- hP (табл. 11) показывают, что и при 100 ГПа уран соответствует всем трем требованиям, указывающим на делокализованный характер $5f$ -электронов.

Единственным известным веществом, которое не удовлетворяет предложенным в [180] критериям наличия $5f$ -взаимодействий между атомами An, является полиморф Pu- hP (табл. 11), для которого проведено пять определений структуры в интервале 43–62 ГПа [258]. При указанных давлениях оба кристаллографически разных атома (Pu1 и Pu2), содержащиеся в этой структуре в соотношении 1:3, удовлетворяют пределу Хилла, однако имеют значения как D_A (соответственно 0 и 0.017(1) Å), так и G_3 (0.07893(1) и 0.07885(1)), пониженные по сравнению с критериальными границами $D_A > 0.02$ Å и $G_3 > 0.079$. Наличие указанного исключения мы не считаем поводом для корректировки предложенного в [180] критерия $5f$ -делокализации. По-видимому, его целесообразно модифицировать за счет замены вектора D_A на эквивалентный безразмерный параметр $A_{ns} = D_A / R_{sd} \approx 0.01$, который позволяет не учитывать влияние температуры или давления на радиусы R_{sd} сферических доменов атомов. Поэтому, учитывая уникальную особенность структуры Pu- hP (рис. 46г), в которой содержатся молекулы Pu₄ с ковалентными (возможно, кратными) связями Pu-Pu, будем считать ее исключением, которое пополнит коллекцию давно известных кристаллохимических или физико-химических фактов, связанных с плутонием и уже более полувека безуспешно ждущих своего объяснения. Примерами таких

фактов являются, в частности, наличие 8 и 7 кристаллографически разных атомов металла в структурах α - и β -модификаций плутония, аномально низкая по сравнению с другими An температура плавления Pu и при этом рекордное количество (α -, β -, γ -, δ -, δ' - и ε -) известных термических полиморфов, а также нестандартное изменение плотности кристаллов Pu в области 700–900 К.

3.10. Аспекты топологии подрешеток актинидов и концепция антижидкости

Благодаря возросшим возможностям РСА, число структурно охарактеризованных соединений An (от Th до Cf) за последние 15 лет выросло примерно в 2–4 раза по сравнению с рассмотренным ранее в работе [58]. Поэтому было интересно проверить, увеличилось ли в соответствии с прогнозом [58] содержание полиэдров ВД с 14 гранями в подрешетках Pa, Am, Cm, Bk и Cf. Поскольку для охарактеризованных соединений урана значения k_A изменяются в очень широких пределах от 1 до 128, для U-подрешеток было интересно выяснить зависимость (p, f) распределений от величины k_A . Одновременно на примере An-подрешеток планировалось впервые проверить гипотезу о зависимости наиболее характерного числа (14 или 12) граней полиэдров ВД в A-подрешетках от объема полиэдров ВД.

Объектами данного исследования [60] явились все соединения актинидов, сведения о которых имелись в банках структурных данных [31,32]. Единственному требованию отсутствия статистического размещения атомов An в структуре кристаллов соответствовали данные для 12263 соединений, содержащих 18288 кристаллографически неэквивалентных атомов 10 актинидов от Th до Es (табл. 13), поскольку для более «тяжелых» актинидов сведения о структуре кристаллов отсутствуют. Заметим, что в 2008 году указанному выше требованию отвечали данные лишь для ≈ 3500 соединений, включавших около 4700 атомов An [58]. Как и ранее, дублирующие записи о структуре некоторых веществ, которые одновременно зарегистрированы в обоих банках структурных данных ICSD [31] и CSD [32] или же несколько раз с разными рефкодами в ICSD [31], не учитывались.

Таблица 13. Характеристики полиэдров ВД атомов в An-подрешетках структур кристаллов*

An	Число соединений / число атомов An	N_f^{**}	n_{An}	$R_{sd}, \text{Å}$	$D_A, \text{Å}$	G_3	$d(\text{An-An}), \text{Å}$	μ
Th	1876 / 2354	13.1(2.9)	34.5	4.1(1.7)	0.35(51)	0.086(10)	8.3(3.9)	30841
	360 / 375	12	6.5	2.9(1.1)	0.13(32)	0.083(7)	5.4(2.3)	4500
	821 / 940	14	58.1	5.3(1.6)	0.37(44)	0.084(8)	10.3(3.5)	13160
Pa	54 / 57	12.5(3.1)	3.1	2.7(0.8)	0.08(18)	0.084(10)	5.2(1.9)	711
	28 / 28	12	1.4	2.3(0.4)	0.05(15)	0.080(3)	4.3(0.9)	336
	11 / 11	14	4.7	2.8(1.3)	0.07(12)	0.080(3)	5.4(2.5)	154
U	8962 / 14111	14.0(2.7)	36.4	4.4(1.5)	0.56(67)	0.092(15)	9.0(3.7)	197503
	1596 / 1720	12	12.9	3.4(1.4)	0.25(52)	0.087(13)	6.4(3.0)	20640
	4675 / 5650	14	43.1	5.0(1.4)	0.46(55)	0.088(11)	9.9(3.4)	79184
Np	540 / 681	13.3(2.9)	15.6	3.6(1.3)	0.32(48)	0.088(11)	7.3(3.2)	9089
	132/132	12	4.3	2.8(0.8)	0.13 (30)	0.083(7)	5.3(1.8)	1584
	227/251	14	23.4	4.2(1.3)	0.32(42)	0.087(8)	8.3(3.0)	3514
Pu	533 / 739	12.7(3.1)	11.0	3.0(1.4)	0.20(47)	0.086(14)	6.1(3.2)	9415
	159/162	12	1.9	2.6(1.1)	0.10(37)	0.083(17)	4.8(2.2)	1944
	180/226	14	15.7	3.6(1.7)	0.20(36)	0.084(8)	7.0(3.6)	3164
Am	118 / 130	12.4(2.7)	8.3	2.9(1.2)	0.17(36)	0.084(8)	5.8(3.1)	1613
	61/66	12	1.6	2.4(0.7)	0.06(12)	0.080(3)	4.4(1.4)	792
	27/29	14	22.3	3.8(1.7)	0.30(40)	0.086(7)	7.5(4.0)	406
Cm	111 / 128	12.0(2.6)	3.0	2.5(0.7)	0.08(18)	0.083(12)	4.7(1.8)	1530
	63 / 71	12	1.1	2.2(0.2)	0.04(9)	0.079(1)	4.0(0.5)	852
	16 / 17	14	9.2	3.2(1.4)	0.09(14)	0.085(5)	6.4(3.1)	238
Bk	31 / 38	12.2(1.6)	4.2	2.5(1.0)	0.06(15)	0.080(4)	4.7(2.2)	462
	25 / 30	12	1.0	2.3(0.8)	0.01(3)	0.079(1)	4.1(1.4)	360
	3 / 4	14	21.2	4.1(1.4)	0.28(17)	0.083(3)	8.0(2.9)	56
Cf	35 / 46	12.7(1.9)	4.2	2.5(1.0)	0.11(19)	0.082(5)	4.8(2.3)	583
	20 / 25	12	0.8	2.1(0.2)	0.03(6)	0.079(1)	3.8(0.4)	300
	11 / 14	14	8.1	2.8(1.4)	0.14(19)	0.084(5)	5.5(3.1)	196
Es	3/4	13.0(1.2)	1.0	2.3(0.4)	0.10(13)	0.083(6)	4.5(1.2)	52
	2 / 2	12	1	2.2(0.2)	0.14(20)	0.080(1)	4.0(0.4)	24
	2 / 2	14	0.7	2.5(0.5)	0.06(9)	0.086(9)	4.9(1.4)	28

* Для каждого актинида приведено: число соединений, содержащих атомы An, и общее число кристаллографически разных атомов An в структуре этих соединений; N_f – среднее число граней полиэдра ВД атома An; n_{An} – среднее число кристаллографически неэквивалентных атомов всех элементов (без учета An), которые содержатся в структуре кристаллов и приходятся на один атом An; R_{sd} – радиус сферы, объем которой равен объему полиэдра ВД; D_A – смещение ядра атома An из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 – безразмерная величина второго момента инерции полиэдра ВД; $d(\text{An-An})$ – среднее расстояние между атомами An в подрешетке; μ – общее число расстояний An-An. В скобках даны среднеквадратичные отклонения.

** Для всех An-подрешеток в первой строке указаны характеристики среднестатистического атома An в подрешетках, а во 2 и 3 строках – аналогичные характеристики атомов, полиэдры ВД которых в подрешетках имеют соответственно только 12 и 14 граней.

С помощью комплекса программ TOPOS-InterMol [23,26] для всех соединений был проведен расчет характеристик полиэдров ВД атомов в подрешетках, содержащих только химически идентичные атомы An. Обычно в одной элементарной ячейке кристалла присутствует 1 или 2 (в среднем 1.49) неэквивалентных атома An. Однако имеются вещества и с большим числом кристаллографически разных атомов. Рекордсменом является структура $U_{16}O_{35}$ с рефкодом {261647} [263], содержащая 128 неэквивалентных атомов U.

Для 18288 кристаллографически разных атомов были установлены важнейшие параметры полиэдров ВД в An-подрешетках, а также среднее расстояние $d(\text{An-An})$ между атомами металла, имеющими общие грани полиэдров ВД в подрешетке (табл. 13). С ростом порядкового номера An значения практически всех характеристик полиэдров ВД изменяются немонотонно. Так, радиусы сферических доменов R_{sd} , объем которых совпадает с объемом полиэдров ВД атомов An, лежат в диапазоне от 2.3 Å (Es) до 4.4 Å (U), а среднее расстояние $d(\text{An-An})$ между соседними атомами An, полиэдры ВД которых имеют общую грань в подрешетках, изменяется от 4.5 Å (Es) до 9.0 Å (U). Смещение атомов An из центра тяжести их полиэдров ВД (D_A , табл. 13) в среднем изменяется от 0.06 Å (Bk) до 0.56 Å (U) и в пределах $\sigma(D_A)$ равно нулю. Безразмерный второй момент инерции G_3 , характеризующий степень сферичности полиэдров ВД (для сферы $G_3 = 0.07697$), изменяется от 0.080 (Bk) до 0.092 (U).

Значительная вариация параметров полиэдров ВД и их большие среднеквадратичные отклонения (табл. 13) вызваны наличием в выборках соединений с резким различием степени и характера искажения An-подрешеток из-за разнообразия и сложности состава и строения веществ. Например, в U-подрешетках минимальное R_{sd} (1.65 Å) имеет атом U1 в структуре $\beta\text{-U}$ {106206} [264], а максимальное (11.26 Å) – атом U1 в структуре $C_{267}H_{295}Cl_4La_2N_{27}O_{12}U$ {FADXAK} [265], которая содержит трехъядерные гетерометаллические кластеры, включающие два макроциклических лиганда (трет-бутилкаликс[6]арен) и 27 молекул пиридина. Проведенный анализ показал, что средние значения R_{sd} и $d(\text{An-An})$ для полиэдров ВД в An-подрешетках с достоверностью аппроксимации $R^2 >$

0.94 линейно зависят от среднего числа (n_{An}) кристаллографически неэквивалентных атомов всех элементов, которые содержатся в структуре вещества в расчете на один атом An (табл. 13, рис. 47).

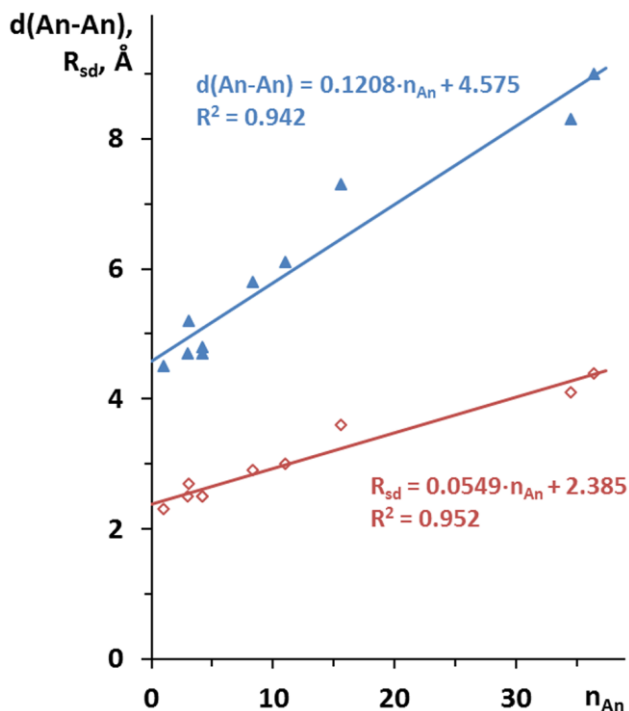


Рис. 47. Зависимость средних значений R_{sd} (красным) или $d(An-An)$ (синим) для полиэдров ВД в An-подрешетках от среднего числа (n_{An}) кристаллографически неэквивалентных атомов любых элементов, приходящихся на один атом An в элементарной ячейке. Положение красных маркеров для Вк- и Cf-подрешеток совпадает.

Параметр n_{An} характеризует среднюю степень кристаллографической сложности состава изученных к настоящему времени актинидсодержащих веществ. Минимальное значение ($n_{An} = 1$) отвечает соединениям Es, в структурах которых (Es_2O_3 {631236}, $EsOCl$ {109003} и $EsCl_3$ {109002}) на четыре кристаллографически неэквивалентных атома Es приходится четыре кристаллографически разных атома O или Cl. Максимальное $n_{An} \approx 36.4$ отвечает соединениям урана, в структурах которых на 14111 разных атомов U приходится 514244 кристаллографически разных атомов всех других элементов от H до Th (например, в $C_{122}H_{168}N_8O_2Si_4ThU_2$ {PIZSUN} [266]). Отметим, что, хотя параметр n_{An} удобен для анализа больших объемов кристаллоструктурных данных, он дает

заниженную (ориентировочную) оценку степени сложности состава. Основных причин две: параметр n_{An} не учитывает различия кратности позиций, занятых разными атомами, а также то, что в структурах ряда соединений не установлены позиции атомов H, из-за чего они не учитываются в расчете n_{An} .

Число граней (N_f) полиэдра ВД атома в An-подрешетках изменяется от 5 до 32. Среднее число таких граней у полиэдров ВД атомов в An-подрешетках (табл. 13) изменяется от 12 (Cm) до 14 (U). Для всех An-подрешеток (p, f) распределения являются полимодальными с наиболее мощными максимумами при $N_f = 14$ или 12. В качестве примера на рис. 48 показаны (p, f) распределения для Th, U и Pu-подрешеток в сравнении с данными работы [58]. Хотя общее число кристаллографически неэквивалентных атомов An в этих наиболее представительных подрешетках за последнее десятилетие значительно увеличилось (соответственно в ≈ 3.6 , 4.1 и 2.8 раза), общий вид распределений принципиально не изменился. Наблюдается только небольшое перераспределение интенсивностей максимумов (в среднем примерно на 2%).

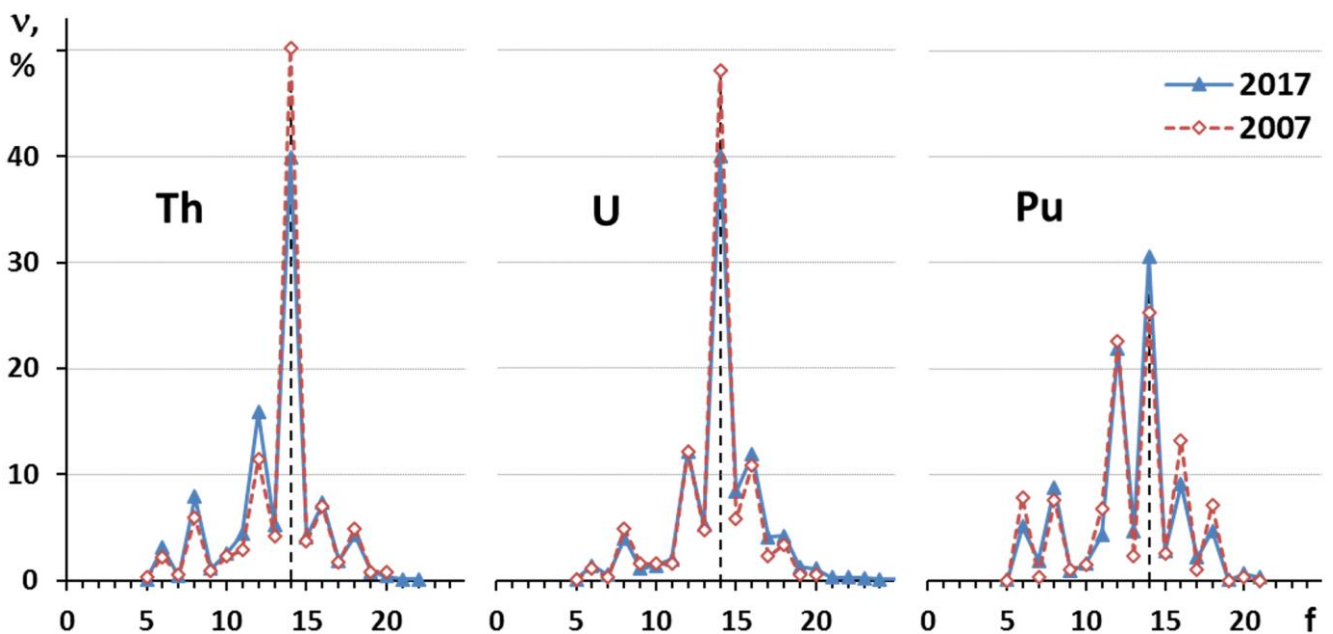


Рис. 48. (p, f) распределения для полиэдров ВД атомов в Th- (слева), U- (в центре) и Pu- (справа) подрешетках структур кристаллов. Синие линии показывают результаты данного исследования (учтены сведения соответственно для 2354, 14111 и 739 полиэдров ВД атомов Th, U и Pu), красные линии отвечают результатам из работы [58].

Наиболее заметные изменения произошли с полиэдрами ВД, имеющими 12 или 14 граней. Содержание таких полиэдров в Ап-подрешетках от Th до Cf (сведения для Es в данной работе приводятся впервые, они неизменны уже более 40 лет) в среднем изменилось примерно на 7%. Как видно из рис. 49, в хорошем согласии с прогнозом [58] для Pu и трансплутониевых актинидов (от Am до Cf) содержание полиэдров ВД с 14 гранями заметно увеличилось, тогда как доля полиэдров с 12 гранями уменьшилась. Однако с позиций работ [56,58] неожиданным оказался факт увеличения содержания додекаэдров в Th-, Pa-, U- и Np-подрешетках (рис. 49 сверху) и одновременного значительного уменьшения доли 14-тигранников в Th-, U- и Np-подрешетках (рис. 49 снизу).

