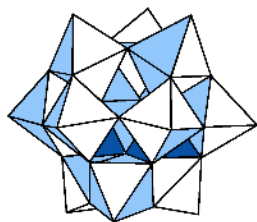




ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Научный совет РАН по материалам и наноматериалам

# ТЕЗИСЫ



## **XI Национальной кристаллохимической конференции**

г. Нальчик, 1-5 июля 2024 г.

## **Тезисы докладов XI Национальной кристаллохимической конференции**

В сборнике представлены тезисы пленарных лекций, устных и стендовых докладов XI Национальной кристаллохимической конференции (г. Нальчик 1 – 5 июля 2024 г).

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

Сборник издан в авторской редакции

Технический редактор – И.А. Шилова

ISBN 978-5-6044508-9-5

ISBN 978-5-6044508-9-5



# **Приглашенные лекции**

Источник синхротронного излучения ЦКП «СКИФ» как  
инструмент проведения передовых исследований  
рентгеновскими методами

В.И. Бухтияров

ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», г.  
Новосибирск

Любой источник синхротронного излучения (СИ) по определению создает уникальные возможности использования рентгеновских методов для исследования материалов. Прежде всего, следует отметить более высокую (на несколько порядков) яркость рентгеновских лучей в случае источников СИ по сравнению с лабораторными установками. При изучении многокомпонентных композитных материалов это делает возможным идентификацию элементов и фаз с низкой концентрацией. Происходящее при этом существенное уменьшение времени накопления единичной дифрактограммы позволяет проводить исследования различных временных процессов (от кинетики химических реакций до распространения денотационных волн во взрывчатых веществах). Высокая интенсивность рентгеновского излучения в источнике СИ позволяет также увеличить давление при проведении *in situ* исследований методом РФЭС в области мягкого рентгеновского излучения. Другая особенность синхротронного излучения – варьирование длины волны рентгеновского излучения – приводит к появлению таких методов рассеяния рентгеновских лучей, как EXAFS и XANES, реализация которых невозможна при использовании лабораторных рентгеновских установок. Зависимость глубины выхода эмиттированных электронов от длины волны рентгеновского излучения, кроме того, создает возможность получения информации о распределении

элементов по глубине изучаемого материала методом РФЭС. Некоторые примеры по использованию этих преимуществ синхротронного излучения будут приведены в данном докладе.

Во второй части доклада будет представлена текущая ситуация по созданию источника синхротронного излучения поколения 4+ – Центра коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» (ЦКП «СКИФ»). Создание данного объекта исследовательской инфраструктуры производится в наукограде Кольцово Новосибирской области во исполнение «Федеральной научно-технической программы развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры...», утвержденной Постановлением Правительства РФ от 16.03.2020 №287. На примере шести экспериментальных станций первой очереди будут представлены исследовательские возможности ЦКП «СКИФ».

# ДИЗАЙН МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С УЛУЧШЕННЫМИ АДсорбЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Дыбцев Д.Н.

*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
СО РАН, 630090, г. Новосибирск. пр. Ак. Лаврентьева, 3*

*E-mail: dan@niic.nsc.ru*

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются важным классом пористых материалов, интенсивно изучаемым в последние два десятилетия. Важным преимуществом МОКП является возможность точного дизайна каркаса с заданной геометрией полостей и расположением функциональных групп на внутренней поверхности, что предопределяет их уникальные адсорбционные свойства по отношению к различным субстратам. Рентгеноструктурный анализ дает исчерпывающую информацию о кристаллическом строении пористого координационного каркаса, что позволяет предугадывать функциональное поведение материала. Визуализация расположения адсорбированных молекул внутри структуры МОКП дает понимание о природе адсорбционных центров и о типе межмолекулярных взаимодействий, которые, в конечном счете, определяют специфическую сорбцию того или иного субстрата.

В докладе будут представлены недавние результаты по получению и исследованию МОКП, обладающих высокими сорбционными характеристиками по отношению к газам и парам летучих веществ [1-3]. Особое внимание уделено изучению селективной адсорбции, в т.ч. с применением методов рентгеноструктурного анализа для систем гость-хозяин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Соглашение № 23-13-00310).

[1] Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A., Khrustalev V.N., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P., 2019, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 17260.

[2] Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P., 2020, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 20561.

[3] Lysova A.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P., 2023, *Chem. Eng. J.*, **453**, 139642.

# ПРЕДСКАЗАНИЕ И ОБЪЯСНЕНИЕ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ЯВЛЕНИЙ

Артем Р. Оганов

*Сколковский Институт Науки и Технологий,  
Большой бульвар 30с1, Москва 121205, Россия, e-  
mail: a.oganov@skoltech.ru*

Создание мощных методов предсказания кристаллической структуры привело к возможности предсказывать также стехиометрию стабильных соединений, включая как кристаллы, так и молекулы и нанокластеры. В докладе будет рассказано о нескольких наиболее важных результатах последних лет:

1. Открытие аномальных соединений, таких, как  $\text{Na}_3\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}_7$ , и рекордные высокотемпературные сверхпроводники –  $\text{H}_3\text{S}$ ,  $\text{YH}_6$ ,  $\text{CaH}_6$ ,  $\text{ThH}_{10}$ ,  $\text{LaH}_{10}$ .
2. Открытие неожиданных явлений под давлением – таких, как появление прозрачной неметаллической модификации натрия и значительная реакционная способность гелия под давлением.
3. Объяснение этих и других явлений на основе недавно разработанных шкал электроотрицательности и химической жесткости элементов. В частности, оказалось возможным предсказывать, не прибегая к сложным расчетам или экспериментам, какие элементы будут образовывать стабильные соединения друг с другом – а какие нет. Будет рассказано о том, как полнятие

электроотрицательности было расширено на случай высоких давлений, и как это помогло объяснить многочисленные аномалии химии высоких давлений.

4. Предсказание стабильных молекул – в частности, бора, серы и фосфора (в сравнении с кристаллическими аллотропами этих элементов), а также органических молекул в системе C-H-N-O. Введение понятия «магических молекул» (по аналогии с «магическими атомными ядрами» и «магическими наночастицами»), особая стабильность которых связана с заполненной электронной и/или атомной оболочкой, позволяет не только предсказать наиболее вероятные молекулы, но и объяснить часто встречающуюся симметричность стабильных молекул.



## **Кристаллохимия и вулканы**

Сийдра О.И.

*Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-*

*Петербург,*

*Российская Федерация*

*o.siidra@spbu.ru*

Количество установленных минеральных видов на сегодня составляет немногим более 6000. На нескольких активных фумаролах вулкана Толбачик (п-ов Камчатка) описано более 10 процентов всех известных минералов. Здесь открыто более 140 новых минеральных видов, 23 из которых идентифицировано нами в последние 10 лет. Такое впечатляющее видовое разнообразие встречается на очень небольшом по геологическим масштабам объекте площадью всего несколько сотен квадратных метров. Базальтовые шлаковые конусы с фумарольной активностью в первую очередь привлекают исследователей из различных областей наук о Земле, а также биологов и астробиологов. Одним из многих факторов, обеспечивающих беспрецедентное количество минералов на этих фумаролах, является кристаллохимический фактор. Среди переходных металлов преобладает двухвалентная медь с разнообразными типами координационных окружений в безводных оксоосолях и сложных оксидах. Помимо меди, в минералах содержатся щелочные металлы (Na, K, Rb, Cs) и такие переходные металлы, как Fe и Zn. Анионы представлены сульфатными, ванадатными, арсенатными, хлоридными и др. комплексами. Примечательной особенностью многих безводных минералов является наличие в кристаллической структуре атомов кислорода, не входящих в кислотные остатки. Широкое использование монокристалльной дифрактометрии позволило не только выявить много новых фаз, но и впервые установить большое число неизвестных до этого типов координаций переходных металлов, ансамблей и комплексов. Значительная часть фумарольных минералов относится к структурным типам, не известным среди синтетических соединений и материалов. Десять лет назад некоторые

классы безводных неорганических соединений (напр.  $A_xM_{2+y}(SO_4)_z$ ,  $Cu_{2+x}O_y(T_5+O_4)_zCl_w$  и др.) были известны лишь по нескольким структурным типам. Активная экспериментальная работа по синтезу аналогов фумарольных минералов в лаборатории, с учётом знаний по их кристаллизации в природе, расширила количество таковых на порядок, и дала начало новым неизвестным до этого структурным семействам. Ряд из них, на чистых синтетических образцах, демонстрируют интересные разнообразные свойства. В первую очередь - фрустрированный магнетизм и электрохимия. Некоторые примеры последних будут представлены в докладе.

# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Федотов С. С.<sup>1, @</sup>

<sup>1</sup> Сколковский институт науки и технологий (Сколтех)

@ s.fedotov@skoltech.ru

Материалы положительного и отрицательного электродов определяют основные энергетические параметры и ресурс металл-ионного аккумулятора (МИА). Фосфаты с общей формулой  $A_xMPO_4Y$  ( $x = 0-2$ ; А – щелочной, М – 3d металл, Y – O, F) представляют собой перспективный класс электродных материалов для нового поколения МИА [1-4], характеризующийся широким разнообразием структурных типов в зависимости от природы элементов и способа синтеза.

В докладе будут рассмотрены примеры создания – кристаллохимического дизайна – новых перспективных электродных материалов для МИА с общей формулой  $AMPO_4Y$  (A = Li, Na, K,  $NH_4$ , □; M = Ti, V, Cr, Fe, Y = O, F, □; □ - вакансия), демонстрирующих уникальные электрохимические и другие функциональные свойства. В частности,  $NaVPO_4F$  показывает наибольшую энергоёмкость и наивысшие коэффициенты диффузии ионов натрия среди всех натрийсодержащих оксоанионных материалов [3].

Особое внимание в докладе будет уделено взаимосвязи химический состав – кристаллическая структура – электрохимические свойства в электродных материалах, а также нетривиальным для «химии материалов аккумулятора» методам и стратегиям неорганического синтеза, позволяющим получать ранее не известные полиморфные модификации.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (№ 23-73-10125).

[1] Fedotov S. S. *et al.* 2020 Nat. Commun. **11**, 1484.

[2] Samarin A. Sh. *et al.* 2020 J. Power Sources **480**, 228840

[3] Fedotov S. S. *et al.* 2022 Nat. Commun. **11**, 1484.

[4] Abakumov A. M. *et al.* 2020 Nat. Commun. **11**, 4976.

# ДИЗАЙН МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ: МЕЖДУ ИНЖЕНЕРИЕЙ КРИСТАЛЛОВ И СЛУЧАЙНОСТЬЮ

Федянин И.В.

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

Инженерия кристаллов — дизайн и синтез кристаллических структур с желаемыми свойствами путём целенаправленного управления межмолекулярными взаимодействиями. Этот зонтичный термин объединяет экспериментальные методы и подходы, призванные решить, в конечном итоге, достаточно амбициозную задачу: получение заранее требуемой кристаллической упаковки. Поскольку для конкретной молекулы при заданных условиях в лучшем случае существует лишь несколько вариантов кристаллической структуры, управление межмолекулярными взаимодействиями обычно подразумевает варьирование заместителей или использование дополнительных компонентов, слабо влияющих на свойства активного молекулярного центра. При использовании супрамолекулярных синтонов — устойчивых молекулярных ассоциатов, образующихся за счёт определённого типа взаимодействий — можно надеяться хотя бы на частичный контроль над кристаллической упаковкой.

Однако беглый просмотр специализированных журналов, имеющих термины «дизайн» и «инженерия» в названии показывает, что большая часть работ, в особенности для молекулярных кристаллов, носит описательный характер. Безусловно, систематизация и классификация межмолекулярных взаимодействий и вариантов упаковок и их связь со свойствами также важны. Однако решается ли основная задача инженерии кристаллов и насколько она отличается от слепого поиска подходящих структур?

В докладе рассматриваются примеры различных удачных подходов к инженерии кристаллов с несколькими типами желаемых физико-химических свойств (не включающих фармакологические) для различных классов соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-23-00368.

# ПОЛНОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ И ФУНКЦИЯ ПАРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Цымбаренко Д.М.<sup>1</sup>@

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва 119991,  
Россия*

@tsymbarenko@gmail.com; tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru

Полиядерные координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) привлекают повышенное внимание в последнее время в связи с необычными магнитными и люминесцентными свойствами. В последние годы в координационной химии РЗЭ активно развивается направление создание координационных полимеров и пористых металл-органических координационных полимеров РЗЭ (MOF) с полиядерными вторичными строительными блоками. Высокая структурная гибкость соединений РЗЭ проявляется в большом разнообразии кристаллических структур, проявлению полиморфизма, структурных фазовых переходов. Кроме того, слабость межмолекулярных взаимодействий по сравнению с координационными зачастую приводит к нарушению или полному исчезновению дальнего порядка в структуре. Эти особенности требуют особого подхода к исследованию строения таких соединений.

Метод полного рентгеновского рассеяния (Total x-ray Scattering) с анализом функции парного распределения (Pair Distribution Function) позволяет исследовать строение кристаллических, аморфных материалов и даже растворов. В координационных соединениях РЗЭ тяжелые атомы металла вносят определяющий вклад в PDF, что позволяет извлекать структурную информацию непосредственно из экспериментальных данных. Широкому использованию метода TS-PDF мешают повышенные требования к качеству и полноте данных рентгеновского рассеяния, которые могли быть удовлетворены с использованием жесткого рентгеновского излучения на самых современных синхротронах III и IV поколения. Нами разработаны подходы к получению и анализу данных PDF с использованием лабораторного монокристаллического дифрактометра [1].

Эффективность подхода TS-PDF показана для соединений РЗЭ различной топологии в твердом состоянии и в растворе. Так, изучена самосборка и строение в растворе полиядерных молекулярных

кластеров  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_4(\text{tfa})_3(\text{deta})_4(\text{detaH}_2)_2](\text{tfa})_3$  [1]. Для цепочечных координационных полимеров  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{Piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  исследовано переключение упаковки через промежуточную мезо-кристаллическую фазу [2]. Исследованы различия в структурной динамике двух политипов слоистых пропионатов РЗЭ  $[\text{Ln}_2(\text{Prop})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  [3]. Изучены структурные изменения, происходящие в металл-органических координационных полимерах (MOF)  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{Ln}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  при удалении молекул гостей [4].

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №22-73-10089)

[1] D. Tsymbarenko et al., 2022, *J. Appl. Cryst.* **55**. 890–900

[2] D. Grebenyuk et al., 2021, *Inorg. Chem.* **60**. 8049–8061

[3] M. Kendin, M. Shaulskaya, D. Tsymbarenko, 2024, *Cryst. Growth Des.* **24**. 1474–1484

[4] D. Grebenyuk et al., 2023. *ACS Omega.* **8**. 50, 48394–48404.

## ПОЛЯРНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: ПОЧЕМУ СЛОЖНО СВЯЗАТЬ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА?

Шевельков А.В.<sup>1,@</sup>

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет

@ shev@inorg.chem.msu.ru

Полярные интерметаллиды представляют собой огромный класс соединений, неравномерно распределенных среди приблизительно 8 сотен структурных типов [1]. Разнообразие их строения, координационных полиэдров, строительных блоков и связей металл-металл настолько велико, что эти соединения не поддаются простому анализу в рамках сакраментальной триады «состав-структура-свойство». В отличие от неполярных «электронных» интерметаллидов, которые описываются правилами Юма-Розери, и почти ионных фаз Цинтля, к которым применимо модифицированное правило октета, полярные интерметаллиды не могут быть описаны в рамках единых представлений о взаимосвязи кристаллического и электронного строения. Лишь для небольших, весьма ограниченных семейств полярных интерметаллических соединений предложено описание, связывающее состав и кристаллическое строение с некоторыми свойствами, например правило  $18-n$ , разработанное и успешно примененное Фредриксоном для отдельных групп соединений [2], что позволило объяснить, в том числе, неметаллические свойства некоторых интерметаллидов [3]. Более того, прогноз транспортных свойств изоструктурных соединений оказался возможен [4].

В настоящей работе рассматриваются несколько примеров полярных интерметаллидов, кристаллические структуры которых варьируются от самых простых до весьма сложных, но в каждом случае оказывается сложно объяснить взаимосвязь между структурой и свойствами.

В интерметаллических соединениях общей формулы  $\text{LnM}_x(\text{Ga/Ge})_3$  ( $M = \text{Cr, Mn}$ ) со структурой перовскитного типа реализуется сложная взаимосвязь между составом, типом структурного упорядочения, природой атомов и магнитным упорядочением, которая может быть объяснена на основе представлений о согласованном действии локализованных и делокализованных спинов, но не имеет предсказательной силы [5, 6]. Соединения  $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}(\text{As/Sb})_{23}$  с клатратоподобной структурой демонстрируют магнитное

упорядочение локализованных спинов, которое разрушается под воздействием делокализованных спинов [7]. Наконец, для семейства соединений структурного типа  $\text{IrIn}_3$  продемонстрирован переход металл-полупроводник в соответствии с правилом  $18-n$ , которое, однако, теряет предсказательную силу из-за неприменимости описания электронной структуры на основе подхода жестких зон [4, 8].

В работе показано, что для выявления влияния структуры на свойства полярных интерметаллидов требуется привлечение сведений о локальном электронном строении, которые извлекаются из анализа данных различных ядерных резонансных методов [9]. Делаются прогнозы развития представлений о взаимосвязи между строением и свойствами в полярных интерметаллических соединениях.

[1] Westbrook, J.H., Fleischer R. L. (eds.) *Intermetallic compounds. Principles and Practice*, John Wiley & Sons, Chichester 1995.

[2] Lim A., Fredrickson D.C., 2023, *Inorg. Chem.* **62**, 10833-46

[3] Yannello V.J., Fredrickson D.C., 2015, *Inorg. Chem.* **54**, 11385-98

[4] Likhanov M.S., et al., 2020, *Inorg. Chem.* **59**, 12748-57

[5] Kulchu A., et al., 2024, *Dalton Trans.* **53**, 1506-16

[6] Kulchu A., et al., 2023, *Inorg. Chem.* **62**, 13348-61

[7] Plokhikh I.V., et al., 2018, *Intermetallics.* **98**, 1-10

[8] Likhanov M.S., et al., 2019, *Chem. Commun.* **55**, 5821-24

[9] Gippius A.A., et al. 2023, *J. Alloys Compds.* , **938**, 168522



# Ведущий поставщик аналитического оборудования

Мы обеспечиваем полный комплекс услуг:



Подбор  
оборудования



Обучение



Поставка  
и пусконаладка



Гарантийный  
и постгарантийный сервис



Настольный рентгеновский  
дифрактометр **POWDIX 600**



СДЕЛАНО  
В РОССИИ

Система напыления металлов **C156RS**



Сервис монокристаллических  
дифрактометров **Rigaku**



Расходные материалы  
для монокристаллической дифрактометрии



Последние достижения методов монокристалльной  
дифракции от компании  
Rigaku Oxford Diffraction.

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

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

В первую очередь хотелось бы рассказать про результат развития основной системы на базе отпаянных микрофокусных трубок. Высокая яркость, модифицированный гониометр, возможность работать с детекторами как собственного производства (Huriх) так и с детекторами Dectris различных типов. Отсутствие шума электроники детекторов. Появилась возможность использовать новые комплексы термостатирования – на одной системе можно успешно использовать температурный диапазон от 15 до 1200 Кельвина.

В России в Институте Кристаллографии запущена первая система на базе вращающегося анода на длинах волн Ag/Mo с изогнутым детектором с покрытием 150 градусов. Важным преимуществом таких систем является возможность работы с очень слабо рассеивающими кристаллами.

В линейке доступных детекторов появился детектор Nux Arc 100 для захвата 100 градусов телесного угла вокруг кристалла.

Появились новые комплексы автоматизации для центрирования кристаллов и их автоматической загрузки – для работы с нестабильными кристаллами, либо для лабораторий с высокой пропускной способностью.

В Политехническом Университете (СПбПУ) разработана новая приставка для изучения структуры кристаллов и пленок под воздействием магнитного/электрического полей, в том числе под нагревом.

Новые особенности и функции ПО CrysAlis Pro позволяют эффективнее работать как с новыми модулями автоматизации и скрининга, так и традиционно сложными задачами – экспериментами под высоким давлением и расшифровкой данных с двойниковых кристаллов.

# **Ключевые доклады**

## ПОРЯДОК И БЕСПОРЯДОК В СТРУКТУРАХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Абакумов А.М.<sup>@</sup>

*Сколковский институт науки и технологий*

<sup>@</sup> a.abakumov@skoltech.ru

Растущие потребности в увеличении удельной энергии, долговечности и снижении стоимости электрохимических накопителей энергии стимулировали активный поиск новых материалов положительного электрода (анода). Рациональный дизайн катодных материалов требует понимания сложных взаимосвязей между их кристаллической и электронной структурой, а также их эволюции в ходе обратимой (де)интеркаляции катионов щелочных металлов. Так как для электродов интеркаляционного типа особенно важно наличие путей миграции катионов с низкими энергетическими барьерами, пространственное распределение, концентрация и атомная структура точечных и/или протяженных дефектов, которые могут блокировать ионный транспорт, имеют огромное влияние на емкость и скорость работы металл-ионных аккумуляторов. Понимание структуры и роли таких дефектов невозможно без их детальной характеристики на локальном уровне с использованием современных методов просвечивающей электронной микроскопии. Полианионные катодные материалы демонстрируют чрезвычайно сложный состав и структуру дефектов, приводящих к обмену катионов щелочных и переходных металлов в результате синтеза или образующихся при электрохимическом циклировании. Антиструктурные катионные дефекты и гетеровалентные анионные дефекты оказывают существенное влияние на электрохимическую емкость катодов на основе  $\text{LiFePO}_4$  [1]. Катионный беспорядок в слоистых оксидах  $\text{A}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  играет ключевую роль в падении и гистерезисе рабочего напряжения. Будет продемонстрирована характеристика этого беспорядка на различных пространственных масштабах с использованием комбинации дифракционных и электронномикроскопических методов как в исходных материалах, так и в материалах с разным уровнем заряда [2, 3]. На примере определения структуры межзеренных границ в обогащенных литием слоистых оксидах будет показано применение сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с коррекцией aberrаций и картирования элементного состава с атомным разрешением [4].

Количественное определение катионных антиструктурных дефектов на наноуровне будет продемонстрировано для катодов  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$  с высоким содержанием никеля [5]. Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 23-73-30003.

[1] 2019, *Chem. Mater.* **31**. 5035

[2] Yin W. et al., 2020, *Nat. Comm.* **11**. 1252

[3] Sathiya M. et al., 2015, *Nat. Mater.* **14**. 230.

[4] Abakumov A.M. et al., 2021, *ACS Appl. Energy Mater.* **4**. 6777

[5] Orlova E.D. et al., 2021, *Symmetry*. **13**. 1628.

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ МОДУЛЯРНЫХ МИНЕРАЛОВ И МАТЕРИАЛОВ

Аксенов С.М.<sup>1,2,®</sup>

<sup>1</sup>*Лаборатория арктической минералогии и материаловедения,  
ФИЦ Кольский научный центр РАН*

<sup>2</sup>*Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН*  
® aks.crys@gmail.com

Явление модулярности достаточно распространено в кристаллических структурах природных и синтетических неорганических соединений [1–3]. Особенностью кристаллохимии таких модулярных структур является наличие стабильных единиц – блоков, которые могут иметь размерность 0 (отдельные кластеры), 1 (стержни) и 2 (слои) и повторяться в большом числе родственных соединений. При этом, проявление модулярности кристаллических структур хорошо согласуется с принципом минимальной сложности [2].

Чередование различных фрагментов создает предпосылки к образованию гибридных структур и полисоматических серий, а различные способы укладки одних и тех же модулей – к политипии и OD (“order-disorder”) структурам [1,3,4].

Модулярный подход в современной неорганической кристаллохимии является мощным инструментом, который позволяет не только более детально анализировать известные структуры и находить между ними структурное родство, но также и предсказывать потенциально новые структуры, которые могут быть востребованы современным материаловедением. Большое число примеров соединений с модулярными структурами позволяет говорить о том, что данное явление широко распространено среди природных и синтетических соединений. Применение формализма OD-теории позволяет анализировать симметрию политипов с различным характером кристаллических структур.

Модулярное строение кристаллов существенным образом влияет на их физические свойства, которые могут служить либо диагностическими признаками того или иного минерального вида или нести важную геологическую информацию. Так, различные типы сочленения одномерно протяженных модулей определяют спайность представителей структурного семейства биоприболов (поскольку связь между соседними модулями слабее связей внутри самого

модуля), а различные отношения модулей в минералах группы гумита определяют их оптические константы.

Для неорганических материалов проявление модулярности или политипии может также существенным образом влиять на физические и химические свойства за счет изменения топологии кристаллической структуры. В частности, для соединений структурного нелинейно-оптических материалов-бериллоборатов семейства KBBF различные сдвиги слоев будут определять наличие или отсутствие центра симметрии [5], а для микропористых борофосфатов – на возможные пути миграции внекаркасных ионов [6,7].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-77-10065-П.

- [1] Ferraris G., Makovicky E., Merlino S., 2008, *Crystallography of Modular Materials*, OUP.
- [2] Krivovichev S.V., 2021, *Crystals*, 11, 1472.
- [3] Aksenov S.M. et al., 2023, *J. Struct. Chem.*, 64, 1797–2028.
- [4] Belokoneva E.L., 2005, *Cryst. Rev.*, 11, 151–198.
- [5] Aksenov S.M. et al., 2024, *J. Phys. Chem. Solids*, 189, 111944.
- [6] Aksenov S.M. et al., 2021, *Minerals*, 11(7), 708.
- [7] Aksenov S.M. et al., 2022, *J. Solid State Chem.*, 308, 122831.



# ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Блатов В.А.<sup>1,®</sup>

<sup>1</sup>*Самарский государственный технический университет*

® [blatov@topospro.com](mailto:blatov@topospro.com)

На основе предложенной ранее топологической модели реконструктивных твердофазных превращений разработаны методы моделирования кристаллических структур неорганических соединений. Основным этапом всех этих методов является преобразование атомных сеток удалением или образованием межатомных контактов и формированием из исходной сетки соответственно подсеток или надсеток. В результате цепочки таких преобразований из исходной кристаллической структуры можно получить набор структур, находящихся в ее ближайшей топологической окрестности в конфигурационном пространстве химической системы. Уникальность этих структур определяется топологическим различием соответствующих им атомных сеток, что позволяет не рассматривать большое количество структур-кандидатов, имеющих одну и ту же топологию. Дополнительные геометрические и топологические критерии позволяют также существенно сократить число рассматриваемых различных структурных топологий. В частности, введено понятие зоны твердофазной реакции как максимального свободного пространства кристаллической структуры, в котором новые межатомные контакты образуются таким образом, чтобы исключить пересечение или переплетение с уже имеющимися контактами. Разработанные методы использованы для моделирования новых боридов, карбидов, нитридов и силицидов металлов, а также аллотропов углерода. Проведенные расчеты методами теории функционала плотности позволили выявить новые потенциально стабильные фазы и выявить корреляции между их геометрико-топологическими и механическими свойствами.

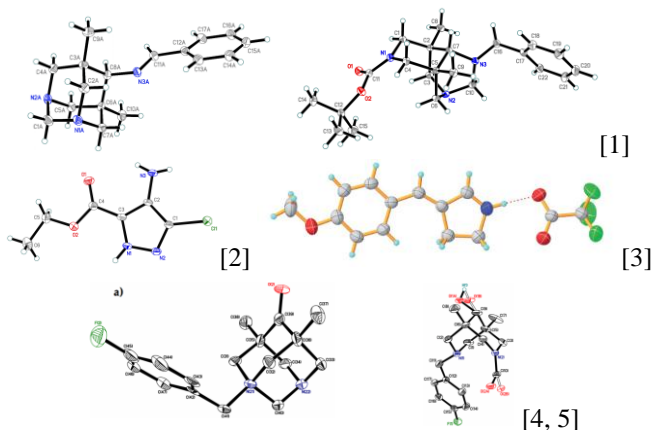
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 22-13-00062).

## Рентгеноструктурные исследования исходных, интермедиатов и продуктов для понимания механизмов органических реакций

Вацадзе С.З.<sup>@</sup>

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991,  
Москва, Ленинский пр., 47*  
[@vatsadze@ioc.ac.ru](mailto:vatsadze@ioc.ac.ru)

Обычно дифракционные методы исследования могут определить структуру только конкретных стабильных молекул. Тем не менее, сравнение структур исходных соединений, выделяемых и характеризующихся интермедиатов, а также продуктов могут помочь в установлении более или менее разумных механизмов органических реакций.



В докладе приводятся примеры из работ лаборатории автора и его коллег по выяснению сути или деталей механизмов нескольких типов органических реакций.

- [1] Vatsadze S.Z. et al, 2023, J. Org. Chem. **88**. 7272-7280.
- [2] Vatsadze S.Z. et al, 2020, Chem. Heterocycl. Comp. **56**. 180-191.
- [3] Vatsadze S.Z. et al, 2017, RSC Adv. **7**. 50955-50960.
- [4] Vatsadze S.Z. et al, 2006, Russ. J. Org. Chem. **42**. 1225-1231
- [5] Vatsadze S.Z. et al, 2019, Nanomater. **9**. 89.

Работа поддержана грантом РФФ (23-73-00122)

# СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ СТРОНЦИЯ

Дейнеко Д.В.<sup>1,®</sup>, Лазорьяк Б.И.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

® deynekomsu@gmail.com

Разработка люминофоров красного свечения остается важной научной задачей, направленной на улучшение качества света производимого от LED светодиодов. Основным направлением работ является оптимизация неорганических люминофоров, допированных ионами редкоземельных (РЗЭ) или переходных элементов, излучающих в области от 590 до 650 нм, таких как  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{4+}$ . Отметим, что с точки зрения повышения индекса цветопередачи – одной из количественных мер качества света, ионы с межконфигурационными переходами, например  $\text{Eu}^{2+}$ , менее предпочтительны, так как демонстрируют широкие полосы эмиссии, часть излучения которых выходит за границы видимой области. В связи с вышесказанным,  $\text{Eu}^{3+}$ -допированные неорганические матрицы, которые могут быть эффективно возбуждены с использованием УФ-излучения, находятся в центре внимания.

Для поиска перспективных неорганических матриц был сформирован ряд требований, в частности, высокая стабильность и изоморфная емкость по РЗЭ; для проявления интенсивной люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в области 610–620 нм необходима их локализация в нецентросимметричном окружении. Среди классов неорганических люминофоров отвечают указанным требованиям и активно изучаются бораты [1] и фосфаты с различными структурными типами.

Ранее, нами активно изучался класс люминофоров на основе структурного типа  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (витлокит), однако, было обнаружено, что изоструктурные фосфаты стронция могут демонстрировать более интенсивную фотолюминесценцию ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Обсуждаются структурные особенности люминофоров класса строциовитлокита [2] и факторы, влияющие на механизмы передачи возбуждений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 23-73-10007.

[1] Bekker, T.B. et al., 2022, J. Alloys Compd. **900**. 163343.

[2] Britvin S.N., et al., 1991, Can. Mineral. **29**. 87–93.

## ИЗОМОРФИЗМ В ГЛУБИННЫХ ГЕОСФЕРАХ: ВСЕ ЛИ ВОПРОСЫ РЕШЕНЫ?

Еремин Н.Н.<sup>1</sup>®, Марченко Е.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В.Ломоносова, Геологический факультет

<sup>2</sup>МГУ им. М.В.Ломоносова, ФНМ

® neremin@mail.ru

Разнообразные методы теоретического прогноза, основанные на принципе поиска минимума энергии кристаллической структуры, хорошо зарекомендовали себя при решении разнообразных фундаментальных геологических и материаловедческих задач. В их числе - моделирование полиморфных переходов, оценка пределов изоморфных замещений, предсказание свойств еще не синтезированных соединений, оценка фазовой стабильности, создание реалистичной картины строения глубинных геосфер и многие другие задачи кристаллохимии, химии и физики твердого тела. В докладе результативность этих методов, применительно к явлению изоморфизма в мантии Земли иллюстрируется следующими примерами:

1) Анализ разнообразных схем изоморфного вхождения ионов  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $Cr^{3+}$  в кристаллические структуры  $CaSiO_3$  и  $MgSiO_3$  при высоких давлениях и температурах, соответствующих верхней мантии Земли [1-2];

2) Оценка свойств смешения твердых растворов постшпинелевых фаз в сериях твердых растворах  $CaCr_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ ,  $CaCr_2O_4$ - $CaFe_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4$ - $MgAl_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4$ - $MgFe_2O_4$  с учетом полиморфных переходов при высоких температурах и давлении [3];

3) Оценка изоморфной емкости основных мантийных фаз по кальцию и алюминию, показавшая наличие собственной акцессорной фазы алюмината кальция в нижней мантии [4];

4) Эволюционный поиск кристаллических структур стабильных фаз в системе  $CaO$ - $Al_2O_3$  [5-6] в диапазоне давлений 24-136 ГПа. В частности, было показано, что только фаза простейшего состава  $CaAl_2O_4$  со структурным типом  $CaFe_2O_4$  является стабильной при этих термодинамических условиях. Построена фазовая диаграмма  $CaAl_2O_4$  при низких давлениях, выявлены все возможные фазовые переходы. Кроме того, с помощью методов эволюционного моделирования была уточнена кристаллическая структура метастабильной фазы «Ca-III».

- [1] Еремин Н.Н. и др., 2019, ДАН. Науки о Земле. **488**. 530-533
- [2] Марченко Е.И. и др., 2019, ДАН. Науки о Земле. **487**. 76-78
- [3] Marchenko E.I. et al., 2024, Doklady Earth Sciences. DOI: 10.1134/S1028334X23603735.
- [4] Марченко Е.И. и др., 2017, Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 3-7
- [5] *Eremin N.N.*, et al., 2016, **61**. 432-442
- [6] Marchenko et al., 2022, Phys. and Chem. of Minerals. **49**. 44

**Кристаллохимический дизайн комплексов с  $\{Fe(NO)_2\}^9$   
фрагментом для терапии социально-значимых заболеваний:**

**достижения и перспективы**

Санина Н.А.<sup>1,2</sup> @, С.М. Алдошин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и  
медицинской химии РАН*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
@ sanina@icp.ac.ru*

Динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ) в свободной или связанной с белком форме, содержащие структурный фрагмент  $\{Fe(NO)_2\}^9$  в физиологических условиях являются «рабочей формой» монооксида азота (NO) - короткоживущей сигнальной молекулы, влияющей на многочисленные критические функции в организме [1]. В последнее десятилетие возникло и активно развивается новое направление - бионеорганическая инженерия систем с  $\{Fe(NO)_2\}^9$  структурным блоком(ами) для контролируемой доставки NO и перевода связанных с NO функций в биомедицинские применения [2]. Низкомолекулярные ДНКЖ оказались перспективными для NO-химиотерапии злокачественных опухолей [3], антивозрастной, противовоспалительной, противовирусной и антигипертензивной терапии [4], а также модуляции заживления ран, ангиогенеза при диабете, лечения когнитивных нарушений и нейродегенеративных заболеваний и др. В презентации будут представлены результаты фундаментальных исследований по направленному дизайну и изучению фармакологической активности новых ДНКЖ, полученных в ФИЦ ПХФ и МХ РАН в 2018-2023 гг., для практического применения этих соединений для NO-терапии сердечно-сосудистых, опухолевых и инфекционных заболеваний.

*Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ (грант № 075-15-2020-777 и гос. задание № 124020500019-2).*

[1] L.J. Ignarro, et al., 2017, Nitric Oxide: Biology and Pathobiology.

[2] T.-T. Lu et. al., 2018, Inorg. Chem., 57, 12425.

[3] С.М. Алдошин, Н.А. Санина, 2015, Фундаментальные науки – медицине: Биофизические медицинские технологии, 72-102.

[4] Н.П. Акентьева, Н.А. Санина и др., 2023, Динитрозильные комплексы железа (доноры оксида азота) - перспективные препараты для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, 414 с.

## СТРУКТУРА И ЕЕ ТРАНСФОРМАЦИЯ В ТЕРМИНАХ ПЛОТНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ СИЛ: МЕЖАТОМНЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И СОПУТСТВУЮЩИЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ОТКЛИК

Файзуллин Р.Р.<sup>1,@</sup>, Карташов С.В.<sup>1</sup>, Сайфина А.Ф.<sup>1</sup>, Федонин А.П.<sup>1</sup>,

Ившин К.А.<sup>1</sup>, Сташ А.И.<sup>2</sup>, Цирельсон В.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической и физической химии*

*им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН*

<sup>2</sup> *Институт элементоорганических соединений*

*им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук*

<sup>3</sup> *Российский химико-технологический университет*

*им. Д. И. Менделеева*

@ robert.fayzullin@gmail.com

Векторные поля электростатической и кинетической сил обнаруживают сходство с векторным полем градиента электронной плотности: в этих силовых полях можно выделить псевдоатомные фрагменты, определенные условиями нулевого потока в соответствующих полях плотностей сил, причем аттракторы потоков совпадают с положением ядер. Совместное рассмотрение векторных полей указанных сил и градиента электронной плотности позволило нам определить межатомный перенос заряда и обнаружить ранее неизвестное квантовое-химическое явление отклика в последствии переноса заряда, связанного с кинетическим и обменным статическим эффектами, а также условием равновесия. Это явление играет определяющую роль в формировании полярной химической связи. В целом, закономерности в поведении сил статической и кинетической природы позволяют механистически описать связанный атом, химическую связь, химическую структуру и ее изменение, что может быть применено для описания природы связи в кристаллах и супрамолекулярных системах и, как следствие, для разработки индикаторов химического связывания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-13-00284).