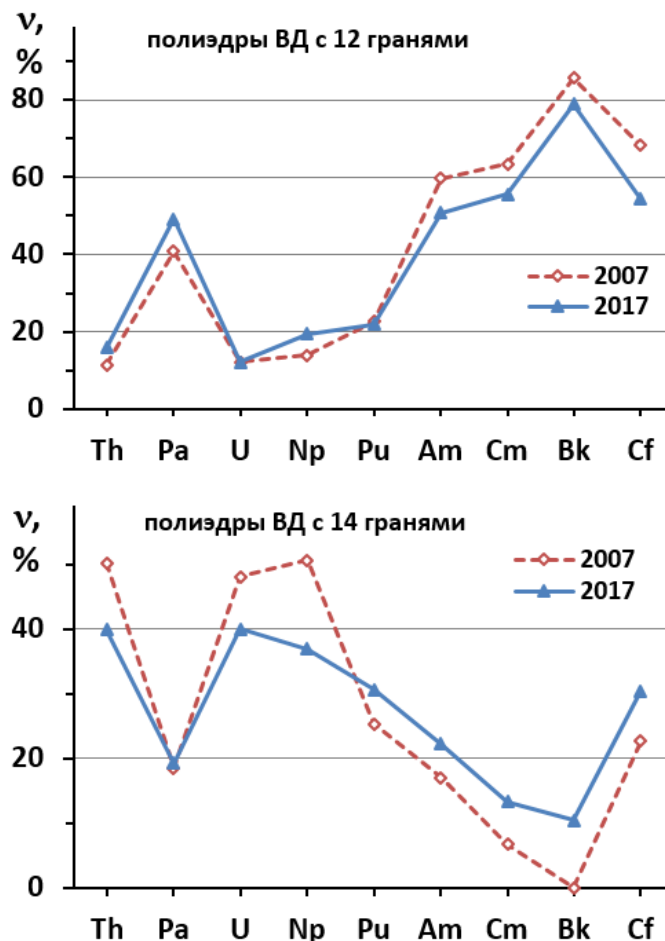


Рис. 49. Содержание (%) полиэдров ВД с 12 (сверху) и 14 (снизу) гранями в (p, f) распределениях для Ап-подрешеток соединений, охарактеризованных в 2007 г. в работе [58] (красные линии) и рассмотренных в ходе данного исследования (синие линии).

В связи с этим для всех An-подрешеток были установлены характеристики полиэдров ВД, имеющих только 12 или 14 граней. Полученные данные показывают (табл. 13), что для всех актинидов радиусы R_{sd} , отвечающие додекаэдрам (в среднем 2.5(4) Å), значительно меньше, чем для тетрадекаэдров (3.7(9) Å). Средние расстояния $d(\text{An}-\text{An})$ в 12-гранниках также существенно короче, чем в полиэдрах с 14 гранями (соответственно 4.7(8) и 7.3(1.8) Å). Отметим также, что хотя полиэдры ВД с 12 и 14 гранями наиболее часто реализуются в подрешетках, одновременно в одной и той же структуре они встречаются редко. Так, эти полиэдры сосуществуют в структурах кристаллов примерно 1% веществ, в частности, в кубических модификациях An_2O_3 , где An = Pu {109363} [267], Am {26585} [268], Cm {622401} [269], Bk {617272} [270], Cf {622357} [271] и Es {631236} [272].

Взаимосвязь характерного числа (14 или 12) граней полиэдров ВД и объема полиэдров ВД в An-подрешетках, по-видимому, вызвана рядом факторов. Можно допустить, что одним из них является механизм образования 3D структуры кристалла из раствора или расплава. Так, в веществах сравнительно простого состава (кристаллы имеют небольшие n_{An} , $R_{sd}(\text{An})$ и $d(\text{An}-\text{An})$ и часто являются 3D координационными полимерами), благодаря сравнительно высокой мольной доле An, по-видимому, важную роль играют взаимодействия между ближайшими атомами An, даже если они химически связаны со сравнительно небольшими лигандами X, которые часто играют роль мостиков, соединяющих атомы An. Баланс между силами притяжения и отталкивания достигается, по-видимому, в том случае, когда в согласии с принципом МЗП, содержащие атомы An прекурсоры (или центры комплексов AnX_n) образуют решетку, узлы которой отвечают одной из возможных (искаженных в той или иной степени) плотнейших шаровых упаковок, что и обуславливает появление полиэдров ВД в виде додекаэдров в образующихся An-подрешетках. В то же время в веществах сравнительно сложного состава (кристаллы имеют большие n_{An} , $R_{sd}(\text{An})$ и $d(\text{An}-\text{An})$ и часто обладают молекулярной структурой) из-за сравнительно низкой мольной доли An атомы An обычно находятся в составе объемных молекулярных комплексов AnL_n и экранированы друг от друга «шубой» из многоатомных, в ряде случаев,

макроциклических органических лигандов L . Способ взаимного размещения комплексов AnL_n , на поверхности которых, как правило, располагаются атомы H , входящие в состав L , будет определяться балансом сил межмолекулярных невалентных взаимодействий (в основном дисперсионных взаимодействий $H \cdots H$). Допуская, что энергетически наиболее выгодно такое размещение комплексов, при котором перекрывание электронных оболочек наружных атомов минимально, получим, что в процессе кристаллизации комплексы AnL_n будут пытаться реализовать оптимальное покрытие пространства. Как уже отмечалось выше, такие попытки приведут к размещению центральных атомов An комплексов по узлам решетки, топологически эквивалентной ОЦК структуре, которая теоретически отвечает редчайшему решетчатому покрытию 3D пространства шарами одинакового радиуса, что, в конечном итоге, обуславливает появление полиэдров ВД в виде тетраэдров в An -подрешетках.

На примере наиболее многочисленных соединений U было интересно изучить влияние числа кристаллографически неэквивалентных атомов U в элементарной ячейке (k_A) на вид (p, f) распределения. Поскольку даже для соединений U объем имеющихся данных относительно невелик (всего 14111 независимых атомов U , табл. 13), для сравнения одновременно был проведен анализ F-подрешеток в структурах всех фторсодержащих соединений, имеющихся в банках структурных данных [31,32] и удовлетворявших двум требованиям: отсутствует статистика в размещении атомов F и R -фактор ≤ 0.1 . 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. 50 слева).

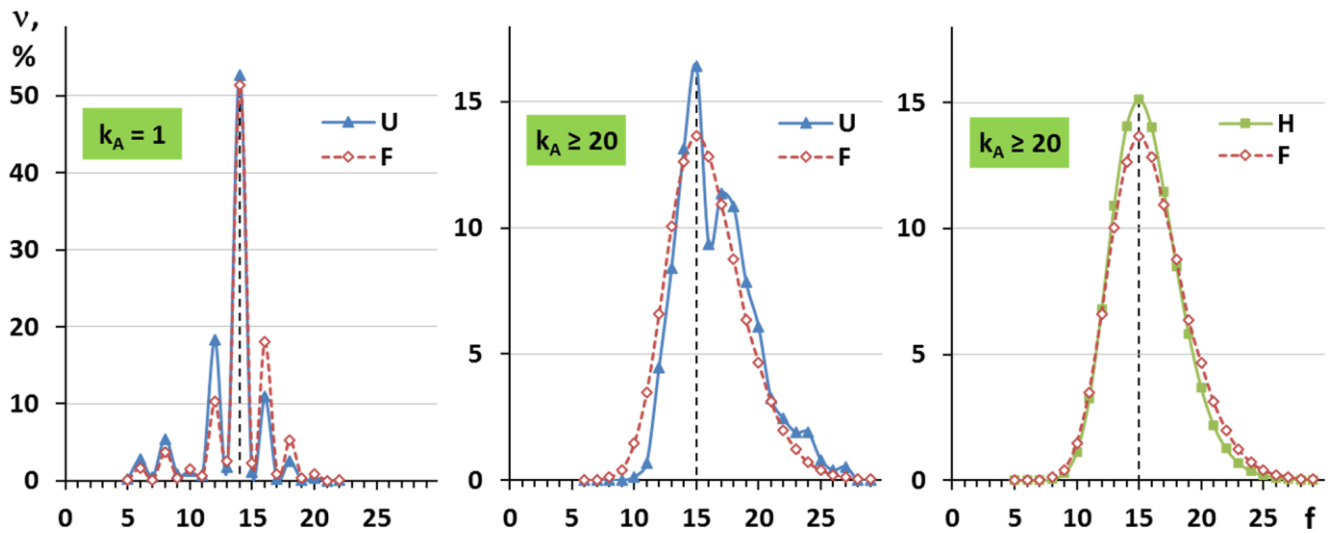


Рис. 50. (p, f) распределения для некоторых подрешеток. (слева) U- и F-подрешетки при $k_A = 1$ (6535 и 8078 полиэдров ВД соответственно атомов U и F, имеющих 86725 и 112981 граней). (в центре) U- и F-подрешетки при $k_A \geq 20$ (соответственно 19 и 3397 соединений, 738 и 96211 полиэдров ВД атомов U 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 работы [55].

Отметим, что положение максимума при $N_f = 14$ для F-подрешеток на рис. 50 слева искусственно увеличено на 3%, поскольку этот самый высокий пик практически полностью закрывается аналогичным пиком для U-подрешетки. 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. 50 в центре). Наиболее заметные различия наблюдаются в области при $N_f > 15$ (рис. 50 в центре). Для F-подрешеток распределение мономодальное, тогда как в случае U-подрешеток имеется минимум при $N_f = 16$ и небольшие максимумы при $N_f = 24$ и 27. На наш взгляд, имеющиеся различия не принципиальны и обусловлены недостаточной мощностью выборки для U-подрешеток, в которых общее число полиэдров ВД или их граней примерно в 130 раз меньше, чем в F-подрешетках.

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. 50 справа), которое по своим характеристикам похоже на (p, f) распределение для известной модельной системы «идеальный газ» [55], эквивалентной твердому телу, не имеющему ни дальнего, ни ближнего порядка в

расположении атомов (рис. 51). 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. 50 в центре и справа). Сходство рассмотренных распределений вызвано тем, что в указанных подрешетках в первой координационной сфере любого атома отсутствуют атомы, кристаллографически эквивалентные центральному.

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


АНТИЖИДКОСТЬ

Рис. 51. 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. 52. 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 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.

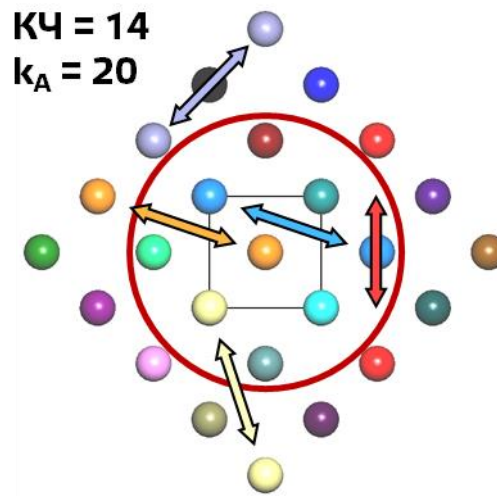


Рис. 52. Фрагмент А-подрешетки, показывающий структуру антижидкости. КЧ атомов А равно 14. Первая координационная сфера обведена красной линией.

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. 52). 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 H-, F- или U-подрешетка). В результате, дальний порядок, который присущ любому кристаллическому телу (рис. 51), не проявляет себя в ближнем порядке атомов A , окруженных химически идентичными, но кристаллографически независимыми атомами A . Следовательно, при $k_A \geq 20$ ближний (локальный) порядок во взаимном расположении атомов A отсутствует, и только дальний порядок (трансляционная симметрия) сохраняется (рис. 51). Жидкость как состояние вещества с точки зрения структуры, наоборот, обладает ближним порядком, но не имеет трансляционной симметрии (рис. 51). Поскольку две средние строки на рис. 51 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 [273,274]. 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 [273,274], 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 A -подрешетке с $k_A \geq 20$ не коррелируют по симметрии и, следовательно, не проявляют ближнего порядка.

Число вершин (N_v) у граней полиэдров ВД атомов A_n лежит в диапазоне от 3 до 16. Чаще всего $N_v = 4$ или 6, суммарное количество таких граней составляет от 65% (U) до 88% (Vk) общего числа всех граней полиэдров. Исключением является E_s , для которого грани с $N_v = 4$ и 6 в сумме составляют всего 38% общего числа

граней, а наиболее распространены пятиугольные грани (46%), доля которых у полиэдров ВД других An в среднем составляет только 12%.

Разнообразие возможных значений N_f и N_v обуславливает очень большое количество КТТ полиэдров ВД. Поэтому в изученных An -подрешетках на один КТТ в среднем приходится лишь около 4 атомов An . Однако большинство КТТ представлено единичными примерами, поэтому на общем фоне заметно выделяются полиэдры ВД нескольких часто встречающихся КТТ. Все такие полиэдры ВД, частота встречаемости которых хотя бы в двух разных An -подрешетках превышала 5% объема соответствующей выборки, приведены в табл. 14. Форма таких полиэдров ВД показана на примере U-содержащих соединений на рис. 53. Самым распространенным типом полиэдров ВД являются федоровские кубоктаэдры с КТТ $[4^66^8]$, отвечающие ОЦК решетке. Заметим, что вторым по распространенности типом 14-гранников являются полиэдры с КТТ $[4^45^46^6]-2$, которые за счет рассмотренного в [75] эффекта «стягивания-расщепления» одного из 36 ребер полиэдра трансформируются в федоровские кубоктаэдры.

Каждый полиэдр ВД по своей симметрии принадлежит к одной из 32 теоретически возможных кристаллографических точечных групп, которая определяется симметрией позиции, занятой ядром центрального атома. Если ранг всех вершин полиэдра равен 3 (например, полиэдры с 14 гранями в табл. 14), то такие полиэдры ВД являются «общими» (или устойчивыми), поскольку небольшие взаимные смещения всех атомов, входящих в состав «комплекса» $An(An)_{14}$, не приводят к изменению КТТ полиэдра ВД центрального атома. Если же полиэдры ВД имеют одну или несколько вершин с рангом $\nu > 3$ (например, все полиэдры ВД с 12 гранями в табл. 14), то они являются «частными» (или неустойчивыми). Даже незначительные взаимные смещения атомов приводят к расщеплению вершин с рангом $\nu > 3$ и появлению дополнительных ребер, что вызывает изменение КТТ таких полиэдров ВД.

Таблица 14. Содержание (%) полиэдров ВД с наиболее характерными КТТ в A_n -подрешетках

N_f	Полиэдр ВД *		Подрешетка									
	КТТ	ТТВ	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
14	$[4^6 6^8]$	{3/24}	21.4	10.5	19.9	21.4	13.1	13.1	2.3	2.6	10.9	–
	$[4^4 5^4 6^6]-2$	{3/24}	8.1	3.5	6.7	6.6	3.9	1.5	2.3	–	2.2	–
12	$[4^{12}]-1$	{3/8 4/6}	5.0	24.6	2.7	6.6	8.3	27.7	33.6	50.0	23.9	–
	$[4^{12}]-2$	{3/8 4/6}	0.8	–	0.3	0.7	2.0	4.6	7.0	15.8	17.4	–
	$[4^8 6^4]-1$	{3/16 4/2}	7.3	12.3	4.7	9.5	6.6	8.5	7.0	–	–	25.0
	$[4^8 6^4]-2$	{3/16 4/2}	–	–	0.6	0.3	0.1	6.9	5.5	10.5	8.7	–
8	$[4^6 6^2]$	{3/12}	6.3	1.8	3.6	3.2	5.4	4.6	6.3	2.6	4.3	–
6	$[4^6]$	{3/8}	3.1	10.5	1.3	4.6	5.1	4.6	6.3	2.6	0.0	–

* Формы всех указанных полиэдров ВД изображены на рис. 53, а их проекции Шлегеля приведены в [57,58]. В символе КТТ строчные числа указывают число вершин у грани, а надстрочные – общее число таких граней. Изомерные КТТ, которые различаются только способом сочленения граней полиэдров ВД (например, ромбододекаэдр $[4^{12}]-1$ и $[4^{12}]-2$, встречающиеся соответственно в ГЦК и ГПУ решетках), снабжены дополнительным номером. В фигурных скобках указан ТТВ – топологический тип вершин, при этом первое число указывает ранг вершины ν (число ребер полиэдра ВД, пересекающихся в вершине), а второе (после слеша) – общее количество таких вершин в полиэдре. Поскольку полиэдры ВД дуальны КП (число вершин одного полиэдра равно числу граней другого и наоборот), то ТТВ одновременно характеризует тип и число граней КП. В частности, запись {3/8 4/6} указывает, что соответствующий КП (кубооктаэдр) имеет восемь треугольных и шесть четырехугольных граней. Вследствие указанного дуализма данные по КТТ полиэдров ВД одновременно характеризуют и ТТВ соответствующих КП. Например, КТТ $[4^{12}]$ указывает, что в каждой из 12 вершин дуального КП (кубооктаэдр) пересекается по 4 ребра.

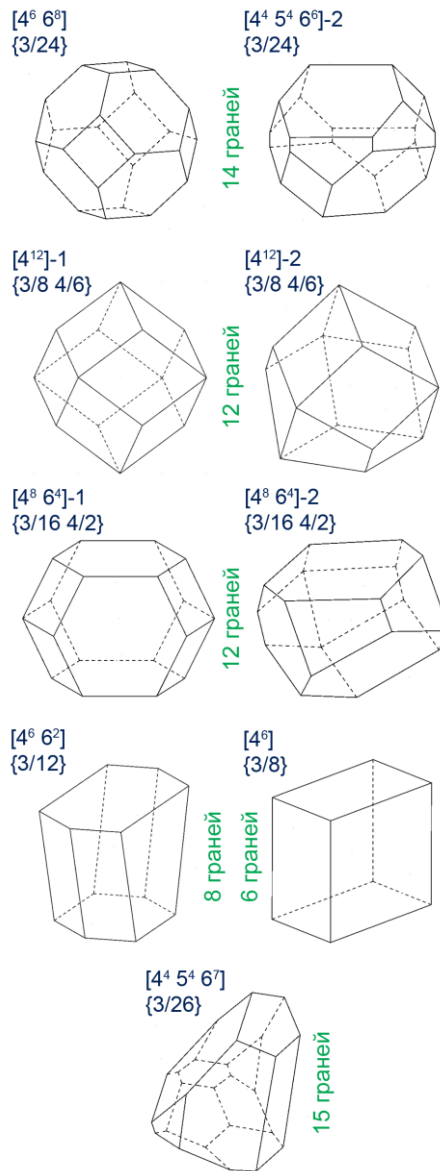


Рис. 53. Полиэдры ВД атомов U1 в U-подрешетках следующих кристаллических структур: первый ряд $\{52536\}$ и $\{23404\}$, второй ряд $\{23862\}$ и $\{RORMAK\}$, третий ряд $\{165293\}$ и $\{WUXTOZ\}$, четвертый ряд $\{EXENOG\}$ и $\{99461\}$, пятый ряд $\{280689\}$.

Анализ, проведенный на примере трех наиболее представительных выборок (соединения U, Th и Pu, табл. 13), показал, что во всех An-подрешетках часто реализующиеся «общие» полиэдры ВД с 14 гранями и КТТ $[4^6 6^8]$ или $[4^4 5^4 6^6]-2$ (табл. 14, рис. 53) встречаются в кристаллах, которые, как правило, относятся к пространственным группам $P2_1/c$ или $P\bar{1}$, при этом полиэдры ВД обычно имеют точечную симметрию C_1 . В то же время все наиболее характерные «частные» полиэдры ВД с 12 гранями (табл. 14, рис. 53) встречаются в кристаллах, которые

принадлежат к пространственным группам $Fm\bar{3}m$, $I4/mmm$ или $P4/nmm$, при этом полиэдры ВД имеют точечную симметрию O_h , D_{4h} или C_s .

Отметим, что в U-подрешетках при $k_A \geq 20$ на один КТТ в среднем приходится всего лишь ≈ 1.2 атома U, при этом самыми распространенными оказались полиэдры ВД с 15 гранями с КТТ $[4^45^46^7]$ и ТТВ $\{3/26\}$ (рис. 53). Рост топологического разнообразия полиэдров ВД при увеличении k_A , по-видимому, связан с закономерным и существенным увеличением (от ≈ 6 до 11%) числа граней с нечетным (3, 5 или 7) числом вершин за счет уменьшения числа граней с 4 или 6 вершинами (соответственно на ≈ 16 и 18%). Примечательно, что только при $k_A \geq 20$ в U-подрешетках, несмотря на сравнительно маленький объем выборки (всего 738 атомов), частота встречаемости у полиэдров ВД граней с 3, 4, 5 и 6 вершинами (соответственно ≈ 15 , 26, 22 и 18%) близка к установленной для H-подрешеток (соответственно ≈ 13 , 23, 24 и 20% для более 4 миллионов атомов H [55]), в то время как для U-подрешеток с $k_A = 1$ (рис. 54) аналогичные характеристики равны соответственно ≈ 7 , 42, 11 и 36%.

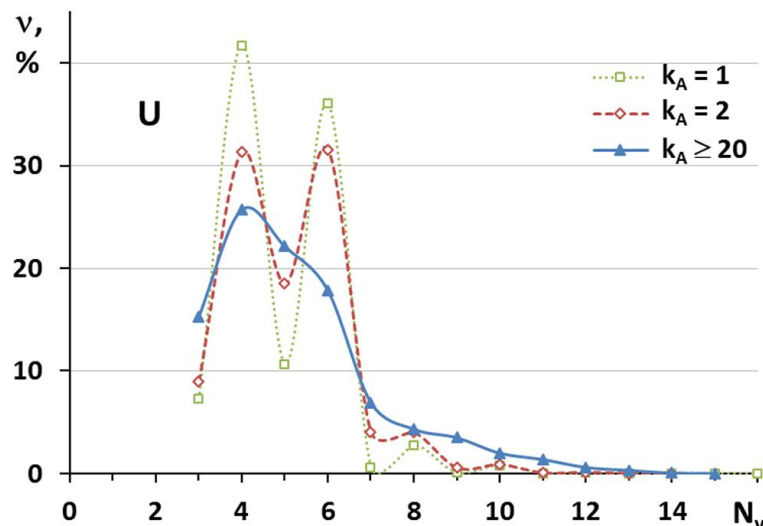


Рис. 54. Распределение (%) граней полиэдров ВД атомов урана в зависимости от числа вершин у грани (N_v) в U-подрешетках структур кристаллов: зеленым цветом – 6535 соединений с $k_A = 1$; красным цветом – 1587 соединений с $k_A = 2$ (содержат 3174 полиэдра ВД); синим цветом – 19 соединений с $k_A \geq 20$ (содержат 738 полиэдров ВД).

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

Использование полиэдров ВД при анализе кристаллических структур позволяет значительно углубить и расширить описание любых межатомных взаимодействий, включая невалентные. Эта информация о кристаллах напрямую не следует из результатов РСА, хотя совокупность реализуемых межатомных взаимодействий по сути определяет макросвойства твердых тел. В связи с этим, изучение таких взаимодействий является критически важной задачей для установления взаимосвязи между составом, структурой и свойствами веществ.

Основы метода МПВД [25], который используется в рамках СМСК для описания невалентных взаимодействий, изложены в главе 1. 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, о которых пойдет речь в данном параграфе.

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 органические соединения, для которых описано строение большого количества полиморфных модификаций – от 8 до 12. Такие соединения чаще всего являются лекарственными препаратами, т.к. из-за чрезвычайной актуальности их исследуют, пожалуй, с максимальной интенсивностью, что приводит к выявлению новых полиморфных модификаций.

Поскольку органические молекулы часто включают фрагменты, допускающие вращение вокруг одинарных связей, для них наиболее вероятен конформационный полиморфизм, обусловленный конформационной гибкостью молекул, обладающих нежесткими каркасами. Конформационный полиморфизм является одним из важных факторов в фармацевтической промышленности,

существенно усложняющих разработку твердофазных лекарственных препаратов [33,35]. Поскольку разные кристаллические формы обладают разной стабильностью, механическими свойствами и биодоступностью, неудивительно, что в последние десятилетия детальные рентгеноструктурные исследования, которые позволяют легко различать различные кристаллические фазы, стали неотъемлемой частью скрининга фармацевтических препаратов. В то же время полиморфы, различающиеся взаимной упаковкой конформационно гибких молекул одного химического состава, являются идеальными объектами для выяснения взаимосвязей между составом, строением и свойствами молекулярных кристаллов, способствуя совершенствованию существующих и разработке новых экспериментальных и теоретических методов кристаллохимического анализа.

В ходе данного диссертационного исследования методы анализа межатомных взаимодействий отрабатывались на ряде лекарственных средств, лидирующих в последние годы по количеству структурно охарактеризованных полиморфных модификаций, а именно: флуфенамовая кислота (**FFA**) – $C_{14}H_{10}NO_2F_3$ (8 полиморфов) [170,275], арипипразол (**APZ**) – $C_{23}H_{27}Cl_2N_3O_2$ (9 полиморфов) [16,276], галунисертиб (**GAL**) – $C_{22}H_{19}N_5O$ (10 полиморфов) [127,277], сольваты галунисертиба (**GAL·Q**) – $C_{22}H_{19}N_5O·Q$ (11 сольватов) [21,277], 5-метил-2-[(2-нитрофенил)амино]-3-тиофенкарбонитрил (**ROY**) – $C_{12}H_9N_3O_2S$ (12 полиморфов) [24,278] (рис. 55). Детальные подробности проведенных исследований опубликованы в цитированных работах. Далее будут отдельно отмечены только наиболее значимые достижения и разработки в данном направлении диссертационного исследования.

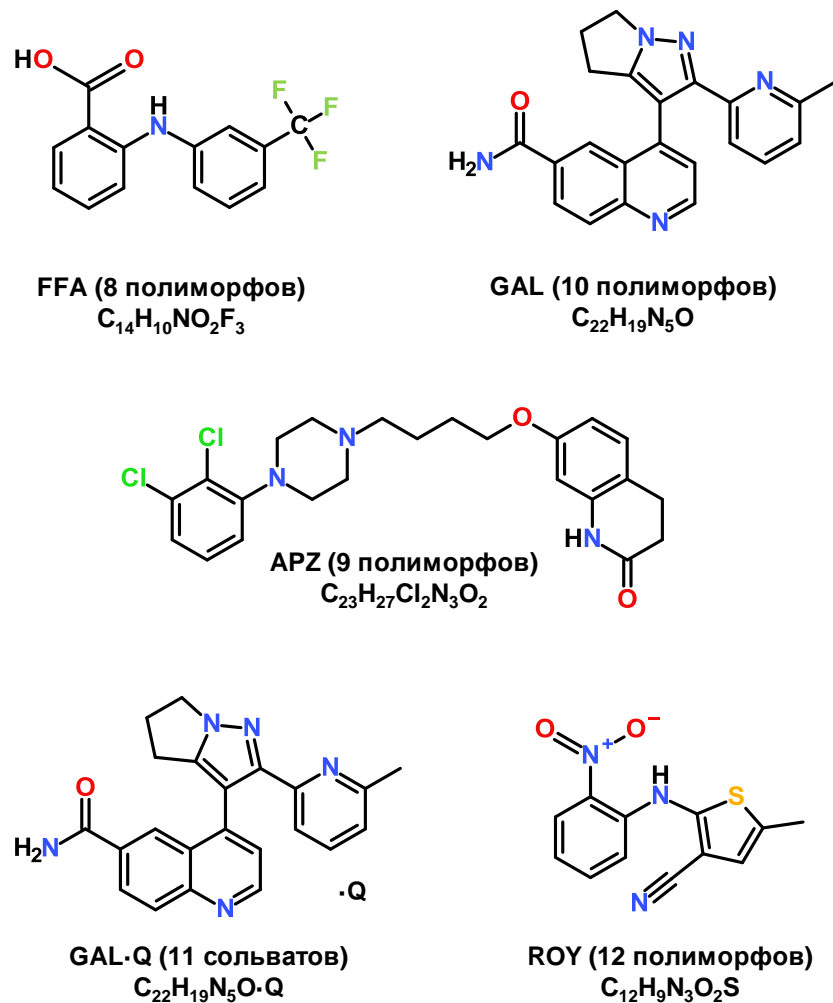


Рис. 55. Структуры молекул изученных соединений с большим количеством описанных полиморфных модификаций.

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. 56 слева), и их средние парциальные вклады равны соответственно 48(1), 17(2), 2.7(7), 10(2), 17(2) и 1.4(6)% от общей площади поверхности МПВД. Остальные девять типов межмолекулярных контактов (рис. 56 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.

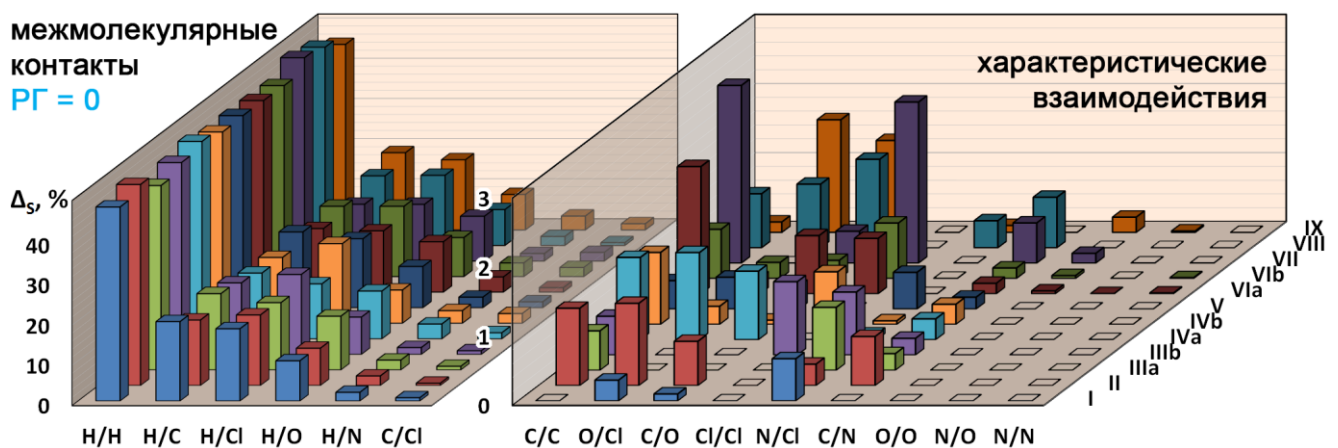


Рис. 56. Парциальные вклады ($\Delta_s, \%$) шести типов межмолекулярных ($РГ = 0$) контактов, присутствующих во всех известных полиморфах APZ (слева), и девяти типов характеристических межмолекулярных ($РГ = 0$) контактов, присутствующих не во всех полиморфах APZ (справа). Масштаб оси Δ_s в левой и правой частях рисунка различается для наглядности.

Из рис. 56 видно, что одинаковые сочетания типов граней с $РГ = 0$ 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 $РГ > 1$ (370, 374, 376 и 380 соответственно [16]), и поэтому по k -Ф критерию 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. Например, молекулы $IIIb$, в отличие от $IIIa$, образуют контакты Cl/Cl (рис. 56). Такая же ситуация наблюдается и для формы IV , в которой молекулы IVb , в отличие от IVa , образуют контакты Cl/Cl (рис. 56). В кристаллах III , в отличие от IV , отсутствуют межмолекулярные контакты C/O или O/Cl . В структуре формы VI у молекул VIa отсутствует только один тип (N/Cl) из 15 возможных контактов с $PG = 0$, а у молекул VIb отсутствуют два типа контактов: N/Cl и N/O (рис. 56).

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.

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. 57) [279]. Для этих полиморфов (отдельно для молекул a и b в случаях III , IV , и VI) авторы работы [279] привели процент вкладов пяти типов взаимодействий (H/O , H/N , H/Cl , H/C и H/H), а также вклад шести других типов контактов (Cl/O , Cl/N , Cl/Cl , Cl/C , C/O и C/C , суммарно обозначенные на рис. 57 как «другие»). Сравнение результатов метода МПВД и упомянутого метода поверхностей Хиршфельда для форм I–VI (рис. 57) показывает, что оба подхода в целом очень хорошо согласуются друг с другом, несмотря на то, что основаны на совершенно разных принципах. В частности, в то время как абсолютные значения парциальных вкладов для

взаимодействий, указанных на рис. 57 слева, лежат в диапазоне от 1 до 51%, модуль средней разницы значений, рассчитанных двумя методами для 54 совпадающих контактов, составляет всего 0.4(3)%.

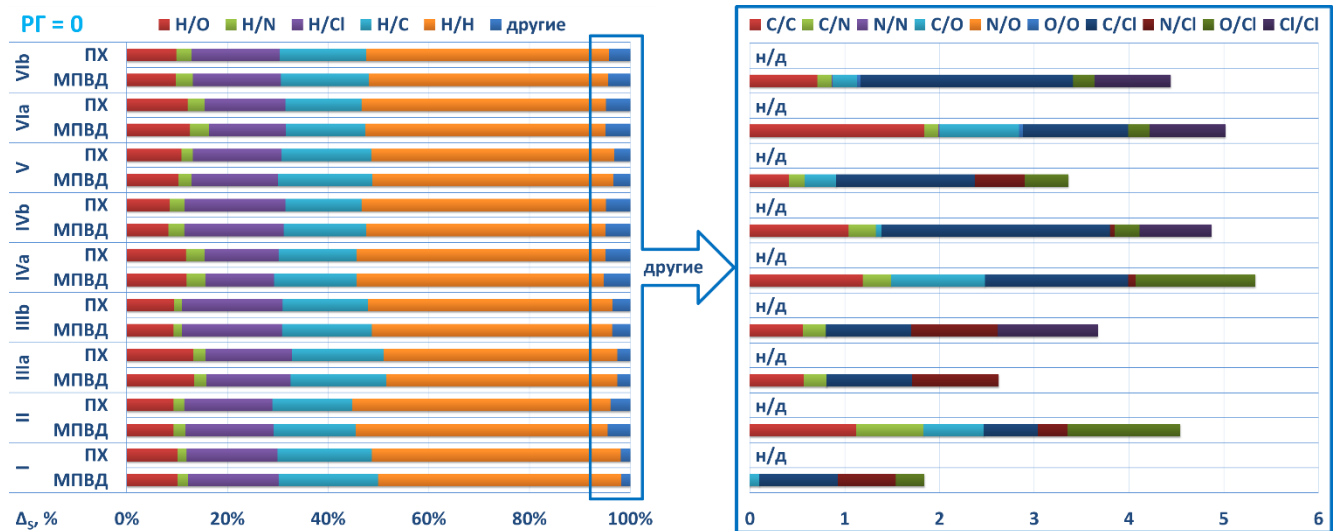


Рис. 57. Сравнение парциальных вкладов (ΔS , %) межмолекулярных ($PG = 0$) контактов в шести полиморфах APZ, рассчитанных с использованием метода поверхностей Хиршфельда (ПХ) и метода МПВД. Данные метода ПХ воспроизведены из [279]. Детализация группы взаимодействий «другие» (справа) представлена только для метода МПВД из-за отсутствия соответствующих данных (н/д) по методу ПХ в исходной работе [279].

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 Cl/O, Cl/N, Cl/Cl, Cl/C, C/O и C/C в единую группу «другие» (показана на рис. 57). Существование ряда других межмолекулярных контактов в полиморфах APZ, а именно: C/N, N/N, N/O и O/O, в цитируемой статье [279] не упоминается, хотя по методу МПВД видно, что все они, например, одновременно существуют в форме VI, а межмолекулярные контакты C/N присутствуют в кристаллах большинства полиморфных модификаций APZ. Самое главное, что перечисленные контакты (показаны на рис. 57 справа) являются характеристическими для молекул APZ, а это означает, что именно они подчеркивают истинные различия между полиморфными модификациями, а не те

контакты, которые наблюдаются в каждой модификации APZ. 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. Напротив, анализ по методу поверхностей Хиршфельда учитывает лишь около 95% кристаллического пространства [4] и в конечном итоге маскирует некоторые особенности модификаций.

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. В качестве подтверждающего примера приведем фотохромизм производных 2,4-динитробензилпиридина. Для них ранее было предположено [241], что единственный межмолекулярный контакт N/N, наблюдаемый только в нефотохромных кристаллах, предотвращает благоприятную начальную стадию твердофазной реакции и вызывает образование альтернативного канала диссипации энергии, что в результате и приводит к исчезновению фотохромного эффекта.

Другим примером, где два невалентных контакта также с очень низким суммарным парциальным вкладом оказывают существенное влияние на свойства вещества, являются полиморфы гидросульфата 9-фенилакридиния [81]. Так, две его модификации кристаллизуются одновременно, образуя кристаллы красного и зеленого цвета. Касательно этого примера, Бернштейн в своей книге [33] был вынужден констатировать, что «несмотря на такое тщательное и подробное исследование, физическую основу различий в окраске двух полиморфов определить не удалось». В то же время установленные характеристики

молекулярных полиэдров ВД [81] показывают, что в структуре красной модификации {LILHAP} реализуются межмолекулярные контакты C/S и N/O (с парциальными вкладами < 0.1 и 0.5%), которые отсутствуют в структуре зеленой модификации {LILHAP01}. Вероятно, что именно указанное структурное различие и является первопричиной разного цвета кристаллов этих двух полиморфов.

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) [8], получаемым в результате анализа поверхностей Хиршфельда.

Как известно, конформационные полиморфы чаще всего различаются по общему числу граней с $РГ > 1$. Если значения ${}^{>1}k$ совпадают для нескольких форм, то соответствующие полиморфы различаются по спектрам значений РГ, соответствующих внутримолекулярным контактам A/Z одного или нескольких типов. Для количественной оценки этого различия ранее был предложен k -Ф критерий [36]. Так, согласно проведенным расчетам для полиморфов GAL значения ${}^{>1}k$ совпадают в трех случаях [127]: ${}^{>1}k = 246$ для форм V и VI, 268 для молекул II, III и IVb, и 272 для I и IVa. Дополнительный анализ показал, что для этих случаев интегральный параметр ${}^{>1}\Phi$ [36] для разных пар молекул изменяется от 48 до 76. Таким образом, с точки зрения k -Ф критерия [36] все 10

охарактеризованных модификаций GAL, которые содержат 12 кристаллографически уникальных молекул, являются конформационными полиморфами. Этот вывод ранее был сделан в исходной работе о 10 полиморфах GAL [277] на основе визуального анализа изображения, на котором все рассматриваемые молекулы наложены друг на друга. Однако преимущество метода МПВД заключается в том, что этот результат подтвержден количественно и получен автоматически (с помощью программного обеспечения без необходимости визуального анализа вручную).

В то же время 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. 58 приведены распределения (РГ, d) для молекул II, III и IVb, имеющих одинаковые значения $^1k = 268$. Из представленных (РГ, d) распределений видно, что для II, III и IVb наибольшие значения РГ равны 10, 11 и 12 соответственно. Уже тот факт, что МПВД этих форм различаются максимальными значениями РГ, 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 [36]. Отметим, что аналогичные значительные и легко обнаруживаемые визуально различия имеются и в распределениях (РГ, d) для других форм GAL с одинаковыми значениями 1k (V и VI, I и IVb) [127].