# ДИЗАЙН, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Юй С.<sup>1,2</sup>, Потапов А.С.<sup>1,2</sup>, Федин В.П.<sup>1,2,@</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
@ cluster@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) с их кристаллической природой, структурным разнообразием, перманентной пористостью, а также регулируемой функциональностью выделяются как уникальный класс функциональных материалов, в том числе, и по сравнению с традиционными люминесцентными материалами. Актуальным направлением исследования является разработка высокочувствительных/высокоселективных и простых в использовании люминесцентных сенсоров на основе МОКП. В докладе обсуждаются наши результаты [1-5] по химическому дизайну, синтезу и изучению строения новых гидролитически и термически стабильных МОКП на основе лигандов, модифицированных хромофорами – 2,1,3-бензохалькогенадиазолами, а также Ln-МОКП на основе конформационно гибких поликарбоксилатных лигандов. Такие соединения представляют интерес с точки зрения их сенсорных свойств, поскольку в присутствие различных аналитов происходит изменение их фотофизических свойств. Разработка простых, надежных, высокочувствительных и высокоселективных методов обнаружения биологически активных и загрязняющих веществ может иметь большое социальное значение.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-43-00017).

1. Pavlov D.I., Sukhikh T.S., Ryadun A.A., Matveevskaya V.V., Kovalenko K.A., Benassi E., Fedin V.P., Potapov A.S., *J. Mat. Chem. C.*, **2022**, *10*, 5567.
2. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202306680.
3. Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P., *J. Hazardous Materials*, **2023**, *452*, 131289.
4. Yu X., Ryadun A.A., Kovalenko K.A., Guselnikova T.Y., Ponomareva V.G., Potapov A.S., Fedin V.P., *Dalton Trans.*, **2023**, *52*, 8695.
5. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P., *Adv. Mat.*, **2024**, 2311939.



# РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКТОМЕТРЫ



## Настольный дифрактометр TDM-20

- генератор мощностью 1,2 кВт – двойной запас по мощности;
- держатель образца с возможностью вращения;
- сменщик образцов на 6 позиций;
- положение образца: всегда в горизонтальной плоскости для исключения просыпания;
- точность съемки  $\leq 0,02^\circ$ ;
- диапазон углов гониометра: от  $-3$  до  $+154^\circ$ ;
- полная рентгеновская и электрическая безопасность;
- твердотельный позиционно-чувствительный детектор;
- противорассеивающий ножевой коллиматор.

## Многофункциональный дифрактометр TD-3700

- генератор мощностью 3 кВт;
- точность съемки  $\leq 0,02^\circ$ ;
- диапазон углов гониометра: от  $-110$  до  $+160^\circ$ ;
- твердотельный позиционно-чувствительный детектор;
- сменщик образцов на 6 и 12 позиций;
- температурные камеры;
- остаточные напряжения и текстурный анализ.



## Монокристалльный дифрактометр TD-5000

- минимальное и максимальное расстояние от образца до детектора: от 30 до 130 мм;
- оптимальный активный размер детектора:  $84 \times 70$  мм;
- точность съемки по  $\omega$  и  $\theta < 0,00125^\circ$ ,  $\kappa < 0,0025^\circ$ ,  $\varphi < 0,005^\circ$ ;
- свободное вращение образца по осям  $\omega$ ,  $\kappa$  и  $\varphi$ ;
- полная рентгеновская и электрическая безопасность;
- криоприсадка.

ООО «Мелитэк» – эксклюзивный дистрибьютор компании Dandong Tongda Science & Technology Co., Ltd. на территории России и СНГ



Материалогграфия Аналитика Испытания

[www.melytec-testing.ru](http://www.melytec-testing.ru)

Москва | [info@melytec.ru](mailto:info@melytec.ru)  
Санкт-Петербург | [infospb@melytec.ru](mailto:infospb@melytec.ru)  
Екатеринбург | [infoural@melytec.ru](mailto:infoural@melytec.ru)  
Усть-Каменогорск | [infokz@melytec.ru](mailto:infokz@melytec.ru)



## **Рентгеновские дифрактометры производства компании Tongda (Китай)**

Быков Алексей Анатольевич, ООО «Мелитэк»

Компания Dandong Tongda Science & Technology является крупнейшим производителем рентгеновских дифрактометров в Китае. В линейке дифрактометров Tongda представлены порошковые дифрактометры в настольном (модель TDM-20) и напольном (модель TD-3700) исполнении, монокристалльный дифрактометр (модель TD-5000) в напольном исполнении. Дифрактометры могут быть оснащены большим количеством модулей и приставок, что позволяет решать широкий круг задач рентгеновской дифрактометрии. Для проведения исследований используются рентгеновские трубки с различными материалами анодов, точечные, линейные позиционно-чувствительные и двумерные детекторы.

ООО «Мелитэк» является эксклюзивным дистрибьютором компании Dandong Tongda Science & Technology на территории России и СНГ, оказывает услуги по поставке, пуско-наладке, гарантийному и постгарантийному обслуживанию оборудования.

## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

# АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛОВ В МАТЕРИАЛАХ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Аксёнов Д.А.<sup>1@</sup> Буров А.С.<sup>1</sup>, Боев А.О.<sup>1</sup>, Абакумов А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

@ d.aksenov@skoltech.ru

Кристаллическая структура активных материалов электрода и твердотельных электролитов имеет первостепенное влияние на характеристики металл-ионных аккумуляторов. Особую роль играют точечные и двумерные дефекты кристаллической решетки, оказывая влияние на удельную энергоёмкость аккумуляторов и определяя механизмы ионной проводимости, переноса заряда, и деградации структуры. В связи с малыми размерами, быстрой динамикой, и нахождением в глубине материала, экспериментальное исследование дефектов является трудоемким и дорогостоящим процессом. По этой причине особенную популярность при исследовании дефектов приобрело атомистическое моделирование на основе квантово-механических подходов, обеспечивающих высокую точность описания структуры и энергетики.

В настоящем докладе обобщаются результаты моделирования дефектов в материалах металл-ионных аккумуляторов, полученные авторами за последние несколько последних лет. В частности, обсуждаются особенности моделирования вакансий щелочных металлов, а также связь между кристаллической структурой, составом и барьерами миграции вакансий и ионной проводимости [1]. В частности, отмечается роль размерности ионной проводимости, возможности образования твердого раствора, использование полиморфизма структур, координации щелочного металла атомами переходных металлов, координации анионами, тип аниона, а также влияние упругих деформаций на барьеры миграций. Показано, что дефекты обмена щелочной металл - переходной металл имеют дополнительный выигрыш при образовании на поверхности катодного материала и как следствие блокирующее влияние на ионную проводимость [2]. Приводится структура и энергетика нетривиального фосфор-замещающего гидроксильного дефекта обнаруженного в литий-железо фосфате, а также его влияние на ионную проводимость [3]. В заключении обсуждаются структурные изменения, происходящее на границе раздела двух кристаллических фаз: металлического лития и литий-содержащего граната, и его влияние на перенос заряда [4].

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 23-73-30003).

- [1] D.A. Aksyonov, A.O. Boev, S.S. Fedotov, A.M. Abakumov, 2023, *Solid State Ionics*. 393, 116170
- [2] A.O. Boev, S.S. Fedotov, A.M. Abakumov, K.J. Stevenson, G. Henkelman, D.A. Aksyonov, 2021, *Appl. Surf. Sci.* 537, 147750
- [3] D.A. Aksyonov, I. Varlamova, I.A. Trussov, A.A. Savina, A. Senyshyn, K.J. Stevenson, A.M. Abakumov, A. Zhugayevych, S.S. Fedotov, 2021, *Inorg. Chem.* 60 5497–5506
- [4] A.S. Burov, A.O. Boev, A.M. Abakumov, D.A. Aksyonov, 2023, *Phys. Rev. B* 109, 045305

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ УПАКОВКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛЕТОК, КОМПЛЕКСОВ, КАРКАСОВ

Александров Е.В.<sup>1,2,3,4@</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный медицинский университет

<sup>2</sup> Самарский государственный технический университет

<sup>3</sup>Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

<sup>4</sup>Московский государственный технический университет им. Н. Э.

Баумана

@ aleksandrov\_ev1@mail.ru

Пористые молекулярные материалы состоят из молекул, которые собираются в кристаллы, образуя полости или сеть пор. С использованием оригинальных алгоритмов мы проанализировали топологию свободного пространства и потенциальной карты диффузии в 1033 кристаллических структурах пористых молекулярных систем [1]. Исследована взаимосвязь магнитной анизотропии парамагнитных комплексов железа(III) с циклобутан-1,1-дикарбоновой кислотой, упакованных с ионами щелочных металлов, с топологией их структурной организации [2]. Для новых координационных полимеров цинка(II) с 1,2-бис(4-пиридил)этиленом и пироглициновой кислотой установлены уникальность и родство топологической организации [3]. Продемонстрирована рекордная степень взаимопроникновения ( $\gamma$ ) для сетки топологии **etb**. Показано, что переплетение приводит к укорочению магнитных взаимодействий металл-металл. Продемонстрирована настройка топологии координационной сетки (**srs**, 3,4,4T173, 2C1) посредством выбора аниона в люминесцентных координационных полимерах Zn(II) с 3,5-бис(4-пиридил)-1,2,4-триазолом и пивалат-анионом, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> [4]. Работа поддержана грантом Российского научного фонда №24-23-00162.

[1] Anipa V., Tarzia A., Jelfs K.E., Alexandrov E.V., Addicoat M.A., 2023, R. Soc. Open Sci., **10**, 220813

[2] Blinou D.O., Zorina-Tikhonova E.N., Voronina J.K. et al., 2023, Cryst. Growth Des., **23**, 5571-5582

[3] Gusev A.N., Braga E.V., Zamnius E.A., et al., 2023, Polyhedron, **243**, 116573

[4] Uvarova M.A., Lutsenko I., Babeshkin K.A., et al., 2023, CrystEngComm, **25**, 6786-6795

## ИМПЛИЦИТНАЯ ИЕРАРХИЧЕСКАЯ ГЛУБИНА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Банару А.М.<sup>1,2,@</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

<sup>2</sup>*Кольский научный центр РАН*

@ banaru@phys.chem.msu.ru

Под иерархической глубиной [1] кристаллических структур обычно понимается число уровней их иерархической организации. Для некоторых типов структур, в частности, молекулярных, иерархический анализ осложнен в силу слабых связей между вторичными по отношению к атомам структурными единицами и, как следствие, неоднозначности выделения структурных единиц более высокого уровня. В этом случае иерархическая глубина становится неявной (имплицитной) величиной, однако данные рентгеноструктурного анализа позволяют ее оценить. Имплицитную иерархическую глубину (ИИГ) можно определить как наименьшее число классов эквивалентности связей между структурными единицами, достаточных для односвязности образуемой ими структуры. Некоторую помощь в расчете ИИГ может оказать выявление критической сети структурных единиц [2] с помощью пакета программ ToposPro [3]. Число классов эквивалентности ребер в этих сетях не всегда наименьшее из возможных, хотя статистически тяготеет именно к наименьшему значению [2]. Нижняя граница ИИГ для структур с  $R$  химически неодинаковыми частицами равна 1 при  $R = 1$  и  $(R - 1)$  при  $R > 1$ , но у полисистемного кристалла ( $Z'' > 1$ ) ИИГ может быть велика даже при  $R = 1$ . Если частицы не занимают в структуре частных орбит, то ИИГ рассчитывается через число элементов  $|G|$  в минимальном порождающем подмножестве пространственной группы  $G$  по простой формуле: ИИГ =  $|G| + Z'' - 1$ .

Понятие ИИГ легко распространяется на структуры, в которых частицы заполняют орбиты не пространственной группы, а группы любого иного типа, например, конформной симметрии.

[1] Krivovichev S.V., 2017, *Cryst. Rev.* **23**, 2-71

[2] Банару А.М., Аксенов С.М., Банару Д.А., 2021, *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* **62**, 435-444

[3] Vlatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M., 2014, *Cryst. Growth Des.* **14**, 3576-3586

## ХАЛЬКОГЕНИТ-ХАЛЬКОГЕНАТЫ РЗЭ и ЦМ-Сu: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ

Бердоносов П.С.<sup>1,®</sup>, Муртазов А.Ф.<sup>1</sup>, Лысенко К.А.<sup>1</sup>, Долгих В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГУ им М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

®berdonosov@inorg.chem.msu.ru

Ионы со стереохимически активной парой электронов, такие как  $\text{I}^{5+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$  и некоторые другие, привлекают внимание тем, что при формировании кристаллической решетки фаз с их участием ассиметричное окружение этих ионов часто приводит к появлению необычных кристаллических структур, и, соответственно, появлению структурно обусловленных физических свойств. Замечено, что в кристаллических структурах стереохимически активные электронные пары вышеуказанных ионов имеют тенденцию к ассоциации в пространстве, в результате чего в кристаллической решетке формируются полости, каналы или даже слои [2]. Для усиления тенденции к понижению размерности структуры используют обычно галогенид или гидроксид анионы или иногда анионы тетраэдры (сульфаты, селенаты), реже треугольные группировки (бораты, карбонаты или нитраты). В данной работе представлен синтез селенит-селенатов состава  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Ln = редкоземельный элемент (РЗЭ), и ряды теллурит-сульфатов  $\text{MCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$ , М = катион щелочного металла, X = хлорид и бромид анионы.

Ряд фаз  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  был получен гидротермальным методом из гидратов трихлоридов РЗЭ и селеновой кислоты. Структурный анализ полученных кристаллических фаз показал, что они несколько отличны от описанных ранее соединений состава  $\text{Ln}(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [1-5]. Несмотря на то, что полученные фазы кристаллизуются в той же пространственной группе C2/c с параметрами элементарных ячеек близкими к известным из литературы, в них наблюдается разупорядоченное расположение как селенитных, так и селенатных групп, что в конечном итоге приводит к отклонению состава до примерно  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{1.4}(\text{SeO}_4)_{1.6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Причиной такого распределения селенитных и селенатных групп может являться, то, что селенитные группировки в условиях нашего синтеза образуются при восстановлении селеновой кислоты, а формируемая структура обладает большим количеством пустот и каналов.

Фазы  $\text{MCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$  были получены путем твердофазного взаимодействия в вакуумированных кварцевых ампулах



соответствующих галогенидов MX, оксида меди (II), безводного сульфата меди и диоксида теллура. Кристаллы некоторых хлоридных фаз получали методом транспортных реакций с  $\text{SOCl}_2$ . Показано, что в случае  $X = \text{Cl}$ , фазы образуются для  $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ . В случае же  $X = \text{Br}$  соединения образуются для  $M = \text{K}, \text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ . Установлено, что новые соединения являются синтетическими аналогами минерала набокоита [6].

Отличительной особенностью данных структур является формирование подрешетки из катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в виде квадратной сетки кагоме. Проведенные структурные исследования показывают, что при варьировании катиона щелочного металла и аниона галогена геометрия сеток кагоме изменяется и существенно меняются расстояния между ними. На примере хлоридных производных было показано, что такое варьирование состава существенно сказывается на магнитном поведении изучаемых фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 23-23-00205

[1] Zhang Z.-C., Wanga J.-H., Zhao P.-S. // *Acta Cryst.*, C67 (2011). i27-i29.

[2] Oyeka E.E., Winiarski M.J., Świątek H., Balliew W, McMillen C.D., Liang M., Sorolla II M., Tran T.T. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 134(2022) e202213499.

[3] Morris R.E., Wilkinson A.P., Cheetham A.K. // *Inorg. Chem.* 31(1992)4174-4717.

[4] Feng M.-L., Mao J.-G. // *J. Alloys Comp.* 388(2005)23-27.

[5] Berdonosov P.S., Schmidt P., Dityat'yev A.O., Dolgikh V.A., Lightfoot P., Ruck M. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630(2004)1395-1400

[6] Pertlik F., Zemann J. // *Mineral. Petrol.* 38(1988)291-298

## **КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ПОЛУЧЕНИИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ОПТИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ**

Бойцова О.В.<sup>1,2,\*</sup>, Макаревич О.Н.<sup>1</sup>, Чендев В.Ю.<sup>1,3</sup>, Макаревич А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Российский экономический университет им. Г.В.Плеханова  
Кафедра химии инновационных материалов и технологий, Москва,  
Россия*

\* boytsova@gmail.com

Диоксид ванадия ( $\text{VO}_2$ ) претерпевает обратимый фазовый переход металл-диэлектрик (М-Д) при  $68^\circ\text{C}$ : между изолирующим моноклинным  $\text{VO}_2$  (M1) с высокой ТГц и ИК-прозрачностью и металлической рутильной фазой  $\text{VO}_2$  (R) с сильным поглощением и отражением ИК и ТГц волн. Этот сверхбыстрый ( $<80$  фс) фазовый переход также включает резкие изменения электрического сопротивления и может быть вызван различными типами инициаторов, включая термическое нагревание, возбуждение электрическим током, световое облучение и механическое напряжение. Уникальная комбинация свойств делает пленки на основе  $\text{VO}_2$  перспективными материалами для применения в ИК и ТГц модуляторах, переключателях, перестраиваемых поглотителях, фотонных кристаллах, метаматериалах и др. В настоящее время известно множество способов синтеза пленок диоксида ванадия.

В работе показаны приемы управления морфологией, электрическими и оптическими свойствами пленок  $\text{VO}_2$  с помощью ориентации носителя в гидротермальных условиях. Полученные в результате гидротермального синтеза в сочетании с термообработкой эпитаксиальные и ориентированные пленки демонстрируют изменение сопротивления на 4 порядка в температурном интервале  $60-70^\circ\text{C}$ . Установлены последовательности изменения величин перехода и температуры перехода в ряду ориентации сапфировых подложек

Анизотропия в распределении кристаллитов на поверхности подложек М- и А-сапфира находит отражение в анизотропии электрических свойств пленок, полученных на таких подложках. В то

же время для образца на С-сапфире такой зависимости от угла нет. Показано, что пленки диоксида ванадия выдерживают более  $10^8$  циклов переключения, это является рекордом для пленок, полученных на сапфире различной ориентации.

Материалы на всех типах подложек чувствительны к ТГц излучению в режиме пропускания в диапазоне 0.25-2.25 ТГц. Для каждой ориентации подложки спектр пропускания имеет свой характерный и сложный вид. Однако, общая интенсивность излучения, проходящая через образец в каждом случае, зависит от его температуры и имеет такой же вид петли гистерезиса, как и в случае измерения электрических свойств. Стоит отметить высокую амплитуду изменения интенсивности ТГц-сигнала в случае пленок  $\text{VO}_2$  на С-сапфире (более 20 раз). Это является весьма высоким показателем и дает возможность использовать разрабатываемый подход к изготовлению высокочувствительных оптических элементов.

[1] Makarevich A. M. et al, 2021 *Journal of Alloys and Compounds* **853**, 157214 (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157214>)

[2] Ivanov A.V. et al, 2024 *Ceramics International*, **50** (7) 10427-10435 (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.355>)

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Бубнова Р.С.<sup>1,2,\*</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*\*rimta\_bubnova@mail.ru*

«Прежде всего успеха в направлении более глубокого понимания связи физических явлений в кристаллах с их структурой следует ожидать от изучения явления термического расширения» [1]. Прошедшее столетие подтвердило предвидение гениального ученого. Действительно, термическое расширение, как одно из основных и вездесущих физических свойств вещества, представляет возможности анализа «химический состав — кристаллическая структура — физические и химические свойства» веществ. Что же послужило причиной безошибочного выделения термического расширения из физических свойств кристаллов для выявления его связи с атомным строением последних? Скалярный (ненаправленный) характер воздействия температуры позволяет кристаллу раскрывать в термическом расширении свое атомно-молекулярное строение. Именно скалярность термического воздействия, наряду с тем обстоятельством, что температура является легко измеряемым параметром, позволила Е. С. Фёдорову сделать свое предсказание. И сейчас, после многочисленных исследований кристаллических веществ остается лишь восхищаться предвидением гения.

Однако, если мы хотим количественно оценить термическое расширение различных веществ, нам следует обратить внимание на влияние остаточного заряда аниона на термическое расширение кристаллического вещества [2], т.е. оценить расширение различных классов химических соединений в целом.

Примеры терморентгендифракционных съемок образцов выполнены в Ресурсном Центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного Парка СПбГУ. Работа поддержана грантом РФФ № 22-13-00317.

[1] Фёдоров Е. С. Сокращенный курс кристаллографии. СПб.: Экон. типо-литогр., 1910. 276 с.

[2] Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ НОВЫХ АЛЛОТРОПОВ УГЛЕРОДА

Бухтеева Е.О.<sup>1,@</sup>, Кабанов А.А.<sup>1</sup>, Блатов В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет  
@bukhteevaeo@mail.ru

В работе использован и усовершенствован подход к описанию реконструктивных твердофазных переходов, который основан на анализе топологических преобразований периодических атомных сеток. Такие преобразования включают разрыв связей в исходной сетке с образованием подсетки и формирование новых связей с переходом к надсетке. Для ограничения количества атомов, которые могут взаимодействовать с данным, нами предложено понятие «зона твердофазной реакции», которая представляет собой область кристалла, свободную от атомов и межатомных связей. Зона реакции не зависит от геометрии кристаллической структуры и определяется только ее топологическими свойствами. Нами предложено два варианта формирования новых связей в структуре: в первом случае, связь должна находиться в зоне реакции, определяемой тайлами – минимальными пустотами, ограниченными крайними циклами атомов; во втором случае, проверяется условие не пересечения связей всех циклов структуры до заданного размера. Использование данных подходов позволяет существенно уменьшить количество промежуточных геометрически или энергетически затрудненных структур, что снижает время процесса генерации новых атомных сеток.

Оба метода были реализованы в программном пакете *ToposPro* (<https://topospro.com/>) и использованы для генерации новых аллотропов углерода. Для сгенерированных структур проведены квантово-механические расчеты матрицы упругих констант и энергии методом DFT и выявлены корреляции между геометрико-топологическими характеристиками, механическими и энергетическими свойствами. Получены модели четырех новых сверхтвердых аллотропов, твердость которых по Виккерсу составляет 94,6-95,0 ГПа. Установлено, что три из них характеризуются схожим топологическим строением свободного пространства, а четвертый аллотроп является промежуточной структурой на пути фазового перехода из алмаза в лонсдейлит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-00062).

## ДИЗАЙН КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНОМЕТАЛЛАТОВ(III) ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Быков А.В.<sup>1,@</sup>, Шестимерова Т.А.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>2,3</sup>, Лысенко К.А.<sup>1,3</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

<sup>2</sup>*Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН*

<sup>3</sup>*Факультет химии НИУ «Высшая школа экономики»*

@bykov.andrey.sw@gmail.com

За период немного более десяти лет развития перовскитной фотовольтаики эффективность солнечных элементов на основе гибридных галогенидных перовскитов свинца достигла значений, которыми обладают широко распространённые фотоэлементы на основе монокристаллического кремния (26.1 %). [1] Препятствиями на пути практического применения галогеноплумбатов(II) остаются из низкая стабильность и высокая токсичность, вызывающая опасения, которые связаны с риском возникновения экологических проблем при широкомасштабном использовании подобных материалов. [2] Наиболее перспективными и лишенными этих недостатков аналогами являются органо-неорганические галогенидные комплексы сурьмы(III) и висмута(III). [3] Однако, в отличии от соединений свинца, гибридные галогенометаллаты(III) обладают значительно большими ширинами запрещенной зоны (ШЗЗ) из-за меньших размерностей анионных подструктур. Это, в свою очередь, определяет более низкие значения максимального теоретического КПД солнечных ячеек на основе соединений Bi(III) и Sb(III). [4] Поэтому главной задачей бессвинцовой фотовольтаики на сегодняшний день остается разработка подходов к настройке кристаллической структуры для снижения значений ШЗЗ.

В настоящей работе в качестве органических катионов мы использовали сильные азотистые основания – гомопиперазиний ( $\text{HpipeH}_2^{2+}$ ) и пиперазиний ( $\text{PipeH}_2^{2+}$ ), формирующие водородные связи  $\text{N-H}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) и выступающие в роли «структуронаправляющих агентов». Варьированием условий синтеза в широком диапазоне было показано, что как в кислых водных растворах, так и в неводных средах выбранные катионы образуют ряд характерных галогенометаллат(III)-анионов: дискретные мооядерные  $[\text{MX}_6]^{3-}$  и биядерные  $[\text{M}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ , а также 1D-полимерные  $\{\text{M}_4\}^-$  ( $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ). При этом уменьшение соотношения органический катион/ $\text{MX}_3$  и/или снижение концентрации

водного раствора  $\text{HX}$  приводит к увеличению степени конденсации октаэдров  $\text{MX}_6$  в комплексных анионах, что сопровождается снижением ШЗЗ с 2.3 до 2.0 эВ в случае иодометаллатов(III) [5].

Нами предложено введение в кристаллическую структуру полигалогенидных фрагментов в качестве способа ещё большего уменьшения ШЗЗ гибридных галогеноантимонатов(III) и галогеновисмутатов(III). При этом молекулы  $\text{Hal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{I}, \text{Br}$ ) или ионы  $\text{I}_n^-$  благодаря образованию галогенных связей объединяют дискретные галогенометаллатные анионы в подструктуры большей размерности, за счет вклада  $np\text{-Hal}$  состояний формируют более глубокие минимумы зоны проводимости или более высокие максимумы валентной зоны, в зависимости от природы металла, что в конечном счете приводит к уменьшению ШЗЗ полигалогенометаллов(III). Использование полииодидов катионов в качестве прекурсоров или добавление в реакционную смесь  $\text{Hal}_2$  позволило направленно ввести в структуру полииодидные фрагменты. При этом вместе с образованием дискретных октаэдров  $[\text{MI}_6]^{3-}$  наблюдается формирование изолированных анионов  $\text{I}_3^-$ . Удалось синтезировать соединение  $(\text{HprpeH}_2)_6[\text{Bi}_2\text{I}_{10}][\text{BiI}_3]_2(\text{I}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , которое подобно структурам сростания сочетает в себе фрагменты моноядерного полииодовисмутата(III) и биядерного иодовисмутата(III). В случае дискретных анионов  $[\text{M}_2\text{Hal}_{10}]^{4-}$  мостиковые молекулы  $\text{Hal}_2$  связывают их в псевдоцепи  $\{[\text{M}_2\text{Hal}_{10}](\text{Hal}_2)\}^{4-}$  за счет образования слабых связей  $\text{Hal} \cdots \text{Hal}$ , что приводит к уменьшению ШЗЗ вплоть до 1.45 эВ [6].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-53-50007.

[1] NREL, Best Research - Cell Efficiency Chart. URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.

[2] Attique S., Ali N., Ali S., Khatoun R., Li N., Khesro A., Rauf S., Yang S., Wu H., 2020, Adv. Sci. 7, 13. 1903143.

[3] Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O., 2017, ChemComm. 53, 1. 20-44.

[4] Zhang L., Wang K., Zou B., 2019, ChemSusChem. 12, 8. 1612-1630.

[5] Быков А.В., Шестимерова Т.А., Быков М.А., Белова Е.В., Гончаренко В.Е., Дороватовский П.В., Хрусталеv В.Н., Шевельков А.В., Изв. АН. Сер. хим. 72, 1. 167-176.

[6] Bykov A.V., Shestimerova T.A., Bykov M.A., Osminkina L.A., Kuznetsov A.N., Gontcharenko V.E., Shevelkov A.V., 2023, Int. J. Mol. Sci. 24, 3. 2201.

## ХАЛЬКОГЕНИДЫ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫМИ СВЯЗЯМИ: НОВЫЕ ДВУМЕРНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Верченко В.Ю.<sup>1@</sup>, Каниболоцкий А.В.<sup>1</sup>, Степанова А.В.<sup>1</sup>,  
Черноухов И.В.<sup>1</sup>, Миронов А.В.<sup>1</sup>, Богач А.В.<sup>1,2</sup>, Кирсанова М.А.<sup>3</sup>,  
Чередниченко К.А.<sup>4</sup>, Соболева Я.С.<sup>1</sup>, Соболев А.В.<sup>1</sup>, Пресняков И.А.<sup>1</sup>,  
Шевельков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

<sup>2</sup>*Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва*

<sup>3</sup>*Сколковский институт науки и технологий, Москва*

<sup>4</sup>*Кафедра физической и коллоидной химии Губкинского университета,  
Москва*

@ valeriy.verchenko@gmail.com

Соединения на основе переходных металлов с ван-дер-Ваальсовыми связями между структурными слоями – это богатый источник магнитных материалов для технологий спин-электроники. Эксфолиация объёмных кристаллов позволяет получать двумерные наноматериалы высокого качества, которые востребованы для управления спин-поляризованным током электронов в устройствах спинтроники и модулях магнитной памяти нового поколения. В докладе будут представлены слоистые халькогениды на основе железа и марганца, включая  $\text{Fe}_3\text{AsTe}_2$  [1],  $\text{NbFe}_{1.5}\text{Te}_3$  [2],  $\text{FeAl}_2\text{S}_4$  [3],  $\text{FeAl}_2\text{Se}_4$  [4],  $\text{MnAl}_2\text{S}_4$  [3],  $\text{MnAl}_2\text{Se}_4$  и  $\text{NbFeTe}_2$  [5].

Структурный анализ выполнен на основе монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции, и в значительной степени дополнен результатами мёссбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Целевые соединения имеют выраженное слоистое строение, где структурные слои, содержащие железо или марганец, терминированы атомами халькогена. Крупные кристаллы, полученные с помощью химических транспортных реакций (рис. 1), могут быть использованы для эксфолиации двумерных наноматериалов. Измерения магнитной восприимчивости и намагничённости, а также мёссбауэровская спектроскопия обнаруживают богатство магнитных свойств целевых соединений, включая, ферро-, ферри- и антиферромагнетизм, спин-флип переход и поведение типа спинового стекла, что открывает путь к



применению новых материалов в быстро развивающихся технологиях спин-электроники.

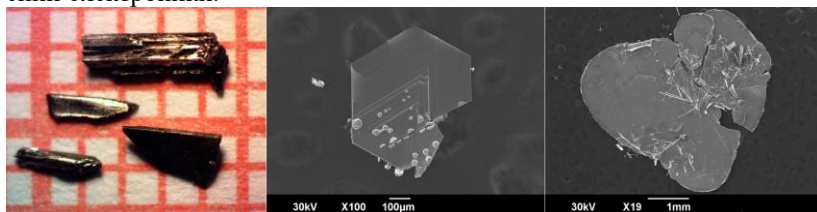


Рис. 1. Кристаллы слоистых халькогенидов  $\text{NbFe}_{1.5}\text{Te}_3$ ,  $\text{FeAl}_2\text{S}_4$  и  $\text{FeAl}_2\text{Se}_4$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10019.

- [1] May A.F. *et al.*, 2022, *2D Mater.* **9**, 015013.
- [2] Li J. *et al.*, 1993, *J. Alloys Compd.* **197**, 21-24.
- [3] Menard M.C. *et al.*, 2011, *Chem. Mater.* **23**, 3086-3094.
- [4] Li K. *et al.*, 2019, *Phys. Rev. B* **99**, 054421.
- [5] Li J. *et al.*, 1992, *Inorg. Chem.* **31**, 1050-1054.

## ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОБЩАЯ ПЛОЩАДЬ МЕЖАТОМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ: ЕСТЬ ЛИ КОРРЕЛЯЦИЯ?

Вологжанина А.В.<sup>@</sup>, Корлюков А.А.

*ИНЭОС РАН*

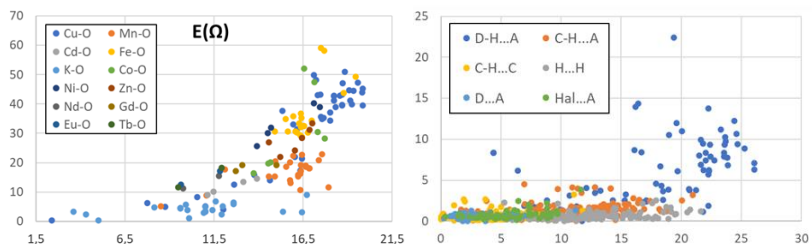
<sup>@</sup> vologzhanina@mail.ru

Среди многочисленных методов кристаллохимического анализа существуют такие, которые оперируют при описании парных взаимодействий характеристиками межатомных и межмолекулярных поверхностей (МП). В рамках этих приближений подразумевается, что наличие общей МП является необходимым условием образования взаимодействия, а площадь поверхности, отвечающая контакту, пропорциональна прочности взаимодействия [1]. Насколько нам известно, достоверность второго предположения ранее не проверялась.

Для проверки данной гипотезы нами были систематизированы данные о различных типах взаимодействий, обнаруженных в структуре ранее опубликованных органических, элементарорганических и координационных соединений, а также комплексов лиганд : рецептор, с помощью теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» [2]. Энергия  $E$  данных взаимодействий была оценена из данных о величине электронной плотности в соответствующей критической точке связи как описано в работе [3]. Для обнаруженных парных взаимодействий с помощью разбиения Вороного-Дирихле и поверхностей Хиршфельда была определена площадь  $\Omega$  межатомной или межмолекулярной поверхности. Была проанализирована зависимость  $E(\Omega)$  для отдельных межатомных взаимодействий, суммарный парциальный вклад в общую энергию контактов и площадь МП различных типов нековалентных взаимодействий или всех гидрофобных/гидрофильных контактов.

Выборка данных включает в себя информацию об энергии и площади МП для 173 координационных связей, 68 водородных связей и 630 других нековалентных взаимодействий в структуре 37, 18 и 34 соединений. Вид зависимости  $E(\Omega)$  зависит от природы взаимодействующих атомов. Предполагаемая корреляция обнаружена лишь для координационных взаимодействий (рис. 1, а) и парциальных вкладов гидрофобных/гидрофильных взаимодействий в суммарную энергию связей или площадь молекулярной поверхности. Мы надеемся, что дальнейшее увеличение количества анализируемых данных и поиск нормировочных коэффициентов для различных пар взаимодействующих атомов с помощью систем искусственного

интеллекта позволит добиться получения количественной или полуквантитативной зависимости  $E(\Omega)$  для широкого ряда межмолекулярных взаимодействий и различных типов соединений.



**Рисунок 1.** Зависимость энергии взаимодействия [ккал/моль] от площади МП [% от полного телесного угла] для 173 координационных и 698 межмолекулярных взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 20-13-00241).

- [1] O’Keeffe M., 1979, Acta Cryst., Sect A. **35**. 772–75.
- [2] Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. Пер. с англ. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
- [3] Espinosa E., Molins E., Lecomte C., 1998, **285**. 170-73.

## НЕОТЪЕМЛЕМОЕ ДВОЙНИКОВАНИЕ И ЗАГАДОЧНОЕ СКРУЧИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ АРАГОНИТА

Гаврюшкин П.Н.<sup>1,2@</sup>,

<sup>1</sup>*Новосибирский Государственный Университет*

<sup>2</sup>*Институт Геологии и Минералогии им В.С. Соболева СО РАН*

@ gavryushkin@g.nsu.ru

С помощью расчётов в рамках теории функционала плотности показано, что энергия наноразмерно сдвойникованной структуры арагонита при температурах близких к комнатной слабо отличается от энергии монокристалла, что должно приводить к неупорядоченным последовательностям двойниковых поверхностей в реальных кристаллах и образованию т.н. разупорядоченного политипа арагонита.

Проведённые эксперименты по просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурному анализу кристаллов арагонита из месторождений различного генезиса подтверждают это утверждение. На полученных изображениях высокого разрешения (HRTEM) двойниковые поверхности (110) следуют друг за другом с промежутком в несколько межплоскостных расстояний  $d(110)$ . Также эти исследования позволили обнаружить двойниковые поверхности вторичного происхождения, являющиеся по-видимому результатом релаксации напряжений.

Рентгеноструктурные исследования выявили диффузное рассеяние, распространяющееся в направлении (110) и отчётливо проявляющееся в сечениях обратного пространства ( $hk2$ ) и ( $hk-2$ ), что свидетельствует о том, что масштабы в которых проявлено разупорядоченное наноразмерное двойникование, по-крайней мере не менее 100 микрон (размер рентгеноструктурного образца). В настоящее время проводятся исследования по оценке максимального размера областей двойникования и их влияние на свойства арагонита, прежде всего на скорость растворения в морской воде.

Также на рентгеновских дифрактограммах были обнаружены сектора дебаевских дуг, распространяющиеся в направлении по/против часовой стрелки на угол  $30^\circ$ , свидетельствующие о наличии локального скручивания исходного кристалла.

## СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЛЕЙ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Гайдамака А.А.<sup>1,2,3@</sup>, Болдырева Е.В.<sup>2</sup>, Захаров Б.А.<sup>2</sup>, Ращенко С.В.<sup>2,3</sup>,  
Смирнова Е.С.<sup>4</sup>, Иванова А.Г.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО  
РАН*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет*

<sup>3</sup>*Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН*

<sup>4</sup>*Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ  
«Курчатовский институт»*

@ [a.gaidamaka@g.nsu.ru](mailto:a.gaidamaka@g.nsu.ru)

Известно, что ДНК и РНК живых организмов устойчивы к воздействию неблагоприятных факторов среды, в том числе, экстремально низким температурам и высоким давлениям. Данное явление интересует исследователей не только с точки зрения понимания биологических механизмов адаптации живых организмов, но также может быть полезно для решения задач материаловедения. Исследование кристаллов олигонуклеотидов сопряжено с рядом экспериментальных трудностей, поэтому для изучения влияния давления на нуклеиновые кислоты и олигонуклеотиды целесообразен переход на модельные объекты- кристаллы солей азотистых оснований.

В данной работе проведен сравнительный кристаллохимический анализ ряда солей гуанина, аденина, ксантина при охлаждении и гидростатическом сжатии [1-3].