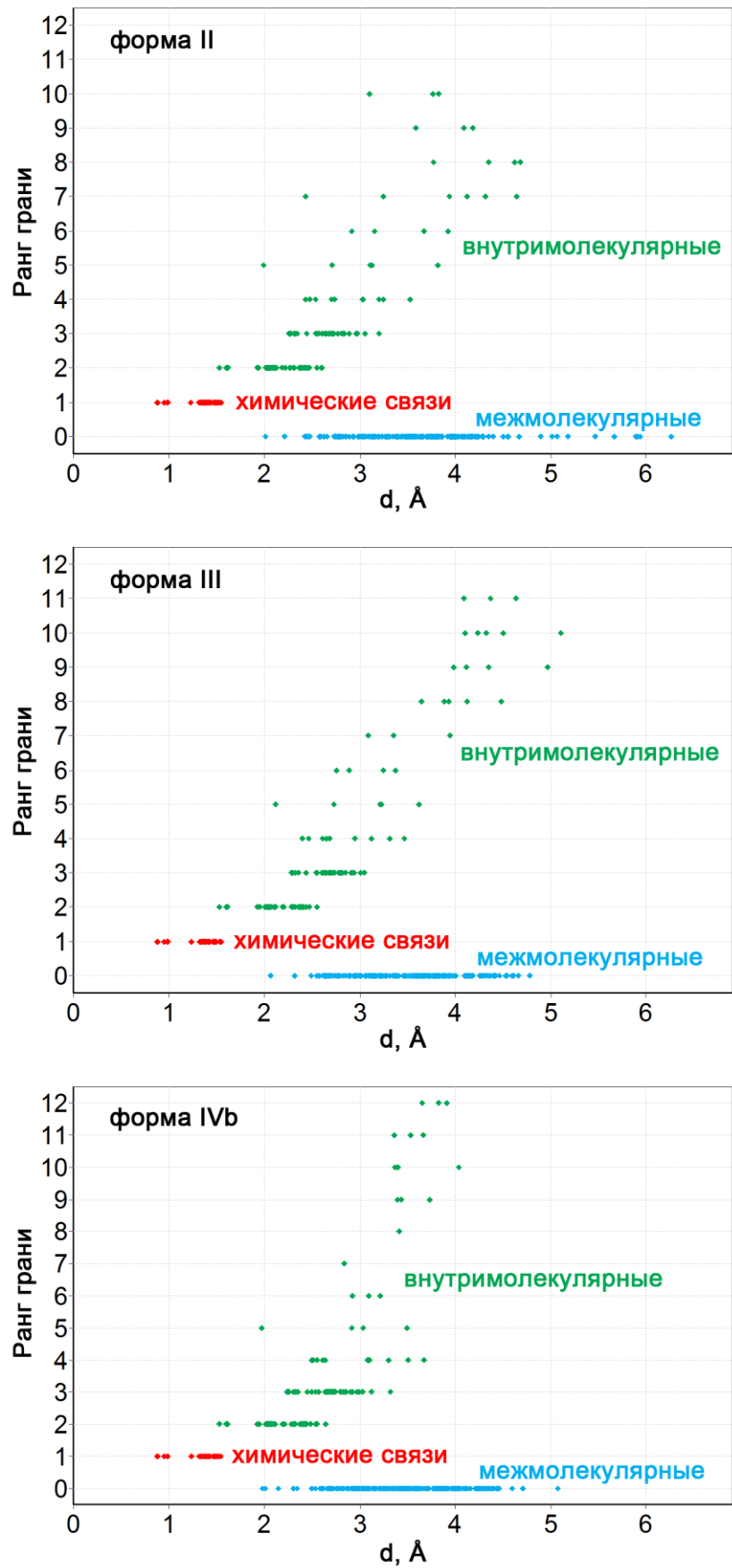


Рис. 58. (РГ, d) распределения для МПВД молекул GAL с одинаковыми значениями 1k , равными 268: форма II (сверху), форма III (в центре) и форма IVb (снизу).

3.11.3. Усредненные парциальные вклады единичных контактов

Графики, подобные таковым на рис. 56, 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 [21,24].

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 k (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 $H \cdots H$, для которых ${}^>1\Delta_V^{SC} \approx 3.8, 2.3$ и 2.0% соответственно. Согласно статье [21] в структурах 12 конформационно различных молекул GAL в соответствующих сольватах наибольшие значения ${}^>1\Delta_V^{SC}$ отвечают контактам $H \cdots O$, $H \cdots H$ 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 ${}^0\Delta_S^{SC}$, %). Например, для контакта $H\cdots H$ в форме ON значение ${}^0\Delta_S^{SC}$ равно $23.03/50 = 0.46\%$ [24]. На рис. 59 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. 59). Этот результат аналогичен преобладанию внутримолекулярных невалентных взаимодействий $H\cdots O$, $H\cdots S$ и $H\cdots H$ в полиморфах ROY, обсуждавшемуся выше.

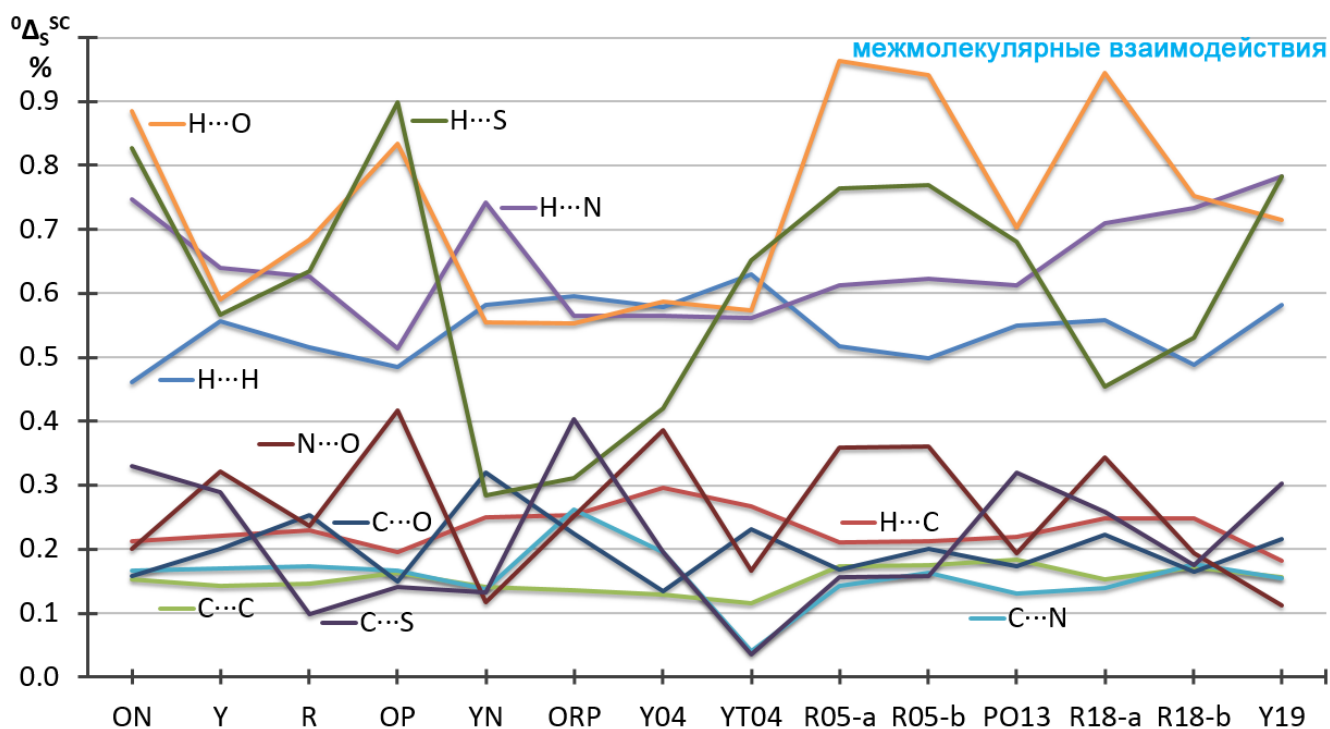


Рис. 59. Усредненные парциальные вклады единичных контактов (${}^0\Delta_S^{SC}$, %) десяти типов межмолекулярных ($PG = 0$) взаимодействий, присутствующих во всех известных полиморфах ROY.

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. В CSD [32] неоднократно опубликованы кристаллические структуры для следующих форм ROY: ON ($\{QAXMEN\}$, $\{QAXMEN32\}$ и $\{QAXMEN54\}$), Y ($\{QAXMEN01\}$, $\{QAXMEN19\}$, $\{QAXMEN22\}$ и $\{QAXMEN58\}$), R ($\{QAXMEN02\}$ и $\{QAXMEN56\}$), ORP ($\{QAXMEN05\}$ и $\{QAXMEN55\}$), PO13 ($\{QAXMEN52\}$ и $\{QAXMEN59\}$). 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, в работе

[36] 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 (например, рис. 60, рис. 61), позволяющие провести сравнение межмолекулярных взаимодействий в разных структурах одной и той же формы. Из рис. 60 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. 59. Как видно, на рис. 60 наиболее сильно изменяются контакты H/S. Дополнительный анализ показал, что в структурах {QAXMEN32} и {QAXMEN54} по сравнению с {QAXMEN} появляются дополнительные контакты H/S с очень маленькими площадями граней, что приводит к уменьшению соответствующих усредненных значений парциальных вкладов $^0\Delta_s^{SC}(H/S)$. Возможно, такие изменения количества невалентных контактов вызваны достаточно сильно разнящимися температурами проведения экспериментов (указаны рядом с рефкодами на рис. 60, рис. 61). Из рис. 61 видно, что в пределах одной и той же формы ROY наборы типов реализующихся характеристических межмолекулярных взаимодействий не изменяются, чего не скажешь о переходах между разными формами (на примере APZ такие изменения показаны на рис. 56).

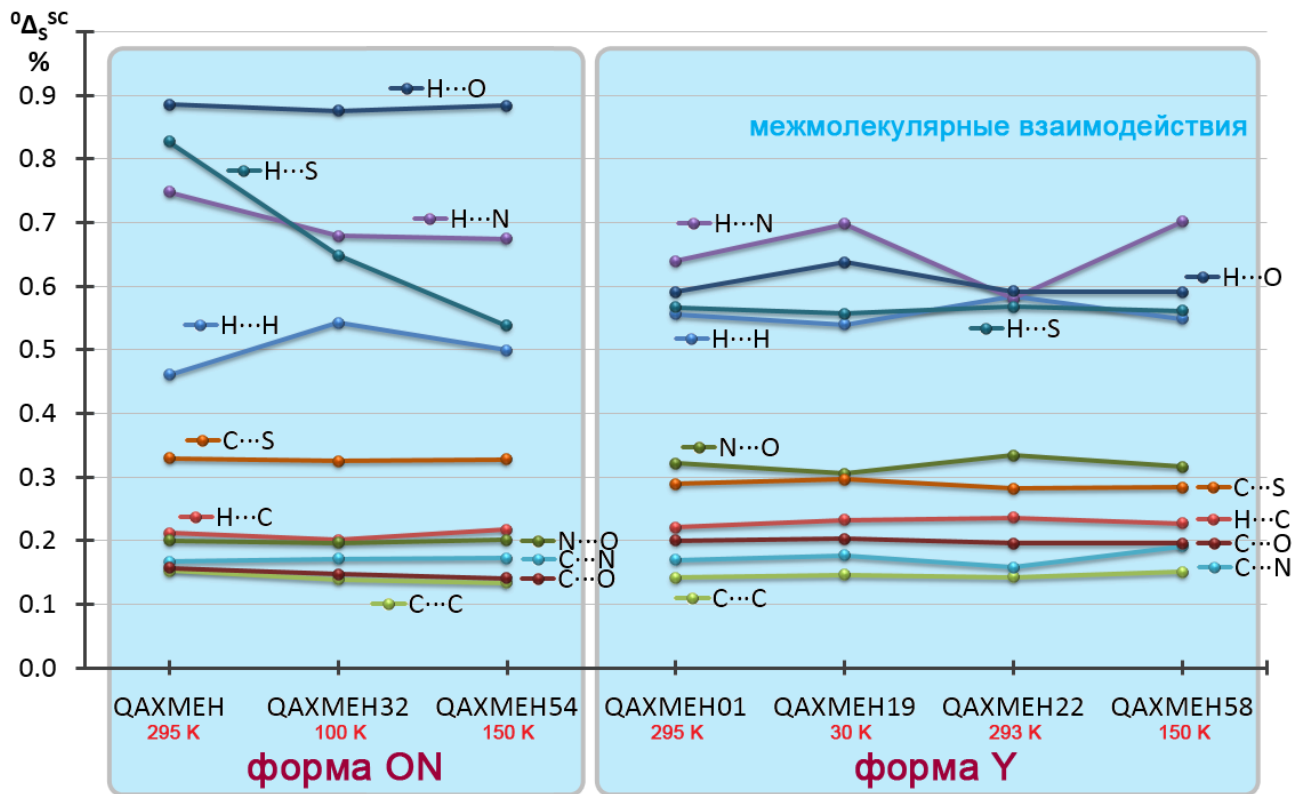


Рис. 60. Усредненные парциальные вклады единичных контактов (${}^0\Delta_S^{SC}$, %) 10 типов межмолекулярных ($PG = 0$) взаимодействий, присутствующих во всех известных полиморфах ROY, изображенные для неоднократно решенных структур форм ON и Y.

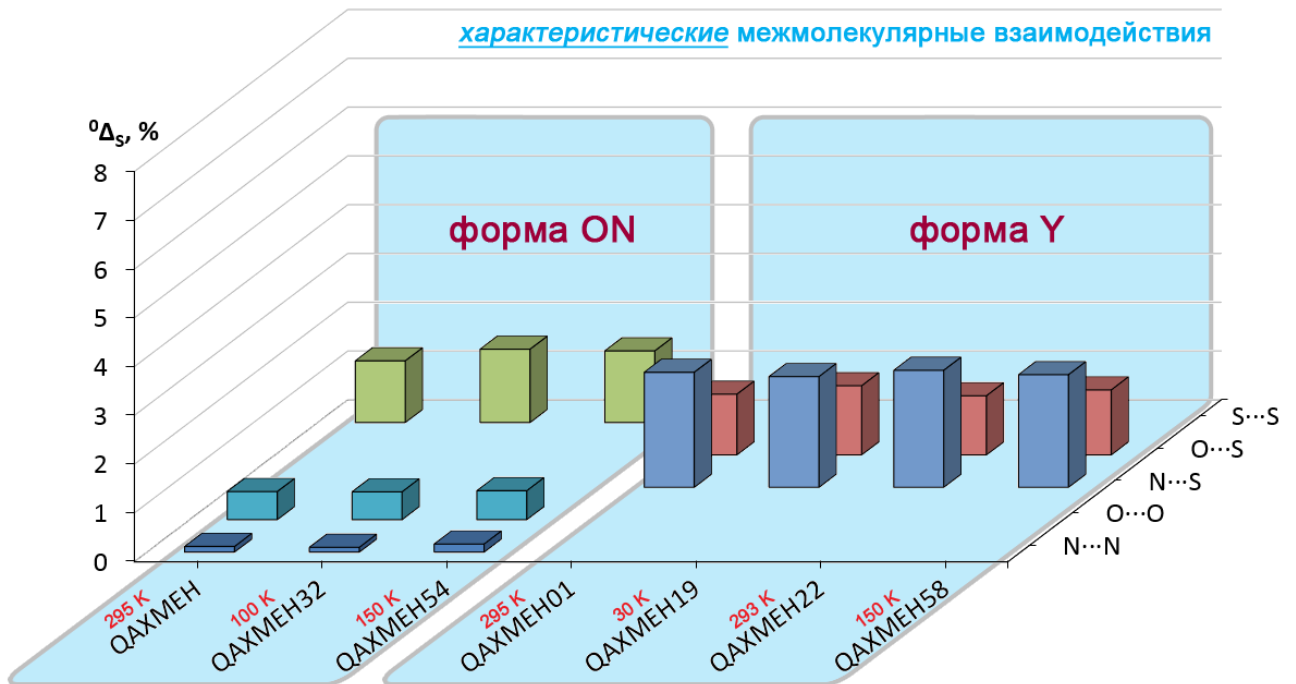


Рис. 61. Парциальные вклады (${}^0\Delta_S$, %) 5 типов характеристических межмолекулярных ($PG = 0$) взаимодействий, присутствующих не во всех известных полиморфах ROY, изображенные для неоднократно решенных структур форм ON и Y.

Также для проверки работоспособности метода МПВД была рассчитана серия значений ${}^{>1}\Phi$ в рамках k -Ф 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.

Поскольку вышеуказанные диапазоны изменения значений ${}^{>1}\Phi$ для разных определений и для разных форм перекрываются, рассмотрим крайние обнаруженные значения подробнее. Среди значений ${}^{>1}\Phi$ для разных форм, единственное самое низкое значение 4 отвечает паре Y – YT04, т.е. можно судить об очень схожей конформации молекул ROY в данных формах. Это подтверждается и близкими значениями углов θ_{thio} для форм Y и YT04 (рис. 62). С другой стороны, среди значений ${}^{>1}\Phi$ для разных определений единственное самое высокое значение 10 отвечает паре {QAXMEN52} и {QAXMEN59} формы PO13 – можно судить, что конформация молекул в данных структурах достаточно сильно различается, хотя эти структуры отвечают одной и той же форме (рис. 62). Этот факт согласуется и с углами θ_{thio} , которые различаются примерно на 5° для двух структур (рис. 62).

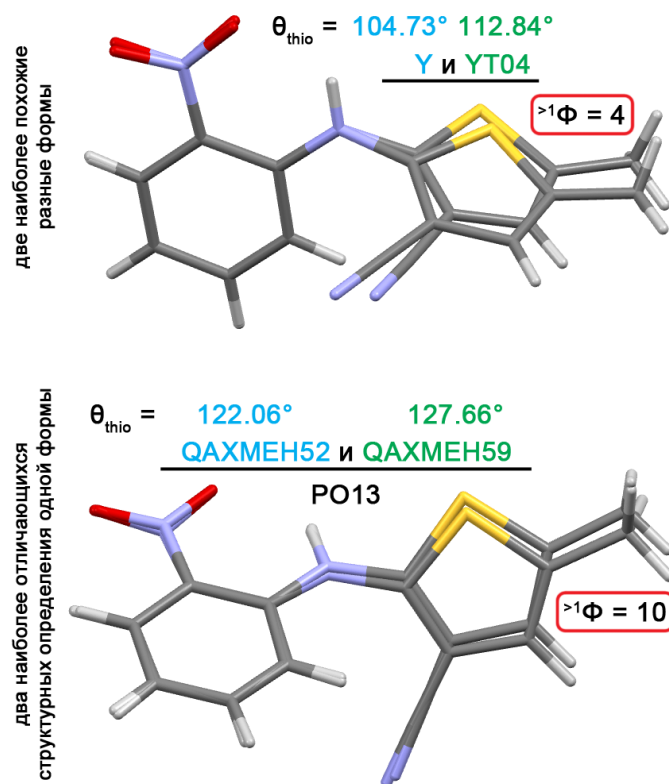


Рис. 62. Наложение двух молекул в формах Y и YU04 с $>^1\Phi = 4$ (сверху) и двух молекул в структурах {QAXMEN52} и {QAXMEN59} формы PO13 с $>^1\Phi = 10$ (снизу).

Полученные данные показали, что даже при многократном определении строения одной и той же формы из примерно 50 внутримолекулярных невалентных контактов молекулы ROY могут меняться до 5 контактов, т.е. получаемые структуры все же имеют, хоть и незначительные, различия. Эти данные также показывают, что в реальности каждая решенная структура в ходе каждого проведенного эксперимента является уникальной. Одним из важнейших факторов, обуславливающим различия в невалентных контактах для разных определений одной и той же формы, является температура, при которой структура была решена. Отметим, что авторы работы [36] в результате анализа 20 структур 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (HNIW) пришли к похожему выводу, что даже в пределах одной и той же модификации «благодаря торсионным степеням свободы молекулы HNIW могут достаточно легко изменять конформацию даже при небольшом изменении температуры или условий кристаллизации». 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 GAL является уникальным с той точки зрения, что для него помимо 10 полиморфных модификаций описано строение еще и 21 сольвата [277]. 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 [21], что для 12 конформеров в чистых полиморфах GAL значения $^>1k$ изменяются в более узком диапазоне (от 240 до 272) [127], чем для 12 конформеров в сольватах GAL·Q (от 236 до 284) [21]. 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 [21]. 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 авторы статьи [277] выявили 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 (табл. 15), 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 $PG \geq 2$, табл. 15).

Таблица 15. Влияние PG полиэдров ВД на средние межатомные расстояния (d , \AA) и средние телесные углы (Ω , %), соответствующие граням *

PG	Сольваты GAL·Q			Полиморфы GAL		
	d , \AA	Ω , %	k	d , \AA	Ω , %	k
0	3.44(53)	3.1(3.8)	4424	3.50(55)	2.9(3.8)	4698
1	1.24(22)	28.2(3.7)	1224	1.26(20)	28.2(3.4)	1224
2	2.12(25)	2.2(2.8)	1470	2.15(23)	2.1(2.7)	1466
3	2.65(24)	2.9(3.5)	828	2.69(24)	2.9(3.4)	838
4	2.94(39)	4.7(4.2)	256	2.94(41)	4.6(4.4)	258
5	3.10(62)	4.9(5.8)	132	3.12(62)	5.0(6.1)	142
6	3.21(40)	3.7(3.3)	78	3.33(48)	2.3(2.9)	94
7	3.53(53)	2.4(5.6)	80	3.37(75)	4.7(5.6)	66
8	4.01(37)	0.9(1.2)	74	4.10(42)	0.8(0.8)	56
9	4.04(38)	1.3(1.4)	88	3.93(45)	1.8(1.6)	62
10	4.05(41)	1.3(1.3)	86	3.87(51)	2.1(2.0)	68
11	4.11(32)	1.0(1.2)	40	4.02(49)	1.3(1.2)	24
12	4.26(25)	0.6(0.5)	12	3.76(12)	1.0(6)	8
13	—	—	—	4.08(60)	1.3(1.5)	4

* k – общее количество пирамид, в основании которых лежат грани указанного ранга.

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 1k . 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 RГ, 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 систем невалентных контактов в разных соединениях

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 [170]. Оба соединения состоят из атомов пяти химических элементов. Атомы F и S обозначим за X, чтобы «уравнять» составы обоих соединений (рис. 63). 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 H/H, H/C, H/O и H/X. Заметны явные отличия для межмолекулярных контактов H/N: 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 (H и 2C). С другой стороны, поскольку молекула FFA содержит в три раза больше атомов F, чем ROY – атомов S, существенное увеличение парциального вклада межмолекулярных контактов H/X в случае FFA неудивительно. По той же причине парциальные вклады невалентных взаимодействий X/X выше в случае FFA. В случае ROY внутримолекулярные взаимодействия X/X вообще невозможны (поскольку в молекуле всего один атом X), а межмолекулярные контакты X/X являются характеристическими и реализуются только в 2 из 7 полиморфов.

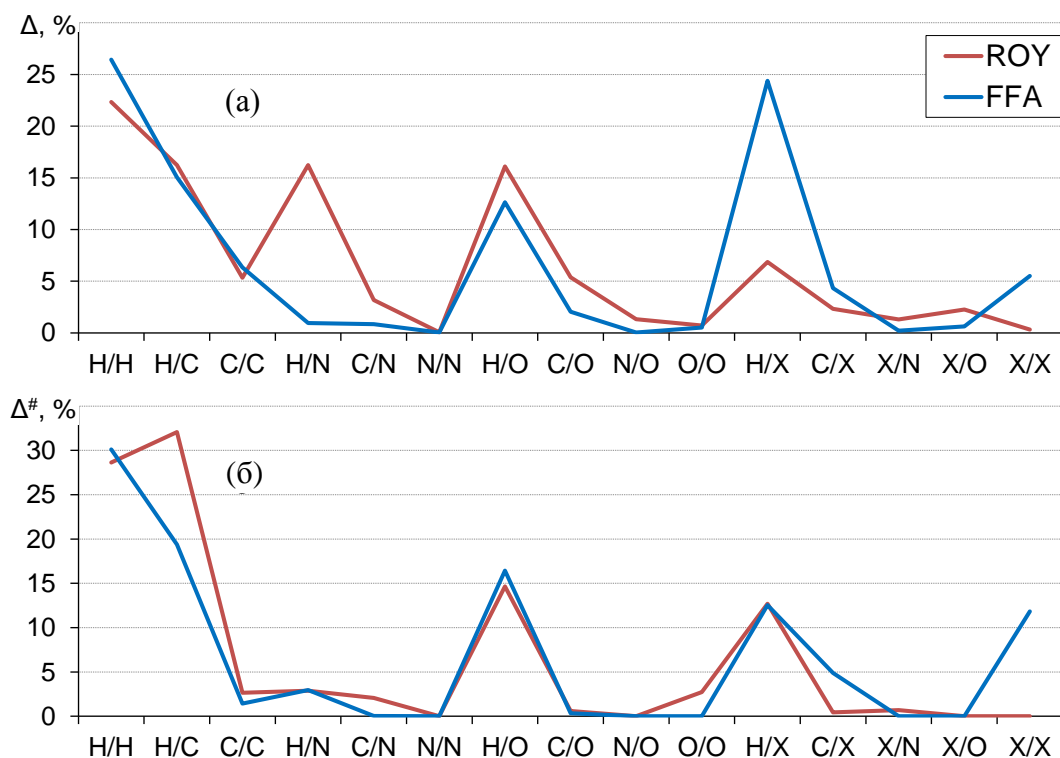


Рис. 63. Сравнение парциальных вкладов межмолекулярных (Δ , %, а) и внутримолекулярных ($\Delta^\#$, %, б) невалентных взаимодействий в структурах полиморфных модификаций FFA ($C_{14}H_{10}NO_2F_3$) и ROY ($C_{12}H_9N_3O_2S$), усредненных по 27 кристаллографически независимым молекулам FFA и 7 кристаллографически 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 взаимодействий. Как известно, с точки зрения метода МПВД объем МПВД (V_{MVPD}) определяется равенством $V_{MVPD} = {}^1V + >{}^1V + {}^0V$. Например, для кристаллов ROY эти три величины равны в среднем 78, 51 и 167 \AA^3 соответственно [24], что составляет около 26, 17 и 57% объема, приходящегося на одну молекулу в элементарной ячейке. Аналогичные соотношения парциальных вкладов 1V , $>{}^1V$ и 0V в значении V_{MVPD} (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% [127], а для девяти модификаций APZ, содержащих 12 кристаллографически уникальных молекул, $R_V \approx 21, 28$ и 51% соответственно [16]. 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 [36]. 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 [33] 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 [126].

Так, применение метода МПВД к полиморфам ROY указывает на наличие невалентного взаимодействия между атомами S и H (рис. 64). Это взаимодействие можно количественно оценить по площади поверхности общей грани полиэдров

ВД соответствующих атомов. На рис. 64 видно, что указанная площадь грани относительно высока в син-конформациях ROY и довольно низка в анти-конформациях (классификация конформаций приведена по номенклатуре Кляйна–Прелого [280]). Это кажется логичным, поскольку увеличение угла поворота тиофенового 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.

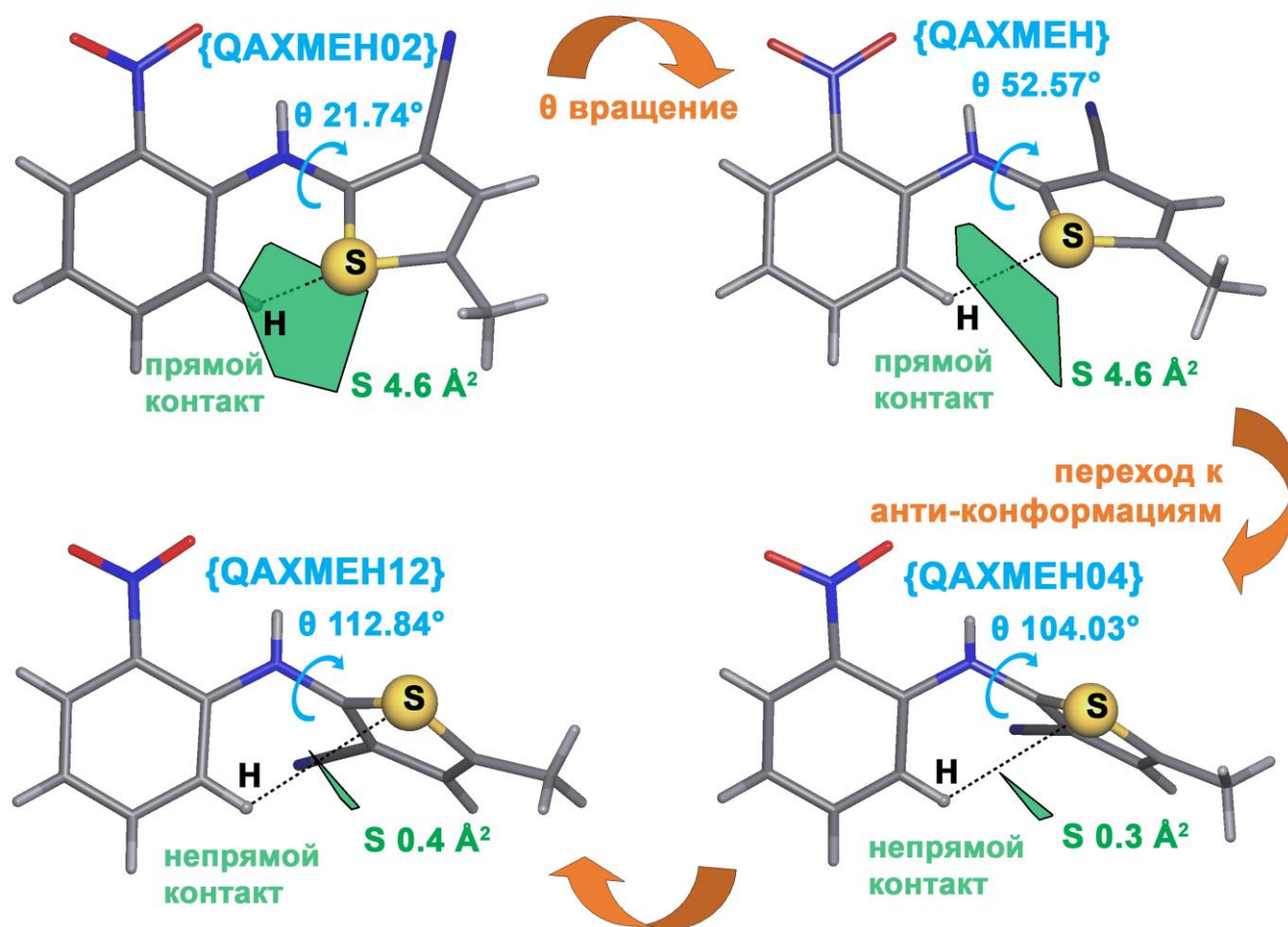


Рис. 64. Изменение площади поверхности грани полиэдра ВД (обозначена зеленым цветом), соответствующей взаимодействию между атомами S и H (пунктирная линия), в зависимости от угла θ_{thio} (возрастает по часовой стрелке) в полиморфах ROY.

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. 64). 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 \AA^2 , рис. 64). 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 [19,20].

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 $\text{PG} = 4$ 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 $\text{PG} = 4$ 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 ${}^{>1}S^{\text{str}} = f(\theta)$, ${}^0S^{\text{str}} = f(\theta)$ или ${}^{\neq 1}S^{\text{str}} = f(\theta)$ соответственно.

В качестве примера рассмотрим применение метода визуализации изменения невалентных взаимодействий для конформационных полиморфов ROY. Диаграммы ${}^{>1}S_{A/Z} = f(\theta_{\text{thio}})$, показывающие изменение некоторых внутримолекулярных невалентных взаимодействий, представлены на рис. 65. Для ясности, будем использовать схему маркировки атомов, показанную на рис. 65а.

Рассмотрим атом C21 тиофенового кольца молекулы ROY (рис. 65а). Его полиэдр ВД в различных модификациях ROY имеет 13–17 граней, из которых 4–6 соответствуют внутримолекулярным невалентным взаимодействиям (имеют $\text{PG} > 1$). На рис. 65б показано изменение площади поверхности четырех граней, соответствующих тем четырем контактам атома C21, которые наблюдаются во всех модификациях ROY. Взаимодействиям C21...C2 и C21...C24 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...N16 с атомом N16, относящимся к бензольному циклу, с увеличением торсионного угла увеличивается более чем на 1 Å² ($\approx 57\%$) (рис. 65б). Площадь контакта с атомом N1 аминокгруппы 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. 65б).

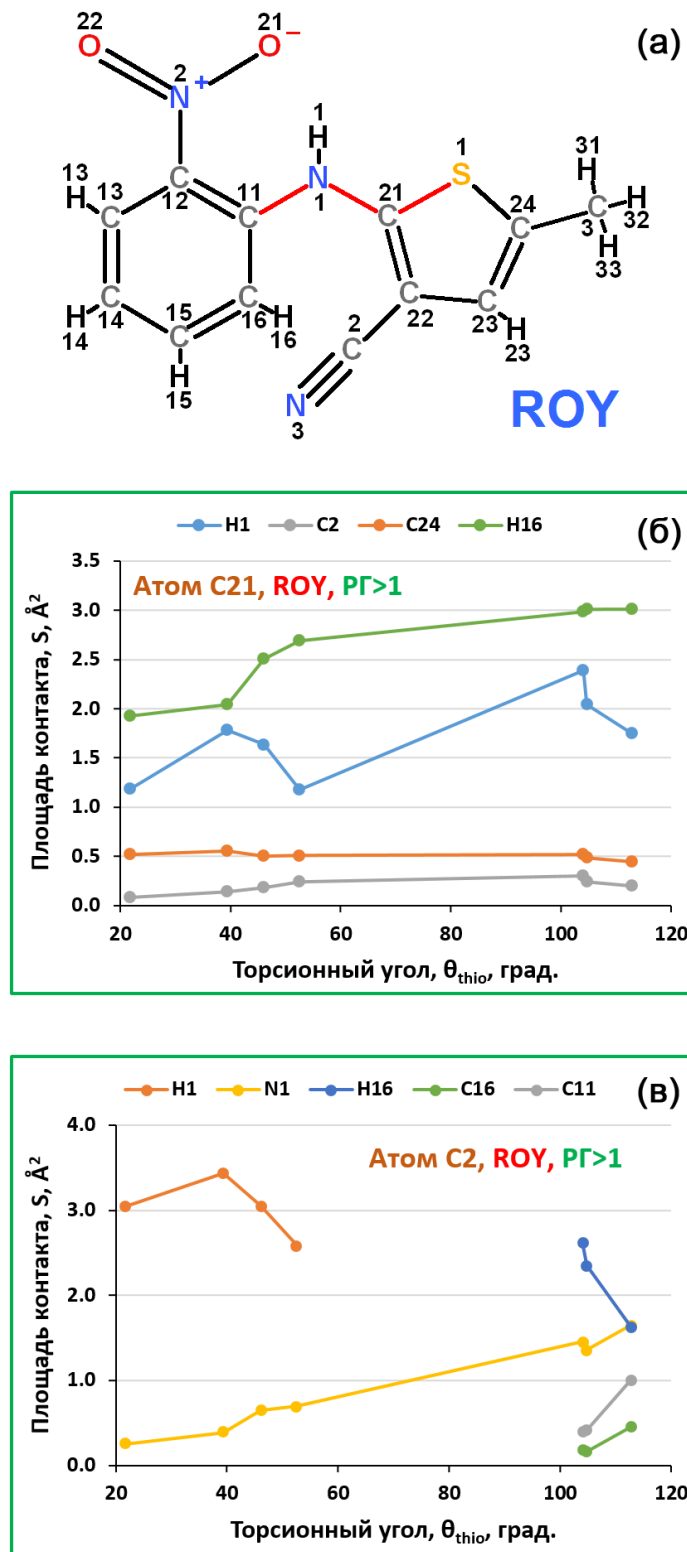


Рис. 65. Схема маркировки атомов в молекуле ROY (а) и диаграммы, отображающие изменение некоторых внутримолекулярных ($PF > 1$) невалентных взаимодействий в зависимости от торсионного угла θ_{thio} в кристаллических структурах полиморфов ROY (б, в).

Атом С2 нитрильного фрагмента (рис. 65а) образует четыре внутримолекулярных невалентных взаимодействия в син-конформациях и шесть в анти-конформациях. На рис. 65в показано изменение площади поверхности граней, соответствующих контактам только с теми атомами, которые не принадлежат к тому же тиофеновому фрагменту молекулы ROY, что и атом С2. Площадь контактов с атомом N1 значительно увеличивается от 0.2 до 1.6 Å² с ростом θ_{thio} . Контакт с атомом N1 аминогруппы претерпевает значительные вариации в четырех син-конформациях ROY и отсутствует в анти-конформациях. Наоборот, контакты с атомами N16, C16 и C11 реализуются только в анти-конформациях и отсутствуют в син-конформациях (рис. 65в).

В целом изменение внутримолекулярных невалентных взаимодействий в полиморфах ROY, представленное на рис. 65, 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. 65, 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. 65).

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 ${}^{>1}S^{\text{mol}} = f(\theta_{\text{thio}})$, ${}^0S^{\text{mol}} = f(\theta_{\text{thio}})$ и ${}^{\neq 1}S^{\text{mol}} = f(\theta_{\text{thio}})$ соответственно, рис. 66). Если принять, что увеличение суммарной площади всех внутримолекулярных невалентных взаимодействий способствует стабилизации конформации и минимизации ее энергии, то нижняя кривая на рис. 66 хорошо соотносится с результатами расчета поверхностей потенциальной энергии конформаций ROY [35,281,282]. Так, нижняя кривая на рис. 66 имеет два максимума суммарной площади всех внутримолекулярных ($\text{PG} > 1$) невалентных взаимодействий, а

поверхность потенциальной энергии изолированной молекулы ROY в газовой фазе имеет два минимума энергии примерно в тех же диапазонах торсионных углов [35,282]. Первый максимум соответствует модификации {QAXМЕН05}, что совпадает с данными работы [35], но противоречит данным работы [281]. Второй максимум соответствует модификации {QAXМЕН04}, что, наоборот, противоречит данным работы [35], но совпадает с данными работы [281]. Однако не следует забывать, что представленные графики на рис. 66 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.