Методами монокристалльной рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии исследованы соли пуриновых азотистых оснований: гидраты натриевой и калиевой солей гуанина (образцы 1, 2), литиевая соль ксантина (образец 3), соли аденина с 3,5- и 2,6-дигидроксibenзойной кислотами (образцы 4, 5). Все исследуемые объекты способны выдерживать высокие по меркам биологических систем давления (3 ГПа и более), большинство из них претерпевают фазовые переходы различного типа: с разрушением кристаллов (1), с образованием несоразмерно- модулированной фазы (2); монокристалл - монокристалл (3) с обратимой аморфизацией (4); для (5) фазовых переходов в исследуемом диапазоне давлений обнаружено не было. При охлаждении до 100 К структуры всех исследованных соединений

сохранялись.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в НГУ на оборудовании кафедры химии твердого тела в лаборатории «МДЭБТ» НОЦ «ИНХИТ» НГУ-ИК СО РАН. Исследование было частично поддержано программой стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Новосибирского государственного университета. Часть работ была выполнена с использованием оборудования ЦКП Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

Для расчета тензоров термического расширения и сжимаемости, а также графического представления их характеристических поверхностей использовали ThetaToTensor [4].

#### Литература

- [1] Gaydamaka A. A. *et al.*, 2019, CrystEngComm, **21(30)**, 4484-4492.
- [2] Gaydamaka A. A. *et al.*, 2023, Acta Cryst B. **79(6)**. 495-509.
- [3] Gaydamaka A. A., Arkhipov S. G., Boldyreva E. V, 2021, Acta Cryst B. **77(5)**. 808-818.
- [4] Бубнова Р.С. и др., 2013, Физика и химия стекла, **39(3)**, 505-509.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХ РАЗЛИЧНЫХ ПУТЕЙ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОННЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОСТЕВИОЛА: ИСТИННЫЕ И  
ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫЕ ГОМОХИРАЛЬНЫЕ МОТИВЫ**

Герасимова Д.П.<sup>1,®</sup>, Файзуллин Р.Р.<sup>1</sup>, Лодочникова О.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ*

*Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*

® darya.p\_gerasimova@mail.ru

Сосуществование в молекулах пиридиноилгидразонных производных изостевиола двух фрагментов – хирального изостевиольного и ахирального пиридиноилгидразонного – приводит к реализации в их кристаллах двух различных супрамолекулярных мотивов: истинного гомохирального мотива и псевдосимметричного гомохирального мотива [1]. Общим моментом для них является тенденция к формированию спиралей вокруг оси  $2_1$  посредством водородных связей карбоксильной группы с различными акцепторами.

В упаковке типа «двойная спираль» направленность всех классических водородных связей одинакова, в результате формируются две переплетенные спирали. В псевдосимметричной гомохиральной упаковке направленность спиралей противоположна, в местах их стыковки в кристалле формируется элемент локальной псевдосимметрии.

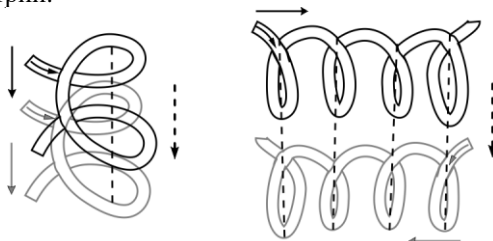


Рис. 1. «Двойная спираль» и псевдосимметричная гомохиральные упаковки.

[1] Gerasimova D.P., Fayzullin R.R., Andreeva O.V., Lodochnikova O.A., 2024, Struct. Chem., doi: 10.1007/s11224-024-02287-4.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-13-00284).*

**Дефекты чередования слоев в слоистых тетрагональных оксидах  
ряда Раддлсдена-Поппера  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$**

Горкуша А.С.<sup>1,2,\*</sup>, Черепанова С.В.<sup>2</sup>, Герасимов Е.Ю.<sup>2</sup>, Цыбуля С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет, г.Новосибирск

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН им. Г.К.Борескова, г.Новосибирск

\*a.gorkusha@g.nsu.ru

Оксиды ряда Раддлсдена-Поппера (РП)  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $A = La, Sr, Ca, Ba$  и др.,  $B = Ti, Sn, Nb, Cu$  и др.) вызывают растущий интерес у материаловедов благодаря возможностям их применения в качестве сверхпроводников [1], катализаторов [2], термоэлектриков [3] и т.д. Так, в частности, оксиды  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$  активно исследуются в качестве катализаторов окислительной конденсации метана (ОКМ) - более экономически выгодного процесса получения жидких топлив из метана по сравнению с традиционными методами. Свойства этих систем в значительной (а иногда в определяющей) степени зависят от их реальной структуры, возможных нарушений идеального порядка и стехиометрии. Помимо химического состава, содержание дефектов может быть тем параметром, который позволяет дополнительно «настраивать» функциональные свойства материалов. Кристаллохимическая формула, представленная в виде  $AO(ABO_3)_n$ , хорошо отражает тот факт, что эти структуры могут рассматриваться как последовательно чередующиеся друг с другом слои типа перовскита  $nABO_3$  и типа каменной соли  $AO$ . При этом относительно легко могут возникать нарушения в чередовании слоев и возникать фрагменты с отличающимся от номинальной стехиометрии числом слоев  $ABO_3$ , которые неоднократно наблюдались многими авторами методом электронной микроскопии [4-5]. Однако по данным микроскопии достаточно сложно количественно оценить концентрацию дефектов. Контроль содержания такого рода дефектов в катализаторах ОКМ представляет собой реальную проблему: не вошедший в структуру  $Sr$  сегрегируется на поверхности частиц и оказывает влияние на каталитическую активность.

В настоящей работе рассматривается влияние случайным образом распределенных дефектов чередования слоев на порошковые дифракционные картины первого и второго членов структурного ряда РП  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  для тетрагональных модификаций этих фаз (на примере  $Sr_2TiO_4$  и  $Sr_3Ti_2O_7$ ).



Ранее нами была предложена методика, позволяющая с высокой чувствительностью оценить содержание дефектов чередования слоев в структурах  $A_2BO_4$  по дифракционным данным высокой точности, получаемым с использованием синхротронного излучения [6]. В рамках настоящего исследования мы продолжили развитие этой методики и провели оценку влияния систематических и случайных ошибок на точность определения содержания планарных дефектов.

Для тетрагональных структур  $A_3B_2O_7$  впервые проведен анализ влияния планарных дефектов на дифракционные картины как для случаев избытка или недостатка слоев  $ABO_3$  (дефекты нестехиометрии), так и для случая локального беспорядка в чередовании слоев при сохранении стехиометрического соотношения катионов в частицах в целом.

[1] Hirayama T., Nakagawa M., Sumiyama A., Oda Y., 1998, Phys Rev B. **58**.

[2] Labhassetwar N., Saravanan G., Kumar Megarajan S., Manwar N., Khobragade R., Doggali P., Grasset F., 2015, Sci Technol Adv Mater. **16**.

[3] Wu T., Gao P., 2018, Materials. **11**.

[4] Gerasimov E. Yu., Rogov V. A., Prosvirin I. P., Isupova L. A., Tsybulya, S. V., 2019, Catalysts. **9**.

[5] Gorkusha A. S., Tsybulya S. V., Cherepanova S. V., Gerasimov E. Y., Pavlova, S. N., 2022, Materials. **15**.

[6] Gorkusha A. S., Tsybulya S. V., Cherepanova S. V., Shmakov A. N., Pavlova S. N., 2023, Journal of Structural Chemistry. **64**.

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ  
УРАНА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ  
БЕЗОПАСНОСТИ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ  
СИСТЕМ**

Гуржий В.В. @

*Каф. Кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный  
университет*

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

Весьма трудно переоценить значение урана для современной цивилизации, и если рассматривать весь ядерный топливный цикл, то его начальные и конечные стадии (т.е. разведка урановых месторождений, добыча и переработка урановых руд, хранение и переработка радиоактивных отходов) неразрывно связаны с минералогическими исследованиями: какие горные породы и слагающие их минералы лучше использовать для добычи урана, что происходит с соединениями урана при контакте с окружающей средой, чем отличаются вторичные минералы урана по своим физическим и химическим свойствам? В этой связи, крайне важным представляется проведение кристаллохимических исследований, вовлекая в них как природные, так и синтетические объекты. Ведь устойчивые и малорастворимые соединения урана могут препятствовать миграции радионуклидов из зон окисления урановых руд или могильника радиоактивных отходов, а исследование особенностей водорастворимых соединений урана необходимо для понимания процессов переноса радионуклидов в условиях геологических объектов.

Так, установлено, что матрицы чернобыльской «лавы» взаимодействуют с окружающей средой. Этот процесс сопровождается образованием таких фаз уранила, как  $UO_4 \cdot 4H_2O$ ;  $UO_3 \cdot 2H_2O$ ;  $UO_2 \cdot CO_3$ ;  $Na_4(UO_2)(CO_3)_3$  и др. Кроме того, на поверхности образца чернобыльского кориума, подвергнутого гидротермальной обработке идентифицированы кристаллы двух фаз, являющиеся аналогами распространенных вторичных минералов урана: беккерелит,  $Ca[(UO_2)_6O_4(OH)_6] \cdot 8H_2O$ , и фуркалит  $Ca_2[(UO_2)_3O_2(PO_4)_2] \cdot 7H_2O$  [1]. Экспериментальное изучение химических изменений чернобыльского кориума и «лавы» очень важно для моделирования поведения этих высокорadioактивных материалов в течение длительного времени. Полученная информация может быть использована для

прогнозирования свойств расплавленных топливных материалов, контактирующих с водой с 2011 г. на энергоблоках №1, 2 и 3 АЭС АЭС Фукусима-дайити (Фукусима-1).

Изучение кристаллических структур синтетических соединений, родственных минералам, показало, что большинство природных сульфатов, селенитов, карбонатов и молибдатов уранила кристаллизуется из нагретых растворов, а диапазон температур можно предположить по способу объединения координационных полиэдров [2-7].

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-17-00080). Рентгеновские исследования проведены в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.*

[1] Gurzhiy, V.V.; Burakov, B.E.; Zubekhina, B.Y.; Kasatkin, A.V. Evolution of Chernobyl Corium in Water: Formation of Secondary Uranyl Phases // Materials. 2023/ V. 16. P. 4533.

[2] Gurzhiy V.V., Plášil J. Structural complexity of natural uranyl sulfates // Acta Crystallographica Section B. 2019. V. B75. №1. P. 39-48.

[3] Gurzhiy V.V., Kuporev I.V., Kovrugin V.M., Murashko M.N., Kasatkin A.V., Plášil J. Crystal Chemistry and Structural Complexity of Natural and Synthetic Uranyl Selenites // Crystals. 2019. V. 9. №12. P. 639.

[4] Gurzhiy V.V., Kalashnikova S.A., Kuporev I.V., Plášil J. Crystal Chemistry and Structural Complexity of the Uranyl Carbonate Minerals and Synthetic Compounds // Crystals. 2021. V. 11. P. 704.

[5] Kuporev I.V., Kalashnikova S.A., Gurzhiy V.V. Crystal Chemistry and Structural Complexity of the Uranyl Molybdate Minerals and Synthetic Compounds // Crystals. 2024. V. 14. P. 15.

[6] Tyumentseva O.S., Korniyakov I.V., Britvin S.N., Zolotarev A.A., Gurzhiy V.V. Crystallographic insights into uranyl sulfate minerals formation: synthesis and crystal structures of three novel cesium uranyl sulfates // Crystals. 2019. V. 9. №12. P. 660.

[7] Korniyakov I.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V. Dimensional Evolution in Hydrated  $K^+$ -bearing Uranyl Sulfates: From 2D-sheet to 3D-framework // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 4621-4629.

## СОВМЕСТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРАТЕГИЙ ПАССИВАЦИИ ПЕРОВСКИТНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Гуцев Л.Г.<sup>1,@</sup>

*<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Российская Федерация, 142432 Черногловка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1*

*@ lgutsev@icp.ac.ru*

Учитывая волатильность современного мирового энергетического рынка, а также серьезные экологические недостатки традиционных видов ископаемого топлива, существует настоятельная необходимость в разработке альтернативных источников «зеленой» энергии. В связи с этим, современное научное сообщество проявляет значительный интерес к перовскитовым солнечным элементам на основе йода типа  $\text{APbI}_3$  ( $A=\text{Cs}, \text{MA}, \text{FA}$ ), которые являются перспективным фотопоглотителем с высокой эффективностью преобразования энергии (КПД) и относительно низкой стоимостью производства. Но у этого материала также есть серьезный недостаток низкой фото и термостабильности. Наиболее нестабильным компонентом этих материалов являются поверхности, границы зерен и границы раздела фаз. Слой перовскита может быть относительно тонким, но при этом отлично поглощать свет; однако в таких плёнках перовскит представляет т гораздо большее соотношение поверхности к объему. Существует множество объяснений того, почему поверхность нестабильна, однако наиболее распространенным объяснением, как правило, являются различные дефекты. Следовательно, новая стратегия заключается в пассивации поверхности. Хороший пассивант не только защищает поверхность от окислительно-восстановительных процессов, но и может защитить ее от влажности, улучшить извлечение заряда и даже сделать само устройство значительно более гибким.

Такое множество преимуществ делает эту стратегию очень перспективной и открывает возможности для эксплуатации перовскитов в новых приложениях, таких как носимые устройства или полупрозрачная фотоэлектрическая техника. Однако, несмотря на кажущуюся простоту этой стратегии, все еще остается сложной задачей объяснить различия между «похожими» пассивантами на фундаментальном теоретическом уровне. Теория функционала плотности (ТФП) может вычислять множество наблюдаемых величин; однако было довольно сложно определить, какие наблюдаемые величины могут коррелировать с положительным воздействием пассивантов. Проблема в том, что даже очень похожие пассиванты могут оказывать различное воздействие. Химический состав, в котором задействованы пассиванты, довольно сложен и может включать образование двумерной фазы, защитных сетей пассивантов, связанных с водородом, окислительно-восстановительную химию и дипольные эффекты. Учитывая, что сам материал довольно динамичен, это создает исключительно интересную и сложную задачу для компьютерной химии. В этом выступлении я расскажу о различных стратегиях пассивации, которые были разработаны в тесном совместном экспериментально-теоретическом сотрудничестве с акцентом на интерпретационно-теоретическую сторону проблемы.<sup>1</sup>

## Ссылка

- (1) Cao, S.; Gutsev, L. G.; Bi, Z.; Zheng, Y.; Xu, X.; Zhu, Y.; Zhong, L.; Zheng, J.; Xu, G.; Troshin, P. A.; Liu, S. (Frank); Wang, K.; Gonzales, C.; Guerrero, A.; Ren, Z.; Li, G. Synergistic Effect of Multifunctional MXene-Nanosheet and Naphthoquinone Sulfonate toward High-Performance Perovskite Solar Cells and Modules. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *474*, 145707. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.145707>.

**ВЛИЯНИЕ СТЕКИНГ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕССЫ  
ДЕСОЛЬВАТАЦИИ НИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
ЛАНТАНИДОВ И ИТТРИЯ. РАЦЕМИЗАЦИЯ  
ОКТАЭДРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА  $[M(\text{phen})_3]$  В ТВЕРДОЙ  
ФАЗЕ.**

Илюхин А.Б.<sup>@</sup>, Гавриков А.В.

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

<sup>@</sup> ilyukhin@gmail.com

Большое число координационных соединений содержащих сольватные молекулы теряют их на воздухе. Десольватация может приводить как к разрушению монокристалла, так и его сохранению (SCSC превращения). В докладе на примере двух серий родственных соединений показано влияние стекинг взаимодействий на процесс десольватации.

В системе  $\text{Ln} - \text{Tr} - \text{phen} - \text{NO}_3^- - \text{MeCN}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$ , лантаниды;  $\text{Tr}^{2+}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) образуются две серии изоструктурных между собой комплексов -  $[\text{Tr}(\text{phen})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{phen})] \cdot 3\text{MeCN}$  ( $\text{Ln}=\text{La-Sm}$ ; пр.гр.  $P2_12_12_1$ ,  $a \sim 12.4$ ,  $b \sim 20.1$ ,  $c \sim 22.1$  Å,  $V \sim 5500$  Å<sup>3</sup>) и  $[\text{Tr}(\text{phen})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot 3\text{MeCN}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Eu-Lu}$ ; пр.гр.  $P2_12_12_1$ ,  $a \sim 12.6$ ,  $b \sim 17.5$ ,  $c \sim 21.7$  Å,  $V \sim 4800$  Å<sup>3</sup>). Все соединения на воздухе при комнатной температуре теряют сольватные молекулы MeCN.

Монокристаллы  $[\text{Tr}(\text{phen})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{phen})] \cdot 3\text{MeCN}$  при переходе в  $[\text{Tr}(\text{phen})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{phen})]$  не разрушаются (пр.гр.  $P2_12_12_1$ ,  $a \sim 12.5$ ,  $b \sim 17.8$ ,  $c \sim 22.4$  Å,  $V \sim 5000$  Å<sup>3</sup>).

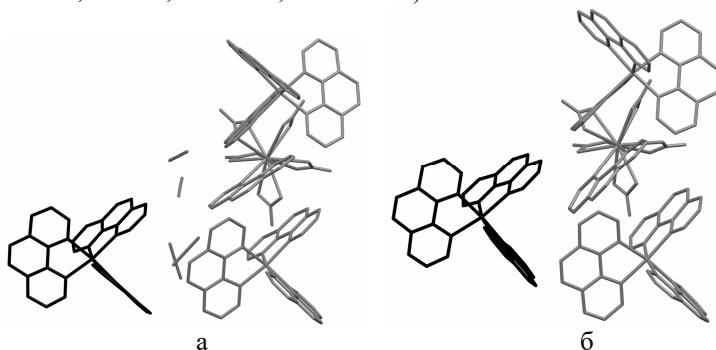


Рис.1.

При десольватации структура “сжимается” вдоль оси  $b$  (рис.1), при этом трехядерный ассоциат одного анионного и двух катионных

комплексов сохраняется, и к нему приближается еще один катионный комплекс (на рис.1. выделен черным). Продуктов частичной десольватации не найдено.

При десольватации  $[\text{Tr}(\text{phen})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot 3\text{MeCN}$  зафиксирована фаза  $[\text{Tr}(\text{phen})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{MeCN}$  (пр.гр. C2,  $a \sim 27.4$ ,  $b \sim 13.0$ ,  $c \sim 27.1$  Å,  $\beta \sim 104^\circ$ ,  $V \sim 9400$  Å<sup>3</sup>). Конечный продукт десольватации  $[\text{Tr}(\text{phen})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$  (пр.гр. P2<sub>1</sub>/n,  $a \sim 17.8$ ,  $b \sim 12.5$ ,  $c \sim 19.3$  Å,  $\beta \sim 111^\circ$ ,  $V \sim 4000$  Å<sup>3</sup>) по данным РФА идентичен полученному в метанольном растворе бессольтатному образцу (рис.2). Т.е. при потере последней сольватной молекулы MeCN происходит упорядоченная инверсия каждого второго комплекса  $[\text{Tr}(\text{phen})_3]^{2+}$ . Медленным нагревом в токе паров N<sub>2</sub> от 100 К (при этой температуре была проведена проверка качества кристалла) до 360 К со скоростью 100 °/час со скоростью 100 °/час удалось перевести в “монокристалл”  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Tb}(\text{NO}_3)_5] \cdot 3\text{MeCN}$  удалось перевести в “монокристалл”  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]$  идентичный образцу полученному в MeOH.

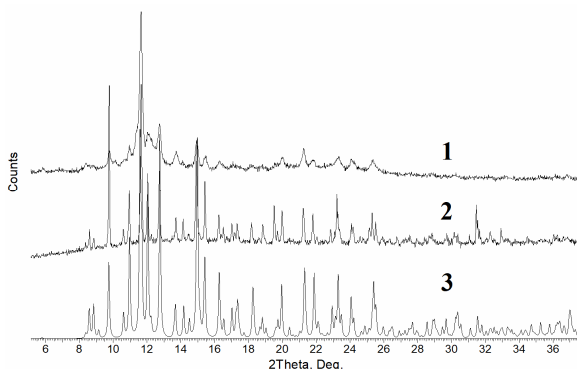


Рис.2. 1 – рентгенограмма продукта полной десольватации  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Tb}(\text{NO}_3)_5] \cdot 3\text{MeCN}$ ; 2 –, 3 – экспериментальная и теоретическая рентгенограммы  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]$  полученного в MeOH.

Такое различие в процессе десольватации двух серий комплексов можно объяснить тем, что в структуре  $[\text{Tr}(\text{phen})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot 3\text{MeCN}$  отсутствуют стекинг взаимодействия, т.е. нет “жесткой” упорядоченности соседних комплексов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, грант 23-23-00601.

# НЕОБЫЧНАЯ СТРУКТУРНАЯ ДИНАМИКА В АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТАХ МЕТАЛЛОВ: ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И АНОМАЛЬНОЕ ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ

Кендин М.П.<sup>1,\*</sup>, Шаульская М.Д.<sup>1</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова  
\* mr.kendin@mail.ru

Карбоксилаты металлов представляют собой обширное семейство координационных соединений, привлекающих интерес исследователей благодаря богатому разнообразию кристаллических структур и физико-химических свойств. В частности, пропионаты ( $\text{Prop}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ ) металлов исследовались как материалы с необычной структурной динамикой, обусловленной конформационным вращением алифатических групп в анионных лигандах – к примеру, в литературе описано семейство сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков  $\text{Ca}_2\text{MPrOp}_6$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ). Настоящая работа посвящена исследованию кристаллохимических особенностей и структурной динамики в моно- и смешаннометаллических пропионатах металлов полиядерного и полимерного строения.

Для пропионатов РЗЭ обнаружено семейство соединений  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$  слоистого строения, представленное двумя структурными типами (**I** и **II**) для РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп соответственно. Показано, что структурный тип **I** существуют в виде двух политипов ( **$\alpha$ -I** и  **$\beta$ -I**), отличающихся мотивом упаковки структурных слоев, а также демонстрирующих колоссальные различия в тепловом расширении. Так, кристаллы  **$\alpha$ -I** демонстрируют немонотонный ход температурной зависимости параметров элементарной ячейки с характерной аномалией в интервале температур 190–210 К. Анализ главных компонент тензора теплового расширения в диапазоне 190–210 К выявляет колоссальные положительные (+899.4(5)  $\text{MK}^{-1}$ ) и отрицательные (–427(3)  $\text{MK}^{-1}$ ) линейные КТР, входящие в десятку рекордных [1]. Напротив, тепловое расширение кристаллов  **$\beta$ -I** характеризуется постепенным увеличением межслоевого расстояния без каких-либо аномалий. Различия в тепловом расширении политипов  **$\alpha$ -I** и  **$\beta$ -I** интерпретированы на основании анализа кристаллических структур и квантовохимического моделирования.

Для соединений структурного типа **II** также обнаружена политипия, однако соответствующие данные рентгеновской дифракции



не выявляют отрицательного и/или колоссального положительного теплового расширения. С другой стороны, было установлено, что полимеры  $\alpha$ -II и  $\beta$ -II способны к твердофазным взаимопревращениям, контролируемым температурным и механическим воздействиями [2].

Среди смешаннометаллических пропионатов меди и металлов s-блока был синтезирован трехмерный координационный полимер состава  $[\text{HKCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ , который, согласно данным РСА, построен из биядерных блоков  $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$  типа «китайский фонарик», сочлененных ионами калия и ионными парами  $[\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop}]^-$  в протяженную структуру. Согласно данным рентгеновской дифракции при переменной температуре, данное соединение претерпевает сверхструктурное упорядочение мартенситного типа в диапазоне температур 195–200 К, которое, однако, не оказывает влияния на энергию обмена внутри «китайских фонариков» ( $2J \sim -333 \text{ см}^{-1}$ ) [3].

Дополнительно в работе были обнаружены фазовые переходы типа порядок-беспорядок для комплексов молекулярного  $([\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$  [3]) и ионного  $([\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})\text{Prop}_6](\text{NO}_3)\cdot\text{HNO}_3)$  [4] строения. В обоих случаях ниже точки перехода наблюдается упорядочение алифатических групп в анионных лигандах, приводящее к понижению кристаллографической симметрии комплексных частиц.

Таким образом, в работе проведено подробное кристаллохимическое исследование систем на основе пропионатов РЗЭ, для некоторых представителей которых выявлены аномальное тепловое расширение и фазовые переходы. Наибольший интерес представляют соединения  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ , демонстрирующие колоссальные КТР, которыми, как предполагается, возможно управлять за счет изоморфного замещения ионов РЗЭ в структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10089.

[1] Kendin, M.; Shaulskaya, M.; Tsybarenko, D., 2024, *Cryst. Growth. Des.* **24**. 1474–1484, doi: 10.1021/acs.cgd.3c01419

[2] Kendin, M.; Tsybarenko, D., 2020, *Cryst. Growth. Des.* **20**. 3316–3324, doi: 10.1021/acs.cgd.0c00110

[3] Kendin, M.; Nikiforov, A.; Svetogorov, R.; Degtyarenko, P.; Tsybarenko, D., 2021, *Cryst. Growth. Des.* **21**. 6183–6194, doi: 10.1021/acs.cgd.1c00637

[4] Kendin, M.; Lyssenko, K.; Tsybarenko, D., 2023, *J. Struct. Chem.* **64**. 410–423, doi: 10.1134/S0022476623030071

## ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ СОЗДАНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ ПОЛЬЗОВАТЕЛЬСКИМИ БАЗАМИ СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ

Буйкин П.А.<sup>1</sup>, Романенко А.Р.<sup>1</sup>, Володин А.Д.<sup>1</sup>, Корлюков А.А.<sup>1,®</sup>

<sup>1</sup>*ИНЭОС РАН, 119334, Москва, Россия, ул Вавилова д.28, стр.1*

® alex@xrlab.ineos.ac.ru

Базы данных, содержащие информацию о координатах атомов и различных свойствах, связанных со структурой («базы структурных данных») являются востребованными в современной химии и смежных областях науки. Их значение еще более возросло в связи с началом использования в химии такого направления информационных технологий как «искусственный интеллект». Тем не менее, создание баз структурных данных отдельными пользователями и научными группами до сих пор является сложной задачей, требующей большого количества специализированных знаний.

Для решения указанной выше задачи нами создан комплекс программных средств ASID («Atomistic Simulations Instruments and Databases»), доступный на платформе Github по адресу <https://github.com/ASID-Production/ASID>. Среди уже реализованных возможностей комплекса есть удобные инструменты для работы с базой данных (создание баз, добавление и редактирование записей), а также инструменты поиска по различным критериям (брутто-формула, библиографические и кристаллографические данные, подструктурный граф). Для создания баз данных используются открытые СУБД Sqlite и PostgreSQL. СУБД Sqlite подходит для индивидуальных пользователей, тогда как СУБД PostgreSQL позволяет организовать совместное использование базы данных одновременно для большого числа сотрудников научного подразделения и даже организации в целом. Программные средства можно разделить на серверную и клиентскую части. Серверная часть представляет собой набор инструментов для обработки вводимой структурной информации (выделение необходимых данных, в том числе координат, создание графа структуры и т.д.) и создаваемых пользователями поисковых запросов, написанных на языках программирования Python и C++. Реализован ввод информации из файлов в форматах cif и pdb, а также файлов vasprun.xml (данные квантовохимических расчетов, выполненных с помощью программы VASP).

Для создания поисковых запросов, визуализации и анализа результатов создана программа VnE, представляющая клиентское приложение с графическим интерфейсом пользователя. Поисковый запрос может быть создан пользователем с помощью инструментов рисования аналогично тому, как это производилось в программе Conquest (Рис. 1, а). Список найденных структур отображается в отдельном окне (Рис. 1, б) и может быть визуализирован. Для найденных структур возможно провести измерение структурных параметров (длины связей, валентные и торсионные углы) и поиск и визуализацию межмолекулярных взаимодействий, включая С-Н...π и стекинг-взаимодействия. Результаты поисков и анализа кристаллических структур могут быть сохранены для дальнейшего использования. Кроме этого, программа VnE может быть использована для визуализации дополнительной информации, например, молекулярных графов, рассчитанных в рамках теории «Атомы в молекулах».

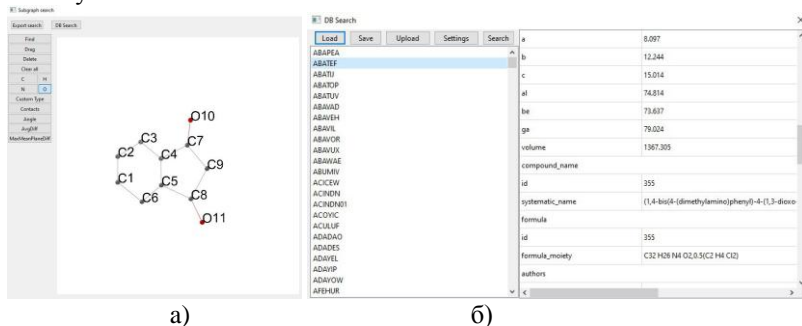


Рисунок 1. Инструменты создания подструктурного графа (а) и окно отображения результатов поиска (б).

Благодаря использованию открытых СУБД и распространенного языка программирования Python возможности созданного программного комплекса ASID могут быть значительно расширены, позволяя создавать специализированные базы структурных данных и инструменты анализа, что должно найти применение не только в научной но и образовательной деятельности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-13-00241).

## НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДРОБНЫЕ ВИНТОВЫЕ ОСИ ПОЛИМЕРОВ И ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ

Талис А. Л.<sup>1</sup>, Кучериненко Я. В.<sup>2, @</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

<sup>2</sup>Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва  
@yar\_kuch@mail.ru

В стержнях полимеров [1], биополимеров и плотноупакованных металлических кристаллов [2] экспериментально наблюдаются некристаллографические дробные винтовые оси  $L/m$ , осуществляющие поворот на  $m \times 360^\circ/L$ . Винтовые оси порядка  $L=2, 3, 4, 6$  принадлежат классу кристаллографических осей, выделение которого определяется существованием симметричной конструкции – трансляционной решетки кристалла. Можно предположить, что и некристаллографические дробные оси, реализующиеся в (био)полимерах и плотноупакованных металлических кристаллах, также принадлежат некоторому классу осей, который определяется нефедоровской симметричной конструкцией (или системой таких конструкций).

Некристаллографические дробные винтовые оси свойственны конструкциям  $n$ -мерной,  $3 < n \leq 8$  кристаллографии, что позволило начать поиск искоемых симметричных конструкций со спиралей из 4-мерного аналога икосаэдра – политопа  $\{3, 3, 5\}$ , все 120 вершин которого принадлежат неевклидовому пространству 3-мерной сферы  $S^3$ . Действительно, некристаллографические винтовые дробные оси, например,  $30/11$  с углами вращения  $11 \times 360^\circ/30 = 132^\circ$ , характерны для политопа  $\{3, 3, 5\}$ , в котором нами была выделена 40-вершинная спираль из объединяемых по граням 40 правильных тетраэдров [2]. Данная спираль обладает винтовой осью  $20/9$  с углом вращения  $162^\circ$  и позволяет определить в  $S^3$  и 3-мерном евклидовом пространстве  $E^3$  спирали с осями  $40/9, 40/11$ , удовлетворяющие соотношениям:

$$(30/11)^3 = (40/11)^4 = 10/1, (20/9)^2 = (40/9)^4 = (-40/11)^4 = -10/1,$$

где знак минус означает вращение в противоположном направлении.

Симметрия является геометрическим эквивалентом физического требования минимума свободной энергии системы, поэтому реализуемость аппроксимант таких осей можно объяснить некристаллографической симметрией, унаследованной ими от политопа  $\{3, 3, 5\}$  и производных от него конструкций. Например, широкую распространенность непериодической тетраэдрической

спирали Коксетера – Бердийка (тетрагеликса) можно объяснить симметрией 30/11 политопа {3,3,5}. Примером подобной реализации является и плотноупакованный кристалл  $\beta$ -Mn, допускающий представление в виде кубической решетки стержней из аппроксимант 8/3 тетрагеликса 30/11. В плотноупакованном кристалле  $\alpha$ -Mn можно выделить аппроксимант 11/4 тетрагеликса 30/11 и аппроксимант 7/3 спирали 20/9. Существование в кристалле  $\alpha$ -Mn двух таких аппроксимантов отображает наличие симметрий 30/11 и 20/9 в политопе {3,3,5}. Экспериментально определенные параметры биополимера – идеальной  $\alpha$ -спирали, представляют собой (с точностью до 2%) параметры евклидового аппроксиманта спирали 40/11 из 40-вершинной тетраэдрической спирали в политопе {3,3,5}.

Нами установлен класс из 50 базисных дробных винтовых осей [2], определяемый политопом {3,3,5} и производными от него конструкциями. Базисные оси этого класса позволяют определять и составные (задаваемые объединением базисных) дробные винтовые оси. Например, наиболее близкий аппроксимант непериодического тетрагеликса [1] – это составная ось 71/26, которая является объединением двух аппроксимант 30/11 и аппроксиманта 11/4 оси 30/11:  $71/26 = (30+30+11) / (11+11+4)$ .

Обоснование структурных моделей выполнено в ИНЭОС в рамках Государственного задания № 075-00277-24-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Расчет параметров моделей проведен на кафедре кристаллографии и кристаллохимии МГУ в рамках НИР №АААА-А16-116033010121-7

[1] Muller U., 2017, Acta Cryst. B73, 443-452.

[2] Talis A.L., Kucherinenko Ya.V., 2023, Acta Cryst. B.79. 537-546.

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ НА НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИТЛОКИТОПОДОБНЫХ ВАНАДАТОВ КАЛЬЦИЯ

Лазорьяк Б.И.<sup>@</sup>, Барышникова О.В., Стефанович С.Ю.

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

<sup>@</sup> bilazoryak@gmail.com

Двойные и тройные ванадаты кальция со структурой типа витлокит привлекают большой интерес исследователей так как они обладают полифункциональными свойствами такими как нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические, люминесцентные и ионпроводящими. Особенности строения и необычность механизмов формирования полярных свойств приводят к уникальному сочетанию полифункциональных свойств. Благодаря широкой изоморфной емкости структуры типа витлокит в нее можно вводить катионы с разными размерами и зарядами при изо- или гетеровалентных замещениях. Используя кристаллохимические данные в работе смоделированы новые соединения на основе ванадата кальция, исследовано их строение, нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические, люминесцентные и ионпроводящие свойства. Выявлен вклад разных физико-химических факторов на образование дипольных моментов в структуре типа витлокита.

Установлено, что увеличение нелинейно-оптической активности связано с наличием в структуре катионов с не поделенной электронной парой ( $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ) и тетраэдра  $NbO_4^{3-}$  в позиции тетраэдра  $VO_4^{3-}$ , с наличием разных катионов в позициях M1 и M2, с расщеплением позиции M4 на две или три позиции. Установлено, что нелинейно-оптические свойства соединений со структурой  $Ca_3(VO_4)_2$  могут изменяться на порядок при замещении  $Ca^{2+}$  на  $Pb^{2+}$  или  $Ba^{2+}$ . Максимальной величиной нелинейной активности ( $I_{2\omega}/I_{\omega}(SiO_2) = 620, 50 \pm 5 \text{ } \mu\text{m}$ ) среди витлокитоподобных фаз обладает  $Ca_{5.6}Pb_{4.9}(VO_4)_7$ . Замещение катионов  $Ca^{2+}$  на  $Pb^{2+}$  в твердых растворах  $Ca_{10.5-x}Pb_x(VO_4)_7$  сопровождается 30-кратным увеличением нелинейной активности и снижением температуры ( $\Delta T = 608 \text{ град.}$ ) фазового перехода сегнетозелектрик/паразелектрик ( $R3c \leftrightarrow R-3c$ ) с  $T_c = 1368 \text{ K}$  ( $x = 0$ ) до  $T_c = 760 \text{ K}$  ( $x = 4.9$ ). Фазовый переход существенно перестраивает структуру с перераспределением катионов  $Pb^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  между позициями M1/M2 M4/M6 и с переориентацией половины тетраэдров  $VO_4$ .

Установлено, что небольшие количества примесных катионов заметно влияют на нелинейно-оптические свойства. Все исследованные нами монокристаллы  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  обладают полидоменностью, которая связана с особенностью сегнетоэлектрических фазовых переходов. На базе кристаллохимических данных нами предложена модель сегнетоэлектрического фазового перехода. Все витлокитоподобные ванадаты имеют малую энтальпию фазового перехода. Выращивание монокристаллов проводят при высоких температурах (около 1793 К), что существенно выше фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик (~1100). По этой причине при выращивании монокристалла формируется параэлектрическая фаза. При охлаждении монокристалла из-за малой энтальпии фазового перехода сегнетоэлектрическая фаза зарождается в разных точках монокристалла со случайной ориентацией доменов вверх и вниз в направлении полярной оси [001]. Последнее и приводит к образованию полидоменного кристалла, что отрицательно влияет на эффективность генерации второй оптической гармоники. Для подавления полидоменности необходимо вводить дополнительные катионы в позицию М4, которые будут препятствовать случайному образованию доменов.

Показано, что с увеличением концентрации свинца в твердых растворах проводимость увеличивается на порядок до  $10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  (800 К) для  $\text{Ca}_{5,6}\text{Pb}_{4,9}(\text{VO}_4)_7$ , что является рекордом для витлокитоподобных фаз. На базе кристаллохимических данных обоснованы три возможных пути передвижения катионов кальция в структуре типа витлокит. Методом Тубандта показано, что в твердых растворах  $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$  в ионной проводимости участвуют как катионы кальция так и большие катионы свинца. Ванадаты кальция, активированные катионами редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают хорошими люминесцентными характеристиками. Из-за большой изоморфной емкости в структуру витлокитоподобных ванадатов кальция можно вводить разные редкоземельные катионы и нами получены ряд соединений состава  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  (R = Eu, Yb, Tb) для светодиодов с заданными люминесцентными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 24-13-00148).

## СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 16-S-ДИГИДРО- И 15-ЕН-СТЕВИОЛОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Лодочникова О.А.<sup>1</sup>, Герасимова Д.П.<sup>1</sup>, Захарычев Д.В.<sup>1</sup>, Сайфина А.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ

Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

@ lod\_olga@mail.ru

В рамках развивающейся области супрамолекулярной динамической стереохимии исследована способность двух производных природного соединения стевииол формировать в кристаллах два стереохимически различных типа гомохиральных димеров – асимметричный и симметричный. Димер первого типа образован молекулами двух различных супрамолекулярных диастереомеров, второго типа – двумя одинаковыми. Диастереомеризация молекул стевииолов происходит на стадии образования водородных связей при участии стереохимически одинаковых или разных НЭП гидроксильного атома кислорода. Анализ функции лапласиана электронной плотности, выполненный на оптимизированной геометрии димеров обоих типов, позволил провести доказательное соотнесение, а также наглядно визуализировать участие той или иной НЭП в конкретной внутримерной водородной связи (рис. 1). Выявлены контролируемые условия получения фаз, содержащих в качестве строительного блока димер той или иной конфигурации и условия перехода между ними.

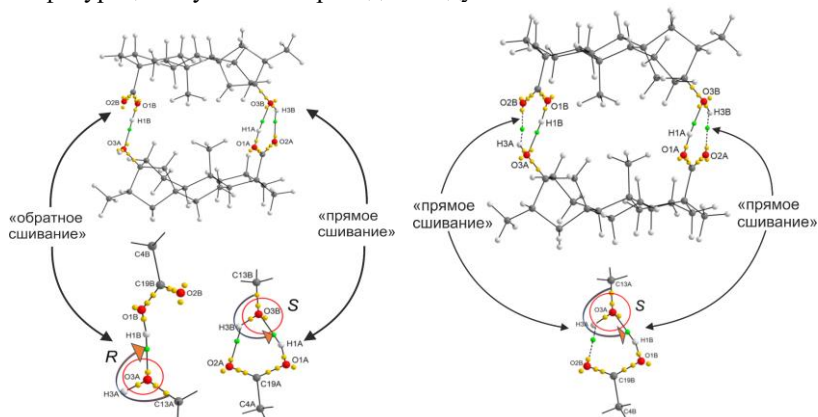


Рис. 1. Асимметричный и симметричный гомохиральные димеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 22-13-00284.



# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Марченко Е.И.<sup>1@</sup>, Тарасов А.Б.<sup>1</sup>, Еремин Н.Н.<sup>1</sup>, Гудилин Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

@ [marchenko-ekaterina@bk.ru](mailto:marchenko-ekaterina@bk.ru)

Настоящая работа посвящена исследованию в области предсказания оптоэлектронных свойств и выявления взаимосвязей состав-структура-свойства в гибридных галогенидах свинца.

Особое внимание в данной работе уделялось разработке методов записи кристаллографической информации для данного класса соединений в машиночитаемом виде, выделению кристаллохимических дескрипторов [1-5], обуславливающих физические свойства, и описанию взаимосвязи между различными кристаллическими структурами с точки зрения взаимоотношений группа-подгруппа симметрии.

Для обеспечения возможности рационального предсказательного поиска новых слоистых галогеноплумбатов с наиболее перспективными для применения в фотовольтаике и оптоэлектронике свойствами, с применением методов машинного обучения разработан алгоритм, предсказывающий ширину запрещенной зоны данных соединений на основе информации о геометрических кристаллохимических дескрипторах [2].

С применением кристаллохимического анализа выявлены все возможные структуры политипов состава  $APbI_3$  ( $A = Cs^+, HC(NH_2)_2^+$ ) и с использованием расчетов методами теории функционала электронной плотности установлены взаимосвязи состав-структура-свойство для этих соединений [6]. Фазы состава  $APbI_3$  со структурой, отличающейся от перовскита, чередующие вершинное и гранное сочленение октаэдров, могут выступать в качестве дефектов в тонких пленках гибридных перовскитов. В силу схожести принципа устройства кристаллических структур таких примесных политипов с перовскитом, они могут образовывать дефекты срастания, а сильное различие в значении ширины запрещенной зоны (вплоть до 1 эВ) будет влиять на эффективность и стабильность работы перовскитных солнечных элементов.

Для упрощения обработки и интерпретации экспериментальных данных разработан алгоритм с элементами искусственного интеллекта, позволяющий по дифрактограммам предсказать размерность неорганической подструктуры соединений гибридных галогенидов свинца и предположить начальную модель кристаллической структуры для последующего уточнения.

Благодарности.

Исследование по автоматической интерпретации дифрактограмм гибридных галогенидов свинца с применением искусственного интеллекта выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01212.

- [1] Marchenko et al., 2020, Chemistry of materials. **32**. 17. 7383-88
- [2] Marchenko et al., 2021, Chemistry of materials. **33**. 18. 7518-26
- [3] Marchenko et al., 2021, Chemistry of materials. **33**. 4. 1213-17
- [4] Marchenko et al., 2022, Crystals. **15**. 5. 657
- [5] Marchenko et al., 2022, Mend. Comm. **32**. 3. 514-16
- [6] Marchenko et al., 2022, JMCC. **10**. 16838-46

## РАЗНООБРАЗИЕ СТРУКТУР ТРОЙНЫХ И ЧЕТВЕРНЫХ ФОСФИД-ПЛАТИНИДОВ: ОТ СТРУКТУР СРАСТАНИЯ К КАРКАСАМ

Маханёва А.Ю.<sup>1,@</sup>, Захарова Е.Ю.<sup>1</sup>, Нестеренко С.Н.<sup>1</sup>, Лысенко К.А.<sup>1</sup>,  
Хрусталёв В.Н.<sup>2</sup>, Кузнецов А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

@nastya.makhaneva@mail.ru

Сложные фосфиды металлов представляют собой сравнительно малоизученный класс неорганических соединений, при этом их химия является не только одной из самых сложных, но и одной из самых интересных. Такие соединения демонстрируют большое разнообразие составов, структур и проявляемых физических свойств. Данная работа посвящена направленному поиску и синтезу, а также изучению кристаллической структуры и электронного строения новых тройных и четверных фосфид-платинидов, богатых металлами, в системах R-Pt-X-P, где R = Eu, Ca, Sr, Ba; X = Al, Ga, In, 3d-металл.

Как показали наши исследования, такие системы характеризуются необычайно богатой структурной химией. Одним из самых интересных среди изученных объектов является семейство четверных фосфид-платинидов, относящихся к структурному типу  $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) [1], которое было существенно расширено. Методом высокотемпературного ампульного синтеза с использованием металлических флюсов получены кристаллы искомого фаз в 19 системах, структурно охарактеризовано 15 новых представителей данного структурного типа [2]. Структура этих фосфид-платинидов построена путём чередования двух блоков: интерметаллического блока типа  $\text{AuCu}_3$  и тройного блока типа  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ . Для обоих блоков существуют реальные прототипы: интерметаллиды  $\text{Pt}_3\text{X}$  (стр. тип  $\text{AuCu}_3$  и родственные ему) и смешанные фосфиды  $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$  и  $\text{CaPt}_2\text{P}_{1.43}$  (стр. тип  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$ ) [3].

В системе Eu-Pt-Ni-P помимо соединения, относящегося к структурному типу  $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ , также был обнаружен фосфид состава  $\text{Eu}_6\text{Pt}_{29.25(1)}\text{Ni}_{17}\text{P}_{22}$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 16.3695(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 4386.4(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0324$ ,  $wR_2 = 0.0777$ ), кристаллизующийся в собственном структурном типе и не имеющий аналогов в литературе.

В системах R-Pt-Cu-P (R = Ca, Eu) были получены сложные фосфид-платиниды  $\text{Ca}_6\text{Pt}_{17}\text{Cu}_4\text{P}_9$  и  $\text{Eu}_2\text{Pt}_4\text{Cu}_3\text{P}_3$ , кристаллизующиеся в новом структурном типе - гексагональной ячейке с большими метриками (пр. гр.  $P\bar{6}2m$ ). Оба соединения имеют одинаковый структурный мотив, однако в их структурах различается каркас, образованный атомами платины и меди.

Стоит отметить, что соединения со структурой срастания образуются только в тех системах, где в качестве элемента R присутствует кальций или европий. При попытках получения таких соединений в системах со стронцием или барием, подобные структуры не образуются. Однако, в нескольких системах Sr-Pt-X-P были обнаружены четверные соединения ранее неизвестного структурного типа, содержащие в своей структуре утроенные фрагменты типа  $\text{AuCu}_3$ . Родоначальником этого структурного типа стало соединение  $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{In}_3\text{P}_9$ , которое кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ,  $a = 19.2257(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.9868(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 2952.14(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0278$ ,  $wR_2 = 0.0924$ ). Изоструктурные соединения получены также в системах Sr-Pt-X-P, где X = Al, Ga, Fe.

Помимо этого, в системах, содержащих стронций и барий, было получено два новых тройных соединения с клатратоподобной структурой, которые кристаллизуются в собственных структурных типах. Соединение  $\text{Sr}_3\text{Pt}_{12}\text{P}_9$  кристаллизуется в моноклинной сингонии: пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $a = 6.1472(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 25.1713(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.4635(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.604(2)^\circ$ ,  $V = 968.10(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.0367$ ,  $wR_2 = 0.0849$ ; соединение  $\text{BaPt}_3\text{P}_2$  кристаллизуется в ромбической сингонии: пр. гр.  $P2_12_12_1$ ,  $a = 6.3605(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.8571(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.3493(12) \text{ \AA}$ ,  $V = 494.78(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0239$ ,  $wR_2 = 0.0501$  [4]. Оба соединения можно рассматривать как построенные из трёхмерных каркасов на основе атомов платины и фосфора, в пустотах которых располагаются атомы стронция и бария.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00263).*

- [1] Lux C., Wenski G., Mewis A., 1991, Z. Naturforsch. **46**. 1035-38
- [2] Makhaneva A.Y., Zakharova E.Y., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Kuznetsov, A.N., 2022, Dalton Trans. **51**. 18583-92
- [3] Wenski G., Mewis A., 1986, Z. Naturforsch. **41b**. 38-43
- [4] Makhaneva A.Yu., Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Yapaskurt V.O., Kuznetsov A.N., 2022, Inorg. Chem. **61**. 9173–83

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСА МЕЖДУ  
ВЫСОКОЭНЕРГОЁМКИМ КАТОДОМ И ТВЁРДЫМ  
ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ Ga-LLZO**

**Морозов А.В.<sup>1</sup>\*, Тимушева Н.Б.<sup>1</sup>, Абакумов А.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

\* [A.Morozov2@skoltech.ru](mailto:A.Morozov2@skoltech.ru)

Твердотельные аккумуляторы рассматриваются как перспективная альтернатива литий-ионным аккумуляторам с жидким электролитом, благодаря их высокой удельной энергоёмкости и повышенной безопасности эксплуатации. По совокупности характеристик, а также из-за возможности использовать высокоэнергоёмкие электродные материалы (металлический Li и Li-обогащённые слоистые оксиды), особенно многообещающим является применение в качестве твёрдого электролита  $\text{Li}_{6,4}\text{Ga}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (Ga-LLZO) со структурой граната [1]. Целью работы является изучение кристаллической структуры, химического и фазового состава интерфейса Ga-LLZO и высокоэнергоёмкого катодного материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (LNMO).

В работе были проведены синтезы катодных материалов LNMO различной морфологии и плотных (> 90 об.%) мембран твёрдого электролита Ga-LLZO с кубической структурой граната. При помощи рентгеноструктурных исследований, а также широким набором методов передовой просвечивающей электронной микроскопии была изучена зависимость толщины, кристаллической структуры, элементного и фазового состава барьерного слоя на границе катод/электролит от параметров высокотемпературной обработки и гранулометрического состава катодного материала LNMO. Полученные результаты были сопоставлены с электрохимическими свойствами межфазной границы.

Результаты проведенных исследований улучшают представление о природе межфазных границ в системе LNMO/Ga-LLZO и в перспективе внесут вклад в разработку высокоэнергоёмких твердотельных аккумуляторов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30003).*

[1] Chen S. et al., 2021, *Advanced Materials*, **33**(1), pp. 1 – 10.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЗАРЯДОВОЙ  
КОМПЕНСАЦИИ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ  
БЕРЛИНСКИХ ЛАЗУРЕЙ ДЛЯ КАЛИЙ-ИОННЫХ  
АККУМУЛЯТОРОВ**

Морозова П.А.<sup>1@</sup>, Федотов С.С.<sup>1</sup>, Абакумов А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

@ p.morozova@skoltech.ru

Стремительное развитие технологий требует хранения всё большего объема электроэнергии. В свою очередь, для развития инфраструктурного электротранспорта и больших резервных энергохранилищ в городах требуются недорогие, безопасные и надежные аккумуляторы, обладающий высокими удельной энергией, числом зарядно-разрядных циклов. Перспективной пост-литий-ионной технологией является калий-ионный аккумулятор (КИА). Наиболее многообещающие катодные материалы для КИА – аналоги Берлинских лазурей (АБЛ) состава  $K_{2-\delta}M^1[M^2(CN)_6] \cdot nH_2O$  ( $M^i$  – переходный  $3d$  металл,  $n \geq 0$ ,  $\delta \geq 0$ ), демонстрирующие значение энергоемкости до  $607 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$  [1]. Целью данной работы является исследование физико-химических свойств калиевых катодных материалов на основе АБЛ.

В работе были проведены синтезы сложных систем:  $K_{2-\delta}Mn_{1-x}Co_x[Fe(CN)_6]$ ,  $K_{2-\delta}Mn_{1-x}Fe_x[Fe(CN)_6]$ ,  $K_{2-\delta}Mn_{1-x}Fe_x[Mn(CN)_6]$  ( $x=0, \dots, 1$ ). С помощью набора физико-химических методов, были исследованы кристаллические, магнитные, термические свойства, а анализируя Мёссбауровские спектры были обнаружены корреляции электронного взаимодействия металл-лиганд в зависимости от состава материала, влияющие на электрохимические свойства. В свою очередь *операндо* рентгеновская спектроскопия поглощения позволила идентифицировать окислительно-восстановительную активность переходных металлов, а также исследовать механизм зарядовой компенсации в катодных материалах на основе АБЛ.

Результаты данной работы позволят внести фундаментальную ясность в механизм электронного взаимодействия между переходными металлами в АБЛ, и разработать катодный материал оптимального состава и свойств для использования в недорогих и надежных КИА.

[1] Deng L., Qu J., Niu X., Liu J., Zhang J., Hong Y., Feng M., Wang J., Hu M., Zeng L., Zhang Q., Guo L., and Zhu Y., 2021, Nat. Commun., **12**(1), 2167.

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ В ДИЗАЙНЕ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НАСТРАИВАЕМОЙ  
СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**(ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ**

Овсянников А.С.<sup>1,2@</sup>, Стрельникова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Шутилов И.Д.<sup>2</sup>, Исламов Д.Р.<sup>2</sup>, Самигуллина А.И.<sup>3</sup>, Губайдуллин А.Т.<sup>2</sup>, Дороватовский П.В.<sup>4</sup>,  
Литвинов И.А.<sup>2</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1,2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Казанский (Приволжский) федеральный университет*

<sup>2</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ  
КазНЦ РАН*

<sup>3</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН*

<sup>4</sup>*Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт»*

(Тиа)каликс[4]арены (Схема 1) в пространственной конфигурации «конус» и «1,3-альтернат» представляют собой универсальные молекулярные строительные блоки, которые широко используются в координационной супрамолекулярной химии для получения кристаллических материалов, обладающих полезными свойствами, такими как пористость, молекулярный магнетизм, люминесценция, (фото)катализ и т.д. В данной работе представлены реализованные на практике основные подходы к рациональному дизайну супрамолекулярных координационных соединений на основе (тия)каликс[4]аренов и их функциональных производных, в том числе пористых и магнитноактивных материалов, структура которых была установлена методом монокристалльного РСА. В результате работы удалось установить основные факторы, влияющие на процесс спонтанной «самосборки» 1D-3D координационных полимеров, дискретных *d/f*-металлокластеров, а также супрамолекулярных «клеток» на основе (тия)каликс[4]аренов [1]. Выявлена взаимосвязь структуры полученных координационных соединений с наблюдаемыми функциональными свойствами [2-5].

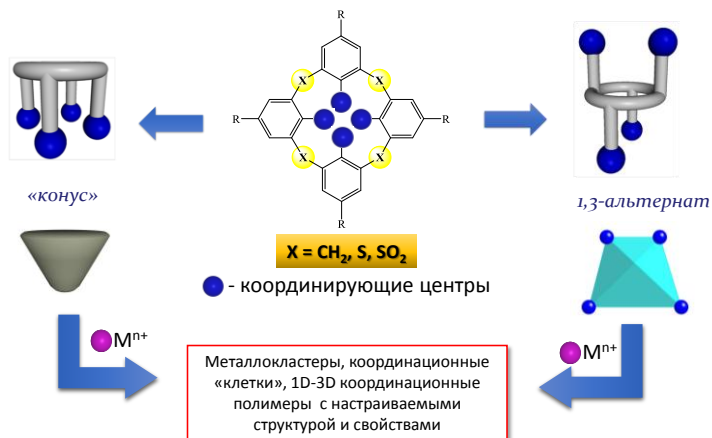


Схема 1.

- [1] Ovsyannikov A., Solovieva S., Antipin I., Ferlay S., 2017, *Coord. Chem. Rev.*, **352**, 151.
- [2] Ovsyannikov A.S., Khariushin I.V., Solovieva S.E., I. S. Antipin, et al., 2020. *RSC Adv.* **10**, 11755.
- [3] Khariushin I.V., Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S., et al, 2022, *Chem. Commun.* **58**, 13628.
- [4] Kniازهva M.V., Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S., et al, 2022, *CrystEngComm.*, **24**, 330.
- [5] Ovsyannikov A.S., Strelnikova I.V., Solovieva S.E., Antipin I.S., et al, 2024, *New J. Chem.*, **48**, 203.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-20035).



# **ВЗАИМОСВЯЗЬ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ И РАССЕЯНИЯ МОЩНОСТИ В ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: МАГНИТНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ НЕАДИАБАТИЧЕСКОМ ВЫКЛЮЧЕНИИ ПОЛЯ**

Палий А.В.<sup>1</sup>·<sup>@</sup>, Цукерблат Б.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики  
и медицинской физики РАН, г. Черноголовка, Московская область,  
Россия*

<sup>2</sup> *Институт им. Бен-Гуриона в Негеве, Беэр-Шева, Израиль  
@ andrei\_palii@icp.ac.ru*

В работе исследуется взаимосвязь между тепловыделением при неадиабатическом выключении магнитного поля и параметром  $D$  аксиального расщепления в нулевом поле в парамагнитных комплексах 3d-металлов.

Показано, что рассеиваемая мощность чувствительна как к знаку параметра  $D$ , так и к его абсолютной величине, и, следовательно, анализ тепловыделения можно использовать в качестве дополнительного метода для анализа магнитной анизотропии, причем, при определенных условиях неадиабатическое выключение поля приводит к отрицательному тепловыделению, т. е. к «эффекту магнитного охлаждения при неадиабатическом выключении поля».

Также проведено детальное сравнение предложенного подхода к расчету тепловыделения с развитым нами ранее подходом к исследованию рассеяния мощности при неадиабатическом переключении электрического поля в молекулах смешанной валентности (СВ), играющих роль молекулярных ячеек квантовых клеточных автоматов (ККА). В отличие от комплексов переходных металлов, в которых знак тепловыделения зависит от знака параметра  $D$ , в ККА на основе кластеров СВ тепловыделение всегда является величиной положительной.

Работа частично (исследование рассеяния мощности в молекулярных ККА) выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №. 20-13-00374-П), и частично (исследование тепловыделения в комплексах переходных металлов) - при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание №124013100858-3).

## СУБЛИМАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ПРИЛОЖЕНИЯ

Перлович Г.Л.<sup>1,®</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*

@ germanper@yandex.ru

Термодинамические характеристики процессов сублимации молекулярных кристаллов являются одними из важных/основополагающих параметров, определяющих растворимость и позволяющих экспериментально оценить сольватационные свойства соединений. Хорошо известно, что проблемы плохой растворимости и проницаемости, вновь создаваемых лекарственных соединений, являются ключевыми моментами в разработке биодоступных препаратов. Поэтому понимание фундаментальных аспектов, связанных с процессами растворения и мембранной проницаемости, весьма актуальны для фармацевтической индустрии и медицины.

На протяжении последних десятилетий было разработано множество подходов для оценки значений энтальпий сублимации. Условно их можно разделить на две группы. К первой группе относятся различные аддитивные методы/схемы. Вторая группа - включает расчеты на основе функций парных потенциалов и рентгеноструктурных данных от монокристаллов. Это направление получило существенное развитие в последние десятилетия в связи с развитием рентгеноструктурного анализа от монокристаллов и активным пополнением базы данных кристаллических структур. Однако одними из существенных недостатков такого подхода являются: а) отсутствие возможности выращивания монокристаллов для целых классов соединений (и, как следствие, отсутствие рентгеноструктурных данных); б) необходимость постоянной нормировки/настройки функций парных потенциалов на строго определенные классы соединений. В этой работе будет продемонстрирован QSAR подход оценки термодинамических функций процессов сублимации, основанный на машинном обучении и кластеризации пространства экспериментальных сублимационных данных для структурно родственных соединений. Применение такого подхода позволяет предсказывать все термодинамические функции сублимации, основываясь только на химических структурах

соединений и накопленных данных по энтальпиям сублимации и давлениям насыщенных паров молекулярных кристаллов.

Использование баз данных по сублимации молекулярных кристаллов открывает большие перспективы для оценки термодинамических функций образования двухкомпонентных молекулярных кристаллов. Анализ таких функций дает возможность прогнозирования образования термодинамически стабильных сокристаллов/солей на стадиях виртуального скрининга. В докладе будет продемонстрирована работоспособность и эффективность таких скрининговых алгоритмов.

*Работа выполнена при поддержке РФФ № 22-13-00031.*

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ФАВИПИРАВИРА

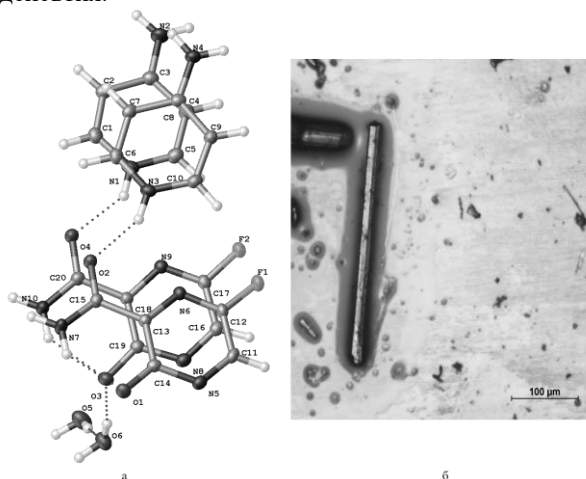
Посыпайко Е.Е.<sup>1</sup>®, Буйкин П.А.<sup>1</sup>, Корлюков А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИНЭОС РАН, 119334, Москва, Россия, ул Вавилова, д.28 стр. 1

®lizapos2003@gmail.com

В связи с эпидемиологическим распространением вируса SARS CoV-2 фармацевтически активная субстанция фавипиравир принят в качестве распространенного лекарственного средства в России и Японии. [1] На активность фавипиравира потенциально влияет существование в форме различных полиморфных модификаций [2] и сокристаллов. Ранее были открыты и изучены сокристаллы с теофиллином и различными GRAS коформерами. [3]

Объектами данного исследования являются многокомпонентные кристаллы, включающие в себя 6-фторо-3-гидроксипиразин-2-карбоксамид (фавипиравир) и плоские ароматические структуры. В качестве коформеров были выбраны 4-аминопиридин и 2-пиридон, поскольку в отличие от производных бензойной кислоты [3], соединения являются основными. Это позволило предположить, что устойчивость многокомпонентных кристаллов на основе фавипиравира может быть достигнута за счет сочетания водородных связей и стекинг-взаимодействия.



**Рис.1.** Фрагмент кристаллической структуры (а) и снимок кристалла (б) для сокристалла **1**.

При взаимодействии фавипиравира и 4-аминопиридина в различных растворителях было синтезировано 4 различных сокристаллов фавипиравира с 4-аминопиридином в растворителях разной природы при стехиометрии 1:1. В этаноле выпадают кристаллы, содержащие по две независимых молекулы фавипиравира, 4-аминопиридина и воды в моноклинной  $P2_1/c$  ячейке (1). Второй полиморф кристаллизуется в пространственной группе  $Cc$  и содержит три независимых молекулы фавипиравира и 4-аминопиридина, а также 4 молекулы воды (2) (рис.1).

При использовании метанола соединение кристаллизуется в ромбической  $Pnc2$  ячейке и содержит молекулы фавипиравира, 4-аминопиридина и метанола (3). Растворитель так же играет роль при перекристаллизации из ацетонитрила, поскольку в ромбической  $Pna2_1$  ячейке содержится две независимых молекулы фавипиравира, 4-аминопиридина и одна молекула  $CH_3CN$  (4).

Сокристалл фавипиравира и 2-пиридона (1:1) был получен при перекристаллизации из этанола, кристаллизующегося в моноклинной ячейке (пространственная группа  $P2_1/c$ ). В состав данного соединения входят две молекулы фавипиравира и 2 молекулы пиридона. За счет прочных  $NH(\text{пиридин}) \cdots O(\text{амидный})$  и  $NH_2(\text{амидный}) \cdots O(\text{пиридон})$  водородных связей образуются тетрамеры.

В докладе рассматриваются кристаллические структуры соединений и охарактеризованы основные типы межмолекулярных взаимодействий с помощью квантово-химических расчетов. Изучены термодинамическая устойчивость всех синтезированных соединений.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-13-00241.

[1] Boretti A., 2020, *Pharmacol. Rep.* **72**, 1542–1552.

[2] Goloveshkin A.S. et. al., 2021, *Pharmaceutics*, **13**(2), 139.

[3] Deka P. et. al., 2021. *Cryst. Growth Des.*, **21**(8), 4417–4425.

# ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ ОД-АНАЛИЗ СТРУКТУР НОВЫХ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ИОДАТОВ

Реутова О.В.<sup>1,®</sup>, Белоконова Е.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Геологический факультет, Кафедра кристаллографии и  
кристаллохимии, Москва, Россия

® reutova.olia@yandex.ru

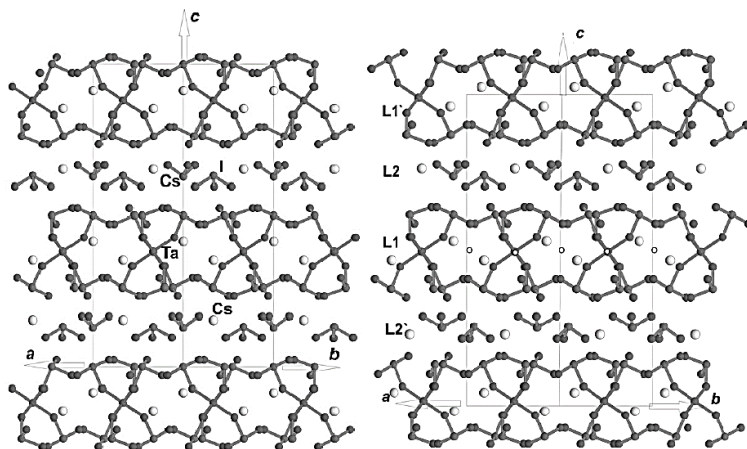
Кристаллы многих синтетических иодатов обладают нелинейно-оптическими свойствами, с чем связан интерес к их структурным исследованиям [1]. Наличие свойств определяется полярным распределением в структуре зонтичных  $\text{IO}_3^-$  групп с неподделенной электронной парой  $\text{I}^{5+}$ . В некоторых структурах можно выделить слои, цепочки или блоки, собственная симметрия которых выше симметрии структуры в целом. Для таких структур, как правило, характерна политипия, причём нелинейно-оптические свойства в политипах могут проявляться по-разному в зависимости от симметрии.

Тополого-симметричный ОД-анализ (ОД – order–disorder) применяется для описания политипных структур и предсказания потенциально новых структурных разновидностей [2], что показано на примере полярной структуры нового иодата  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ , пр.гр.  $P31c$ . Структура составлена из слоёв двух типов: центросимметричного  $\{\text{Cs}_2\text{Ta}(\text{IO}_3)_6\}^+$  и ацентричного  $\{\text{Cs}(\text{IO}_3)_2\}^-$ , где центр инверсии нарушен атомом Cs (рис.1). Слои размножены вдоль тройной оси скользящей  $c$ -плоскостью. Согласно ОД-теории, существуют другие потенциальные варианты этой структуры: ацентричная, где слои размножены простой трансляцией  $t$ , либо центросимметричная, где расположение обоих слоёв подчиняется центру инверсии слоя  $\{\text{Cs}_2\text{Ta}(\text{IO}_3)_6\}^+$ . Вместе с предсказанными разновидностями  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  можно представить как ОД-семейство политипов с группой:

$$\begin{array}{l} \lambda\text{-PO} \quad \quad \quad \{\text{Cs}_2\text{Ta}(\text{IO}_3)_6\}^+ \quad \quad \{\text{Cs}(\text{IO}_3)_2\}^- \\ \quad \quad \quad \quad \quad P(-3)11 \quad \quad \quad P(3)11 \\ \sigma\text{-PO} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad [c, t, -1], \end{array}$$

где  $\lambda$ -PO – partial operation – это локальная симметрия слоя (в скобках указано направление нарушенной периодичности), а  $\sigma$ -PO – все операции симметрии, которыми могут быть размножены слои в политипах.

Структуры других нелинейно-оптических иодатов  $\text{Ba}(\text{OH})(\text{IO}_3)$ ,  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ ,  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  [3-6] также являются примером полипных OD-семейств и описаны в рамках расширенной OD-теории на основе анализа симметрии отдельных блоков и слоёв. Все представленные соединения потенциально способны формировать как centrosymmetric, так и обладающие нелинейными свойствами аcentric полилиты. При этом полярные полилиты  $\text{Ba}(\text{OH})(\text{IO}_3)$ ,  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$  и  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  будут обладать ярко выраженными свойствами, тогда как в  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ , несмотря на полярную пр.гр.  $P31c$ , сигнал генерации второй гармоники (ГВГ) слабый, что связано с наличием локального центра инверсии в отдельных слоях и блоках, содержащих  $\text{IO}_3$ -группы. Таким образом, симметричный анализ позволяет выявлять связь структура-свойство и прогнозировать свойства предсказанных структурных разновидностей.



**Рис.1.** Структура  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  (слева) и предсказанной centrosymmetric разновидности (справа)

- [1] Hu C-L., Mao J-G., 2015, *Coord. Chem. Rev.* **288**. 1–17
- [2] Dornberger-Schiff K. 1982, *Acta Cryst. A*. **38**. 483
- [3] Reutova, O. 2021. *Symmetry*, **13**, 1477.
- [4] Belokoneva, E.L. et al. 2023, *Symmetry*, **15**, 100
- [5] Belokoneva E.L. et al. 2023, *CrystEngComm*, **25**. 4364–4369
- [6] Reutova O.V. et al. 2022, *Symmetry*. **14**. 1699

# СПИРАЛЬНЫЕ НАФТОФУРОХИНОЛИНЫ: АСПЕКТЫ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ РАЦЕМАТОВ И КОНГЛОМЕРАТОВ

Самигуллина А.И.<sup>1@</sup>, Балахонов Р. Ю.<sup>1</sup>, Мекеда И. С.<sup>1</sup>, Ширинян В.З.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

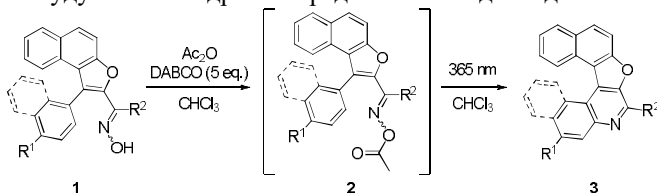
@ samigullina@ioc.ac.ru

Поиск, разработка методов синтеза и установление особенностей кристаллизации соединений, обладающих различными типами хиральности является одной из актуальных задач в области разработки новых материалов с нелинейно-оптическими свойствами.

Целью данной работы стало исследование строения новых несимметричных гелиценов – нафто[1',2':4,5]фуоро[2,3-с]хинолинов **3** [1] (рис. 1), обладающих спиральной хиральностью, с применением РСтА экспериментальных и теоретических методов. По данным РСтА установлено, что некоторые производные данного ряда обладают способностью к спонтанному разделению на энантиомеры, что позволило провести сравнительный анализ супрамолекулярной организации в кристаллах рацематов и конгломератов.

Каркас молекулы обладает конформационной жесткостью, Сравнительный анализ геометрии молекул в кристалле и газовой фазе показал, что величина диэдрального угла между двумя крайними ароматическими фрагментами не зависит от типа производного, а связана с надмолекулярной организацией.

Выявлены основные структурные мотивы в кристаллах рацематов и энантиомеров – одномерные стопки, реализуемые за счет  $\pi$ -стекинга. Показано, что морфология мотивов зависит от типа заместителя. При этом ориентация мотива совпадает с наименьшим параметром элементарной ячейки. Другие интересные аспекты в строении будут более подробно представлены в докладе.



**Рис. 1.** Схема синтеза нафтофуорохинолиновых гелиценов [1] R. Yu. Balakhonov, I. S. Mekeda, V. Z. Shirinian, *Adv. Synth. Catal.* **2023**, *365*, 3690–3703



# ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СОЛЬВАТАХ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ ПОЛИМЕРНО-ЦЕПОЧЕЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{Cu(II)}$

Смирнова К.А.<sup>1,2@</sup>, Гололомзина И.В.<sup>1</sup>, Романенко Г.В.<sup>1</sup>, Лetyагин Г.А.<sup>1</sup>,  
Богомяков А.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт "Международный томографический центр" СО РАН, г.  
Новосибирск

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

@ k.smirnova@tomo.nsc.ru

Ранее для полимерно-цепочечных комплексов  $\text{Cu(II)}$  с замещенными нитронилнитроксилами, проявляющими неклассический спин-кроссовер, была продемонстрирована чувствительность магнитных свойств к типу включенных молекул растворителя. Показано, что варьирование сольватных молекул приводит к изменению температуры и характера фазовых переходов [1-4].

В данной работе получена и исследована методами рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа и магнетохимии серия полимерно-цепочечных кристаллосольватов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]\cdot 0.5\text{Solv}$ , где L – н-пропил-имидазолил-замещенный нитронилнитроксил, Solv =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , THF,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Установлено, что изменение сольватных молекул практически не влияет на параметры элементарной ячейки и упаковку цепей в кристаллической структуре, тем не менее кристаллосольваты значительно различаются по свойствам. Обнаружено, что для соединений  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]\cdot 0.5\text{THF}$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]\cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  происходит магнитно-структурный переход при 190 K, а при комнатной температуре они полностью превращаются в биядерный комплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$  в течение суток. В случае кристаллосольватов с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  при комнатной температуре происходит лишь частичное превращение в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$  и полимерно-цепочечный  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_n$ , не содержащий молекул растворителя.

Работа выполнена при поддержке программы Приоритет-2030.

[1] Romanenko G.V. et al., 2011, Inorganic Chemistry. **14**. 6597

[2] Аpтyхова Н.А. и др., 2019, Изв. Акад. наук. Сер. хим. **4**. 732

[3] Tolstikov S.E. et al., 2015, Polyhedron. **100**. 132

## ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ГРУПП В КРИСТАЛЛОХИМИИ: ОТ СТРУКТУРНОГО ГЕНЕЗИСА К ДИЗАЙНУ МАТЕРИАЛОВ

Таланов М.В.

*Московский физико-технический институт*

*mvtalanov@gmail.com*

В докладе обсуждаются возможности применения теоретико-групповых методов современной теории фазовых переходов для решения актуальных задач кристаллохимии. Выделены и проанализированы следующие основные направления применений методов теории групп в задачах кристаллохимии, для которых знания о симметрии параметра порядка играет критическую роль: классификация и идентификация атомных [1] и магнитных структур [2], установление симметричной иерархии, путей и структурных механизмов формирования низкосимметричных фаз кристаллов [1,3], анализ мультипорядка и поиск скрытого порядка в структурах веществ [4,5], описание и интерпретации фазовых переходов [1-6], дизайн новых материалов с симметрично-чувствительными свойствами [1,7]. Показано, что теоретико-групповые методы являются мощным (во многих случаях – незаменимым) инструментом кристаллохимического анализа и прогноза кристаллических структур материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 22-72-10022).

- [1] Talanov M.V. et al., 2021, Chem. Mater. **33**. 2706
- [2] Talanov M.V. et al., 2023, Acta Mater. **259**. 119187
- [3] Talanov M.V., 2019, Acta. Cryst. A **75**. 379
- [4] Talanov M.V. et al., 2018, Acta. Cryst. B **74**. 337
- [5] Talanov M.V., 2018, Cryst. Growth Des. **18**. 3433
- [6] Talanov M.V. et al., 2020, CrystEngComm. **22**. 1176

## СТРУКТУРА И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Шаульская М.Д.<sup>@</sup>, Гребенюк Д.И., Цымбаренко Д.М.  
*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия  
<sup>@</sup> shaulskaya.m@inbox.ru*

Получен новый структурный тип металл-органических каркасов на основе терефталатов лантанидов –  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ln}(\text{bdc})_2(\text{DMF})](\text{H}_2\text{O})$  (**LMSU-1**), установленный для  $\text{Ln} = \text{La-Er}$ . Структура **LMSU-1** образована из биядерных centrosymmetric анионных структурных блоков  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2]^{2-}$ , объединенных терефталатными линкерами, в пустотах упаковки которых находятся гости [1]. Устойчивость структурного типа по ряду лантанидов связана с адаптируемостью структуры, проявляющейся в смене структурной функции терефталатного линкера с хелатно-мостиковой на мостиковую при переходе от  $\text{Ln}=\text{La-Sm}$  (тип **La-LMSU-1**, КЧ=9) к  $\text{Ln}=\text{Eu-Er}$  (тип **Dy-LMSU-1**, КЧ=8).