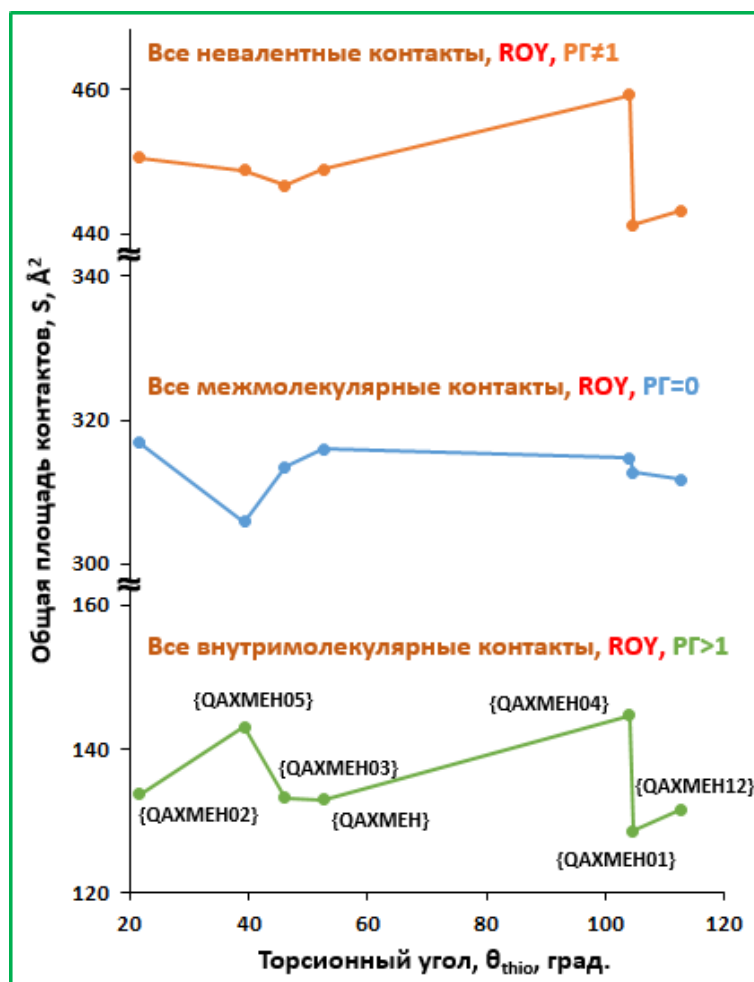


Рис. 66. Диаграммы, отображающие изменение суммарной площади внутримолекулярных ($PG > 1$, нижняя кривая), межмолекулярных ($PG = 0$, средняя кривая) и всех невалентных ($PG \neq 1$, верхняя кривая) взаимодействий молекул в зависимости от торсионного угла θ_{thio} в кристаллических структурах полиморфов ROY.

В целом применение метода визуализации изменения невалентных взаимодействий показывает, что наиболее стабильные конформации ROY за счет увеличения площади внутримолекулярных невалентных взаимодействий наблюдаются в модификациях {QAXМЕН05} и {QAXМЕН04}. С другой стороны, верхний график на рис. 66, показывающий изменение всех межмолекулярных ($PG = 0$) невалентных взаимодействий, имеет глобальный минимум, соответствующий как раз модификации {QAXМЕН05}. Это означает, что увеличенная площадь внутримолекулярных невалентных контактов в полиморфе {QAXМЕН05} компенсируется уменьшенной площадью межмолекулярных взаимодействий. Тем не менее полиморф {QAXМЕН04} действительно имеет наибольшую площадь всех невалентных контактов (всех внутри- и межмолекулярных невалентных контактов, исключая химические связи), что видно из верхнего графика на рис. 66. Следовательно, согласно методу визуализации изменения невалентных взаимодействий наиболее энергетически стабильным должен быть полиморф {QAXМЕН04}, так как он задействует большую часть своих внутренних ресурсов на формирование кристаллической структуры. Интересно отметить, что этот результат не соответствует экспериментальным данным из статьи [281], но согласуется с данными квантовохимических расчетов из статьи [283].

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 формировании кристаллической структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
2. Koritsanszky T.S., Coppens P. Chemical applications of X-ray charge-density analysis // *Chem. Rev.* 2001. V. 101, № 6. P. 1583–1628.
3. Tsirelson V.G., Ozerov R.P. Electron density and bonding in crystals: Principles, theory and X-ray diffraction experiments in solid state physics and chemistry. Boca Raton: CRC Press, 1996. 530 p.
4. McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A. Hirshfeld surfaces: A new tool for visualising and exploring molecular crystals // *Chem. – Eur. J.* 1998. V. 4, № 11. P. 2136–2141.
5. McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces // *Chem. Commun.* 2007. № 37. P. 3814–3816.
6. McKinnon J.J., Fabbiani F.P.A., Spackman M.A. Comparison of polymorphic molecular crystal structures through Hirshfeld surface analysis // *Cryst. Growth Des.* 2007. V. 7, № 4. P. 755–769.
7. Spackman M.A., Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis // *CrystEngComm.* 2009. V. 11, № 1. P. 19–32.
8. Spackman M.A., McKinnon J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals // *CrystEngComm.* 2002. V. 4, № 66. P. 378–392.
9. Turner M.J., Thomas S.P., Shi M.W., Jayatilaka D., Spackman M.A. Energy frameworks: insights into interaction anisotropy and the mechanical properties of molecular crystals // *Chem. Commun.* 2015. V. 51, № 18. P. 3735–3738.
10. Mackenzie C.F., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A. CrystalExplorer model energies and energy frameworks: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems // *IUCrJ.* 2017. V. 4, № 5. P. 575–587.
11. Karothu D.P., Mahmoud Halabi J., Ahmed E., Ferreira R., Spackman P.R., Spackman M.A., Naumov P. Global analysis of the mechanical properties of organic crystals // *Angew. Chem.* 2022. V. 134, № 10. P. e202113988.

12. Shishkin O.V., Dyakonenko V.V., Maleev A.V. Supramolecular architecture of crystals of fused hydrocarbons based on topology of intermolecular interactions // CrystEngComm. 2012. V. 14, № 5. P. 1795–1804.

13. Shishkin O.V., Medvediev V.V., Zubatyuk R.I., Shyshkina O.O., Kovalenko N.V., Volovenko J.M. Role of different molecular fragments in formation of the supramolecular architecture of the crystal of 1,1-dioxo-tetrahydro-1 λ^6 -thiopyran-3-one // CrystEngComm. 2012. V. 14, № 24. P. 8698–8707.

14. Shishkin O.V., Medvediev V.V., Zubatyuk R.I. Supramolecular architecture of molecular crystals possessing shearing mechanical properties: columns versus layers // CrystEngComm. 2013. V. 15, № 1. P. 160–167.

15. 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.

16. 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.

17. 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 butyrateuranyl(VI) as derived from DFT-assisted powder X-ray diffraction data // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118, № 41. P. 9745–9752.

18. 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.

19. Serezhkin V.N. Some features of stereochemistry of U(VI) // Structural chemistry of inorganic actinide compounds / ed. Krivovichev S., Burns P., Tananaev I. Elsevier Science, 2007. P. 31–65.

20. Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. 2-ое изд. Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2005. 655 с.

21. 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.
22. Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Voronoi–Dirichlet polyhedra of uranium atoms and the eighteen electron rule in sulfato uranyl complexes // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1996. V. 41, № 3. P. 410–419.
23. Serezhkin V.N., Shevchenko A.P., Serezhkina L.B. New method of analysis of intermolecular contacts in the crystal structure: π -complexes // *Russ. J. Coord. Chem.* 2005. V. 31, № 7. P. 467–476.
24. 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.
25. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Analysis of the conformational polymorph crystal structures by means of molecular Voronoi–Dirichlet polyhedra // *Crystallogr. Rep.* 2010. V. 55, № 4. P. 554–562.
26. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Shevchenko A.P., Pushkin D.V. A new method for analyzing intermolecular interactions in the structure of crystals: Saturated hydrocarbons // *Russ. J. Phys. Chem.* 2005. V. 79, № 6. P. 918–928.
27. Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Buslaev Yu.A. The method of intersecting spheres for determination of coordination numbers of atoms in crystal structures // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997. V. 42, № 12. P. 1871–1910.
28. Slater J.C. Atomic radii in crystals // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41, № 10. P. 3199–3204.
29. Schuch A.F., Mills R.L. Structure of the γ form of solid He^4 // *Phys. Rev. Lett.* 1962. V. 8, № 12. P. 469–470.
30. Chiotti P. High temperature crystal structure of thorium // *J. Electrochem. Soc.* 1954. V. 101, № 11. P. 567.
31. Hellenbrandt M. The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) – present and future // *Crystallogr. Rev.* 2004. V. 10, № 1. P. 17–22.

32. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2016. V. 72, № 2. P. 171–179.
33. Bernstein J. *Polymorphism in molecular crystals*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2020. 608 p.
34. Gavezzotti A., Filippini G. Polymorphic forms of organic crystals at room conditions: Thermodynamic and structural implications // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117, № 49. P. 12299–12305.
35. Cruz-Cabeza A.J., Bernstein J. Conformational polymorphism // *Chem. Rev.* 2014. V. 114, № 4. P. 2170–2191.
36. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. New criterion for conformational polymorphism // *Crystallogr. Rep.* 2012. V. 57, № 1. P. 33–42.
37. Gelbrich T., Hughes D.S., Hursthouse M.B., Threlfall T.L. Packing similarity in polymorphs of sulfathiazole // *CrystEngComm.* 2008. V. 10, № 10. P. 1328–1334.
38. Gelbrich T., Threlfall T.L., Hursthouse M.B. XPac dissimilarity parameters as quantitative descriptors of isostructurality: the case of fourteen 4,5'-substituted benzenesulfonamido-2-pyridines obtained by substituent interchange involving CF₃/I/Br/Cl/F/Me/H // *CrystEngComm.* 2012. V. 14, № 17. P. 5454–5464.
39. Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J., Galek P.T.A., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G.P., Stevens J.S., Towler M., Wood P.A. Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction // *J. Appl. Crystallogr.* 2020. V. 53, № 1. P. 226–235.
40. Laves F. *Crystal structure and atomic size // Theory of alloy phases*. Cleveland, Ohio: American Society for Metals, 1956. P. 124–198.
41. Laves F. *Factors governing the structure of intermetallic phases // Advances in X-ray analysis / ed. Mueller W.M., Fay M.* V. 6. New York: Plenum Press, 1963. P. 43–61.
42. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. *Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов*. М.: Наука, 1979. 360 с.

43. Wells A.F. Structural inorganic chemistry. 5th ed. Oxford Oxfordshire: New York: Oxford University Press, 1984. 1414 p.
44. Pearson W.B. The crystal chemistry and physics of metals and alloys. New York: Wiley-Interscience, 1972. 806 p.
45. O'Keeffe M., Hyde B.G. An alternative approach to non-molecular crystal structures with emphasis on the arrangements of cations // Cation ordering and electron transfer. Springer, Berlin, Heidelberg, 1985. P. 77–144.
46. Борисов С.В., Подберезская Н.В. Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. Новосибирск: Наука, 1984. 65 с.
47. Vegas A. Cations in inorganic solids // Crystallogr. Rev. 2000. V. 7, № 3. P. 189–283.
48. Vegas A., Jansen M. Structural relationships between cations and alloys; an equivalence between oxidation and pressure // Acta Crystallogr. Sect. B. 2002. V. 58, № 1. P. 38–51.
49. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
50. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 112 с.
51. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Maximum filling principle and sublattice characteristics for the atoms of period 6 elements // Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32, № 11. P. 801–810.
52. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Maximum filling principle and sublattice characteristics for the atoms of period V elements // Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32, № 12. P. 869–878.
53. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Maximum filling principle and sublattice characteristics for the atoms of period 3 elements // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34, № 10. P. 723–728.
54. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Stepanov A.N. Maximum filling principle and sublattice characteristics for the atoms of period 2 elements // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34, № 12. P. 924–930.

55. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. The principle of maximum filling and characteristics of sublattices of hydrogen atoms // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 83, № 7. P. 1145–1152.
56. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Topology features of chemically homogeneous sublattices in crystal structures // *J. Struct. Chem.* 2009. V. 50, Suppl. 1. P. S14–S21.
57. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Maximum filling principle and sublattices of lanthanide atoms in crystal structures // *Russ. J. Coord. Chem.* 2007. V. 33, № 10. P. 741–748.
58. Serezhkin V.N., Verevkin A.G., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Maximum filling principle and sublattices of actinide atoms in crystal structures // *Russ. J. Coord. Chem.* 2008. V. 34, № 3. P. 225–232.
59. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Maximum filling principle and sublattice characteristics for the atoms of period 4 elements // *Russ. J. Coord. Chem.* 2007. V. 33, № 4. P. 244–253.
60. 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. Found. Adv.* 2019. V. 75, № 2. P. 370–378.
61. Conway J., Sloane N.J.A. *Sphere packings, lattices and groups*. 3rd ed. New York: Springer-Verlag, 1999. 703 p.
62. Hales T.C. A proof of the Kepler conjecture // *Ann. Math.* 2005. V. 162. P. 1065–1185.
63. Bambah R.P. On lattice coverings by spheres // *Proc. Natl. Inst. Sci. India*. 1954. V. 20. P. 25–52.
64. 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.

65. 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.
66. 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.
67. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu. Crystallochemical formula as a tool for describing metal–ligand complexes – a pyridine-2,6-dicarboxylate example // Acta Crystallogr. B. 2009. V. 65, № 1. P. 45–53.
68. Serezhkin V.N., Medvedkov Y.A., Serezhkina L.B., Pushkin D.V. Crystal-chemical role of malonate ions in the structure of coordination polymers // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89, № 6. P. 1018–1027.
69. Medvedkov Y.A., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. The crystal-chemical role of alkylmalonate ions in the structure of coordination polymers // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90, № 4. P. 803–808.
70. Serezhkin V.N., Rogaleva E.F., Shilova M.Yu., Novikov S.A., Serezhkina L.B. Role of succinate ions in the polymorphism of coordination polymers of *f*-metals // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92, № 8. P. 1535–1541.
71. Порай-Кошиц М.А., Сережкин В.Н. Кристаллоструктурная роль лигандов в диаминных комплексонатах с одним топологическим типом атомов комплексообразователей // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39, № 7. С. 1109–1132.
72. 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 $\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_4$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) and unprecedented octanuclear complex units in $\text{KR}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_5$ ($R = \text{Sr}, \text{Ba}$) // Inorg. Chem. 2017. V. 56, № 12. P. 7151–7160.
73. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Abdulmyanov A.R., Fedoseev A.M., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. Synthesis and X-ray crystallography of

[Mg(H₂O)₆][AnO₂(C₂H₅COO)₃]₂ (An = U, Np, or Pu) // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55, № 15. P. 7688–7693.

74. 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.

75. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Astashkina D.A., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. Syntheses and structures of [UO₂(L)₅](ClO₄)₂ and [U(L')₄(H₂O)₄](ClO₄)₄ (L is dimethylformamide, L' is N,N-dimethylcarbamide) // *Crystallogr. Rep.* 2017. V. 62, № 5. P. 725–733.

76. 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 // *Inorganica Chim. Acta*. 2019. V. 498. P. 119089.

77. 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.

78. 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 // *Comptes Rendus Chim.* 2020. V. 23, № 2. P. 117–126.

79. 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.

80. 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.

81. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Pushkin D.V. Analysis of nonvalent interactions in the crystals of conformational polymorphs of the composition $C_aH_bN_cO_dS_e$ by means of molecular Voronoi–Dirichlet polyhedra // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 85, № 5. P. 826–834.
82. Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. The crystal chemistry of uranium carboxylates // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 266–267. P. 69–109.
83. Navaza A., Charpin P., Vigner D., Heger G. Single-crystal neutron diffraction: structure of sodium tris(acetato)dioxouranate(1–) // *Acta Crystallogr. Sect. C*. 1991. V. 47, № 9. P. 1842–1845.
84. Burkov V.I., Mistryukov V.E., Mikhailov Yu.N., Chuklanova E.B. Chiroptical properties and structures of gyrotropic crystals of uranyl propionates // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997. V. 42, № 3. P. 327–331.
85. Anisimova N., Hoppe R., Serafin M. The crystal structure of an “old” potassium uranyl acetate, $K(UO_2)(CH_3COO)_3 \cdot 0.5H_2O$ // *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 1997. V. 623, № 1–6. P. 35–38.
86. Zalkin A., Ruben H., Templeton D.H. Structure of nickel uranyl acetate hexahydrate // *Acta Crystallogr. B*. 1982. V. 38, № 2. P. 610–612.
87. Ramos Silva M., Matos Beja A., Paixão J.A., Alte da Veiga L., Martin-Gil J. L-Argininium tris(acetato-O,O')dioxouranium(III)–acetic acid–water (1/1/1) // *Acta Crystallogr. C*. 1999. V. 55, № 12. P. 2039–2041.
88. Wang K.-X., Chen J.-S. Extended structures and physicochemical properties of uranyl–organic compounds // *Acc. Chem. Res.* 2011. V. 44, № 7. P. 531–540.
89. Thuéry P., Harrowfield J. Recent advances in structural studies of heterometallic uranyl-containing coordination polymers and polynuclear closed species // *Dalton Trans.* 2017. V. 46, № 40. P. 13660–13667.
90. Deifel N.P., Cahill C.L. Combining coordination and supramolecular chemistry for the formation of uranyl-organic hybrid materials // *Chem. Commun.* 2011. V. 47, № 21. P. 6114–6116.

91. Carter K.P., Cahill C.L. Combining coordination and supramolecular chemistry to explore uranyl assembly in the solid state // *Inorg. Chem. Front.* 2015. V. 2, № 2. P. 141–156.
92. Carter K.P., Kalaj M., Cahill C.L. Harnessing uranyl oxo atoms via halogen bonding interactions in molecular uranyl materials featuring 2,5-diodobenzoic acid and N-donor capping ligands // *Inorg. Chem. Front.* 2017. V. 4, № 1. P. 65–78.
93. Kalaj M., Carter K.P., Cahill C.L. Utilizing bifurcated halogen-bonding interactions with the uranyl oxo group in the assembly of a UO₂-3-bromo-5-iodobenzoic acid coordination polymer // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2017. V. 73, № 2. P. 234–239.
94. Carter K.P., Kalaj M., Surbella R.G., Ducati L.C., Autschbach J., Cahill C.L. Engaging the terminal: Promoting halogen bonding interactions with uranyl oxo atoms // *Chem. – Eur. J.* 2017. V. 23, № 61. P. 15355–15369.
95. Benetollo F., Bombieri G., Herrero P., Rojas R.M. Synthesis, thermogravimetry and X-ray analysis of uranyl benzoate and butyrate derivatives // *J. Alloys Compd.* 1995. V. 225, № 1. P. 400–405.
96. Luo G.-G., Lin L.-R., Huang R.-B., Zheng L.-S. Synthesis, crystal structure and optical properties of [Ag(UO₂)₃(OAc)₉][Zn(H₂O)₄(CH₃CH₂OH)₂]: A novel compound containing closed-shell 3d¹⁰, 4d¹⁰ and 5d¹⁰ metal ions // *Dalton Trans.* 2007. № 35. P. 3868–3870.
97. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Klepov V.V., Serezhkin V.N. Crystal structure of PbUO₂(CH₃COO)₄(H₂O)₃ // *Crystallogr. Rep.* 2011. V. 56, № 1. P. 132–135.
98. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. A single crystal X-ray diffraction study of Na₄(UO₂)₄(i-C₄H₉COO)₁₁(NO₃)·3H₂O // *Radiochemistry.* 2013. V. 55, № 5. P. 466–471.
99. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. The first uranyl complexes with valerate ions // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 2013. V. C69, № 7. P. 721–726.

100. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Klepov V.V., Serezhkin V.N. Synthesis and X-ray diffraction study of $(\text{Cs}_{0.5}\text{Ba}_{0.25})[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ and $\text{Ba}_{0.5}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ // *Crystallogr. Rep.* 2011. V. 56, № 2. P. 265–269.

101. Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Synthesis, structure, and properties of $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_2$ // *Radiochemistry.* 2013. V. 55, № 1. P. 36–40.

102. Klepov V.V., Peresypkina E.V., Serezhkina L.B., Karasev M.O., Virovets A.V., Serezhkin V.N. Crystal structure of $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_2$ ($M = \text{Mg}^{2+}$, Co^{2+} and Zn^{2+}) // *Polyhedron.* 2013. V. 61. P. 137–142.

103. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. X-Ray diffraction and IR-spectroscopic studies of $\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]_2$ // *Crystallogr. Rep.* 2014. V. 59, № 2. P. 190–195.

104. Serezhkin V.N., Shimin N.A., Grigoriev M.S., Serezhkina L.B. Cobalt and calcium methacrylatouranylates: Synthesis and structure // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48, № 9. P. 579–585.

105. Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Klepov V.V., Shimin N.A., Serezhkin V.N. Synthesis and structure of strontium and barium uranyl methacrylates // *Crystallogr. Rep.* 2019. V. 64, № 2. P. 270–276.

106. Savchenkov A.V., Pirozhkov P.A., Vologzhanina A.V., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Uranyl coordination compounds with alkaline earth metals and crotonate ligands // *ChemistrySelect.* 2019. V. 4, № 29. P. 8416–8423.

107. Кизель В.А., Красилов Ю.И., Бурков В.И. Экспериментальные исследования гиротропии кристаллов // *Успехи физич. наук.* 1974. Т. 114, № 2. С. 295–349.

108. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 304 с.

109. Zachariasen W.H., Plettinger H.A. Crystal chemical studies of the $5f$ -series of elements. XXV. The crystal structure of sodium uranyl acetate // *Acta Crystallogr.* 1959. V. 12, № 7. P. 526–530.
110. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Stefanovich S.Yu., Serezhkin V.N. Synthesis, structure, and nonlinear optical activity of K, Rb, and Cs tris(crotonato)uranylates(VI) // *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 2015. V. 641, № 6. P. 1182–1187.
111. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. Synthesis and structure of $AUO_2(n-C_3H_7COO)_3$ ($A = Rb$ or Cs) and $RbUO_2(n-C_4H_9COO)_3$ // *Polyhedron.* 2015. V. 91. P. 68–72.
112. Pushkin D.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Savchenkov A.V., Korlyukov A.A., Serezhkin V.N. Synthesis, crystal structure, and IR spectral study of $Na[(UO_2)(C_3H_7COO)_3] \cdot 0.25H_2O$ and $K[(UO_2)(C_3H_7COO)_3]$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57, № 7. P. 939–944.
113. Serezhkina L.B., Peresyphkina E.V., Virovets A.V., Klepov V.V. Synthesis and structure of $(Rb_{0.50}Ba_{0.25})[UO_2(CH_3COO)_3]$ // *Crystallogr. Rep.* 2010. V. 55, № 2. P. 221–223.
114. Serezhkina L.B., Peresyphkina E.V., Virovets A.V., Abdul'myanov A.R., Serezhkin V.N. A single crystal X-ray diffraction study of $R[UO_2(C_2H_5COO)_3]$ ($R = K$ or NH_4) // *Radiochemistry.* 2013. V. 55, № 1. P. 31–35.
115. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Sergeeva O.A., Stefanovich S.Y., Serezhkin V.N. Tris(acrylato)uranylates as a scaffold for NLO materials // *Inorg. Chem. Commun.* 2014. V. 46. P. 5–8.
116. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Shimin N.A., Stefanovich S.Yu., Serezhkin V.N. Morphotropy in alkaline uranyl methacrylate complexes // *Polyhedron.* 2017. V. 133. P. 40–47.
117. 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 $R[UO_2L_3]$ and $R_3[UO_2L_3]_4$ crystals (L – carboxylate ion) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63, № 5. P. 647–654.

118. Chemla D.S., Zyss J. Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals. V. 1. Academic Press, 1987. 496 p.
119. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
120. Plachinda P.A., Dolgikh V.A., Stefanovich S.Yu., Berdonosov P.S. Nonlinear-optical susceptibility of hilgardite-like borates $M_2B_5O_9X$ ($M = Pb, Ca, Sr, Ba$; $X = Cl, Br$) // Solid State Sci. 2005. V. 7, № 10. P. 1194–1200.
121. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Stereochemistry of uranium in oxygen-containing compounds // Appl. Solid State Chem. 2018. V. 2. P. 2–16.
122. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Kravchenko E.A., Buslaev Yu.A. Determination of quadrupole coupling constants from characteristics of Voronoi–Dirichlet polyhedra // Dokl. Chem. 2001. V. 379, № 4. P. 212–215.
123. Pushkin D.V., Serezhkin V.N., Karasev M.O., Kravchenko E.A. Correlation between X-ray crystallography and nuclear quadrupole resonance data: Antimony halides and chalcogenides // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55, № 4. P. 523–529.
124. Niinistö L., Toivonen J., Valkonen J. Uranyl(VI) compounds. II. The crystal structure of potassium uranyl sulfate dihydrate, $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ // Acta Chem. Scand. 1979. V. 33a. P. 621–624.
125. Alekseev E.V., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V., Marychev M.O., Ivanov V.A., Fukin G.K. Crystal structure and nonlinear optical properties of the $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ compound at 293 K // Crystallogr. Rep. 2006. V. 51, № 1. P. 29–33.
126. 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. 2018. V. 74, № 2. P. 137–147.
127. 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.

128. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85, № 8. P. 1711–1713.
129. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Priimagi A., Resnati G., Terraneo G. The halogen bond // *Chem. Rev.* 2016. V. 116, № 4. P. 2478–2601.
130. Bondi A. Van der Waals volumes and radii // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68, № 3. P. 441–451.
131. Serezhkin V.N., Verevkin A.G., Smirnov O.P., Plakhtii V.P. Neutron diffraction study of $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55, № 10. P. 1600–1606.
132. Serezhkin V.N., Neklyudova N.A., Smirnov O.P. Neutron diffraction study of $\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57, № 6. P. 864–869.
133. Vologzhanina A.V., Buikin P.A., Korlyukov A.A. Peculiarities of $\text{Br} \cdots \text{Br}$ bonding in crystal structures of polybromides and bromine solvates // *CrystEngComm.* 2020. V. 22, № 43. P. 7361–7370.
134. Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. Stereoatomic model and structure of saturated hydrocarbon crystals // *Russ. J. Phys. Chem.* 2004. V. 78, № 10. P. 1598–1606.
135. Clark T., Hennemann M., Murray J.S., Politzer P. Halogen bonding: the σ -hole // *J. Mol. Model.* 2007. V. 13, № 2. P. 291–296.
136. Robinson J.M.A., Kariuki B.M., Harris K.D.M., Philp D. Interchangeability of halogen and ethynyl substituents in the solid state structures of di- and tri-substituted benzenes // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1998. № 11. P. 2459–2470.
137. Ams M.R., Trapp N., Schwab A., Milić J.V., Diederich F. Chalcogen bonding “2S–2N squares” versus competing interactions: Exploring the recognition properties of sulfur // *Chem. – Eur. J.* 2019. V. 25, № 1. P. 323–333.
138. Sonnenberg K., Mann L., Redeker F.A., Schmidt B., Riedel S. Polyhalogen and polyinterhalogen anions from fluorine to iodine // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59, № 14. P. 5464–5493.

139. Jetti R.K.R., Xue F., Mak T.C.W., Nangia A. 2,4,6-tris-4-(bromophenoxy)-1,3,5-triazine: a hexagonal host framework assembled with robust Br \cdots Br trimer synthons // *Cryst. Eng.* 1999. V. 2, № 4. P. 215–224.

140. Saha B.K., Jetti R.K.R., Reddy L.S., Aitipamula S., Nangia A. Halogen trimer-mediated hexagonal host framework of 2,4,6-tris(4-halophenoxy)-1,3,5-triazine. Supramolecular isomerism from hexagonal channel ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) to cage structure ($X = \text{I}$) // *Cryst. Growth Des.* 2005. V. 5, № 3. P. 887–899.

141. Bosch E., Barnes C.L. Triangular halogen–halogen–halogen interactions as a cohesive force in the structures of trihalomesitylenes // *Cryst. Growth Des.* 2002. V. 2, № 4. P. 299–302.

142. Bui T.T.T., Dahaoui S., Lecomte C., Desiraju G.R., Espinosa E. The nature of halogen \cdots halogen interactions: A model derived from experimental charge-density analysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48, № 21. P. 3838–3841.

143. Pavan M.S., Guru Row T.N. Analysis of an unusual hetero-halogen bonded trimer using charge density analysis: A case of concerted type I Br \cdots Br and type II Br \cdots Cl interactions // *J. Chem. Sci.* 2016. V. 128, № 10. P. 1579–1587.

144. Pramanik T., Pavan M.S., Guru Row T.N. Do halogen bonds dictate the packing preferences in solid solutions? // *Faraday Discuss.* 2017. V. 203. P. 201–212.

145. Bartashevich E., Sobalev S., Matveychuk Y., Tsirelson V. Variations of quantum electronic pressure under the external compression in crystals with halogen bonds assembled in Cl $_3^-$, Br $_3^-$, I $_3^-$ -synthons // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2020. V. 76, № 4. P. 514–523.

146. Cinčić D., Friščić T., Jones W. Experimental and database studies of three-centered halogen bonds with bifurcated acceptors present in molecular crystals, cocrystals and salts // *CrystEngComm.* 2011. V. 13, № 9. P. 3224–3231.

147. Ji B., Wang W., Deng D., Zhang Y. Symmetrical bifurcated halogen bond: Design and synthesis // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11, № 8. P. 3622–3628.

148. Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. Interplay between non-covalent interactions in complexes and crystals with halogen bonds // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83, № 12. P. 1181–1203.

149. Lorbach A., Reus C., Bolte M., Lerner H.-W., Wagner M. Improved synthesis of 1,2-bis(trimethylsilyl)benzenes using Rieke-magnesium or the entrainment method // *Adv. Synth. Catal.* 2010. V. 352, № 18. P. 3443–3449.
150. Helffrich G.R., Wood B.J. The Earth's mantle // *Nature*. 2001. V. 412, № 6846. P. 501–507.
151. Turcotte D.L., Paul D., White W.M. Thorium-uranium systematics require layered mantle convection // *J. Geophys. Res. Solid Earth*. 2001. V. 106, № B3. P. 4265–4276.
152. Nuclear Energy Agency. Introduction of thorium in the nuclear fuel cycle. Paris: OECD Publishing, 2015. 135 p.
153. Sigmon G.E., Burns P.C. Crystal chemistry of thorium nitrates and chromates // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183, № 7. P. 1604–1608.
154. Albrecht A.J., Sigmon G.E., Moore-Shay L., Wei R., Dawes C., Szymanowski J., Burns P.C. The crystal chemistry of four thorium sulfates // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184, № 7. P. 1591–1597.
155. Mann J.M., McMillen C.D., Kolis J.W. Crystal chemistry of alkali thorium silicates under hydrothermal conditions // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15, № 6. P. 2643–2651.
156. Bikanina E.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. The coordination polyhedra KCl_n in the crystal structures // *Russ. J. Coord. Chem.* 2005. V. 31, № 1. P. 68–76.
157. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Pushkin D.V. Iron stereochemistry in oxygen-containing compounds // *Russ. J. Coord. Chem.* 2006. V. 32, № 3. P. 180–191.
158. Serezhkin V.N., Urusov V.S. Stereochemistry of vanadium in oxygen-containing compounds // *J. Struct. Chem.* 2009. V. 50, № 5. P. 861–866.
159. Deschizeaux M.N., Joubert J.C., Vegas A., Collomb A., Chenavas J., Marezio M. Synthesis and crystal structure of $(ThCu_3)(Mn^{3+}_2Mn^{4+}_2)O_{12}$, a new ferrimagnetic perovskite-like compound // *J. Solid State Chem.* 1976. V. 19, № 1. P. 45–51.
160. Sánchez-Benítez J., Martínez-Lope M.J., Alonso J.A. Magnetism, magnetotransport and magnetic structure of $ThCu_3Mn_4O_{12}$, prepared at moderate pressures // *Z. Für Naturforschung B*. 2008. V. 63, № 6. P. 655–660.

161. Idiri M., Le Bihan T., Heathman S., Rebizant J. Behavior of actinide dioxides under pressure: UO_2 and ThO_2 // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70, № 1. P. 014113.
162. Mora E., Maria L., Biswas B., Camp C., Santos I.C., Pécaut J., Cruz A., Carretas J.M., Marçalo J., Mazzanti M. Diamine bis(phenolate) as supporting ligands in organoactinide(IV) chemistry. Synthesis, structural characterization, and reactivity of stable dialkyl derivatives // *Organometallics*. 2013. V. 32, № 5. P. 1409–1422.
163. Serezhkin V.N., Buslaev Yu.A. Stereochemical effect of lone pair electrons in antimony fluorides // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997. V. 42, № 7. P. 1064–1071.
164. Bohet J., Müller W. Preparation and structure studies of “Van Arkel” protactinium // *J. Common Met.* 1978. V. 57, № 2. P. 185–199.
165. Vohra Y.K., Akella J. *5f* bonding in thorium metal at extreme compressions: Phase transitions to 300 GPa // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67, № 25. P. 3563–3566.
166. Gréaux S., Gautron L., Andraut D., Bolfan-Casanova N., Guignot N., Haines J. Structural characterization of natural UO_2 at pressures up to 82 GPa and temperatures up to 2200 K // *Am. Mineral.* 2008. V. 93, № 7. P. 1090–1098.
167. Abraham F., Arab-Chapelet B., Rivenet M., Tamain C., Grandjean S. Actinide oxalates, solid state structures and applications // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 266–267. P. 28–68.
168. Andrews M.B., Cahill C.L. Uranyl bearing hybrid materials: Synthesis, speciation, and solid-state structures // *Chem. Rev.* 2013. V. 113, № 2. P. 1121–1136.
169. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. Stereochemistry of neptunium in oxygen-containing compounds // *Radiochemistry*. 2018. V. 60, № 1. P. 1–12.
170. 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.
171. Salmon L., Thuéry P., Ephritikhine M. Trinuclear Schiff base complexes with uranium(V) and copper(II) or zinc(II) ions // *Polyhedron*. 2007. V. 26, № 3. P. 631–636.
172. Unruh D.K., Baranay M., Baranay M., Burns P.C. Uranium(VI) tetraoxido core coordinated by bidentate nitrate // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49, № 15. P. 6793–6795.

173. Thuéry P. Uranyl ion complexes of cucurbit[7]uril with zero-, one- and two-dimensionality // *CrystEngComm*. 2009. V. 11, № 6. P. 1150–1156.

174. Kannan S., Moody M.A., Barnes C.L., Duval P.B. Lanthanum(III) and uranyl(VI) diglycolamide complexes: Synthetic precursors and structural studies involving nitrate complexation // *Inorg. Chem*. 2008. V. 47, № 11. P. 4691–4695.

175. Serezhkin V.N., Sidorenko G.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Cation-cation interactions between uranyl(VI) ions // *Radiochemistry*. 2014. V. 56, № 2. P. 115–133.

176. Masci B., Nierlich M., Thuéry P. Trigonal versus tetragonal or pentagonal coordination of the uranyl ion by hexahomotrioxacalix[3]arenes: solid state and solution investigations // *New J. Chem*. 2002. V. 26, № 1. P. 120–128.

177. Szigethy G., Raymond K.N. Hexadentate terephthalamide(bis-hydroxypyridinone) ligands for uranyl chelation: Structural and thermodynamic consequences of ligand variation // *J. Am. Chem. Soc*. 2011. V. 133, № 20. P. 7942–7956.

178. Hoerger C.J., Pierre H.S.L., Maron L., Scheurer A., Heinemann F.W., Meyer K. Reductive disproportionation of nitric oxide mediated by low-valent uranium // *Chem. Commun*. 2016. V. 52, № 72. P. 10854–10857.

179. 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.

180. 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.

181. Moore K.T., van der Laan G. Nature of the 5f states in actinide metals // *Rev. Mod. Phys*. 2009. V. 81, № 1. P. 235–298.

182. Fournier J.M., Manes L. Actinide solids 5f dependence of physical properties // *Actinides – chemistry and physical properties* / ed. Manes L. Springer, Berlin, Heidelberg, 1985. P. 1–56.

183. Nocton G., Horeglad P., Pécaut J., Mazzanti M. Polynuclear cation–cation complexes of pentavalent uranyl: Relating stability and magnetic properties to structure // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130, № 49. P. 16633–16645.
184. Dickens P.G., Stuttard G.P., Patat S. Structure of $\text{CuU}_3\text{O}_{10}$ // *J. Mater. Chem.* 1993. V. 3, № 4. P. 339–341.
185. Cordfunke E.H.P., Van Vlaanderen P., Onink M., Ijdo D.J.W. $\text{Sr}_3\text{U}_{11}\text{O}_{36}$: Crystal structure and thermal stability // *J. Solid State Chem.* 1991. V. 94, № 1. P. 12–18.
186. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т. 3. М.: Мир, 1969. 592 с.
187. Küchle W., Dolg M., Stoll H. Ab initio study of the lanthanide and actinide contraction // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101, № 38. P. 7128–7133.
188. Pyykkö P. Dirac-Fock one-centre calculations part 8. The $^1\Sigma$ states of ScH, YH, LaH, AcH, TmH, LuH and LrH // *Phys. Scr.* 1979. V. 20, № 5–6. P. 647.
189. Laerdahl J.K., Fægri K., Visscher L., Saue T. A fully relativistic Dirac–Hartree–Fock and second-order Møller–Plesset study of the lanthanide and actinide contraction // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109, № 24. P. 10806–10817.
190. Kovács A., Konings R.J.M., Szieberth D., Krámos B. Study of the An–Cl bond contraction in actinide trichlorides // *Struct. Chem.* 2014. V. 25, № 3. P. 991–996.
191. Grigor'ev M.S., Krot N.N. Synthesis and single crystal X-ray diffraction study of U(VI), Np(VI), and Pu(VI) perchlorate hydrates // *Radiochemistry.* 2010. V. 52, № 4. P. 375–381.
192. Fedosseev A.M., Gogolev A.V., Charushnikova I.A., Shilov V.P. Tricarbonate complex of hexavalent Am with guanidinium: synthesis and structural characterization of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4[\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, comparison with $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4[\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3]$ (An=U, Np, Pu) // *Radiochim. Acta.* 2011. V. 99, № 11. P. 679–686.
193. Yusov A.B., Mishkevich V.I., Fedoseev A.M., Grigor'ev M.S. Complexation of An(VI) (An = U, Np, Pu, Am) with 2,6-pyridinedicarboxylic acid in aqueous solutions. Synthesis and structures of new crystalline compounds of U(VI), Np(VI), and Pu(VI) // *Radiochemistry.* 2013. V. 55, № 3. P. 269–278.

194. Alcock N.W., Roberts M.M., Brown D. Actinide structural studies. Part 2. Crystal and molecular structures of rubidium tris(nitrato)dioxoneptunate(1-) and sodium tris(acetato)dioxoneptunate(1-) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982. № 1. P. 33–36.

195. Charushnikova I.A., Krot N.N., Starikova Z.A. Variation of the An–O bond lengths in $\text{NaAnO}_2(\text{OOCCH}_3)_3$ and $(\text{NH}_4)_4\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3$, An = U(VI), Np(VI), and Pu(VI) // *Radiochemistry.* 2007. V. 49, № 6. P. 565–570.

196. Grigoriev M.S., Fedosseev A.M. Sodium tris(acetato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)dioxidoamericatate(VI) and guanidinium tris(cyclopropanecarboxylato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)dioxidoamericatate(VI) // *Acta Crystallogr. C.* 2011. V. 67, № 6. P. m205–m207.

197. Shamov G.A., Schreckenbach G., Martin R.L., Hay P.J. Crown ether inclusion complexes of the early actinide elements, $[\text{AnO}_2(18\text{-crown-6})]^{n+}$, An = U, Np, Pu and $n = 1, 2$: A relativistic density functional study // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47, № 5. P. 1465–1475.

198. Hu S.-X., Li W.-L., Dong L., Gibson J.K., Li J. Crown ether complexes of actinyls: a computational assessment of $\text{AnO}_2(15\text{-crown-5})^{2+}$ (An = U, Np, Pu, Am, Cm) // *Dalton Trans.* 2017. V. 46, № 36. P. 12354–12363.

199. Kubatko K.-A., Burns P.C. Cation-cation interactions in $\text{Sr}_5(\text{UO}_2)_{20}(\text{UO}_6)_2\text{O}_{16}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6$ and $\text{Cs}(\text{UO}_2)_9\text{U}_3\text{O}_{16}(\text{OH})_5$ // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45, № 25. P. 10277–10281.

200. Hoekstra H.R., Siegel S. Preparation and properties of Cr_2UO_6 // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971. V. 33, № 9. P. 2867–2873.

201. Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Stereochemistry of Bk, Cf, and Es in oxygen-containing compounds // *Radiochemistry.* 2018. V. 60, № 5. P. 488–497.

202. 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.

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

204. Ivanova A.G., Budantseva N.A., Fedoseev A.M. Synthesis, crystal structure, and properties of new actinide(VI) arsenates $(\text{H}_3\text{O})[(\text{AnO}_2)(\text{AsO}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (An = U, Np, Pu) // *Radiochemistry*. 2017. V. 59, № 2. P. 119–123.

205. Charushnikova I.A., Krot N.N., Starikova Z.A. Synthesis and crystal structure of the U(VI) complex with triphenylphosphine oxide $\{\text{UO}_2[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4\}(\text{ClO}_4)_2$ // *Radiochemistry*. 2001. V. 43, № 5. P. 502–507.

206. Charushnikova I.A., Krot N.N., Starikova Z.A., Polyakova I.N. Crystal structure of complexes of Np(VI) and Pu(VI) perchlorates with triphenylphosphine oxide, $[\text{NpO}_2(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{PuO}_2(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ // *Radiochemistry*. 2007. V. 49, № 5. P. 464–469.

207. Harrowfield J.M., Kepert D.L., Patrick J.M., White A.H., Lincoln S.F. Notes. Crystal structure of pentakis(dimethyl sulphoxide-O)dioxouranium(VI) bis(perchlorate) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983. № 2. P. 393–396.

208. Budantseva N.A., Grigor'ev M.S., Mishkevich V.I., Fedoseev A.M. Synthesis and properties of complexes of hexavalent actinides with dimethyl sulfoxide $[\text{AnO}_2(\text{DMSO})_5](\text{ClO}_4)_2$ (An = U, Np, Pu) // *Radiochemistry*. 2011. V. 53, № 6. P. 576–581.

209. Frisch M., Cahill C.L. Synthesis, structure and fluorescent studies of novel uranium coordination polymers in the pyridinedicarboxylic acid system // *Dalton Trans.* 2006. № 39. P. 4679–4690.

210. Ivanova A.G., Grigor'ev M.S., Fedoseev A.M. Synthesis and structure of mixed cromate–nitrate complexes of hexavalent actinides, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{AnO}_2)(\text{CrO}_4)(\text{NO}_3)]$ (An = U, Np, Pu) // *Radiochemistry*. 2018. V. 60, № 2. P. 148–151.

211. СЕРЕЖКИН В.Н., СОЛДАТКИНА М.А., БОЙКО Н.В. Уточнение кристаллической структуры $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ // *Журн. структурной химии*. 1983. Т. 24, № 5. С. 138–143.

212. Serezhkin V.N., Grigor'ev M.S., Abdul'myanov A.R., Fedoseev A.M., Serezhkina L.B. Synthesis and structure of U(VI), Np(VI), and Pu(VI) propionates // *Crystallogr. Rep.* 2015. V. 60, № 6. P. 844–852.

213. Wang S., Villa E.M., Diwu J., Alekseev E.V., Depmeier W., Albrecht-Schmitt T.E. Role of anions and reaction conditions in the preparation of uranium(VI), neptunium(VI), and plutonium(VI) borates // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50, № 6. P. 2527–2533.

214. Alcock N.W., Roberts M.M., Brown D. Actinide structural studies. Part 1. Crystal and molecular structures of dinitratodioxobis(triphenylphosphine oxide)neptunium(VI), dinitratodioxobis(triphenylphosphine oxide)uranium(VI), and dichlorodioxo-(triphenylphosphine oxide)neptunium(VI) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982. № 1. P. 25–31.

215. Charushnikova I.A., Krot N.N., Starikova Z.A. Crystal structure of a complex of Pu(VI) nitrate with triphenylphosphine oxide, $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ // *Radiochemistry.* 2007. V. 49, № 6. P. 561–564.

216. Serezhkin V.N., Grigor'ev M.S., Fedoseev A.M., Budantseva N.A., Serezhkina L.B. Synthesis and structure of U(VI), Np(VI), and Pu(VI) phenylacetates // *Radiochemistry.* 2019. V. 61, № 2. P. 129–136.

217. Serezhkin V.N., Grigor'ev M.S., Fedoseev A.M., Budantseva N.A., Serezhkina L.B. Synthesis and structure of U(VI), Np(VI), and Pu(VI) 2-fluorobenzoates // *Radiochemistry.* 2019. V. 61, № 3. P. 293–299.

218. Charushnikova I.A., Fedoseev A.M., Perminov V.P. Synthesis and crystal structure of cesium actinide(VI) tricarbonate complexes $\text{Cs}_4\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, An(VI) = U, Np, Pu // *Radiochemistry.* 2016. V. 58, № 6. P. 578–585.

219. Charushnikova I.A., Fedoseev A.M., Bessonov A.A. Crystal structure of An(VI) complexes with succinate anions, $[\text{PuO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ and $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (An = U, Np, Pu) // *Radiochemistry.* 2019. V. 61, № 2. P. 137–145.

220. Baybarz R.D. High-temperature phases, crystal structures and the melting points for several of the transplutonium sesquioxides // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35, № 12. P. 4149–4158.

221. Serezhkin V.N., Karasev M.O., Serezhkina L.B. Causes of uranyl ion nonlinearity in crystal structures // *Radiochemistry.* 2013. V. 55, № 2. P. 137–146.

222. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Stereochemistry of plutonium in oxygen-containing compounds // *Radiochemistry*. 2018. V. 60, № 3. P. 221–232.
223. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. Stereochemistry of americium and curium in oxygen-containing compounds // *Radiochemistry*. 2018. V. 60, № 4. P. 335–344.
224. Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. LnO_n coordination polyhedra ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$) in crystal structures // *Acta Crystallogr. Sect. B*. 2006. V. 62, № 5. P. 754–760.
225. Haire R.G., Heathman S., Idiri M., Le Bihan T., Lindbaum A., Rebizant J. Pressure-induced changes in protactinium metal: Importance to actinide-metal bonding concepts // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67, № 13. P. 134101.
226. Heathman S., Haire R.G., Le Bihan T., Lindbaum A., Litfin K., Méresse Y., Libotte H. Pressure induces major changes in the nature of americium's $5f$ electrons // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85, № 14. P. 2961–2964.
227. Haire R.G. Insights into the bonding and electronic nature of heavy element materials // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 444–445. P. 63–71.
228. Söderlind P., Wills J.M., Boring A.M., Johansson B., Eriksson O. A theoretical study of the crystallographic structures in neptunium // *J. Phys. Condens. Matter*. 1994. V. 6, № 33. P. 6573–6580.
229. Söderlind P. Theory of the crystal structures of cerium and the light actinides // *Adv. Phys.* 1998. V. 47, № 6. P. 959–998.
230. Söderlind P. First-principles phase stability, bonding, and electronic structure of actinide metals // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2014. V. 194. P. 2–7.
231. Verma A.K., Modak P., Sharma S.M., Svane A., Christensen N.E., Sikka S.K. Theoretical investigation of pressure-induced structural transitions in americium using GGA+ U and hybrid density functional theory methods // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88, № 1. P. 014111.
232. Heathman S., Haire R.G., Le Bihan T., Lindbaum A., Idiri M., Normile P., Li S., Ahuja R., Johansson B., Lander G.H. A high-pressure structure in curium linked to magnetism // *Science*. 2005. V. 309, № 5731. P. 110–113.

233. Espinosa F.J., Vilella P., Lashley J.C., Conradson S.D., Cox L.E., Martinez R., Martinez B., Morales L., Terry J., Pereyra R.A. Local atomic structure of α -Pu // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63, № 17. P. 174111.

234. Tobin J.G., Söderlind P., Landa A., Moore K.T., Schwartz A.J., Chung B.W., Wall M.A., Wills J.M., Haire R.G., Kutepov A.L. On the electronic configuration in Pu: spectroscopy and theory // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. V. 20, № 12. P. 125204.

235. Haire R.G., Peterson J.R., Benedict U., Dufour C. X-ray diffraction of berkelium metal under pressure to 57 GPa // *J. Common Met.* 1984. V. 102, № 1. P. 119–126.

236. Heathman S., Le Bihan T., Yagoubi S., Johansson B., Ahuja R. Structural investigation of californium under pressure // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87, № 21. P. 214111.

237. Roof R.B. Concerning the structure of a high pressure phase in californium metal // *J. Common Met.* 1986. V. 120, № 2. P. 345–349.

238. Marukhnov A.V., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. Coordination polyhedra PbX_n ($X = F, Cl, Br, I$) in crystal structures // *Russ. J. Coord. Chem.* 2008. V. 34, № 8. P. 570–578.

239. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Specific features of nonvalent interactions in orthorhombic perovskites // *Crystallogr. Rep.* 2014. V. 59, № 4. P. 493–503.

240. Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Makarov A.S., Serezhkin V.N. Synthesis and structure of cesium-containing zippeite // *Radiochemistry*. 2015. V. 57, № 1. P. 20–25.

241. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. Voronoi–Dirichlet tessellation as a tool for investigation of polymorphism in molecular crystals with $C_wH_xN_yO_z$ composition and photochromic properties // *Acta Crystallogr. B*. 2012. V. 68, № 3. P. 305–312.

242. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир, 1987. 408 с.

243. Barrett C.S., Mueller M.H., Hitterman R.L. Crystal structure variations in alpha uranium at low temperatures // *Phys. Rev.* 1963. V. 129, № 2. P. 625–629.

244. Eeles W.T., Sutton A.L. X-ray determination of the atomic positions in α -uranium at 22°C and 600°C // *Acta Crystallogr.* 1963. V. 16, № 6. P. 575.
245. Lawson A.C., Olsen C.E., Richardson J.W., Mueller M.H., Lander G.H. Structure of β -uranium // *Acta Crystallogr. B.* 1988. V. 44, № 2. P. 89–96.
246. Zachariasen W.H. Crystal chemical studies of the 5*f*-series of elements. XVII. The crystal structure of neptunium metal // *Acta Crystallogr.* 1952. V. 5, № 5. P. 660–664.
247. Zachariasen W.H. Crystal chemical studies of the 5*f*-series of elements. XVIII. Crystal structure studies of neptunium metal at elevated temperatures // *Acta Crystallogr.* 1952. V. 5, № 5. P. 664–667.
248. Zachariasen W.H., Ellinger F. Crystal structure of alpha-plutonium metal // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 27, № 3. P. 811–812.
249. Zachariasen W.H., Ellinger F.H. The crystal structure of beta plutonium metal // *Acta Crystallogr.* 1963. V. 16, № 5. P. 369–375.
250. Zachariasen W.H., Ellinger F.H. Crystal chemical studies of the 5*f*-series of elements. XXIV. The crystal structure and thermal expansion of γ -plutonium // *Acta Crystallogr.* 1955. V. 8, № 7. P. 431–433.
251. Jette E.R. Some physical properties of plutonium metal // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23, № 2. P. 365–368.
252. McWhan D.B., Cunningham B.B., Wallmann J.C. Crystal structure, thermal expansion and melting point of americium metal // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962. V. 24, № 9. P. 1025–1038.
253. Haire R., Peterson J., Benedict U., Dufour C., Itie J. X-ray diffraction of curium-248 metal under pressures of up to 52 GPa // *J. Less-Common Met.* 1985. V. 109, № 1. P. 71–78.
254. Haire R.G., Benedict U., Peterson J.R., Dufour C., Dabos S. A new look at the atomic volumes of the β -form of the transplutonium metals // *Phys. BC.* 1986. V. 144, № 1. P. 19–22.
255. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 280 с.

256. Le Bihan T., Heathman S., Idiri M., Lander G.H., Wills J.M., Lawson A.C., Lindbaum A. Structural behavior of α -uranium with pressures to 100 GPa // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67, № 13. P. 134102.
257. Dabos S., Dufour C., Benedict U., Pagès M. Bulk modulus and P- V relationship up to 52 GPa of neptunium metal at room temperature // *J. Magn. Magn. Mater.* 1987. V. 63–64. P. 661–663.
258. Dabos-Seignon S., Dancausse J.P., Gering E., Heathman S., Benedict U. Pressure-induced phase transition in α -Pu // *J. Alloys Compd.* 1993. V. 190, № 2. P. 237–242.
259. Roof R.B. Structural relationships in americium metal // *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 1982. V. 158, № 1–2. P. 307–312.
260. Lindbaum A., Heathman S., Litfin K., Méresse Y., Haire R.G., Le Bihan T., Libotte H. High-pressure studies of americium metal: Insights into its position in the actinide series // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63, № 21. P. 214101.
261. Benedict U., Haire R.G., Peterson J.R., Itie J.P. Delocalisation of 5*f* electrons in curium metal under high pressure // *J. Phys. F Met. Phys.* 1985. V. 15, № 2. P. L29.
262. O’Keeffe M. Coordination sequences for lattices // *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 1995. V. 210, № 12. P. 905–908.
263. Desgranges L., Baldinozzi G., Siméone D., Fischer H.E. Refinement of the α -U₄O₉ crystalline structure: New insight into the U₄O₉ \rightarrow U₃O₈ transformation // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50, № 13. P. 6146–6151.
264. Tucker C.W. The crystal structure of the β phase of uranium // *Acta Crystallogr.* 1951. V. 4, № 5. P. 425–431.
265. Leverd P.C., Rinaldo D., Nierlich M. Crystal structure determination of 4*f*–5*f* heterometallic complexes // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2002. № 6. P. 829–831.
266. Schelter E.J., Wu R., Scott B.L., Thompson J.D., Morris D.E., Kiplinger J.L. Mixed valency in a uranium multimetallic complex // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47, № 16. P. 2993–2996.
267. Chikalla T.D., McNeilly C.E., Skavdahl R.E. The plutonium-oxygen system // *J. Nucl. Mater.* 1964. V. 12, № 2. P. 131–141.

268. Templeton D.H., Dauben C.H. Crystal structures of americium compounds // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75, № 18. P. 4560–4562.

269. Nave S.E., Haire R.G., Huray P.G. Magnetic properties of actinide elements having the $5f^6$ and $5f^7$ electronic configurations // Phys. Rev. B. 1983. V. 28, № 5. P. 2317–2327.

270. Peterson J.R., Cunningham B.B. Crystal structures and lattice parameters of the compounds of berkelium I. Berkelium dioxide and cubic berkelium sesquioxide // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1967. V. 3, № 9. P. 327–336.

271. Baybarz R.D., Haire R.G., Fahey J.A. On the californium oxide system // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34, № 2. P. 557–565.

272. Haire R.G., Baybarz R.D. Identification and analysis of einsteinium sesquioxide by electron diffraction // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35, № 2. P. 489–496.

273. Trömel M., Hützler W., Münch E. Anti-glass phases and other lanthanide tellurates with fluorite-related structures // J. Common Met. 1985. V. 110, № 1. P. 421–424.

274. Trömel M., Münch E., Blasse G., Dirksen G.J. Formation and luminescence of lower symmetrical tellurite anti-glass phases // J. Solid State Chem. 1988. V. 76, № 2. P. 345–354.

275. López-Mejías V., Kampf J.W., Matzger A.J. Nonamorphism in flufenamic acid and a new record for a polymorphic compound with solved structures // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134, № 24. P. 9872–9875.

276. Zeidan T.A., Trotta J.T., Tilak P.A., Oliveira M.A., Chiarella R.A., Foxman B.M., Almarsson Ö., Hickey M.B. An unprecedented case of dodecamorphism: the twelfth polymorph of aripiprazole formed by seeding with its active metabolite // CrystEngComm. 2016. V. 18, № 9. P. 1486–1488.

277. Bhardwaj R.M., McMahon J.A., Nyman J., Price L.S., Konar S., Oswald I.D.H., Pulham C.R., Price S.L., Reutzel-Edens S.M. A prolific solvate former, galunisertib, under the pressure of crystal structure prediction, produces ten diverse polymorphs // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141, № 35. P. 13887–13897.

278. Li X., Ou X., Rong H., Huang S., Nyman J., Yu L., Lu M. The twelfth solved structure of ROY: Single crystals of Y04 grown from melt microdroplets // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20, № 11. P. 7093–7097.

279. Nanubolu J.B., Sridhar B., Babu V.S.P., Jagadeesh B., Ravikumar K. Sixth polymorph of aripiprazole - an antipsychotic drug // *CrystEngComm.* 2012. V. 14, № 14. P. 4677–4685.

280. Klyne W., Prelog V. Description of steric relationships across single bonds // *Experientia.* 1960. V. 16, № 12. P. 521–523.

281. Chen S., Guzei I.A., Yu L. New polymorphs of ROY and new record for coexisting polymorphs of solved structures // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127, № 27. P. 9881–9885.

282. Smith J.R., Xu W., Raftery D. Analysis of conformational polymorphism in pharmaceutical solids using solid-state NMR and electronic structure calculations // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110, № 15. P. 7766–7776.

283. Vasileiadis M., Kazantsev A.V., Karamertzanis P.G., Adjiman C.S., Pantelides C.C. The polymorphs of ROY: application of a systematic crystal structure prediction technique // *Acta Crystallogr. B.* 2012. V. 68, № 6. P. 677–685.