Для семейства структурного типа **LMSU-1** обнаружено значительно влияние радиуса иона лантанида на термическую активацию каркаса. Так, для каркасов типа **La-LMSU-1** отщепление молекул-гостей ( $\text{H}_2\text{O}$ , DMF,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ) происходит в две последовательных изотермических стадии с образованием устойчивых промежуточных форм. Совершенно иное термическое поведение у каркасов типа **Dy-LMSU-1** – отщепление молекул-гостей имеет протяженный характер. Кроме того, при движении по ряду лантанидов наблюдается существенное снижение температур отщепления молекул-гостей. Структурные превращения, происходящие во время термической активации каркасов подробно изучены с помощью VT-PXRD (Variable Temperature PXRD), VT-SCXRD, метода полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF, Pair Distribution Function).

Металл-органические каркасы преимущественно получают в мелкокристаллическом состоянии, что является значительной преградой для установления их сложной молекулярной структуры. Для

извлечения информации о структурной организации (топологии) металл-органических каркасов из порошковых данных нами разработана сверточная нейронной сеть на основании расчетных и экспериментальных данных PDF.

[1] D. Grebenyuk, M. Shaulskaya, A. Shevchenko, M. Zobel, M. Tedeeva, A. Kustov, I. Sadykov, D. Tymbarenko, ACS Omega 2023 **8** (50), 48394-48404. DOI: 10.1021/acsomega.3c07906

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №22-73-10089

**Катионное допирование как инструмент направленной  
модификации катодного материала КТР-NaVPO<sub>4</sub>F**

**Шраер С.Д.**<sup>1,2,@</sup>, Антипов Е.В.<sup>1,2</sup>, Федотов С.С.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Сколковский институт науки и технологий (Сколтех), 121205,

Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

Химический факультет, 119991, Москва, Россия.

@ Semyon.Shraer@skoltech.ru

Фторидофосфаты переходных металлов считаются крайне перспективным классом катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов и с каждым годом укрепляют свои позиции за счет реализации новых подходов к кристаллохимическому дизайну и синтезу. Ярким примером является ранее предложенный новый катодный материал NaVPO<sub>4</sub>F в структурной модификации KTiOPO<sub>4</sub> (КТР) (*Pna2<sub>1</sub>*), опережающий родственные соединения по энергоемкости и удельной мощности, однако имеющий недостаточную стабильность при длительном циклировании и невысокую кулоновскую эффективность на первом цикле (80%) [1]. Известно, что введение катиона калия (K<sup>+</sup>) в небольшом количестве (<10%) в позиции щелочного металла способствует повышению устойчивости структуры к многократным изменениям объема элементарной ячейки в ходе процессов заряда-разряда за счет «pillaring» эффекта [2,3]. В свою очередь замещение в позиции переходного металла катионами некоторых элементов (Cr, Ti) с более кристаллохимически стабильными октаэдрами MO<sub>6</sub> аналогично может вызывать улучшение стабильности, как и повышение кулоновской эффективности [2,4].

Цель данной работы – исследовать влияние допирования калием и рядом переходных металлов (Cr, Ti) катодного материала КТР-NaVPO<sub>4</sub>F на электрохимические свойства.

В ходе работы методом ионного обмена в расплаве был получен ряд новых соединений КТР-Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>VPO<sub>4</sub>F (x<0.5) и КТР-NaV<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>F (M = Cr, Ti, y<0.5) из гидротермально синтезированных аммониевых прекурсоров. Кристаллическая структура всех исследуемых соединений была уточнена методом Ритвельда. Анализ элементных соотношений Na:K и V:M (M = Cr, Ti) был проведен методами локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСА) и ИСП-ОЭС. Согласно результатам СЭМ, увеличение содержания калия приводит к уменьшению размера частиц от 6 мкм до 1 мкм с существенным шагом

в сторону увеличения дисперсности при переходе от 20% к 25% калия. Гальваностатическое циклирование катодных материалов КТР- $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{VPO}_4\text{F}/\text{C}$  против металлического натрия в диапазоне потенциалов 2.0-4.5 В (отн.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) выявило падение обратимой удельной емкости на скорости 0.1С в среднем на 5-10 мАч/г при шаге замещения  $x=0.05$ . Для образцов с содержанием калия 10 и 15% характерна меньшая потеря емкости при длительном циклировании с максимумом подавления деградации на 10% в течение 200 циклов на скорости 0.5С. Выигрыш составил 3.6% относительно КТР- $\text{NaVPO}_4\text{F}$  с более выраженной тенденцией к асимптотическому поведению функции зависимости степени деградации от номера цикла, что позволяет рассчитывать на дальнейшее снижение деградации.

В докладе будет отражен анализ зависимости состав-структура-электрохимические свойства для систем КТР- $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{VPO}_4\text{F}$  ( $x < 0.5$ ) и КТР- $\text{NaV}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4\text{F}$  ( $M = \text{Cr}, \text{Ti}, y < 0.5$ ), а также проведено развернутое обсуждение полученных результатов.

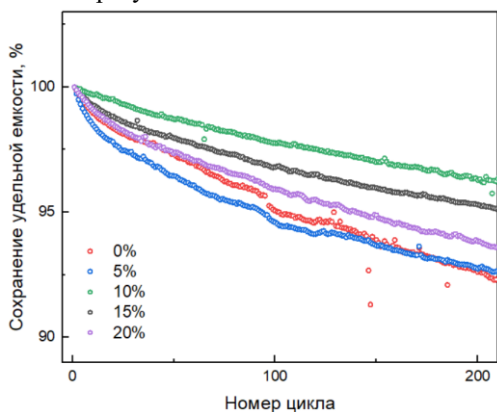


Рис. 1. Зависимость сохранения удельной емкости от номера цикла для КТР- $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{VPO}_4\text{F}$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ).

Работа поддержана Российским Научным Фондом (грант № 23-73-10125).

- [1] Shraer S.D. et al., 2022, Nat. Commun. **13**. 4097
- [2] Xiao L. et al., 2023, Small. **19**. 1-19
- [3] Li L. et al., 2019, J. Alloys Compd. **790**. 203-211
- [4] Harada Yu. et al., 2024, J. Mater. Chem. A. **12(3)**. 1703-1713

## **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА

Абдульмянов А.Р.

*Самарский университет*

abdulmyanov.ar@ssau.ru

Проведен кристаллохимический анализ 2546 молекулярных комплексов цинка с органическими лигандами. С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (МПВД) [1] найдены 105 различных типов межмолекулярных контактов, реализующихся в структуре этих веществ. Самыми распространенными являются контакты Н/Н и Н/С, которые встречаются во всех комплексах. Вторыми по распространенности являются контакты Н/Н и С/С, встречающиеся в 88% и 79% веществ, соответственно. Водородные связи (Н/О) встречаются гораздо реже – в 60% случаев.

Для молекул была вычислена суммарная площадь всех граней их молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле. Обнаружена высокая корреляция суммарной площади граней МПВД молекул с величиной их поляризуемости, рассчитанной на уровне DFT [2] ( $r^2 = 81,5\%$  по методу наименьших квадратов (МНК)).

С помощью методов машинного обучения из 105 обнаруженных контактов были отобраны те, которые дают наибольший (по модулю) вклад в величину поляризуемости молекул. Такими контактами оказались: Н/С, Н/Н, Н/О, Н/Зn, Н/Н, Н/Сl. Методом линейной регрессии показано, что наличие слабополярных взаимодействий Н/С и Н/Н увеличивают поляризуемость молекул, а полярные взаимодействия Н/О, Н/Зn, Н/Н, Н/Сl дают отрицательный вклад в величину поляризуемости.

Добавление к суммарной площади граней МПВД площадей граней, отвечающих отобраным контактам, в качестве дескрипторов позволяет получать модели машинного обучения для прогнозирования поляризуемости. Коэффициент детерминации моделей, созданных с применением линейной регрессии и случайного леса, достигает 95%, что на 13,5% превышает результат, полученный с помощью МНК.

[1] Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Shevchenko A.P., Pushkin D.V. *Russ. J. Phys. Chem.* **2005**, 6, 918–928

[2] D. Balcells, B. B. Skjelstad. *J. Chem. Inf. Model.* **2020**, 60, 6135–6146



## ПРИЗНАКИ PANCAKE-BONDING В ГИДРАТИРОВАННЫХ ЭУМЕЛАНИНАХ

Абрамов П.А.<sup>1,\*</sup>, Иваньков О.И.<sup>2</sup>, Мотовилов К.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория Нейтронной Физики им. И.М. Франка, объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

\* abramovpa33@gmail.com

Эумеланины — широко распространенные в природе пигменты, представляющие собой различные производные полииндолхинона. Материал давно привлекает внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию физических и химических свойств. Меланины уже нашли применение в различных электрохимических[1], биоэлектронных[2] и медицинских[3] устройствах.

В настоящее время материал считается неупорядоченной олигомерной системой. Однако, в рентгеновской дифракции меланин демонстрирует пик рассеяния, соответствующий  $\sim 3.4 - 3.9 \text{ \AA}$  в вакууме, ассоциируемый с расстоянием  $\pi - \pi$  стекинга[4,5]. Широко известно, что гидратация эумеланинов существенно влияет как на молекулярные[6], структурные[7], магнитные[8], и электрические свойства[9]. Однако, анализа изменения структурных параметров меланинов от содержания воды до сих пор не произведено. В данной работе мы исследовали спектры рентгеновского рассеяния эумеланинов в условиях контролируемой гидратации. Полученные результаты (Рисунок 1 [10]) интерпретированы как наблюдаемый эффект так называемого pancake-bonding.

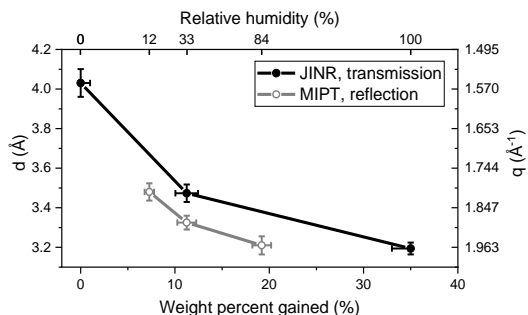


Рисунок 1. Изменение положение пика рентгеновского рассеяния синтетического эумеланина от гидратации. Данные соответствуют длине

$\pi$ -стека, в геометрии пропускания (черные закрашенные точки) и отражения (серые пустые точки).

До сих пор феноменология pancake-bonding была в основном ограничена кристаллизуемыми и легко моделируемыми искусственными системами. Однако мы считаем, что данная концепция может быть применена к природным неупорядоченным системам, содержащим хиноидные фрагменты, для объяснения их физических свойств.

Авторы выражают благодарность А.Б. Мостерту за синтез материалов для исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-73-10154.

- [1] J. P. Bothma et al., *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 3539–3542.
- [2] M. Sheliakina et al., *Mater. Horiz.*, 2018, **5**, 256–263.
- [3] Z. Tehrani et al., *2D Mater.*, 2020, **7**, 024008.
- [4] A. A. R. Watt et al., *Soft Matter*, 2009, **5**, 3754–3760.
- [5] J. Cheng et al., *Pigment Cell Res.*, 1994, **7**, 263–273.
- [6] Z. V. Bedran et al., *Polymers*, 2021, **13**, 4403.
- [7] A. Clulow et al., *Soft Matter*, 2017, **13**, 3954–3965
- [8] A. B. Mostert et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2012, **109**, 8943–8947.
- [9] P. A. Abramov et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, **25**, 11601–11612.
- [10] P. A. Abramov et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, **25**, 16212–16216.

## АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНОГО AgGeAsSe<sub>3</sub>

Алейникова К.Б.<sup>1,@</sup>, Зинченко Е.Н.<sup>1</sup>, Мельникова Н.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

<sup>2</sup>*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

@xenale@mail.ru

Стеклообразный AgGeAsSe<sub>3</sub> получали прямым сплавлением компонентов с последующей закалкой в ледяной воде. Спектральный анализ показал незначительное колебание состава в разных точках образца. Данное стекло интересно тем, что обладает высокой ионной проводимостью, в основном за счет ионов серебра, что позволяет использовать его в запатентованных устройствах.

Атомную структуру стекла изучали, анализируя экспериментальную функцию радиального распределения атомов (ФРРА) с помощью фрагментарной модели. Экспериментальная ФРРА имела область упорядочения 9 Å и содержала 9 хорошо выраженных максимумов. В основе такого анализа лежит предположение, что структура стекла представляет собой мозаику из фрагментов структур кристаллических фаз. Если наиболее вероятные межатомные расстояния в кристаллической фазе и стекле совпадают (совпадают по положению максимумы модельной и экспериментальной ФРРА во всей области упорядочения), то это означает, что в стекле присутствуют кристаллические зародыши этой фазы. Модельные ФРРА рассчитывают для всех возможных кристаллических фаз, состав которых не противоречит элементному составу стекла, методом функций пар атомов по формуле:

$$4\pi r^2 \rho(r)_{\text{мод}} = \frac{2r}{\pi} \sum_{ij} \sum_{l=1}^n \frac{2N_{ij}^l}{r_{ij}^l} K_i K_j \int_0^{S_{\text{max}}} \sin(Sr_{ij}^l) \sin(Sr) \exp\left(-\left(\alpha^2 + \frac{\sigma_{ij}^{l2}}{2}\right) S^2\right) dS.$$

Здесь  $K$  – рассеивающие способности атомов относительно атома меди, вычисленные в соответствии с [1],  $S$  – дифракционный вектор,  $\alpha$  – тепловая константа,  $\sigma^2$  – дисперсия объединяемых межатомных расстояний.  $2N_{ij}$  – число межатомных расстояний  $r_{ij}$ , приходящихся на формульную единицу, определяемое в соответствии с выражением:

$$2N_{ij} = x \frac{n^i k^i}{\sum_{t=1}^{q_i} k_t^i} + y \frac{m^j k^j}{\sum_{t=1}^{q_j} k_t^j},$$

где  $n$  и  $m$  – число межатомных расстояний от  $i$ -го атома к  $j$ -му и от  $j$ -го к  $i$ -му,  $k$  – кратности позиций  $i$ -го и  $j$ -го атомов в кристаллической структуре.

Модельные ФРРА рассмотренных нами двойных и тройных соединений системы Ag-Ge-As-Se, содержащих серебро, противоречили экспериментальной ФРРА по положениям максимумов, что говорило об отсутствии фрагментов этих структур в исследуемом стекле.

Лучше всего ход экспериментальной ФРРА стекла описывала модельная ФРРА, построенная по структурным данным соединения GeAsSe. Согласие с экспериментом стало еще лучше, когда модельную ФРРА рассчитали по межатомным расстояниям одного слоя в этой слоистой структуре. Окончательно объяснить положения всех максимумов экспериментальной ФРРА позволила модельная ФРРА, построенная по внутрислоевым межатомным расстояниям слоистой структуры GeSe<sub>2</sub>. Атомы германия находятся в тетраэдрах из атомов мышьяка и селена в соединении GeAsSe и в селеновых тетраэдрах в GeSe<sub>2</sub>. Серебро в этих структурах отсутствует, но оно есть в близком по составу к исследуемому стеклу соединении CuAgGeSe<sub>3</sub>. Атомы серебра, меди и германия в этой структуре находятся внутри тетраэдров, образованных атомами селена. Тетраэдры соединяются вершинами, образуя искаженную структуру сфалерита. Первые три максимума модельной ФРРА CuAgGeSe<sub>3</sub> идеально совпадают по положению с экспериментом, но в высших координационных сферах такое совпадение отсутствует. Положения максимумов высших координационных сфер экспериментальной ФРРА определяются упаковкой тетраэдров в пространстве, которая в стекле отличается от сфалеритной, но аналогична их упаковке в слоях структур GeAsSe и GeSe<sub>2</sub>.

Таким образом, исследуемое стекло состоит из селеновых и селено-мышьяковистых тетраэдров с атомами германия внутри. Атомы серебра, скорее всего, замещают атомы германия в селеновых тетраэдрах, а также могут находиться в больших, размером с тетраэдр, пустотах, свойственных структурам GeAsSe и GeSe<sub>2</sub>. Высокая ионная проводимость стекла может быть обусловлена перемещением серебра по этим пустотам. В структуре CuAgGeSe<sub>3</sub> таких пустот нет. Замена серебра на медь может привести к образованию фрагментов этой структуры в стекле и уменьшению ионной проводимости.

[1] Вайнштейн Б.К., 1957, Кристаллография. 2. 29–37

## «ФАЗОВОЙ АНАЛИЗ» АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Алейникова К.Б.<sup>@</sup>, Зинченко Е.Н., Змейкин А.А.  
*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*  
<sup>@</sup>xenale@mail.ru

Атомную структуру пяти аморфных металлических сплавов (АМС) на основе алюминия с добавками никеля и редкоземельных металлов изучали, анализируя экспериментальную функцию радиального распределения атомов (ФРРА) с помощью разработанной авторами фрагментарной модели [1]. Согласно ее представлениям, фрагментами структур в АМС являются кристаллические зародыши тех металлов и интерметаллидов, образование которых допускает элементный состав сплава. Модельные ФРРА, с помощью которых анализируется ФРРА экспериментальная, строят в соответствии с [1] по межатомным расстояниям всех возможных кристаллических фаз. Модельные ФРРА и ФРРА экспериментальная в их первоначальном виде между собой несопоставимы. Для удобства анализа все ФРРА приводят к одному атому и одной (экспериментальной) параболе. Это позволяет анализировать положения максимумов, накладывая кривые друг на друга. Сравнивая по положению максимумов экспериментальную ФРРА с модельными, отбирают те модели, положения максимумов которых не противоречат эксперименту во всей области упорядочения (10-12 Å).

Отобрав необходимые для дальнейшего анализа модели, возвращаем и экспериментальную ФРРА, и модели к первоначальному виду. С экспериментом сравнивают суммарную модельную ФРРА, которую получают, складывая модели в пропорциях, соответствующих составу сплава, включающего 100 атомов. Результат считаем удовлетворительным, если суммарная модельная ФРРА объясняет положения всех экспериментальных максимумов. Максимумы суммарной модельной ФРРА должны быть четче и выше максимумов экспериментальной ФРРА. Если это условие не выполняется, то следует пересмотреть набор возможных фаз. Так получилось при анализе атомной структуры АМС  $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$ . Положения максимумов экспериментальной ФРРА этого сплава во всей области упорядочения хорошо объясняла суммарная модельная ФРРА  $5Al_3Nd+5Al_3Ni_2+55Al$ , но один из максимум экспериментальной кривой оказался выше модельного. Пересмотрев еще раз модельные ФРРА никелевых фаз,

нашли фазу, добавление которой не повлияло на положение максимумов суммарной модельной ФРРА, но сделало их выше экспериментальных (см. Табл.).

Суммарная модельная и экспериментальная ФРРА не могут совпадать полностью, так как модели рассчитывают по межатомным расстояниям идеального бездефектного кристалла, а экспериментальную ФРРА получают от реального образца, содержащего и дефекты, и границы раздела нанокристаллитов.

Импульсным фотонным облучением в вакууме сплавы были кристаллизованы. Анализ кристаллизованных сплавов показал, что их фазовый состав часто не совпадал с кристаллическими зародышами тех фаз, которые присутствовали в АМС. В таблице приведены полученные результаты.

**Таблица.** Результаты фазового анализа АМС и кристаллизованных сплавов.

Сплав	«Фазовый состав» АМС	Фазовый состав сплава после кристаллизации
$Al_{87}Ni_{10}Nd_3$	$3Al_3Nd+10Al_3Ni+48Al$	$Al_4Nd, Al_3Ni, Al$
$Al_{85}Ni_{10}Nd_5$	$5Al_3Nd+4Al_3Ni_2+2Al_3Ni+52Al$	$Al$ , возможно $Al_4Nd$ и $Al_3Ni$ , часть линий не идентифицирована
$Al_{83}Ni_{10}La_7$	$7Al_3La+3.3Ni_3Al+58.7Al$	–
$Al_{83.5}Ni_{9.5}Si_{1.4}La_{5.6}$	$3Al_3La+2.96Al_{2.12}La_{0.88}+4.5Al_3Ni+Al_3Ni_5+51.72Al$	$Al_{11}La_3, Al_3Ni, Al_{5.56}LaNi_{1.44}, Al$
$Al_{84}Ni_6La_{10}$	$6Al_3La+4Al_4La+2Ni_3Al+48Al$	$Al_{11}La_3, Al_3Ni, Al$

Авторы благодарят сотрудников ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова за предоставленные для исследования образцы и Н.А. Палий за большую информационную поддержку.

[1] Алейникова К.Б. и др., 2009, ЖСХ. **50**. Приложение. 100-106.

## ФОСФАТЫ СТРУКТУРЫ NASICON, ВКЛЮЧАЮЩИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Асабина Е.А.<sup>®</sup>, Седов В.А., Прохин В.Д., Петьков В.И.

*Университет Лобачевского, Нижний Новгород*

<sup>®</sup> elena.asabina@inbox.ru

NASICON – это семейство твердотельных ионных проводников с общей формулой  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  [1]. Структурная гибкость представителей семейства NASICON обуславливает широкие возможности изоморфных замещений и перспективы получения изотипных фаз, близких по симметрии. К этому типу относятся многие неорганические фосфаты каркасного строения, привлекающие интерес исследователей благодаря высокой химической, термической и радиационной устойчивости, низкому тепловому расширению, люминесцентным характеристикам и др.

Родоначальник семейства с  $x = 0$  ( $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ) кристаллизуется в пр. гр.  $R\bar{3}c$ . Каркас его структуры образован полиэдрами  $\text{ZrO}_6$  и  $\text{PO}_4$ , а полости каркаса внутри колонок полиэдров полностью заселены ионами  $\text{Na}^+$ . В настоящей работе изучено строение фосфатов типа NASICON, включающих редкоземельные металлы, с общей формулой  $\text{R}_{0.33}\text{L}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} - \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}; \text{L} - \text{Ti}, \text{Zr}$ ).

Цирконийсодержащие фосфаты синтезированы золь-гель методом из водных растворов солей с последующей термообработкой. Для получения титансодержащих фосфатов использовали метод Печини, в котором в качестве органических реагентов были взяты лимонная кислота и этиленгликоль. Исходными неорганическими реактивами служили нитраты редкоземельных металлов, оксихлорид титана/циркония и дигидрофосфат аммония. Финальные температуры отжига образцов составили 670–800°C.

Полученные образцы охарактеризованы методом рентгенографии на дифрактометре Shimadzu XRD–6000. Для проведения рентгенофазового анализа порошковые рентгенограммы записывали в  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) фильтрованном излучении, в диапазоне углов  $2\theta = 10\text{--}60^\circ$  со скоростью записи  $0.5^\circ/\text{мин}$ . Рентгенограммы для исследований методом Ритвельда записывали в интервале углов  $2\theta = 10\text{--}100^\circ$  (шаг  $0.02^\circ$ ) при времени выдержки в точке 15 с. Функциональный состав образцов охарактеризован методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре FTIR8400 с

приставкой ATR при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 1400–400 см<sup>-1</sup>.

Согласно полученным результатам, синтезированные фосфаты R<sub>0.33</sub>L<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> кристаллизовались в структурном типе NASICON, однако симметрия их ячеек отличалась от фосфата натрия-дициркония. Изменение симметрии этих структур связано с незначительными искажениями каркасов вследствие разнообразного заполнения ионами полостей каркаса. В структурах титансодержащих фосфатов позиции полостей внутри колонок полиэдров (рис. 1а) разделяются на два типа: один из них на 2/3 занят ионами редкоземельного металла, а другой остается вакантным. Такое упорядоченное заселение приводит к понижению симметрии до пр. гр.  $R\bar{3}$  (по сравнению с родоначальником семейства). Структуры цирконийсодержащих фосфатов (рис. 1б) отличаются от структуры фосфата натрия-дициркония упорядоченным заселением ионами R<sup>3+</sup> 1/3 полостей каркаса внутри колонок полиэдров, в результате чего их симметрия понижается до пр. гр.  $P\bar{3}c$ . По-видимому, размер каркасообразующих полиэдров (ZrO<sub>6</sub> или TiO<sub>6</sub>) влияет на возможности распределения катионов в полостях и, следовательно, на симметрию таких соединений.

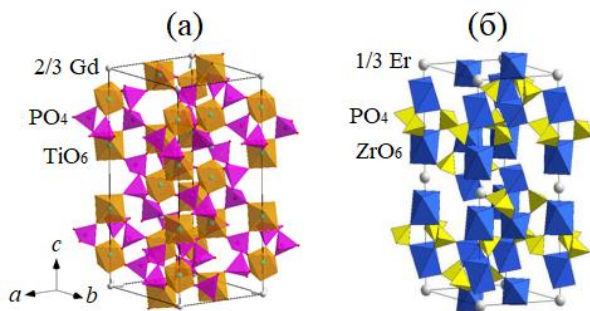


Рис. 1. Кристаллические структуры Gd<sub>0.33</sub>Ti<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (а) и Er<sub>0.33</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (б).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23- 23-00044, <https://rscf.ru/project/23-23-00044/>.*

[1] Li C., 2022, Interdiscip. Mater. 1. 396-416.



# СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКОБАРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ КАРБОНАТА СВИНЦА - $Pb_2[C_2O_6]$ – $P\bar{3}m1$

Банаев М.В.<sup>1,2,@</sup>, Сагатова Д.Н.<sup>1</sup>, Сагатов Н.Е.<sup>1,2</sup>,  
Гаврюшкин П.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, г.Новосибирск  
@m.banaev@g.nsu.ru

Хорошо известно, что арагонит является полиморфом карбоната кальция при высоком давлении. Исследования полиморфных переходов при высоких давлениях и высоких температурах в карбонатах  $PbCO_3$ ,  $SrCO_3$  и  $BaCO_3$  важны для понимания последовательности переходов в карбонате кальция, так как все они образуют арагонитовую группу карбонатов и могут дать представление о поведении углерода в мантии Земли.

При высоком давлении углерод может менять свою координацию. Так, в случае  $CaCO_3$  структура с  $sp^3$ -гибридизированными атомами углерода возникает при давлении выше 75 ГПа [1], в случае  $MgCO_3$  – выше 80 ГПа [1,2], в случае  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  – выше 100 ГПа. [3]. Однако в некоторых случаях, например, в  $SrCO_3$  [4],  $BaCO_3$  [4] и  $Li_2CO_3$  [3], углерод остается в  $sp^2$ -гибридизированном состоянии и тетраэдры  $[CO_4]$  не наблюдаются вплоть до 200 ГПа. Аналогичный переход углерода в случае карбоната свинца в неизучен в области давлений выше 75 ГПа. Для этого мы провели детальный поиск новых устойчивых структур  $PbCO_3$  в диапазоне давлений 75–200 ГПа.

Наши расчеты указывают на фазовый переход из постарагонитовой  $Pm\bar{3}m$  фазы в  $P\bar{3}m1$  при давлении 92 ГПа при 0К (Рис. 1). Фаза  $P\bar{3}m1$  сохраняет устойчивость до 200 ГПа без разложения. Структура данной модификации характеризуется наличием этаноподобных групп  $[C_2O_6]^{4-}$  или так называемые ортооксалатные группы, образованные двумя треугольниками  $[CO_3]^{2-}$  соединены связью С–С. Новую полиморфную модификацию высокого давления можно получить путем заполнения половины октаэдрических пустот группами  $[C_2O_6]$  в гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуре атомов Pb. Также расчет фоновых спектров показал динамическую стабильность новой структуры в областях давлений выше 90 ГПа.

Для облегчения определения ортооксалатной группы  $[C_2O_6]^{4-}$  в будущих экспериментах, рассчитывался спектр комбинационного

рассеяния света при 100 ГПа. Неприводимое представление  $Pb_2[C_2O_6]$ - $P\bar{3}m1$  для рамановских активных мод составляет  $\Gamma = 4A_{1g} + 5E_g$ . Наиболее интенсивная мода при  $1148\text{ см}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) соответствует симметричным валентным колебаниям связи C-C в  $[C_2O_6]^{4-}$  ортооксалатной группе (рис. 2)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-10114, <https://rscf.ru/project/23-73-10114/>.

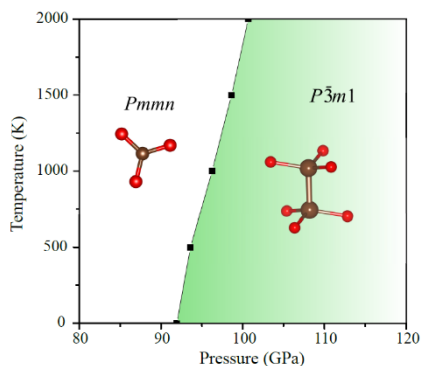


Рисунок 1. P-T фазовая диаграмма  $Pb_2[C_2O_6]$  в указанных пределах

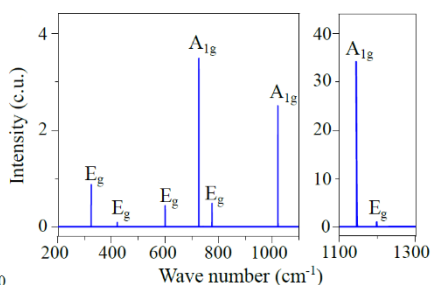


Рисунок 2. Расчетный спектр комбинационного рассеяния  $Pb_2[C_2O_6]$  -  $P\bar{3}m1$

## Литература

1. C. J. Pickard, R. J. Needs, Structures and stability of calcium and magnesium carbonates at mantle pressures, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 104101.
2. A. R. Oganov, S. Ono, Y. Ma, C.W. Glass, A. Garcia, Novel high-pressure structures of  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$  and  $CO_2$  and their role in Earth's lower mantle, *Earth and Planetary Science Letters* 273 (1-2) (2008) 38–47.
3. P. N. Gavryushkin, N. E. Sagatov, D. N. Sagatova, A. Bekhtenova, M. V. Banaev, E. V. Alexandrov, K. D. Litasov, First finding of high-pressure modifications of  $Na_2CO_3$  and  $K_2CO_3$  with  $sp^3$ -hybridized carbon atoms, *Crystal Growth & Design* 23 (9) (2023) 6589–6596.
4. P. N. Gavryushkin, D. N. Sagatova, N. Sagatov, K. D. Litasov, Orthocarbonates of Ca, Sr, and Ba — the appearance of  $sp^3$ -hybridized carbon at a low pressure of 5 GPa and dynamic stability at ambient pressure, *ACS Earth and Space Chemistry* 5 (8) (2021) 1948–1957.

## КОМБИНАТОРНАЯ СЛОЖНОСТЬ И КОНФИГУРАЦИОННАЯ ЭНТРОПИЯ МТ-КАРКАСОВ ЭВДИАЛИТОВОГО ТИПА

Банару Д.А.<sup>1,®</sup>, Аксенов С.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского

РАН

<sup>2</sup>Кольский научный центр РАН

® banaru@geokhi.ru

Каркас эвдиалитового типа в кристаллической структуре составлен из: 1) шестиугольных циклов из октаэдров  $M(1)O_6$  с общим ребром; 2) девяти- и треугольных циклов из тетраэдров  $TO_4$  с общей вершиной; 3) изолированных октаэдров  $ZO_6$  [1]. Дополнительные позиции занимают катионы  $M(2)$ ,  $M(3)$ ,  $M(4)$  с потенциально разными координационными числами и заселенностями позиций, которые влекут разделение эвдиалитовых каркасов на 12 возможных типов, некоторые из которых имеют одинаковую топологию. Комбинаторная сложность эвдиалитовых каркасов рассчитывалась на один атом ( $I_G$ ) и на приведенную ячейку кристаллической структуры ( $I_{G,tot}$ ) [2]. Для вычислений использовали программный комплекс *TorosPro* [3]. Отдельные вклады непересекающихся подструктур в общую сложность каркаса были рассчитаны согласно правилу сильной аддитивности [4]. В качестве подструктур рассматривались катионы  $T$ ,  $M$ , и  $Z$ .

Расчет показал, что катионы редкого и стратегического металла циркония, включенные в эвдиалитовый каркас, имеют нулевую комбинаторную сложность, но вносят опосредованный вклад в общую сложность каркаса (до 15%) через эмерджентный параметр объединения подструктур каркаса. Конфигурационная энтропия эвдиалитовых каркасов закономерно уменьшается при увеличении комбинаторной сложности, и разница ее значений для каркасов разного типа составляет 1–2 Дж/К·моль.

[1] Aksenov S.M., Kabanova N.A., Chukanov N.V., Panikorovskii T.L., Blatov V.A., Krivovichev S.V., 2020, *Acta Cryst.* **B78**, 80-90

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

[3] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M., 2014, **14**, 3576-3586

[4] Banaru D., Hornfeck W., Aksenov S., Banaru A., 2023, *CrystEngComm*, **25**, 2144-2158

## ТОПОЛОГИИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЕСКОНЕЧНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ

Барабанова Е.Д.<sup>1,\*</sup>, Шевченко А.П.<sup>1,2</sup>, Блатов В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет

<sup>2</sup> Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

\*vaganovavkd@yandex.ru

Построена геометрико-топологическая таксономия >5000 трехмерных металлоорганических каркасов (МОК) с 0D, 1D, 2D и 3D вторичными строительными блоками (ВСБ), на основе анализа соответствующих атомных сеток и сеток ВСБ с использованием программного пакета ToposPro (<https://topospro.com/>).

Мы обнаружили, что, несмотря на различное строение 0D, 1D, 2D и 3D ВСБ, они могут собираться из одинаковых фрагментов, однако некоторые комбинации встречаются только при определенной периодичности: например, металл-центр Cu встречается во всех четырех группах, в то время как Al встречается только в 0D и 1D ВСБ.

Изомерные структуры, отличающиеся расположением лишь одного заместителя, способны изменить периодичность структуры и, соответственно, топологию ВСБ. Например, 1,2,3-триазол был обнаружен только в 3D ВСБ, в то время как 1,2,4-триазол был обнаружен в 1D и 2D ВСБ. Обилие 1D ВСБ (стержней) является результатом стерически менее затрудненных способов координации якорных групп и координационных полиэдров - металлов.

Создана база знаний о составе, геометрии и топологии МОК и ВСБ. Определен ряд дескрипторов для вторичных структурных блоков (состав, размер колец атомов, топологический тип, координационное число) якорных группировок и линкеров (химическая формула, тип координации). Выявлено влияние состава стержня на его топологию, а также топологии стержня и дентатности лиганда на топологию всей структуры. При этом, состав якорных группировок может меняться, без изменения общей топологии, например, Cd-МОК с топологиями **rna**, **dmd**, **tsy** и **rnb** содержат якорные группировки { $\mu$ -COO}, { $\mu$ -C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>} и { $\mu$ -O}. База данных базовых сеток МОК, построенных из центров тяжести комплексных группировок, и база данных якорных групп размещены на веб-сайте <https://topcryst.com/>.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (№ 23-23-00387).

**КОРРЕЛЯЦИИ СТРУКТУРА-СВОЙСТВА В  
ВИТЛОКИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  
 $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{In}_x(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$**

Барышникова О.В. @, Галлямов Э.М., Посохова С.М.,  
Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, г. Москва, Россия*  
@ [sheeksana@yandex.ru](mailto:sheeksana@yandex.ru)

Твердые растворы  $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$  ( $\text{CaSrIn}$ ) и  $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_7$  ( $x = 0, 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5, 9$ );  $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{In}_x(\text{VO}_4)_7$  ( $\text{CaIn}$ ) и  $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{In}_{x-0.01}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_7$  ( $x = 0, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6, 6/6$ ) получены методом твердофазного синтеза на воздухе. По данным рентгенофазового анализа все четыре серии твердых растворов изоструктурны минералу витлокит и  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ . По данным генерации второй оптической гармоники (ГВГ) при комнатной температуре твердые растворы имеют нецентросимметричное строение (пр.гр.  $R\bar{3}c$ ). Методами ГВГ, ДТА и диэлектрической спектроскопии обнаружены обратимые фазовые переходы в центросимметричное состояние. Переходы сопровождаются максимумом диэлектрической проницаемости, что указывает на сегнетоэлектрическую природу фазового перехода с изменением симметрии  $R\bar{3}c \leftrightarrow R\bar{3}c$ . По данным ДТА при дальнейшем повышении температуры все составы имеют еще один фазовый переход между двумя центросимметричными фазами с изменением симметрии  $R\bar{3}c \leftrightarrow R\bar{3}m$ .

В твердых растворах  $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$  с увеличением содержания стронция параметр  $a$  меняется с отрицательным отклонением от линейного, а параметр  $c$  с положительным отклонением. Замена катиона кальция на более крупный стронций во всем диапазоне  $x$  сопровождается рекордным в структурном типе витлокита линейным увеличением объема элементарной ячейки от  $3853.9 \text{ \AA}^3$  до  $4287.4 \text{ \AA}^3$  (10%). В твердых растворах  $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{In}_x(\text{VO}_4)_7$  с увеличением концентрации индия параметр  $a$  линейно увеличивается, а параметр  $c$  линейно уменьшается. В этом случае объем элементарной ячейки остается постоянным в пределах ошибки эксперимента. В сериях твердых растворов с европием изменение параметров элементарных ячеек аналогично. Методом Ритвельда установлено, что в твердых растворах  $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$  наблюдается неравномерное заселение

катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  позиций  $M1$ ,  $M2$  и  $M3$ . Стронций преимущественно заселяет позицию  $M3$ , что, по-видимому, влияет на характер изменения параметров элементарных ячеек.

Исследованные образцы систем  $\text{CaSrIn}$  и  $\text{CaIn}$  проявили нелинейную оптическую активность до 20 раз более высокую чем кварцевый эталон. Наличие сигнала ГВГ для всех составов указывает на отсутствие центра симметрии. Величина сигнала ГВГ в  $\text{CaSrIn}$  уменьшается с увеличением содержания стронция. Величина сигнала ГВГ увеличивается с увеличением содержания катионов индия в твердых растворах  $\text{CaIn}$ . При повышении температуры интенсивность сигнала ГВГ постепенно уменьшается и исчезает при температурах выше  $T_c$ , что соответствует переходу из полярной нецентросимметричной фазы в центросимметричную. Сигнал ГВГ снова восстанавливается при последующем охлаждении. Таким образом данные по нелинейно-оптическим свойствам указывают на нецентросимметричное строение твердых растворов  $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{In}_x(\text{VO}_4)_7$  и существовании в этих твердых растворах обратимого фазового перехода связанного с изменением симметрии.

Спектр люминесценции  $\text{CaSrIn}$  содержит характерные для люминесценции катионов  $\text{Eu}^{3+}$  линии  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  (~579 нм),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (~591 нм),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (~614 нм),  ${}^5\text{D}_0 \text{ CaSrIn } {}^7\text{F}_3$  (~652 нм),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  (~699 нм). Самая интенсивная линия спектра  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , что указывает на несимметричное локальное окружение катионов  $\text{Eu}^{3+}$  в структуре. Интенсивность люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в ванадатах  $\text{CaSrIn}$  с увеличением содержания кальция увеличивается. При этом интенсивность линии 465 нм выше по отношению к линии 395 нм. Соотношение интегральной интенсивности красной и оранжевой линий в спектре люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ , R/O, показало более чем 10% превышение в чистом кальциевом образце по отношению к чистому стронциевому. При замещении катионов  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  наблюдается закономерный сдвиг пика в область меньших длин волн, что указывает на увеличение расстояний в полиэдрах где размещен катион  $\text{Eu}^{3+}$ . Пики люминесценции в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  заметно уширены, особенно при малом содержании стронция. При увеличении содержания стронция уширение пика заметно уменьшается. В  $\text{Ca}_9\text{In}(\text{VO}_4)_7$  катион  $\text{Eu}^{3+}$  занимает минимум две позиции, а в  $\text{Sr}_9\text{In}(\text{VO}_4)_7$  только одну.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 24-23-00061).

## СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{V}_5\text{O}_{17}$

Бирюков Я.П.<sup>1,\*</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"

– Институт химии силикатов (НИЦ ХИ – ИХС)

\* y.p.biryukov@gmail.com

В системе  $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  известно пять тройных соединений:  $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{VO}_3)_3$ ,  $\text{Ba}_3\text{LuV}_9\text{O}_{18}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{V}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{V}_6\text{O}_{15}$  и  $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{V}_9\text{O}_{27}$ , термическое поведение четырех изучено авторами [1]. Активированные РЗЭ матрицы  $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{V}_5\text{O}_{17}$  проявляют хорошие люминесцентные свойства для применения в LED-приложениях [2]. Важной характеристикой таких материалов являются рассчитанные коэффициенты линейного и объемного термического расширения.

В настоящей работе  $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{V}_5\text{O}_{17}$  (ромб. синг., пр. гр. *Pbcn*) был получен методом твердофазного синтеза, уточнена его кристаллическая структура, а также методом терморентгенографии исследовано термическое расширение (25–1000 °С).

В указанном интервале температур соединение не претерпевает каких-либо фазовых превращений. При комнатной температуре борат расширяется анизотропно. Максимальное расширение наблюдается вдоль кристаллографической оси *c* ( $\alpha_c = 14.03 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при 25 °С), предпочтительно перпендикулярно которой располагаются борокислородные треугольники  $[\text{VO}_3]$ . При повышении температуры степень анизотропии ослабевает, при этом вдоль трех направлений значения коэффициентов термического расширения возрастают и сопоставимы между собой. Такой характер расширения может быть связан с изменением угла наклона треугольников  $[\text{VO}_3]$ , вызванного деформациями «мягких» искаженных барий-кислородных полиэдров, связанных с треугольниками по общим ребрам.

Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента РФ № СП-408.2022.3.

[1] Бирюков, Я.П., Бубнова, Р.С., 2023, Физ. и хим. стекла. **49**. 432-438

[2] Xiao, Y., Hao, Z., Zhang, L., Wu, H., Pan, G.-H., Zhang, X., Zhang, J., 2018, Dyes and Pigments. **154**. 121-127

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Юрьев А.А.<sup>1,2</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1,\*</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>,  
Филатов С.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"  
– Институт химии силикатов (НИИ ХИ – ИХС)

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт  
наук о Земле

\* shablisnkii.andrey@mail.ru

Стабильная при комнатной температуре β-модификация сульфата Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кристаллизуется пр. гр. *Pnma* ( $Z = 4$ ,  $a = 8.239(1)$ ,  $b = 10.944(1)$ ,  $c = 6.258(1)$  Å) [1]. Соединение изоструктурно β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и β-Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Атомы серы находятся в тетраэдрах [SO<sub>4</sub>], цезия – в искаженном окружении девяти и одиннадцати атомов кислорода. В ряде работ было исследовано поведение Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при повышенных давлениях, а также методом термодинамического моделирования [2,3].

Гомогенные поликристаллические образцы сульфата Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> были изучены методом терморентгенографии в интервале температур от 30 до 960 °С. Обработка экспериментальных данных, вычисление параметров элементарной ячейки, определение коэффициентов термического расширения ( $\alpha$ ) выполнялось с использованием программного комплекса Riet To Tensor [4].

Сульфат демонстрирует достаточно сложное термическое поведение. Начиная с температур 600 °С, происходит структурный фазовый переход в модификацию, изоструктурную α-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (гексагональная сингония, пр. гр. *P6<sub>3</sub>/mmc*), при этом переход завершается при 750 °С и характеризуется сокращением объема элементарной ячейки примерно в два раза. В интервале температур 30–600 °С отмечается резкая анизотропия термического расширения β-Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Так, при 30 °С обнаруживается сжатие вдоль направления  $\alpha_{11} = -2.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , вдоль направлений  $\alpha_{22}$  и  $\alpha_{33}$  – положительное расширение. С ростом температуры сульфат расширяется максимально вдоль направления  $\alpha_{11}$  вплоть до значений  $\sim 150 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Подобное термическое расширение может быть связано с наличием полостей, протяженных вдоль кристаллографической оси *a*, в каркасе структуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ 23-77-10066 и с использованием оборудования СПбГУ РЦ РДМИ.



- [1] Nord, A.G., 1976, Acta Chem Scand. **30a**. 198-202
- [2] Kahle, A., Winkler, B., Griewatsch, C., Milman, V., 2000, Z. Kristallogr. **215**. 17-22
- [3] Hu, B., Song, P., Li, Y., Li., W., 2010, Russ. J. Inorg. Chem. **55**. 1146-1148
- [4] Bubnova, R.S., Firsova, V.A., Volkov, S.N., Filatov, S.K., 2018, Glass Phys Chem. **44**. 33-40

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Блатова О.А.,<sup>1@</sup> Славнов Т.Д.,<sup>1</sup> Афанасьева А.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет

@ olga\_blatova@mail.ru

Проведена топологическая классификация кристаллических структур интерметаллических соединений, образующихся в системах, состоящих из двух атомов металла. С этой целью с помощью программного комплекса ToposPro (<https://topospro.com>) для всех структур построены атомные сетки, изоморфизм которых определяли сравнением их наборов топологических инвариантов. Частота встречаемости выявленных топологических типов проанализирована в зависимости от химического состава бинарной фазы. Найдены топологические корреляции между структурами чистых металлов, сплавов и интерметаллических соединений, образующихся в конкретной бинарной системе. С помощью топологической модели твердофазных превращений, реализованной в комплексе ToposPro, определены возможные механизмы реконструктивных трансформаций фаз различной топологии (например, ОЦК –  $\beta$ -W – ГЦК). Установлены родительские сетки («пра-сетки»), которые содержат топологии всех фаз в заданной цепочке превращений в качестве подсеток (атомных сеток, которые могут быть получены из «пра-сетки» обрывом некоторых межатомных контактов). Показано, что «пра-сетки» могут рассматриваться как переходные состояния между термодинамически стабильными фазами, образующимися в системе. Для некоторых цепочек реконструктивных трансформаций проведено моделирование фазовых переходов методами теории функционала плотности и молекулярной динамики. Показано, что найденные пути трансформации между фазами А и В соответствуют топологической схеме «сетка А – пра-сетка АВ – сетка В». Обсуждены возможности и ограничения использованного топологического подхода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 24-23-00117).

## Влияние гидростатического сжатия на кристаллическую структуру $\delta$ -хлорпроамида

Богданов Н.Е.<sup>1,2,@</sup>, Захаров Б.А.<sup>2,3</sup>, Болдырева Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ Институт Катализа им. Борескова СО РАН

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

<sup>3</sup>ЦКП «СКИФ», Институт Катализа им. Борескова СО РАН, Кольцово

@ n.bogdanov1@nsu.ru

Полиморфизм лекарственных веществ может влиять на свойства препаратов. Одним из рекордсменов по числу описанных полиморфных модификаций является хлорпроамид (противодиабетический препарат) – превосходный модельный объект для исследования благодаря конформационной гибкости молекулы и наличия в ней функциональных групп и фрагментов, способных вступать в различные типы межмолекулярных взаимодействий в кристаллической структуре. Внешние воздействия позволяют влиять на межмолекулярные взаимодействия, вызывая полиморфные переходы. Влияние давления и температуры, а также механической обработки в вибрационной мельнице ранее было подробно изучено для  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  полиморфных модификаций. Данная работа посвящена исследованию влияния высокого давления на структурные изменения в кристаллах наиболее плотной –  $\delta$ -полиморфной модификации хлорпроамида.

Для детального исследования структурных превращений, были проведены 3 серии экспериментов на различных источниках рентгеновского излучения: лабораторном (Rigaku Synergy S) и синхротронных (BM-01 и ID27, ESRF, Франция). Использование высокоинтенсивных пучков СИ позволило впервые выявить и подтвердить наличие фазового перехода с образованием несоразмерно модулированной фазы с вектором модуляции  $\mathbf{q}=0,27\mathbf{b}$  при повышении давления выше 2,35 ГПа. При значениях давления выше 4 ГПа, в различных экспериментах наблюдалось образование сверхструктуры – фазы высокого давления с утроенным, относительно первоначального, параметром  $\mathbf{b}$ . Серия экспериментов на лабораторном источнике

излучения подтвердила образование сверхструктуры, однако показала возможность её возникновения при значительно меньших давлениях при условии увеличенного времени накопления, что свидетельствует о влиянии кинетических факторов на перестройку кристаллической структуры при последовательном повышении давления.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России: программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» в Новосибирском государственном университете и проекта Государственного задания для ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН (FWUR-2024-0042). Лабораторные эксперименты были выполнены на оборудовании кафедры ХТТ ФЕН в лаборатории «МДЭБТ» НОЦ «ИНХИТ НГУ-ИК СО РАН» и в демонстрационном центре Rigaku RESE (Франкфурт, Германия), эксперименты на источниках синхротронного излучения выполнены в Европейском центре синхротронных излучений ESRF, Гренобль, Франция, на станциях BM-01 и ID27.

## **Сравнение анизотропии структурной деформации кристаллов фосфита глициния при термическом и радиационном расширении**

Богданов Н.Е.<sup>1,2,\*</sup>, Захаров Б.А.<sup>2,3</sup>, Чернышов Д.Ю., Болдырева Е.В.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>ФИЦ Институт Катализа им. Борескова СО РАН

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

<sup>3</sup>ЦКП «СКИФ», Институт Катализа им. Борескова СО РАН,  
Кольцово

\* n.bogdanov1@nsu.ru

Структурные исследования кристаллических веществ, обладающие спонтанной электрической поляризацией в определённом интервале температур (сегнетоэлектриков), вызывают большой интерес. Их целью является выяснение, какие именно структурные превращения лежат в основе проявляемых веществом свойств. Одним из наиболее эффективных инструментов для решения данной задачи является дифракция с использованием синхротронного излучения.

При использовании интенсивного рентгеновского излучения возможно радиационное повреждение образцов, что может серьёзно повлиять на результаты экспериментов. Радиационное повреждение хорошо известно для кристаллов белков, поскольку для их исследования, обычно, применяют высокоинтенсивные источники синхротронного излучения. Основной задачей при исследовании белков является поиск стратегии сбора данных, позволяющей свести к минимуму радиационные эффекты [1]. В последние годы, в связи с расширением круга объектов, исследуемых на синхротронных источниках, радиационное повреждение описано для ряда органических и неорганических кристаллов. При этом внимание уделяется не столько влиянию излучения на ухудшение дифракционных данных, сколько анализу радиационно-вызванных структурных деформаций во взаимосвязи с межмолекулярными взаимодействиями и исследованию влияния рентгеновского излучения на сегнетоэлектрические фазовые переходы.

В данной работе обсуждается влияние радиационного повреждения на формирование сегнетоэлектрической фазы фосфита глициния ( $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$ ) вкупе с преимуществами и недостатками проведения синхротронных и лабораторных рентгеновский экспериментов при варьировании температуры, через сопоставление анизотропии термической и радиационной деформации.

Структурные измерения при варьировании температуры были исследованы методом монокристаллической рентгеновской дифракции на синхротронном и лабораторных источниках. Обе серии экспериментов показали наличие сегнетоэлектрического фазового перехода при 225 К, однако параметры элементарной ячейки и объёма кардинально изменялись в обоих случаях. Синхротронный эксперимент выявил наличие ранее не описанного аномального эффекта отрицательного температурного расширения, который, однако, не наблюдался в лабораторных условиях. Прецизионный структурный анализ, совместно с контрольными измерениями, позволил установить, что наблюдаемый эффект вызван радиационным повреждением образца при проведении эксперимента. Для сопоставления внешнего воздействия и изменений кристаллической структуры, предложено рассматривать восприимчивость к излучению как физическое свойство, количественной мерой которого является тензор деформации структуры, а индуцированные облучением статические добавки к параметрам атомных смещений трактовать как локальные структурные меры отклика на радиационное повреждение [3]. Такой подход дополняет микроскопические модели структурных повреждений (формирование свободных радикалов и др.). Его применимость была недавно показана при сравнении анизотропии термической и радиационной деформации трёх кристаллических структур органических соединений [4] и показано, что эти два вида деформаций могут существенно различаться.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России: программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» в Новосибирском государственном университете и проекта Государственного задания для ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН (FWUR-2024-0042), на оборудовании кафедры ХТТ ФЕН НГУ, часть данных получена в ESRF (Гренобль, Франция).

1. Garman E.F. Radiation damage in macromolecular crystallography: what is it and why should we care? // Acta D. 2010. Vol. 66, № 4. P. 339–351.
2. Bogdanov N.E., Zakharov B.A., Chernyshov D., Pattison P., Boldyreva E. V. Phase transition in anorganic ferroelectric: glycinium phosphite, with and without X-ray radiation damage // Acta B. 2021. Vol. 77, № 3. P.365–370.
3. Boldyreva E. V. Radiation damage as a source of information // Acta B. 2024. Vol. 80, № 1. P. 1–3.

4. McMonagle C.J., Fuller C.A., Hupf E., Malaspina L.A., Grabowsky S., et al. Lattice response to the radiation damage of molecular crystals: radiation-induced versus thermal expansivity // *Acta B*. 2024. Vol. 80, № 1. P.13–18.

## ПРИЧИНЫ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДОПАНТОВ В $\text{LiCoO}_2$ : МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Боев А.О.<sup>1</sup>@, Абакумов А.М.<sup>1</sup>, Аксенов Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий

@ a.boev@skoltech.ru

В последнее время поверхностная сегрегация допантов в слоистых оксидах, используемых в качестве катодных материалов металл-ионных аккумуляторов, привлекает все большее внимание [1]. Показано, что увеличение поверхностной концентрации допантов коррелирует с ухудшением либо улучшением электрохимических характеристик, что связывают с их влиянием на стабильность электрохимически активной поверхности. Однако конкретные физико-химические причины сегрегации остаются малоизученными.

Чтобы объяснить поведение коммерчески важных допирующих элементов, таких как Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe и Ni, мы провели ТФП-исследование их сегрегации на низкоэнергетической поверхности (104)  $\text{LiCoO}_2$  (LCO). Тщательно контролируя локальные степени окисления и магнитные моменты поверхностных атомов мы определили наиболее стабильные конфигурации для допантов в поверхностном слое  $\text{LiCoO}_2$ . Согласно нашим результатам, все рассмотренные элементы, за исключением Al и Cr, склонны к сегрегации, что в первую очередь обусловлено разницей поверхностных энергий между решетками LCO и растворенного вещества, и объясняется в рамках теории кристаллического поля. Вторичный эффект связан с разницей упругих вкладов из-за несоответствия размеров ионов кобальта и ионов допанта.

На основе полученных результатов в докладе рационализируются известные экспериментальные данные по сегрегации и предлагается ряд дескрипторов для описания склонности допантов к поверхностной сегрегации.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 23-73-30003).

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



## МЕТОД ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКЦИИ: РЕШЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Буйкин П.А.<sup>1,\*</sup>, Вологжанина А.В.<sup>1</sup>, Корлюков А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н.

Несмеянова, Москва, Россия

\* peterzzz@mail.ru

За последние десятилетия количество новых фармацевтических препаратов в форме солей стремительно увеличивается [1]. Однако применение новых лекарственных средств требует высококачественных эталонных дифрактограмм порошка и кристаллических структур, необходимых для идентификации фаз и контроля чистоты продуктов. К сожалению, не всегда удается вырастить монокристаллы веществ, пригодные для проведения рентгеноструктурного эксперимента. В связи с этим в последнее время активно развиваются методы решения кристаллических структур по данным порошковой дифракции.

В данной работе были решены структуры фармацевтических субстанций гидрохлорида рилпивирин и ингавирина (полиморф I). Оба соединения проявляют противовирусную активность и используются для лечения ВИЧ/СПИДа (рилпивирин, [2]) и гриппа (ингавирин, [3]).

Кристаллическая структура рилпивирин была определена по данным, полученным с использованием синхротронного источника излучения: пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 19.436 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.977 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.020 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.48^\circ$  (для эксперимента 250mm/100K). При этом данные дифракции были собраны как при низкой (100K), так и при комнатной (298K) температурах, а также с различным расстоянием от образца до детектора (150 мм и 250 мм). В результате было показано, что влияние температуры на качество уточнения структуры практически отсутствует. Использование расстояния до детектора 150 мм позволяет получить более низкие значения факторов сходимости ( $R_{int}$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $R$ -Bragg) для уточненной структуры по сравнению с 250 мм. В то же время большее расстояние позволяет получить более узкие пики при низких углах, что положительно сказывается на точности определения параметров ячейки.

Кристаллическая структура ингавирина была решена как с помощью данных с лабораторного прибора (Bruker D8 Advance,  $CuK\alpha$ ),

так и с использованием синхротронного источника излучения: пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 5.396 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.076 \text{ \AA}$ ,  $c = 19.844 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.24^\circ$ . Было показано, что качество уточнения структуры во втором случае существенно лучше. Это связано в первую очередь с практически полным отсутствием текстуры в случае синхротронного эксперимента и более выраженными отражениями с правильной формой пиков. В результате структуру удалось уточнить с использованием низкого значения коэффициента жесткости ( $K1 = 3$ ) и высокой точностью определения длин связей.

Таким образом, по данным порошковой дифракции были установлены кристаллические структуры двух новых биологически активных соединений. Было показано, что использование больших значений расстояния от образца до детектора лучше подходит для решения структур небольших молекул. В то же время в случае гибких молекул с большим количеством степеней свободы желательно проводить эксперимент при низкой температуре и меньшем расстоянии до детектора. Несмотря на наличие сильно выраженной текстуры образца при съемке дифрактограммы на лабораторном приборе, полученные данные в некоторых случаях могут быть пригодны для решения структуры. Однако качество уточнения в этом случае значительно проигрывает синхротронному источнику излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00027).

- [1] Wermuth C.G. and Stahl P.H., 2001, *Helv. Chim. Acta*
- [2] Putcharoen O. et al., 2013, *HIV/AIDS*. **5**. 231–241
- [3] ZarubaeV V.V. et al., 2011, *Pharmaceuticals*. **4**. 1518–1534

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТРИФТОРАЦЕТАТОВ РЗЭ

Бурлакова М.А.<sup>@</sup>, Устюжанинов А.Н., Цымбаренко Д.М.

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

<sup>@</sup> mariia.burlakova@chem.msu.ru

Синтез и стабилизация полиядерных комплексов РЗЭ заданной архитектуры может производиться путем самоконтролируемого гидролиза органической соли РЗЭ (например, трифторацетатов) в присутствии органических аминов (диэтилентриамин и др.), способных проявлять свойства хелатирующих лигандов и слабых органических оснований. Использование данного метода позволяет получать гели, способные служить матрицей для синтеза координационных полимеров или изолированных комплексов, в основе которых лежат гидроксоостовы различной ядерности.

Контроль степени гидролиза для трифторацетатов РЗЭ может осуществляться путем варьирования количества диэтилентриамин и температурного режима, что позволяет добиться воспроизводимого получения как полимеров различного состава, например, *тетраakis*-трифторацетатов, а также изолированных структур с кубановым остовом  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_4\}^{8+}$  [1,2].

В рамках данной работы исследованы семейство координационных полимеров  $(detaH_2)_n[Ln_2(tfa)_8]_n(Solv)_x$  ( $Ln = Pr - Er$ ), а также семейство структур с изолированным фрагментом  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_4\}^{8+}$  ( $Ln = La - Dy$ ). Полученные координационные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА и ИК-спектроскопии. Для изучения процессов, протекающих в растворе был использован метод полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF) [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10089.

[1] Цымбаренко Д.М., Гребенюк Д.И., Бурлакова М.А., Шуркина А.С., 2022, Коорд. Химия. **48**. 164-172

[2] Бурлакова М.А., Шаульская М.Д., Аносов А.А., Цымбаренко Д.М., 2023, Ж. Структ. Химии. **64**. 112528

[3] Tsybbarenko D., Grebenyuk D., Burlakova M., Zobel M., 2022, J. Appl. Cryst. **55**. 890-900

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ОСОБЕННОСТЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СФЕНИСЦИДИТА $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ИЗ КЕРЧЕНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО БАССЕЙНА

Вайтиева Ю.А.<sup>1</sup>®, Чуканов Н.В.<sup>2</sup>, Компанченко А.А.<sup>3</sup>, Аксенов С.М.<sup>1,3</sup>,

<sup>1</sup>Лаборатория арктической минералогии и материаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия

® y.vaitieva@ksc.ru

Сфенисцидит – природный фосфат трехвалентного железа с идеализированной формулой  $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который относится к группе лейкофосфита и является  $\text{NH}_4$ -доминантным представителем. Первоначально сфенисцидит был обнаружен в почвенном профиле в районе гнездования пингвинов на острове Элефант (остров Мордвинова), Британская антарктическая территория [1]. Минерал образовался в результате взаимодействия растворов фосфата аммония из гуано пингвинов со слюдястыми и хлоритовыми минералами в почве, а название минерала связано с латинским названием пингвинов – *Sphenisciformes*.

Изученный образец сфенисцидита найден в Керченском железорудном бассейне и характеризуется высоким содержанием калия и алюминия. Эмпирическая формула по данным микрозондового анализа:  $(\text{NH}_4)_{0.55}\text{K}_{0.41}\text{Ca}_{0.02}\text{Mg}_{0.03}\text{Fe}_{1.20}\text{Al}_{0.80}\text{P}_2\text{O}_{8.05}(\text{OH})\cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Кристаллическая структура изучена методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S (CuK $\alpha$  детектор). Параметры моноклинной элементарной ячейки:  $a = 9.8334(5)$  Å,  $b = 9.6878(5)$  Å,  $c = 9.7761(5)$  Å,  $\beta = 102.702(4)^\circ$ ; пр. гр.  $P2_1/n$ . Модель структуры уточнена до итогового значения  $R_1 = 4.59\%$ ,  $wR_2 = 10.89\%$ ,  $\text{GoF} = 1.11\%$  с использованием  $742I > 3\sigma(I)$ .

Уточненная кристаллохимическая формула сфенисцидита имеет вид ( $Z = 4$ ):  $[(\text{NH}_4)_{0.73}\text{K}_{0.27}]\{(\text{Fe}_{1.2}\text{Al}_{0.8})(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}\square\text{H}_2\text{O}$ , где фигурные скобки обозначают состав гетерополиэдрического квазикаркаса. Кристаллическая структура сфенисцидита (Рисунок) из Керченского бассейна в целом аналогична природным синтетическим аналогам группы лейкофосфита [2–4], а ее основу составляют октаэдрические четырехядерные  $[M_4\text{O}_{20}]$ -кластеры ( $M = \text{Fe}^{3+}$ ;  $\phi = \text{O}^{2-}$ ,

ОН,  $\text{H}_2\text{O}^0$ ). Два  $\text{Fe}2\phi_6$ -октаэдра ( $\langle \text{Fe}2-\phi \rangle = 2.020 \text{ \AA}$ ) имеют общее ребро ОН–ОН и образуют центральный октаэдрический димер, в то время как дополнительные  $\text{Fe}1\phi_6$ -октаэдры ( $\langle \text{Fe}1-\phi \rangle = 2.008 \text{ \AA}$ ) связаны с димером через общую ОН-вершину. Соседние  $[\text{M}_4\phi_{20}]$ -кластеры объединяются с помощью  $\text{PO}_4$ -тетраэдров ( $\langle \text{P}-\text{O} \rangle = 1.529 \text{ \AA}$  и  $1.533 \text{ \AA}$ ) с образованием гетерополиэдрического микропористого квазикаркаса. Крупные полости и широкие каналы заполнены внекаркасными одновалентными катионами, в частности,  $\text{NH}_4^+$ -группой, которая частично замещается катионом  $\text{K}^+$ , и, вероятно, незначительным количеством  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а также внекаркасной молекулой воды.

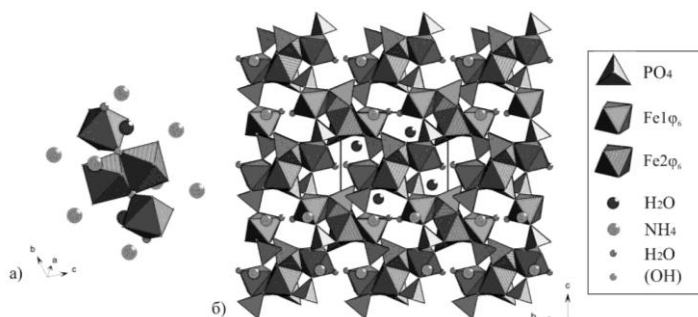


Рисунок. Четырехядерные октаэдрические  $[\text{M}_4\phi_{20}]$ -кластеры (а) и гетерополиэдрический микропористый квазикаркас в структуре сфенисцидита (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-77-10065-П.

[1] Wilson M.J., Bain D.C., 1986, Mineral Mag. **50**. 291–293  
 [2] Cavellac M., Riou D., Ferey G., 1994, Acta Crystallogr. C. **50**. 1379–1381  
 [3] Choudhury A., Natarajan S., 1999, Proc. Ind. Acad. Sci. **111**. 627–637  
 [4] Yakubovich O.V., Dadashov M.S., 1992, Kristallografiya. **37**. 1403–1409

## КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ЭЛЬСУЛЬФАВИРИНА

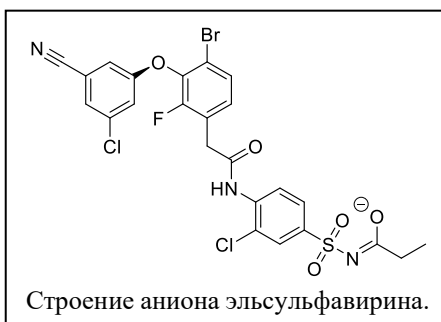
А.Д. Володин<sup>1,@</sup>, А.В. Вологжанина<sup>1</sup>, Е.В. Пересыпкина<sup>2</sup>, А.А.  
Корлюков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
РАН, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

<sup>2</sup> Университет г. Регенсбурга, Германия, 93051 г. Регенсбург,  
Университэтсштрассе д. 31

@ [alex.d.volodin@gmail.com](mailto:alex.d.volodin@gmail.com)

Эльсульфавирин  
(коммерческое название  
готовой лекарственной  
формы — Элсида)  
применяется в российской  
клинической практике в  
качестве нуклеозидного  
ингибитора обратной  
транскриптазы для терапии  
ВИЧ-1.



Рентгенодифракционные исследования двух полиморфов натриевой соли эльсульфавирина показало, что органический анион в них находится в «вытянутой» и «глобулярной» конформациях. Обе конформации характеризуются отсутствием прочных внутримолекулярных взаимодействий. По данным квантово-химических исследований как изолированный анион в «глобулярной» конформации, так и полиморф, его содержащий, являются более термодинамически устойчивыми, причем различие в величинах свободной энергии полиморфов возрастает с увеличением температуры, что объяснено ролью энтропийного фактора. [1]

*Исследование выполнено при финансовой поддержке  
Российского Научного Фонда, грант 20-13-00241.*

[1] Володин, А. Д.; Вологжанина, А. В.; Пересыпкина, Е. В.;  
Корлюков, А. А., 2024, *Журнал Структурной Химии*. **65 (2)**, 123238.

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ И ОКСОГАЛОГЕНИДОВ 4d- И 5d-МЕТАЛЛОВ

Воробьева А.А.<sup>1,2,@</sup>, Болталин А.И.<sup>2</sup>, Морозов И.В.<sup>2</sup>, Волкова О.С.<sup>2</sup>,  
Цымбаренко Д.М.<sup>2</sup>, Лысенко К.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Высшая школа экономики, 101000, Москва, Россия

<sup>2</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

@ vorobyova.anna9@mail.ru

В современной физике конденсированного состояния большой интерес представляет изучение свойств Ван-дер-Ваальсовых магнетиков. В соответствии с теоремой Мермина – Вагнера 2D и 1D Гейзенберговские системы не могут упорядочиться при конечной температуре. Дискуссии о формировании магнитоупорядоченного состояния в последних работах по Ван-дер-Ваальсовым магнетикам связаны с установлением роли анизотропии, что смещает фокус интереса от 3d-металлов к представителям 4d- и 5d-металлов. Однако, многие подобные Ван-дер-Ваальсовые системы, как например  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WSe}_2$ , оказались немагнитны. Редкие случаи магнитного отклика в соединениях с 4d и 5d-металлами связаны преимущественно с нечетным числом электронов на 4d/5d-металлах или кластерах [1, 2]. Так, например, в работе [3] показано, что в хлоридах с димерной структурой  $\alpha$ - и  $\epsilon$ - $\text{MoCl}_5$  наблюдается ферромагнитное упорядочение при низких температурах, а для  $\text{WCl}_5$  – антиферромагнитное. Кроме этого, для некоторых димерных хлоридов состава  $\text{MCl}_5$  наблюдается полиморфизм.

В настоящей работе представлен синтез, исследование термодинамических свойств ряда представителей Ван-дер-Ваальсовых магнетиков с димерной, цепочечной и лестничной структурой: бромид вольфрама(V)  $\text{WBr}_5$  [4], хлорида рения(V)  $\text{ReCl}_5$  [5], хлорида осмия(IV)  $\text{OsCl}_4$  и оксобромид молибдена(V)  $\text{MoOBr}_3$  и др., обменные взаимодействия в которых обусловлены как внутримолекулярными взаимодействиями, так и межмолекулярными посредством галогенных связей. Для димерных галогенидов  $\text{WBr}_5$  и  $\text{ReCl}_5$  исследованы структурные фазовые переходы.

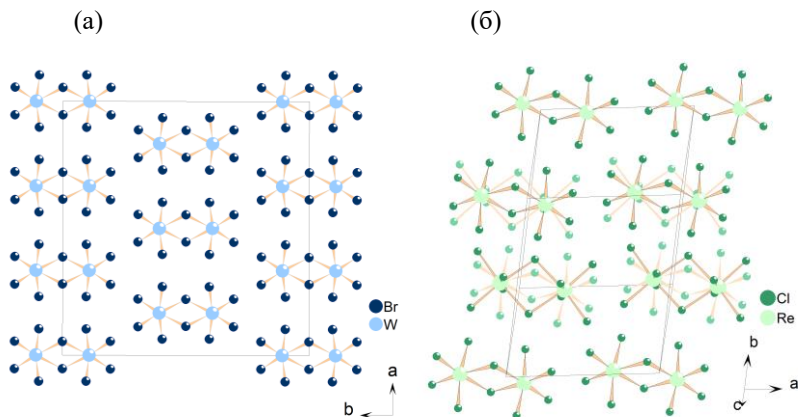


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\alpha$ -WBr<sub>5</sub> (а) и  $\delta$ -ReCl<sub>5</sub> (б).

Синтез хлоридов и бромидов проводили прямым галогенированием металлов при 700-900 °С; оксогалогенидов – путем последующего взаимодействия безводных галогенидов со следовыми количествами воды. Очистку веществ проводили возгонкой в динамическом вакууме. Полученные гигроскопичные кристаллы были охарактеризованы методами порошковой и монокристалльной рентгеновской дифракции, проведен комплекс магнитных и термодинамических измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-13-00122.

- [1] Vorobyova A.A. et. al. J. of Alloys and Comp. (2023). P. 172072.
- [2] Yang Zhang, et. al. Applied Phys. Lett. (2022). 120. P. 023101.
- [3] M.A. McGuire, et al. Chem.Mater. 31, 2952 (2019).
- [4] Y.-Q. Zheng, et. al. Z. Kristallogr. NCS. (1998). 213. 471.
- [5] K. F. Mucker, et. al. Acta Cryst. (1968). B24. 874-879.



## СИЛИКАТО-ПОДОБНАЯ И БОРАТО-ПОДОБНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ КАРБОНАТОВ

Гаврюшкин П.Н.<sup>1</sup>@, Сагатова Д.<sup>1</sup>, Сагатов Н.<sup>1</sup>, Банаев М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт Геологии и Минералогии им В.С. Соболева СО РАН*

@ gavyrushkin@igm.nsc.ru

Традиционно карбонаты рассматриваются как консервативный класс соединений, в структурах которых углерод всегда находится в треугольной координации и [CO<sub>3</sub>] треугольники изолированы друг от друга, в то время как в структурах боратов могут быть представлены как [BO<sub>3</sub>] треугольники, так и [BO<sub>4</sub>] тетраэдры, силикаты же известны своей склонностью к образованию слоёв, каркасов, цепочек и лент из [SiO<sub>4</sub>] тетраэдров.

Появившиеся в последние годы теоретические и экспериментальные результаты показали, что появляющиеся при высоких давлениях промежуточные соединения в системах MO-CO<sub>2</sub>, подобно силикатом могут характеризоваться [CO<sub>4</sub>] тетраэдрами, полимеризованными в виде слоёв и оборванных каркасов.

Проведённые нами предсказания и эксперименты в системах MO-CO<sub>2</sub> (M=Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Fe), M'<sup>2</sup>O-CO<sub>2</sub> (M'=Li, Na, K) показали, что соединения состава 2:1 (M<sub>2</sub>CO<sub>4</sub>, M'<sup>4</sup>CO<sub>4</sub>) и 3:1 (M<sub>3</sub>CO<sub>5</sub>), т.н. ортокарбонаты и окси-ортокарбонаты, характеризуются тетраэдрической координацией углерода и дают структуры, имеющие изоструктурные аналоги среди силикатов. В пределах состава 1:2 были выявлены структуры с комплексным тетраэдром (состоящем из четырёх тетраэдров, соединённых по вершинам) не характерным для силикатов. В частности такая структура была предсказана и синтезирована для соединения CaC<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Для соединений M'<sup>2</sup>C<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M'=Li, Na, K) были зафиксированы структуры со вдвоенным [CO<sub>3</sub>]-треугольником, названные по аналогии с боратами пирокарбонатными группами. Давление стабилизация пирокарбонатных структур варьирует в пределах 5–10 ГПа. В отношении SrC<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и PbC<sub>2</sub>O<sub>5</sub> синтез таких структур был проведён экспериментально.

Для Fe<sub>2</sub>CO<sub>4</sub> была теоретически показана стабильность уникальных структур с двумя [CO<sub>3</sub>]-треугольниками, соединёнными связью C-C, не имеющих аналогов среди силикатов или боратов.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского Научного Фонда № 23-73-10114, <https://rscf.ru/project/23-73-10114/>

**КРИСТАЛЛЫ СЕМЕЙСТВА КТР:  
ПСЕВДОСИММЕТРИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПО  
ОТНОШЕНИЮ К ОПЕРАЦИИ ИНВЕРСИИ**

Гажулина А.П.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*  
gazhulina@phys.unn.ru

Семейство кристаллов со структурой титанил-фосфата калия насчитывает более 100 соединений, общая формула таких соединений может быть представлена в виде  $MM'OXO_4$ . Для нахождения взаимосвязи «структура-свойство», необходимо исследовать тонкие симметрические особенности. Одной из характеристик таких симметрических особенностей является псевдосимметрия. В связи с этим встает вопрос, псевдосимметрию в какой точке необходимо использовать для дальнейшего сравнения с физическими свойствами. Логично предположить, что максимумы псевдоинверсии структур типа  $KTiOPO_4$  (КТР) в полярной фазе будут расположены именно в тех точках, где будут иметь место центры инверсии этих кристаллов в их высокосимметричной неполярной фазе. Если для кристаллов семейства КТР выполняется фазовый переход  $Pna2_1 \leftrightarrow Pnan$ , то псевдосимметрию следует изучать относительно операции инверсии в окрестности точки (0.25, 0.25, 0.25). Однако результаты исследования псевдосимметрических характеристик по отношению к операции инверсии 121 кристалла семейства КТР (31 кристалл чистый и 90 кристаллов с замещениями) показывают, что ситуация имеет несколько аспектов:

1. Структуру кристаллов семейства КТР можно охарактеризовать тремя типами центров псевдоинверсии  $pC''$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ , аналогичными центрам псевдоинверсии ряда кристаллов вида  $AB$  [1].

2. Понижение псевдоинверсии структур кристаллов семейства КТР в целом при переходе к составам с замещениями связано в значительной степени с большей чувствительностью псевдосимметрии подрешетки типа  $M$  к наличию примесных атомов.

3. Большинство кристаллов семейства КТР как чистых составов, так и составов с замещениями, характеризуется максимальным

значением псевдоинверсии в окрестности точки (0.25, 0.25, 0.25), т.е. характеризуются максимумом псевдоинверсии, который соответствует пику  $pC^{II}$ . В данной ситуации уточнения требует только координата  $z$  в силу произвольности выбора начала координат при рентгеноструктурном анализе.

4. В тех кристаллах семейства КТР, у которых в  $M$ -подрешетке в высоких концентрациях содержатся атомы Ag, Cs, Na, Rb, Tl, максимум псевдоинверсии из точки, соответствующей пику  $pC^{II}$ , смещается в точку, соответствующую пику  $C_1$  (либо  $C_2$ ). Т.е. в таких кристаллах дополнительно необходимо исследовать степень псевдоинверсии в окрестностях точек (0, 0, 0), либо (0, 0, 0.25).

5. В тех кристаллах семейства КТР, у которых в  $M$ -подрешетке в высоких концентрациях содержатся атомы Ag, Cs, Rb, Tl, максимум псевдоинверсии из точки, соответствующей пику  $pC^{II}$  или пику  $C_1$  (либо  $C_2$ ), смещается в точку, соответствующую пику  $pC_M^{II}$  или пику  $C_{1M}$  (либо  $C_{2M}$ ). Т.е. в таких кристаллах для нахождения максимального значения степени псевдоинверсии необходимо исследовать степень псевдоинверсии в направлениях (0.25, 0.25,  $z$ ) и (0, 0,  $z$ ).

[1] Gazhulina A.P., Marychev M.O., 2016, J. Solid State Chem. **239**. 170-177

# ВЫСОКОБАРИЧЕСКАЯ НЕСОРАЗМЕРНО- МОДУЛИРОВАННАЯ СТРУКТУРА ГИДРАТА ГУАНИНАТА КАЛИЯ

Гайдамака А.А.<sup>1</sup>@, Ращенко С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН*  
[@ \[gaydamakaaa@igm.nsc.ru\]\(mailto:gaydamakaaa@igm.nsc.ru\)](mailto:gaydamakaaa@igm.nsc.ru)

Кристаллы азотистых оснований и их солей можно рассматривать как модельные объекты для изучения влияния давления на олигонуклеотиды, по аналогии с тем, как кристаллы аминокислот используются для моделирования свойств белков.

Ранее нами было проведено структурное исследование гидрата гуанината калия в широком диапазоне температур и давлений, обнаружен фазовый переход с образованием несоразмерно-модулированной фазы при повышении давления [1, 2].

Несмотря на то, что слоистые структуры являются одним из наиболее изученных классов модулированных фаз, а появление модуляции – известный способ адаптации структуры к повышению давления или понижению температуры, примеров несоразмерно-модулированных структур органических соединений по-прежнему опубликовано немного.

В настоящей работе будет представлена структурная модель несоразмерно-модулированной фазы гидрата гуанината калия. На сегодняшний день это первый пример обнаружения модулированной структуры для соединений из класса азотистых оснований.

Для данной структуры наблюдалась модуляция в плоскости ( $a^*c^*$ ), вектор модуляции имеет компоненты (0.637; 0; 0.0802). Решение модулированной структуры проводилось в (3+1)-мерной пространственной группе  $C2/c(a0g)00$ . Средняя структура сохраняет сходство со структурой немодулированной фазы. В отличие от большинства известных молекулярных несоразмерно-модулированных структур, в которых модуляционные функции могут быть описаны непрерывными функциями, в структуре гидрата гуанината калия модуляции атомов и молекул представляют собой прерывистые функции, для их описания были использованы функции типа кренеля. В соответствии с картами электронной плотности, модуляционные функции состоят из трех отрезков, что соответствует наличию в структуре трех различающихся доменов, чередующихся вдоль вектора модуляции. В работе будут представлен кристаллохимический анализ

полученной структурной модели на основании анализа карт электронной плотности и t-сечений.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-77-10047.*

[1] Gaydamaka A. A., Arkhipov S. G., Boldyreva E. V, 2021, Acta Cryst B. **77(5)**. 808-818.

[2] Gaydamaka A. A. *et al.*, 2023, Acta Cryst B. **79(6)**. 495-509.

Электронная и кристаллическая структура LiNiO<sub>2</sub>.

**Геонджиан А.**<sup>1,@</sup>, Аксенов Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Сколковский институт науки и технологий (СКОЛТЕХ)*

@ [a.geondzhian@skoltech.ru](mailto:a.geondzhian@skoltech.ru)

Из-за сильно коррелированной природы перспективного катодного материала для Li-ионных батарей - LiNiO<sub>2</sub>, до сих пор стоит вопрос о том, какие структурные и электронные конфигурации реализуется в основном состоянии [1,2]. Так, например, энергетически близкие состояния с локальным эффектом Яна-Теллера (при отсутствии дальнего порядка) и зарядовое упорядочение могут реализоваться одновременно [2].

В данной работе мы с рассматриваем этот вопрос с точки зрения расчетов из первых принципов с использованием «state of the art» подходов теории динамического среднего поля (DMFT). Расчеты выполнены в рамках самосогласованных вычислений, комбинируя результаты теории функционалов плотности (DFT) и DMFT. Для подтверждения корректности предсказания основного состояния было исследовано влияние исходной структуры на спектроскопические свойства в рентгеновском диапазоне (XAS).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-30003.

[1] Genreith-Schriever A. R., et al., 2023, Joule. **7**. 1623-1640

[2] Korotin Dm.M., et al., 2019, Phys. Rev. B. **99**. 045106

[3] Foyevtsova K., et al., 2021, Phys. Rev. B, **100**, 165104

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА С ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Гнедов А.А.<sup>1@</sup>, Пушкин Д.В.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева,  
химический факультет, Самара, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, Москва, Россия  
@ gnedov.1996@mail.ru

В настоящее время нитратные комплексы уранила нашли широкое применение в переработке ядерного топлива, в микроскопии для негативного окрашивания вирусов и являются прекурсорами для получения других соединений уранила. Нами был впервые осуществлен синтез и изучено строение нитратных комплексов уранила состава  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  (I),  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\{\text{CH}_3\text{CH}_2\}_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_3\}_2]$  (II) и  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\{\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_3\}_2]$  (III). В качестве электронейтральных лигандов выступали диметилацетамид, диметилацетамид и метилкарбамид для I–III соответственно.

Соединения I – III получали изотермическим испарением водных растворов.

Структуры полученных кристаллов установлены методом рентгеноструктурного анализа. Соединения кристаллизуются в пространственных группах  $P63ca$  (I),  $Cmc 2_1$  (II) и  $P\bar{1}$  (III).

Координационными полиэдрами всех атомов урана в структурах I–III являются гексагональные бипирамиды  $\text{UO}_8$  в аксиальных позициях которых находятся атомы кислорода уранильной группы ( $\text{UO}_2^{2+}$ ). В образовании экваториальной плоскости бипирамид участвуют шесть атомов кислорода, четыре из которых принадлежат двум нитрат-анионам (тип координации  $\text{V}^{01}$ ), а два – предоставляются двумя молекулами электронейтрального лиганда (тип координации  $\text{M}^1$ ). Нитрат-анионы, образующие экваториальную плоскость гексагональной бипирамиды находятся в *цис*- (соединение I) или *транс*- (соединения II и III) положениях. Структурными единицами кристаллов являются комплексы  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$ , которым соответствует

кристаллохимическая формула  $A(B^{01})_2(M^1)_2$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = NO_3^-$ ,  $M^1 =$  диметилацетамид, диэтилацетамид и метилкарбамид для **I–III** соответственно. Обозначения типов координации дано по [1].

Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана представляют собой гексагональные призмы с объемом  $9.4 \text{ \AA}^3$  для соединения **I**,  $9.3 \text{ \AA}^3$  для соединения **II** и  $9.3 \text{ \AA}^3$  для соединения **III**. Полученные значения объемов хорошо согласуются со средним значением  $9.2(2) \text{ \AA}^3$ , рассчитанным для атомов U(VI) в составе координационных полиэдров  $UO_n$  [2].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>

[1] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et. al. 2009, Acta Cryst. **B65**. 45-53.

[2] Serezhkin V.N., Karasev M.O., Serezhkina L.B. 2013, Radiokhimiya. **55**. 137-146.



## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЛИТИЙ-ОБОГАЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ С ОКИСЛЕННОЙ АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКОЙ

Говоров Д.Н., Боев А.О., Аксенов Д.А.

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

@ d.govorov@skoltech.ru

Увеличение удельной ёмкости литий-ионных батарей необходимо для дальнейшего совершенствования и распространения технологий хранения и транспортировки энергии. Одним из классов материалов, способных выполнять роль катода и перспективных с точки зрения высокой удельной ёмкости, являются литий-обогащенные слоистые оксиды общей формулы  $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$  [1], где ТМ – переходный металл. Окисление кислорода считается причиной высокой ёмкости данных материалов, но механизм этого процесса, на данный момент, остается дискуссионным [2].

В нашей работе мы изучаем электронную структуру в модельных системах  $\text{Li}_{72}\text{Mn}_{35}\text{NiO}_{108}$  и  $\text{Li}_{70}\text{Mn}_{35}\text{NiO}_{108}$  при окислении кислорода с помощью многодетерминантных квантово-химических методов (CASSCF+QD-NEVPT2) и теории функционала плотности (CAM-B3LYP). В приближении теории функционала плотности нами было установлено, что окисление Ni до  $\text{Ni}^{4+}$  в данных соединениях неосуществимо, в связи с чем были рассмотрены комбинации состояний  $\text{Ni}^{3+}\text{O}^{2-}$  и  $\text{Ni}^{2+}\text{O}^-$ .

Данные электронные состояния были получены в приближении CAM-B3LYP/def2-TZVP для системы без вакансий Li и с двумя вакансиями. В обоих случаях, состояние  $\text{Ni}^{3+}\text{O}^{2-}$  является энергетически предпочтительным, и в обоих случаях возможно существование состояния  $\text{Ni}^{2+}\text{O}^-$ , что подтверждает возможность окисления анионной подрешетки. В приближении QD-NEVPT2/def2-TZVP наблюдается локализация заряда на кислороде в системе без вакансий Li и перенос заряда между кислородом и никелем. В то же время, в системе с двумя вакансиями Li данное приближение не позволяет смоделировать состояние  $\text{Ni}^{3+}\text{O}^{2-}$  в связи с гибридизацией р-орбиталей O и  $t_{2g}$ -орбиталей Mn и Ni. Данное явление также препятствует переносу заряда с кислорода на никель за счет стабилизации  $\text{O}^-$  вакансиями.

Результаты нашей работы свидетельствуют о необходимости применения более точных квантово-химических методов для описания

электронной структуры слоистых оксидов и происходящих в них процессов окисления-восстановления.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 23-73-30003).

1. Biao Li et al., 2021, *Nature Chemistry*. **13**. 1070-1080.
2. Gaurav Assat et al., 2016, *J. Electrochem. Soc.* **163**. A2965.

## Кристалл $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ : рост, структура и оптические свойства

Григорьева В.Д.<sup>1,2,\*</sup>, Бондарева А.Ф.<sup>1</sup>, Артемьева М.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН

<sup>2</sup>Новосибирский Государственный Университет

\* grigoryeva@niic.nsc.ru

Поиск безнейтринного двойного бета-распада является одной из наиболее важных задач в физике элементарных частиц. Регистрация этого процесса позволит определить абсолютную массу нейтрино, докажет его Майорановскую природу и приведет к открытию новой элементарной частицы – майорона [1].

По литературным данным, полимолибдаты натрия  $\text{Na}_x\text{Mo}_y\text{O}_{x/2+3y}$  не гигроскопичны, имеют более высокую плотность и содержание молибдена в единице объема, чем у используемого в настоящее время сцинтиллятора  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  [2]. Исследование фазовой диаграммы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  показало, что промежуточные соединения  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7-\text{MoO}_3$  плавятся конгруэнтно при температурах ниже  $1000^\circ\text{C}$  и, таким образом, укладываются в парадигму выращивания кристаллов методом LTG Cz. Однако следует отметить, что в работах разных авторов [2, 3] приводятся различные промежуточные соединения близких составов, что позволяет предположить наличие областей твердых растворов.

Низкоградиентный метод Чохральского (LTG Cz), разработанный в ИНХ СО РАН, представляет собой уникальную технологию выращивания крупных оксидных кристаллов высокого оптического качества. Благодаря уменьшению градиентов температуры в зоне роста на два порядка, до значений менее  $1^\circ\text{C}/\text{cm}$ , уменьшается количество термоупругих напряжений в кристалле и подавляются процессы улетучивания компонентов расплава.



### Благодарности:

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-23-10068 и гранта Новосибирской области № р-49 (<https://rscf.ru/project/23-23-10068>).

[1] A.S. Barabash et al., 2018, Int. J. Mod. Phys. A. **33**, 1843001.

[2] H.J. Kim et al., 2019, Cryst. Res. Technol. **54**, 1900079.

[2] S.Go ssé et al., 2014, Proced. Mat. Sci. **7**, 79–86.

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  $\text{LaV}_6$  И  $\text{CeV}_6$   
В ДИАПАЗОНЕ 30–500 К**

Гридчина В.М.<sup>1,@</sup>, Хрыкина О.Н.<sup>1,2</sup>, Богач А.В.<sup>2</sup>, Азаревич А.Н.<sup>2</sup>,  
Болотина Н.Б.<sup>1,2</sup>, Случанко Н.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники  
НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*  
@gridchina.v@crys.ras.ru

Настоящая работа является частью фундаментального исследования, направленного на выявление структурных особенностей и их влияния на физические свойства соединений, относящихся к сильно коррелированным системам. В качестве модельных объектов нами выбраны гексабориды лантана и церия.

Известно, что  $\text{LaV}_6$  является немагнитным металлом и переходит в сверхпроводящее состояние, однако полученные различными авторами значения  $T_c$  варьируются в пределах 0.122–5.7 К. В связи с этим, одной из целей настоящего исследования было выяснение изменений структуры, предшествующих фазовому переходу при понижении температуры. Кроме того, недавние исследования [1, 2] показали, что в  $\text{CeV}_6$  магнитное упорядочение наблюдается в условиях сильных ферромагнитных флуктуаций, связанных с формированием нанокластеров ионов церия. Анализ теплоемкости и намагниченности  $\text{CeV}_6$  в модели Гриффитса  $M \sim H(T-T_Q)^{-0.8}$ , где  $T_Q$  – температура антиферроквадрупольного перехода, при различных направлениях внешнего магнитного поля  $H$  выявил высокотемпературный фазовый переход при  $T \approx 340$  К (рис. 1а, 1б).

В настоящем исследовании методом рентгеноструктурного анализа изучено атомное строение монокристаллов  $\text{LaV}_6$  и  $\text{CeV}_6$  в температурном диапазоне 30–500 К. Структура уточнена в пр. гр.  $R\bar{3}m$ . В структурной модели атомы бора занимают частную позицию  $6f$  (с координатами  $x$ , 0.5, 0.5, где  $x$  выражено в долях элементарной ячейки), а катионы – фиксированную позицию  $1a$  (0, 0, 0). Октаэдры из атомов бора ( $\text{V}_6$ ) образуют трехмерный каркас, полости которого центрированы атомами металла. Величины  $R$ -факторов уточнения структурной модели не превышали 2%.

На температурных зависимостях параметров элементарной ячейки  $\text{LaV}_6$  и  $\text{CeV}_6$  выявлены области немонотонности с заметным

скачкообразным изменением параметров кристаллической структуры (пример для  $\text{CeB}_6$  на рис. 1в, 1г). Для более детального изучения природы этих немонотонностей мы выполнили анализ динамики атомов, основное внимание уделили температурному поведению подсистемы атомов бора, которая является общим мотивом для всех гексаборидов редкоземельных элементов. В частности, по полученным структурным данным проведено моделирование параметров смещений атомов бора с применением модели Дебая (рис. 1д). Отклонение экспериментальной зависимости от модельной (выше 340 К в  $\text{CeB}_6$ , ниже 70 К в  $\text{LaB}_6$ ) соответствует начавшимся изменениям физических свойств и говорит о возможном изоморфном фазовом переходе.

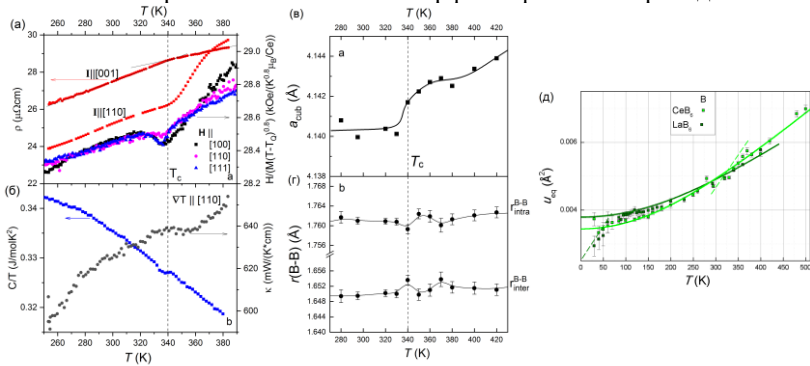


Рис. 1. Удельное сопротивление  $\rho(T)$ , измеренное при направлении тока вдоль  $[001]$  и  $[110]$  и параметр модели Гриффитса при трех направлениях магнитного поля для  $\text{CeB}_6$  (а); теплопроводность  $\kappa(T)$  вдоль направления  $[110]$  и отношение теплоемкости к температуре  $C/T$  для  $\text{CeB}_6$  (б); период кристаллической решетки  $\text{CeB}_6$  (в) и расстояния между атомами бора в структуре  $\text{CeB}_6$  (г); параметры смещений атомов бора в кристаллах  $\text{LaB}_6$  и  $\text{CeB}_6$  (д). Точками отмечены значения, полученные в результате уточнения структуры; линиями – результат моделирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00297).

Авторы выражают благодарность Шицеваловой Н.Ю. за предоставленные образцы и плодотворную научную дискуссию.

[1] Khrykina O.N. 2024. J. Alloys Compd. **970**. 172527

[2] Khrykina O.N. 2024. JETP Lett. **119**. 144.

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВЫХ ГИДРАТИРОВАННЫХ СЕЛЕНИТОВ СВИНЦА

Гришаев В.Ю.<sup>1,®</sup>, Сийдра О.И.<sup>1</sup>, Чаркин Д.О.<sup>2</sup>, Назарчук Е.В.<sup>1</sup>, Каюков Р.А.<sup>1</sup>, Дмитриев Д.Н.<sup>2</sup>, Омельченко Т.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация*

<sup>2</sup>*Кафедра неорганической химии, Химический факультет, Московский государственный университет, Москва, Российская Федерация*

® grishaevv98@mail.ru

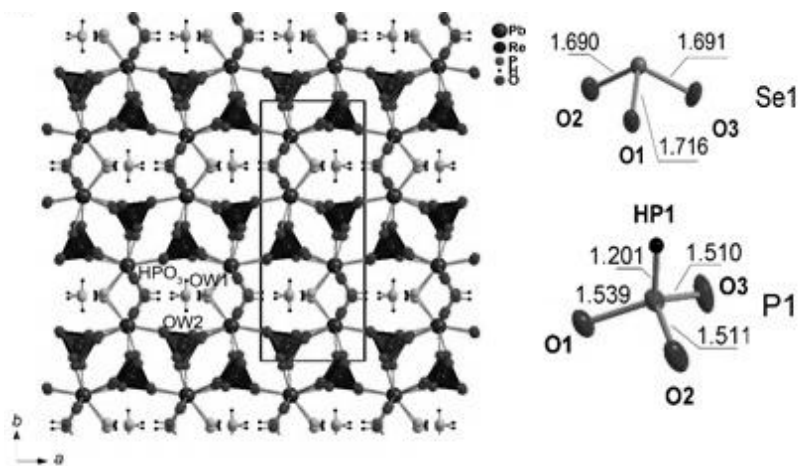


Рис. 1. Общая проекция кристаллической структуры  $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{TO}_3)\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{TO}_3 = \text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$ ) (слева). Кристаллохимическое окружение катионов  $\text{Se}^{4+}$  и  $\text{P}^{3+}$  (справа).

Методом осаждения из горячих водных растворов получены новые соединения  $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ , где нами показана схожая структурная роль селенитной и фосфитной групп. Селенит и фосфит в настоящих соединениях играют роль мостиковых групп, связывающих свинец перренатные слои в каркас, что является редким явлением для соединений с  $\text{Se}^{4+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  [1] (рис. 1). Аналогичным образом получено соединение  $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , где была продемонстрирована возможность образования сложной системы полостей и каналов[2].

	$\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2$	$\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2$	$\text{Pb}_4(\text{HSeO}_3)_3$
--	-------------------------------	-------------------------------	--------------------------------

	$(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$	$(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$	$(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Пр.гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P-1$
$a$ (Å)	7.6609(2)	7.6571(3)	7.2590 (2)
$b$ (Å)	19.0260(4)	18.9189(6)	7.6454 (2)
$c$ (Å)	9.1437(2)	9.2745(3)	14.7293 (4)
$\alpha$ (°)			84.386 (2)
$\beta$ (°)	108.167(3)	109.075(4)	78.311 (2)
$\gamma$ (°)			83.643 (2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1266.32(5)	1269.77(8)	793.18 (4)
$R_1$	0.028,	0.029	0.031
$wR_2$	0.048	0.083	0.079
CCDC	2194258	2194259	2339041

Структура состоит из свинец-селенитных слоев, а нитратная группа является мостиковой и выступает в роли аналога галогена [3].

Работа выполнена на оборудовании ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

[1] Charkin D.O., Grishaev V.Yu., Omelchenko T.A., Nazarchuk E.V., Stefanovich S.Yu., Siidra O.I., 2023, Solid State Science. **137**. 107116.

[2] Сийдра О.И., Гришаев В.Ю., 2024, Журнал Структурной Химии. **65**. 129718

[3] Siidra, O.I., Grishaev, V.Yu., Nazarchuk E.V., Kayukov R.A., 2023. Mineralogy and Petrology. **1**. 11.

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ БЕЛОК-ПОЛИСАХАРИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Губайдуллин А.Т.<sup>@1</sup>, Деркач С.Р.<sup>2</sup>, Зуев Ю.Ф.<sup>3</sup>

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

*2. Мурманский арктический университет*

*3. Казанский институт биохимии и биофизики, ФИЦ Казанский научный центр РАН*

@ aidar@iopc.ru

Биомолекулярные гидрогели привлекают большое внимание как «умные» материалы для различных областей биотехнологии и биомедицины. Гидрогели представляют собой трехмерные гидрофильные полимерные сетки, способные поглощать и удерживать в своей структуре большие количества воды или физиологической жидкости. Смешивание полисахаридов и белков является одним из инженерных способов регулирования структуры гелей, их желирующих и физико-химических свойств. Модификации свойств полимерных гидрогелей можно добиться и с помощью наноразмерных объектов, таких как углеродные нанотрубки. Важно отметить, что структура гидрогелей на основе желатина может варьироваться в зависимости от источника коллагена и конкретного процесса извлечения и приготовления желатина.

В данной работе методами порошковой рентгеновской дифракции и малоуглового рентгеновского рассеяния изучены структурные особенности индивидуальных гидрогелей из рыбного желатина лабораторного производства из кожи трески в сравнении с известными коммерческими желатинами рыб и млекопитающих, а также композиционных гидрогелей желатинов с к-каррагинаном и альгинатом, и модификаций некоторых гелей добавлением в них наноматериалов (углеродных нанотрубок). Исследование охватывает практически весь технически важный диапазон температур существования и эксплуатации данных систем. Связь между морфологией гидрогелей и их механическими свойствами продемонстрирована на примере изменения их реологических характеристик.



Эксперименты по порошковой рентгеновской дифракции показали различие кристаллических структур исследованных желатинов и, в частности, заметное уменьшение содержания тройных спиралей в образцах желатина рыб по сравнению с желатином млекопитающих и, как следствие, различное изменение вторичной структуры при формировании ксерогелей. Во всех случаях наблюдаемые изменения при сушке оказались многократно обратимыми для всех образцов желатина.

Рассмотрены варианты определения структурных параметров гидрогелей и их трансформации, связанной с добавлением наночастиц. Установлено, что структура проанализированных образцов может быть описана в рамках цилиндрической модели и модели геля Гаусса-Лоренца. Обсуждается вторичная структура желатинов в комплексах с альгинатом и к-каррагинаном при вариации соотношения полисахарид/желатин. С помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния было показано, что в белково-полисахаридных гидрогелях не образуются морфологические структуры на основе отдельных компонентов. Наличие углеродных нанотрубок в этих гелях оказывает стабилизирующее воздействие на систему, выступая в качестве «матрицы» для формирования в них супрамолекулярной структуры и расширяя температурный диапазон использования исследованных композитов, одновременно подавляя процессы сегрегации и кристаллизации компонентов системы. Добавление углеродных нанотрубок даже в небольших количествах приводит к увеличению значений структурных параметров в целом и стабилизирует эти параметры в диапазоне рабочих температур, что, по-видимому, указывает на высокую степень сшивки, возникающую в гидрогелях в присутствии углеродных нанотрубок.

Работа поддержана грантом РФФ (23-64-10020).

## СУЛЬФАТЫ $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ И $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ : ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И АЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Демина С.В.<sup>1,2</sup>\*, Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

\*demina.sofiya@bk.ru

В настоящей работе приводятся результаты исследований сульфатов  $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $\alpha\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ . Рассмотрены их кристаллические структуры с позиции фундаментальных строительных единиц, сделан научный задел и подготовлена теоретическая база для дальнейшего изучения ионной проводимости, сделаны выводы о стабильности этих материалов при температурных вариациях. Методом порошковой терморентгенографии выполнено исследование полиморфных превращений и термического расширения  $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  и  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ . Измерение выполнено с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV. Проведен комплексный термический анализ (ДСК+ТГ) для анализа эндо- и экзотермических эффектов, происходящих *in situ* в сульфатах  $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$  и  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Сульфат  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  кристаллизуется в с.г. лангбейнита  $P2_13$ ,  $a = 10.553(3)$  Å [1]. Основой кристаллической структуры  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  является каркас  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , состоящий из связанных по вершинам структурных единиц  $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ . Октаэдр  $\text{CaO}_6$  связывается с тетраэдрами  $\text{SO}_4$  по вершинам. Подобные структурные единицы (модули)  $M(\text{TO}_4)_6$  были выделены впервые в [2] для описания октаэдрических-тетраэдрических каркасов. Результаты исследования термического расширения  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  показали отсутствие фазовых переходов в температурном интервале 25—900 °С. Коэффициенты термического расширения изменяются от  $\alpha_a = 10.4(2)$  при 25 °С до  $\alpha_a = 14.2(2) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при 900 °С. По результатам ДСК и ТГ плавление происходит при температуре 1049 °С.

$\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  кристаллизуется в пр. гр.  $Pm\bar{c}n$  ( $a = 5.9834(1)$ ,  $b = 10.4492(2)$ ,  $c = 7.8292(2)$  Å). Основой кристаллической структуры  $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  [3] является каркас  $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ , состоящий из фундаментальных строительных единиц  $\text{Rb}(\text{SO}_4)_6$ , связанных по вершинам. Изучено термическое расширение полиморфов в широком интервале температур -170—1000 °С. Сульфат  $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  испытывает отрицательное термическое расширение от -170 до -130 °С ( $\alpha_a = -10.3(3)$ ,  $\alpha_b = -8.6(2)$ ,  $\alpha_c = -9.7(2) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при -170 °С). При температуре

675 °С низкотемпературная модификация  $\beta$ -Rb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) переходит в высокотемпературную  $\alpha$ -Rb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>), который кристаллизуется в пр. гр. *R6<sub>3</sub>/mmc* ( $a = 6.129(2)$ ,  $c = 8.460(5)$  Å). Коэффициенты термического расширения  $\beta$ -Rb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) до полиморфного перехода составляют  $\alpha_a = 36.9(6)$ ,  $\alpha_b = 21.23(7)$ ,  $\alpha_c = 144.4(8) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при 650 °С. Коэффициенты термического расширения  $\alpha$ -Rb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) после полиморфного перехода составляют  $\alpha_a = 32.4(1)$ ,  $\alpha_c = 92.1(9) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при 675 °С. Кристаллическую структуру  $\alpha$ -Rb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) также слагает каркас Rb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>), связанный по ребрам, а структура фундаментальных строительных единиц Rb(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> претерпевает изменения: атомы кислорода статистически разупорядочены с заселенностью 1/4.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (№23-77-10066) и с использованием оборудования СПбГУ РЦ РДМИ*

[1] Boujelben M., Toumi M., Mhiri T., 2007, Acta Cryst. **63**. 157.

[2] Weber H.J., Schulz M., Schmitz S., 1989, J. of Phys.: Cond. Mat. **1**. 8543-8557.

[3] Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В., 1975, Кристаллография. **20**. 556–566.

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ  
ГИДРОСЕЛЕНИТ-ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
(АММОНИЯ) – КАДМИЯ**

Дмитриев Д.Н.<sup>1,2,\*</sup>, Киреев В.Е.<sup>2,3</sup>, Гришаев В.Ю.<sup>4</sup>, Сийдра О.И.<sup>4</sup>,  
Чаркин Д.О.<sup>1,2</sup>, Аксенов С.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991,  
Москва, Россия, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3*

<sup>2</sup> *ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209, Апатиты, Россия, мкр.  
Академгородок, д. 10А*

<sup>3</sup> *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991,  
Москва, Россия, Ленинские Горы, д. 1, стр. 73*

<sup>4</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет  
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9  
\* ddn063@gmail.com*

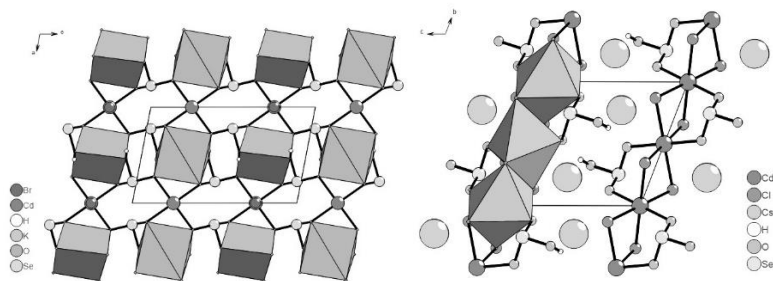
Сочетание неподеленной электронной пары и анионов галогена или нитрата широко используется при конструировании неорганических каркасов с пониженной размерностью, высокой пористостью и/или нелинейно-оптической активностью [1]. Наиболее часто в поисковых синтезах используются анионы с неподеленными парами (селениты, теллуриды и иодаты).

Химия каркасов, построенных с участием водородных связей на основе частично протонированных анионов или молекул свободных кислот, на текущий момент исследована слабее. Существенные успехи достигнуты в химии кислых селенитов и со-кристаллов селенистой кислоты с неорганическими солями, которые проявляют не только структурное разнообразие, но и перспективные свойства, в частности, НЛО-активность и двулучепреломление.

В настоящей работе проведен поиск новых соединений в системах  $CdX_2 - MX - H_2SeO_3 - H_2O$  ( $X = Cl, Br; M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$ ). Поиск проводили, растворяя в воде галогениды металлов и селенистую кислоту в соотношении  $MX:CdX_2:H_2SeO_3 = 1:1:3$  с последующим изотермическим испарением раствора при нормальных условиях. Кристаллы формировались в течение 5 – 25 дней.

Со всеми катионами, кроме  $M = Na$ , образуются новые кислые селенит-галогениды, которые относятся к двум структурным типам. Преобладающее большинство новых соединений имеет состав  $MCd(HSeO_3)X_2$  (структурный тип  $RbCu(HSeO_3)Cl_2$  [2]). Единственным

исключением является  $\text{KCd}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}$ , который относится к семейству «слоистых гидроселенитов» [3]. Катионы аммония ведут себя как кристаллохимические аналоги катионов «тяжелых» щелочных металлов.



**Рис. 1.** Кристаллические структуры новых гидроселенит-бромида калия-кадмия (справа) и гидроселенит-хлорида цезия-кадмия (слева).

[1] Jo V., Kim M.K., Lee D.W., Shim I.W., Ok K.M., 2010, Inorg. Chem., **49**, 2990–2995.

[2] Charkin D.O., Markovski M.R., Siidra O.I., Nekrasova D.O., Grishayev V.Y., 2019, Z. KRIST-CRYST. MATER., **234**, 739-747.

[3] Jin Y., Zhu W., Chen D., Huang Q., Li Y., Lü M., 2024, Inorg. Chim. Acta, **559**, 121786.

## НОВЫЕ АМИНОСОДЕРЖАЩИЕ БИЦИКЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ: ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОХИМИИ НА УПАКОВКУ

Добрынин А.Б.<sup>1,2,@</sup>

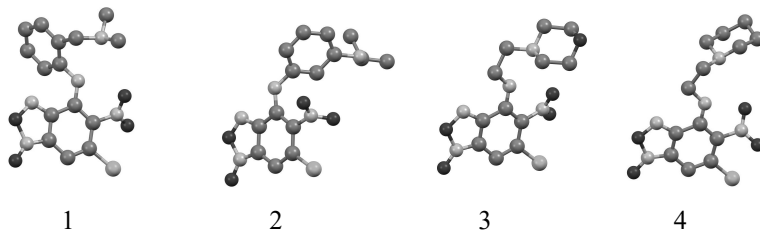
<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ», Казань, Россия  
420111, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 10.

@aldo@iopc.ru

Изучена молекулярная и кристаллическая структура некоторых новых аминоксодержащих бензофуросанов

Кристаллическая структура новых аминоксодержащих бензофуросанов содержит две сильные группы, участвующие в образовании водородных связей: активную кислородсодержащую нитрогруппу в качестве акцептора и N-H-группу в качестве донора. Эти группы создают большое количество внутри- и межмолекулярных взаимодействий типа N=O...H-N. В кристаллах этих соединений также присутствуют слабые взаимодействия типа C-H...O, которые приводят к образованию сложных трехмерных структур.



В данных структурах атом хлора участвует во внутримолекулярном контакте Cl...O-типа с участием нитрогруппы. Соединения 2 и 4 кристаллизуются в моноклинных группах и за счет упаковки молекул образуется дополнительный межмолекулярный контакт Cl...O-типа, который стабилизирует данный кристалл. У соединений 1 и 3, которые кристаллизуются в ромбической или триклинной группе, такого взаимодействия нет.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00284).

**УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА  
МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ MgSiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ПРИ ВЫСОКИХ  
ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ**

Дымшиц А.М. <sup>@ 1</sup>, Дорогогоупец П.И.

*Институт земной коры СО РАН*

<sup>@</sup> a.dymshits@gmail.com

Знание о фазовых превращениях в минералах очень важно для понимания глубинного строения Земли. В данном исследовании приводится расчет уравнений состояния Кунка-Эйнштейна для минеральных фаз в системе MgSiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (пироп и Al-акимотоит), проведенный на основе совместного анализа экспериментально измеренных изобарной теплоемкости, модулей сжатия, теплового расширения, а также давления (*P*)–объема элементарной ячейки (*V*)–температуры (*T*) [1].

На основе полученной модели, объемный модуль сжатия и его производная по давлению составляют для граната (Al-акимотоита):  $K_{0,T} = 169$  (220) ГПа,  $K'_{0,T} = 4,8$  (4,9) и  $V_0 = 1501,7$  (260,6) Å. Оптимизированные параметры включают две Эйнштейновские температуры  $\theta_1 = 331$  (451) и  $\theta_2 = 1093$  (995) К, параметр Грюнайзена при стандартных условиях  $\gamma_0 = 1,77$  (2,00) и при предельном сжатии  $\gamma_\infty = 0$  с  $\beta = 1,12$  (1,41). Рассчитанное значение коэффициента теплового расширения  $\alpha = 2,34$  (2,71) · 10<sup>-5</sup> К<sup>-1</sup>, а термодинамический параметр Грюнайзена  $\gamma_{th} = 1,41$  (2,00).

Полученные уравнения состояния для граната (пиропа) и Al-акимотоита в сочетании с литературными данными для бриджманита и корунда, позволили рассчитать фазовую диаграмму в системе MgSiO<sub>3</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вплоть до условий нижней мантии. Превращение пиропа в бриджманит + корунд имеет слегка положительный наклон Клапейрона ( $dP/dT = 2,1$  МПа/К). При  $T=1250-1570$  К и  $P=23-27$  ГПа обнаружено поле стабильности Al-акимотоита. При  $P$  выше 24–27 ГПа Al-акимотоит трансформируется в бриджманит+корундовую ассоциацию с резко отрицательным наклоном Клапейрона.

Расчеты скоростей звука показывают, что превращение пиропа в бриджманит + корунд увеличивает  $V_p$  и  $V_s$  до 9 и 20 % (Рисунок). Столь большой скачок скоростей звука показывает, что пост-гранатовый переход является лучшим кандидатом, чем пост-акимотоитовый, для объяснения так называемого «двойного разрыва» в основании границы переходной зоны/нижней мантии Земли, в сочетании с фазовым

переходом рингвудита в ассоциацию бриджманит + ферропериклаз. Увеличение скорости звука, связанное с образованием и растворением Al-акимотоита, вряд ли может вносить действительно ощутимый вклад в основании границы переходной зоны/нижней мантии Земли.

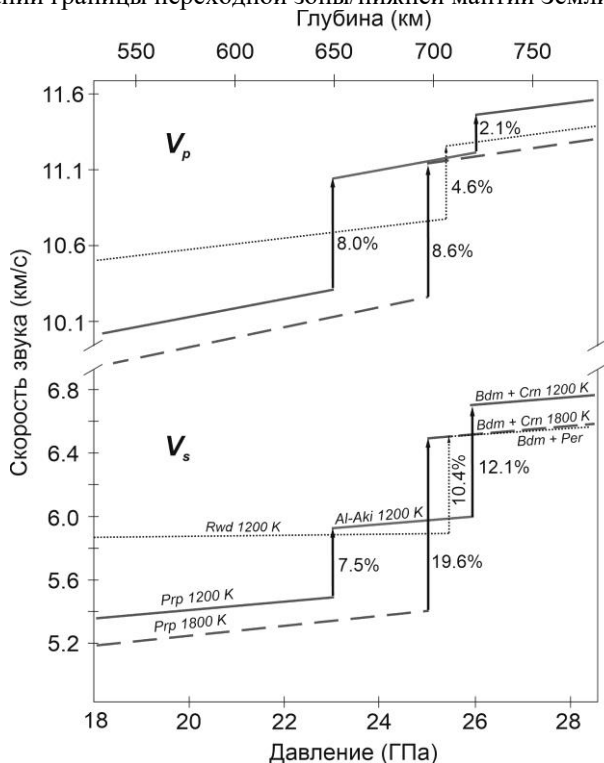


Рисунок. Изменения скоростей звука ( $V_s$ ,  $V_p$ ), при переходе пироп→Al-акимотоит→бриджманит + корунд, рассчитанные при температурах 1200 и 1800 К. Пост-шпинельный переход рингвудита (Rwd) в бриджманит (Bdm) + периклаз (Per) показан для сравнения [2].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-10073, <https://rscf.ru/project/22-77-10073/>.

[1] Dymshits A.M., Dorogokupets P.I., Sharygin I.S., Shatskiy A.F., 2023. Phys. Earth. Pl. Int. **343**. 107086

[2] Hao S., Wang W., Qian W., Wu Z., 2019. Earth Pl. Sci. Lett. **528**. 115830



# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА НА ПОЛИМОРФИЗМ КАРБАМАЗЕПИНА

Желтикова Д.Я.<sup>1,2,@</sup>, Лосев Е.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*

@ d.zheltikova@g.nsu.ru

Полиморфизм – это явление существования твёрдых веществ в виде соединений с различной кристаллической структурой. Проблема установления наличия полиморфных модификаций для молекулярных кристаллов, а также областей устойчивости той или иной формы является актуальным направлением исследования, поскольку различия в кристаллической упаковке молекул приводит к различиям физико-химических свойств [1]. Это имеет особое значение для фармацевтически активных веществ.

Объектом данного исследования является карбамазепин – противоэпилептическое лекарственное средство, одобренное к применению в 1964 г. и до сих пор продающееся под такими торговыми названиями как «Тегретол», «Зептол», «Финлепсин» и др. Карбамазепин на данный момент имеет 5 полиморфных модификаций, для которых установлены кристаллические структуры. Различные полиморфные модификации карбамазепина могут отличаться по скорости растворения, пиковой концентрации препарата и его биодоступности [2].

В данной работе исследуется влияние добавок насыщенных монокарбоновых кислот на полиморфные переходы термодинамически стабильной модификации карбамазепина (III) в его метастабильные формы. Показано значительное увеличение скорости перехода из III формы карбамазепина во II модификацию при использовании каталитического количества (5 мольных %) карбоновых кислот с длиной углеродного остова C16 и C18 в механохимическом эксперименте (пальмитиновая и стеариновая кислоты, соответственно). Методом ДСК оценено изменение температур плавления бинарных смесей «карбамазепин-карбоновая кислота» по отношению к температуре плавления отдельных насыщенных карбоновых кислот. Эксперименты по растворению стабильной формы карбамазепина в расплавах жирных кислот демонстрируют рост игольчатых кристаллов метастабильной формы II, что говорит о возможности получения

данного полиморфа карбамазепина в отсутствие механического воздействия. Обсуждается потенциальный механизм наблюдаемого полиморфного превращения, основанный на знании кристаллических структур полиморфов карбамазепина.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0032), а также программы «Приоритет-2030» в Новосибирском государственном университете.

[1] Bernstein, J. (2020). *Polymorphism in Molecular Crystals 2e* (Vol. 30). International Union of Crystal.

[2] Kobayashi, Y., Ito, S., Itai, S., & Yamamoto, K. (2000). *Physicochemical properties and bioavailability of carbamazepine polymorphs and dihydrate*. International journal of pharmaceutics, 193(2), 137-146.

**ПЕРВОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ MN В  
ГЕТЕРОФИЛЛОСИЛИКАТАХ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ  
ИСХОДНЫХ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФОРМ**

Житова Е.С.<sup>1@</sup>, Золотарев А.А.<sup>2</sup>, Кривовичев С.В.<sup>2,3</sup>, Яковечук В.Н.<sup>3</sup>,

Шендрик Р.Ю.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет*

<sup>3</sup>*Кольский научный центр*

<sup>4</sup>*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН*

@ [zhitova\\_es@mail.ru](mailto:zhitova_es@mail.ru)

Изучение поведения куплетскита  $K_2NaMn^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  и цезийкуплетскита  $Cs_2NaMn^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  при повышенной температуре - часть ранее начатого нами исследования по высокотемпературному поведению гетерофиллосиликатов [титаносиликатов в которых чередуются гетерополиэдрические (H) и октаэдрические (O) структурные фрагменты, образуя НОН последовательность]. Ранее нами изучено поведение Fe-аналога куплетскита – астрофиллита  $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  при повышенной температуре, для которого впервые было обнаружено окисление железа, сопровождающееся депротонированием, дефторированием и переходом минерала в высокотемпературную форму с сокращением параметров и объема элементарной ячейки, перераспределением валентных усилий и геометрическими искажениями [1]. Изучение родственного куплетскиту и цезийкуплетскиту минерала – лобановита  $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$  показало, что процесс окисления железа в нем сопровождался перераспределением катионов в октаэдрическом слое (за 30 минут) с переходом в высокотемпературную форму по принципу «монокристалл-в-монокристалл» [Zhitova et al., 2019]. Наше внимание к куплетскиту и цезийкуплетскиту было привлечено, поскольку они изоструктурны астрофиллиту, но основным двухвалентным катионом в них является марганец.

В работе исследован образец куплетскита из Хибинского щелочного массива (Кольский п-ов, Россия) и цезийкуплетскита из щелочного массива Дара-Пиоз (Гармский район Таджикистана).

Минералы были исследованы с помощью терморентгенографии, монокристалльной рентгеновской дифракции исходных и прокаленных

форм, синхронного термического анализа, мессбауэровской и инфракрасной спектроскопии исходных и прокаленных форм.

Куплетскит и цезийкуплетскит испытывают фазовое превращение при температуре около 500 °С с переходом в высокотемпературную форму, стабильную до 800 °С. Высокотемпературные формы обоих минералов регистрируются по смещению рефлексов на порошковой рентгенограмме в область больших углов 2-тета. Мессбауэровская спектроскопия фиксирует окисление железа, а инфракрасная спектроскопия дегидроксилирование обоих минералов. Монокристаллическая и порошковая рентгеновская дифракция показывает объемное сжатие для куплетскита и цезийкуплетскита аналогичное таковому в астрофиллите, хотя содержание железа в них сильно отличается, что натолкнуло нас на мысль об окислении марганца совместно с железом. Окисление марганца было подтверждено с помощью оптической спектроскопии. Анализ фигур термического расширения при температурах 300 и 650 °С показывает достаточно близкое поведение астрофиллита и куплетскита, в то время как цезийкуплетскит ведет себя отлично от них в обоих интервалах.

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ 22-77-10036 с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель». ИК и оптическая спектроскопия были выполнены с использованием оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований».

[1] Zhitova E.S. et al., 2017. Phys. Chem. Miner. 44. 595-613.

[2] Zhitova et al., 2019. Acta Crystallogr. B. 75(4). 578-590.

## НОВЫЕ ФОСФАТЫ СТРОНЦИЯ-МАРГАНЦА СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТА

Жуковская Е.С.<sup>1,@</sup>, Дейнеко Д.В.<sup>1</sup>, Сипина Е.В.<sup>2</sup>, Таиров С.А.<sup>1</sup>

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

<sup>1</sup>химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>физический факультет, Москва, Россия

@evg.zhukovskaya@gmail.com

В настоящее время в качестве источников освещения активно используются светодиоды. Одной из их основных проблем является определение оптимальной матрицы для катионов-активаторов люминесценции для достижения наибольшей интенсивности фотолюминесценции. Известно, что перспективными матрицами являются вещества на основе фосфатов кальция и стронция со структурой типа минерала витлокита [1].

Методом твердофазного синтеза получена серия новых фосфатов стронция состава  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ . Установлено, что эти соединения изоструктурны  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Определено, что предел концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , соответствующий образованию чистого стронцийвитлокита, составляет  $x \geq 0,8$ . Для образца с  $x=0,6$  наблюдается образование примесной фазы фосфата стронция-европия, для  $0,2 \leq x < 0,6$  помимо этой фазы наблюдается примесь фосфата стронция. Для образцов с  $x > 0,2$  фаза витлокита не образуется. Все составы подтверждены методом рентгеноструктурного анализа и методом генерации второй оптической гармоники.

Обнаружено, что для данных образцов наблюдается частичное восстановление ионов  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{2+}$  на воздухе. Это подтверждено методами люминесцентной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса. В спектрах фотолюминесценции, полученных при возбуждении на 370 нм, наблюдаются переходы как  $4f\ 5d-4f\ \text{Eu}^{2+}$ , так и  $4f-4f\ \text{Eu}^{3+}$ . Суммарная интегральная интенсивность спектров фотолюминесценции, регистрируемых при 395 нм, уменьшалась с увеличением концентрации ионов марганца из-за эффекта тушения  $\text{Eu}^{3+}$  уровнями  $\text{Mn}^{2+}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-10007).*

[1] Dong X., Zhang J., Zhang X., Hao Z., Luo Y., 2014, J. Alloys Compd. **587**. 493–496.

**ПОИСК ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ТИП  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХИРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, НА  
ОСНОВЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ И ИХ РАСТВОРИМОСТИ В  
АЛКАНАХ**

**Захарычев Д.В.<sup>1,®</sup>, Лодочникова О.А.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ  
Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*

*® dmzakhar@gmail.com*

Способ кристаллизации хирального вещества (псевдорацемат, рацемическое соединение или рацемический конгломерат – в классической стереохимии; индуцированные кристаллизацией стереохимические трансформации хиральных органических молекул – в супрамолекулярной динамической стереохимии) определяется в первую очередь соотношением термодинамических потенциалов соответствующих кристаллических форм. В данном контексте представляется важным выявление систематических тенденций в изменении энергетических соотношений между фазами различных соединений при варьировании структуры. Обнаружение таких тенденций может дать возможность целенаправленного внесения изменений в структуру с целью управления термодинамической предпочтительностью кристаллизации такой системы в желаемой конфигурации. Для их выявления предлагается использовать данные по растворимости в алкане (циклогексане) и термохимические параметры плавления кристаллических форм при систематическом варьировании структуры. Такой подход был использован нами для сопоставления энергетических характеристик кристаллических структур производных природного соединения стевииола. Следует отметить, что это дает возможность построить термодинамические циклы для оценки энергий метастабильных фаз, для которых прямое экспериментальное определение их невозможно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 22-13-00284.

## РАСЧЁТ ТЕМПЕРАТУРЫ БОЗЕ-КОНДЕНСАЦИИ ЭКСИТОНОВ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ EuO

Иванов И.А.<sup>1</sup>, Нургулеев Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ТГПУ им. Л.Н.Толстого, Тула, Россия, igor.ii01@yandex.ru

Гетероструктура – периодическая структура, состоящая из слоёв полупроводников с разным химическим составом. В гетероструктурах на основе EuO кристаллическая структура одного полупроводника переходит без нарушения в кристаллическую структуру другого. Для образования сверхрешётки необходимо обеспечить минимальное рассогласование периодов кристаллических решёток материалов, её образующих, которое составляет не более чем 0,5 % [1]. Постоянные решёток полупроводников EuO и SrO хорошо согласуются по значениям: у EuO – 0,5144 нм, у SrO – 0,5083 нм. В гетероструктурах и сверхрешётках EuO – SrO образуются как триплетные, так и синглетные экситоны. Триплетные экситоны являются магнитными, синглетные экситоны – немагнитными. В EuO триплетные экситоны образуются при переходе электрона с *4f*-уровня, расположенного в запрещённой зоне, в зону проводимости. Также эти экситоны образуются при переходе электрона из валентной зоны на *5d*-уровень, расположенный ниже дна зоны проводимости. Кристаллическим полем EuO *5d*-уровни расщепляются на триплетный *5d<sub>12g</sub>* и дуплетный *5d<sub>11g</sub>* подуровни. Действием кристаллического поля на *4f*-электроны при этом пренебрегают. Важной задачей является поиск материалов с возможностью реализации бозе-конденсации экситонов.

Гетероструктуры на основе EuO с большим временем жизни экситонов являются перспективными материалами для получения в них бозе-конденсата при комнатной температуре. Поэтому задачей настоящей работы является расчёт температуры бозе-конденсации экситонов в гетероструктурах на основе EuO. Температура бозе-конденсации в экситонах может быть получена из равенства длины волны де-Бройля для электрона  $\lambda$  и среднего расстояния между электронами и дырками  $a_0$ :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{m^*T}} \quad (1)$$

$$a_0 = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \quad (2)$$

$$\lambda = a_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{m^*T}} = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \quad (3)$$

$$T_{BC} = \frac{\hbar^2}{m^*} n^{2/3} \sim 33K \quad (4)$$

где  $n$  – концентрация экситонной жидкости,  $m^*$  – эффективная масса экситона, равная для EuO  $4,31 \cdot 10^{-31}$  кг,  $N$  – число бозе-частиц,  $V$  – объём, занимаемый бозе-частицами. В работе [2] температура бозе-конденсации экситонов для халькогенита европия оценена в величину около 16 К. В настоящей работе был проведён расчёт температуры бозе-конденсации экситонов в гетероструктурах на основе EuO. Для магнитных полупроводников, в том числе халькогенидов европия, температура бозе-конденсации не должна превысить температуру Кюри. В настоящей работе температура бозе-конденсации меньше температуры Кюри для халькогенита европия и в нём существуют магнитный порядок и триплетные экситоны. Температура бозе-конденсации в магнитном полупроводнике EuO составляет порядка комнатной температуры. В данном случае температура бозе-конденсации для халькогенита европия имеет порядок, сопоставимый с литературными данными.

#### Список литературы

[1] Наноразмерные ферромагнитные гетеросистемы: Монография/ Ю. Ф. Головнёв. – Тула: Издательство Тульского государственного педагогического университета им. Л. Н. Толстого, 2007. – 262 с.

[2] Ю.Ф. Головнёв, А.Б. Лаковцев Фазовая диаграмма магнитоэкситонов в наноразмерных гетеросистемах на основе ферромагнитных полупроводников. Вестник ЮУрГУ, №9, 2010, с. 32 – 37



## НЕТРИВИАЛЬНЫЕ ПУТИ МЕЖАТОМНОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛАХ НЕКОТОРЫХ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНОВ

Ившин К.А.<sup>1,®</sup>, Карташов С.В.<sup>1</sup>, Сайфина А.Ф.<sup>1</sup>, Файзуллин Р.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической и физической химии*

*им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН*

® kamil.ivshin@yandex.ru

В работе проведено детальное рассмотрение путей реализации межатомного переноса заряда и описаны внутри- и межмолекулярные нековалентные взаимодействия в кристаллах F<sub>2</sub>TCNQ и F<sub>4</sub>TCNQ с плоским супрамолекулярным мотивом в контексте силового подхода. Показана роль участвующих атомов как доноров и акцепторов электронной плотности. Так, в кристалле F<sub>2</sub>TCNQ атомы азота выступают как в роли окьюпаеров электронов в гетероатомных контактах, например, водородных связях. Интересно, что в кристалле F<sub>4</sub>TCNQ атомы фтора выступают в роли одновременно контрибьютора и окьюпаера электронной плотности в рамках одного нековалентного взаимодействия F<sup>••</sup>F. Обнаружено, что весомый вклад в перенос заряда вносят атомы молекул из параллельных слоев.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-10191).

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОКСАЛАТОВ**  
**ГРУППЫ ГУМБОЛЬДТИНА  $Me^{2+}(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  ( $Me = Fe, Mn, Mg,$**   
 **$Zn, Ni, Co$ )**

Изатулина А.Р.<sup>@</sup>, Корнеев А.В., Кузьмина М.А., Гуржий В.В., Франк-Каменецкая О.В.

*Каф. Кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет*

<sup>@</sup> [alina.izatulina@mail.ru](mailto:alina.izatulina@mail.ru)

Оксалатные минералы (соли щавелевой кислоты) составляют большую группу органических минералов. Оксалатные минералы содержат различные катионы: щелочные, щелочноземельные, переходные и редкоземельные элементы, образуются при контакте горных пород с грунтовыми водами, содержащими растворенные продукты жизнедеятельности птиц и летучих мышей. Также источником щавелевой кислоты является целый ряд лишайников и бактерий, находящихся непосредственно в контакте с горными породами, что также приводит к образованию оксалатов. В настоящее время интерес к данной группе соединений вызван биотехнологиями, в которых используются оксалатпродуцирующие микроорганизмы, связывающие катионы в нерастворимые оксалаты с целью концентрирования ценных металлов или очистки объектов окружающей среды от загрязнения металлами. Кристаллохимические исследования показали, что оксалаты группы гумбольдтина характеризуются различными типами симметрии, а именно: моноклиная  $\alpha$ -фаза (пр. гр.  $C2/c$ ), разупорядоченная моноклиная OD-фаза (пр. гр.  $C2/c$ ), характеризующаяся высокой степенью беспорядка и микронапряжениями в кристаллах моноклиная ODS-фаза (пр.гр.  $C2/c$ ), ромбическая фаза (пр. гр.  $Fddd$ ) и ромбическая  $\beta$ -фаза (пр.гр.  $Sscm$ ). Моноклиная упорядоченная  $\alpha$ -фаза (пр. гр.  $C2/c$ ) получена для оксалатов марганца (аналог линдбергита) и железа (аналог гумбольдтина). Частично разупорядоченная моноклиная OD-фаза (пр. гр.  $C2/c$ ) получена в оксалатах железа, никеля (аналог андрейбулахита). Кристаллическая структура этой фазы отличается от  $\alpha$ -фазы смещением части металл-оксалатных цепочек вдоль направления  $b$  на 0.5, что приводит к разупорядочению структуры и изменению параметров элементарной ячейки, приближая структуру к ромбической. Степень разупорядочения характеризуется долей смещённых цепочек. Ромбическая  $\beta$ -фаза (пр. гр.  $Fddd$ ) характерна для

оксалата магния (аналог глушинскита). Полученные в работе результаты расширяют наши представления о кристаллохимии и кристаллогенезисе оксалатных биоминералов и могут найти применение в усовершенствовании биотехнологий, связанных с образованием нерастворимых оксалатов под действием микроорганизмов.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 19-17-00141). Рентгеновские исследования проведены в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.*

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АРКТИТА $BaCa_7Na_5(PO_4)_6F_3$ ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА

Ильин Г.С.<sup>1@</sup>, Дейнеко Д.В.<sup>1,2</sup>, Панкрушина Е.А.<sup>1,3</sup>, Булатов В.А.<sup>3</sup>,  
Шендрик Р.Ю.<sup>4</sup>, Чуканов Н.В.<sup>5</sup>, Аксенов С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет, Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

<sup>4</sup> *Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия*

<sup>5</sup> *ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
Черноголовка, Россия*

@ g.ilin@ksc.ru

Арктит с идеализированной формулой  $BaCa_7Na_5(PO_4)_6F_3$ , обнаруженный в Хибинском массиве в 1977 г., является пневматолито-гидротермальным минералом, кристаллизующимся из пересыщенных щелочами силикатно-солевых жидкостей на конечных этапах формирования агпаитовых нефелиновых сиенитов [1]. В настоящее время арктит входит в одноименную минералогическую надгруппу [2].

В 2022 г. при обследовании отвалов породы на г. Юкспор были обнаружены многочисленные зерна арктита (размером до 5 мм) с яркой люминесценцией в синем спектре при облучении УФ 365 нм. Судя по литературным данным, это первая подобная находка арктита на г. Юкспор. В данной работе мы повторно изучили кристаллическую структуру арктита методом рентгеноструктурного анализа, исследовали тонкие особенности строения с помощью ИК- и КР-спектроскопии (в том числе при высоких температурах), а также люминесцентной спектроскопии.

Химический состав определен на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100 в ЦКП "Геоаналитик" (г. Екатеринбург). Эмпирическая формула, рассчитанная на 27 анионов (O+F), имеет вид ( $Z = 3$ ):  $Ba_{1.03}Ca_{6.94}Na_{4.9}Ce_{0.07}La_{0.03}(P_{6.07}O_{24.04})F_{2.96}$ .

Рентгеноструктурные исследования арктита выполнены на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (HyPix-детектор; MoK $\alpha$ -излучение). Параметры тригональной ячейки:  $a = 7.0773(1)$ ,  $c = 41.2197(6)$  Å,  $V = 1788.01(4)$  Å<sup>3</sup>; пр. гр.  $R-3m$ . Структура уточнена до итогового значения  $R = 1.79\%$  в анизотропном приближении с использованием  $829 I > 3\sigma(I)$ .

Кристаллическая структура арктита с горы Юкспор в целом близка к ранее изученной [3]. В ней можно выделить два типа слоев, которые чередуются вдоль параметра  $c$ : слой **I** состава  $\{\text{Ba}(\text{PO}_4)_2\}$  образован крупными икосаэдрами бария, которые объединяются с помощью  $\text{PO}_4$ -тетраэдров; слой **II** состава  $\{[\text{F}_3\text{Ca}_7\text{Na}_5](\text{PO}_4)_4\}$  образован анионоцентрированными тримерами и изолированными  $\text{PO}_4$ -тетраэдрами. В настоящая время представители надгруппы арктита входят в обширное структурное семейство «антиперовскитов» [4].

КР спектр и анализ динамики решетки выполнены в диапазоне температур 83–873 К с использованием спектрометра Labram HR Evolution оборудованного термоприставкой Linkam TSM 600 (возбуждение 633 нм). Для арктита набор фононных мод в центре зоны Бриллюэна имеет вид:  $\Gamma = 19A_{1g} + 6A_{1u} + 6A_{2g} + 20A_{2u} + 26E_u + 25E_g$ . По данным температурно-зависимой рамановской спектроскопии арктит стабилен до  $\sim 693$  К, после чего наблюдалось его разрушение. В диапазоне температур 83–673 К для большинства мод наблюдается монотонный сдвиг в низкоэнергетическую область и уширение линий.

ИК спектр арктита снят на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел  $360\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ . ИК-спектр арктита с г. Юкспор отличается от ИК-спектра голотипного образца этого минерала [5] присутствием дополнительных слабых полос валентных (при  $3175$  и  $3320\text{ см}^{-1}$ ) и либрационных (при  $706$  и  $741\text{ см}^{-1}$ ) колебаний ионов  $\text{OH}^-$ .

Измерение спектров возбуждения и излучения фотолуминесценции проводилось на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent Technologies). На спектрах излучения фотолуминесценции, зарегистрированных при  $365$  нм и  $254$  нм возбуждающего излучения, присутствует набор полос, профиль которых не изменяется. Спектры имеют слабую интенсивность. Полоса в области  $450\text{--}550$  нм, предположительно, соответствует  $\text{Eu}^{2+}$ . Также в спектре можно выделить 3 полосы, относящиеся к ионам  $\text{Sm}^{3+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ №20-77-10065-П.

- [1] Хомяков А. П. и др., 1981. Записки ВМО. **110** (4). 506–508.
- [2] Juroszek R. и др., 2022. Mineral. Mag. **86** (6). 929–939.
- [3] Соколова Е. В. и др., 1984. ДАН СССР. **274** (1). 78–83.
- [4] Krivovichev S.V., 2024. Coord. Chem. Rev. **498**. 215484
- [5] Chukanov N.V., 2014. Infrared spectra of mineral species. 1726 p.

## ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ АЗОТА В СТРУКТУРАХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Каддик П.П.<sup>1</sup>®, Карасев М.О.<sup>1</sup>, Пушкин Д.В.<sup>1</sup>, Карасева И.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Самарский национальный исследовательский университет*

*им. академика С.П. Королева, Самара, Россия*

<sup>2</sup>*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*

® *polinakaddk6@gmail.com*

Исследование соединений, содержащих азот, является важным аспектом современной органической химии, поскольку они выполняют значимые функции. Это определяет актуальность кристаллохимического анализа, направленного на выявление ключевых стереохимических особенностей азота в молекулах, содержащих связи N–N и N–C. Был проведён анализ 6474 соединений, содержащих азот, с составом C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (где x, y, z – стехиометрические индексы), включающий изучение 16444 комплексов с составом NC<sub>n</sub>N<sub>m</sub> (где n = 0–4, m = 0–4). Кристаллохимический анализ осуществляли в рамках стереоатомно модели строение кристаллов [1].

Исходя из полученных данных, можно утверждать, что атомы азота в молекулах проявляют координационные числа (КЧ) от 1 до 4. В охарактеризованной выборке присутствуют 3063 атомов азота, проявляющих КЧ 1, 6996 двухкоординированных атомов N, 4290 атомов азота с КЧ 3 и 33 атомов азота, КЧ которых равно 4. Независимо от КЧ атомов азота, формы и симметрии их полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД), валентные и невалентные взаимодействия описываются единой линейной зависимостью значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний:

$$\Omega(\text{N}-\text{C}) = 36.72(6) - 10.10(2) \cdot d(\text{N}-\text{C}) \quad (1)$$

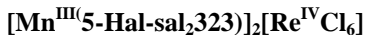
$$\Omega(\text{N}-\text{N}) = 33.6(2) - 9.88(7) \cdot d(\text{N}-\text{N}) \quad (2)$$

с коэффициентами корреляции -0.864 и -0.801 соответственно для уравнения (1) и (2).

Значения объема ПВД атомов N практически не зависят от природы координированных атомов, например в ряду NC<sub>2</sub>–NCN–NN<sub>2</sub> величина объема ПВД центрального атома принимает значения 11(1), 11(1) и 12(1) Å<sup>3</sup> соответственно. Параметр второго момента инерции атомов азота в изученной выборке варьируется от 0.086 до 0.136, в среднем составляя 0.103(6), что указывает на очевидный ковалентный характер связей N–C и N–N.

[1] Blatov V.A., Serezhkin V.N. Stereoatomic model of the structure of inorganic and coordinaton compounds. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 2. P. S105-S222.

**ВЛИЯНИЕ ГАЛОИДНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА  
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ, СПИНОВОЕ  
СОСТОЯНИЕ И МОНОИОННОЕ МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ**



Казакова А.В.<sup>1,®</sup>, Тиунова А.В.<sup>1,2</sup>, Корчагин Д.В.<sup>1</sup>, Шилов Г.В.<sup>1</sup>,  
Жидков М.В.<sup>1</sup>, Дмитриев А.И.<sup>1</sup>, Ягубский Э.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики  
и медицинской химии РАН*

<sup>2</sup> *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова*  
® kazakova@icp.ac.ru

Синтезированы катионные комплексы Mn(III) с лигандами 5-Hal-sal<sub>2</sub>323 (Hal = Cl, Br, F) и парамагнитным двухзарядным противоионом [ReCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>: [Mn(5-Cl-sal<sub>2</sub>323)]<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>] (**1**), [Mn(5-Br-sal<sub>2</sub>323)]<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>] (**2**) и [Mn(5-F-sal<sub>2</sub>323)]<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>] (**3**). Были изучены их кристаллическая структура и магнитные свойства. Изоструктурные двухкомпонентные ионные соединения (**1**) и (**2**) демонстрируют термически индуцированный спиновый переход при высокой температуре, связанный с катионной подсистемой, и индуцированную полем частотную зависимость магнитной восприимчивости при низкой температуре, в условиях отсутствия статического магнитного поля и при его наложении, связанную с анионной подсистемой. Соединение **3** имеет тот же состав, что **1** и **2**. Исследование динамических магнитных свойств полученных соединений **1**, **2** и **3** показало, что соединение **3** не является моноионным магнитом (МИМ), в отличие от соединений **1** и **2**, которые проявляют свойства МИМ. Чтобы понять причины столь сильного различия в свойствах гибридных систем 5F и 5Cl/Br, были выполнены квантово-химические расчеты катионов [Mn<sup>III</sup>(5-Hal-sal<sub>2</sub>323)] с оптимизацией геометрии в высокоспиновом (HS) и низкоспиновом состояниях (LS). Влияние галогенного заместителя в 5-м положении фенильных колец на энергетическую щель HS-LS было изучено без учета эффектов упаковки в кристаллических состояниях и влияния противоиона [ReCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Было установлено, что природа галогена в 5-м положении фенильного кольца не оказывает влияния на величину расщепления между триплетным (S=1) и квинтетным (S=2) состояниями сравниваемых комплексов. Это означает, что основным фактором,

определяющим стабилизацию спиновых состояний и характер спиновых превращений в комплексах  $[\text{Mn}(\text{5-Hal-sal}_2\text{323})]^+$ , является кристаллическая упаковка. Сравнительный анализ кристаллических структур трех комплексов показал, что стабилизация высокоспинового состояния и подавление моноионного магнетизма в F-замещенном комплексе связаны с сильным  $\pi$ - $\pi$  стэкингом между фенильными кольцами катионов Mn и укороченными контактами Mn...Re и Re...Re, соответственно. Магнитные данные хорошо коррелируют с результатами рентгеноструктурного анализа, который показал, что оба независимых катионных комплекса Mn(III) в структуре **3** находятся в высокоспиновом состоянии.

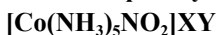
До настоящего времени в литературе был известен только один пример двухзарядного противоиона  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , обладающего индуцированным полем поведением МИМ [1]. Соединения **1** и **2** являются первыми примерами сосуществования спинового кроссовера при высоких температурах и медленной магнитной релаксации при низких гелиевых температурах в семействе катионных комплексов  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{sal-N-1,5,8,12})]^+$ .

[1] Gong D.-P., Chen J.-F., Zhao Y., Cao D.-K., 2016, Dalton Trans., **45**. 3443-3449

*Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, государственное задание № 124013100858-3*



## Влияние внешних воздействий на фоточувствительные комплексы



Калинина П.П.<sup>1</sup>@, Захаров Б.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский Государственный Университет

@ p.kalinina@g.nsu.ru

На химические превращения в твердом теле влияют не только химический состав, также значительное влияние оказывают межмолекулярные взаимодействия. Они чувствительны к внешним воздействиям на кристалл, например, к нагреву, охлаждению и давлению, они определяют структуру, анизотропию деформации кристалла, возможность протекания твердофазных химических реакций и наличие фазовых переходов. Информация о влиянии внешних воздействий на структуру позволяет понять, как изменение внешних условий влияет на протекание определенной химической реакции, а также получить информацию об анизотропии деформации структур и ее взаимосвязи с межмолекулярными взаимодействиями.

Одними из удобных объектов для изучения таких твердофазных превращений являются комплексы кобальта состава  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$ , в которых наблюдается механический отклик кристалла при реакции связевой фотоизомеризации  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{XY}$  [1-3]. Удобство использования таких комплексов кобальта для изучения взаимосвязи «состав - структура – свойства» заключается в том, что в большинстве из них не происходит разрушения кристалла при реакции фотоизомеризации. Это позволяет устанавливать их структуру и геометрию межмолекулярных взаимодействий методом рентгеноструктурного анализа, и сопоставлять изменения в ходе реакции фотоизомеризации и при внешних воздействиях как для реагентов, так и для продуктов. Наличие фотомеханического эффекта в кристаллах комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$  делает их перспективными объектами с точки зрения разработки молекулярных движителей, переключателей и устройств, позволяющих преобразовывать энергию излучения в механическую работу.

Несмотря на то, что такие объекты активно изучаются с 1980-х годов, влияние облучения, а также изменения температуры и давления на структуру для некоторых из них до сих пор остаются неизвестными. Целью работы является установление взаимосвязи между протеканием реакции фотоизомеризации, внешнесферным анионом, кристаллической структурой и анизотропией ее деформации при

внешних воздействиях. В настоящей работе исследовались не изученные ранее комплексы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$ ,  $\text{XY} = \text{BrNO}_3, \text{INO}_3, \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4, (\text{NO}_3)_2$  и комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_2\text{I}_3\text{Cl}$ , а также проводилось сравнение комплекса  $\text{XY} = \text{BrNO}_3$  с изоструктурным ему и активно изучавшимся ранее  $\text{XY} = \text{ClNO}_3$  [4,5]. Большинство исследованных комплексов были получены впервые в рамках данной работы. В работе проведен обширный кристаллохимический анализ: проведено сравнение структурных изменений в ходе реакции фотоизомеризации для исследуемых комплексов, а также выявлены основные структурные факторы, влияющие на протекание реакции фотоизомеризации и наличие фотомеханического отклика. Показано, что все изученные в ходе выполнения данной работы комплексы по-разному проявляют себя в реакции фотоизомеризации: для некоторых наблюдается полная изомеризация с сохранением кристаллической структуры, для некоторых изомеризация сопровождается разрушением кристалла, для других наблюдается частичная изомеризация в одном из комплексных катионов в независимой части. Такие различия связываются с различиями в межмолекулярных взаимодействиях и кристаллическом окружении реакционных групп в изучаемых комплексах. Для анализа кристаллического окружения реакционных групп применялось построение полиэдров Вороного-Дирихле, а также особое внимание уделялось свободным полостям в структурах и объему реакционной полости. Также структуры избранных комплексов были изучены при охлаждении до 100 К и повышении давления до 5,4 ГПа в ячейках с алмазными наковальнями. Для комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{BrNO}_3$  был обнаружен фазовый переход при повышении давления до 3 ГПа, при снятии давления происходит обратный фазовый переход. Для всех исследованных комплексов были обнаружены аномалии в изменении параметров элементарной ячейки при охлаждении не связанные с фазовыми переходами, отсутствие фазовых переходов дополнительно подтверждалось методом ДСК.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-00293, <https://rscf.ru/project/24-22-00293/>*

- [1] Boldyreva, E. V., Russ. J. Coord. Chem., 2001, 27, 297–323.
- [2] Boldyreva, E. V., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, 242, 17–52.
- [3] Naumov, P., Chem. reviews, 2015, 115(22), 12440-12490.
- [4] Sidelnikov, A. A., CrystEngComm, 2016, 18(38), 7276-7283.
- [5] Chizhik, S. A., Chem. Sci., 2016, 9(8), 2319-2335.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{FeGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$

Каниболоцкий А.В.<sup>1,\*</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>,

Богач А.В.<sup>2</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени  
М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва,  
Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской  
академии наук, Москва, Россия*

\*kanibolotskiya@list.ru

2D-материал – кристаллическое вещество, состоящее из одного слоя атомарной толщины. Если взять любой материал, обладающий магнитными свойствами, и сделать из него 2D-материал, то при комнатной температуре магнитные свойства вероятнее всего исчезнут из-за тепловых флуктуаций, которые легко разрушают магнитный порядок. Недавно получены первые магнитные 2D-материалы [1 - 3], но большинство из них неустойчивы на воздухе, что мешает их практическому применению. Данные соединения демонстрируют новые магнитоэлектрические и магнитооптические свойства, которые крайне важны для спинтроники.

Целью настоящей работы является изучение новой системы слоистых магнитных соединений  $\text{FeGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$ , разработка методики синтеза, исследование строения и свойств. Объёмные кристаллы целевых соединений можно использовать для получения 2D-материалов с помощью механического отслаивания, поскольку структурные слои, ограниченные атомами серы, связаны между собой только слабыми ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. В докладе будут представлены условия синтеза поликристаллических образцов, а также роста объёмных кристаллов с помощью химических транспортных реакций. Кристаллическое строение  $\text{FeGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$  изучено с помощью порошковой рентгеновской дифракции, определена область гомогенности. Измерения магнитных свойств объёмных образцов показывают низкотемпературное поведение типа спинового стекла с замороженными магнитными моментами, которое было бы интересно реализовать в новых двумерных устройствах спинтроники.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10019.*

- [1] Huang, B., Clark, G., Navarro-Moratalla, E. et al, 2017, Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. *Nature* **546**, 270–273
- [2] Gong, C., Li, L., Li, Z. et al, 2017, *Nature*, **546**, 265–269
- [3] Tan, C., Lee, J., Jung, SG. et al, 2018, *Nat Commun* **9**, 1554

# САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛЬУРИЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Карноухова В.А.<sup>1@</sup>, Федянин И.В.<sup>1</sup>, Воложанина А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова

РАН, г. Москва, Россия

@ v\_a\_k\_h\_h@mail.ru

Производные гликольурилов (тетрагидроимидазо[4,5-d]имидазол-2,5(1H,3H)-дионов) играют важную роль в супрамолекулярной химии и кристаллографии. Жесткий молекулярный каркас и способность образовывать различные Н-связи позволяют получать разнообразные супрамолекулярные конструкции, основой которых чаще всего служит  $R_2^2(8)$  Н-связанный синтон (Рис.1).

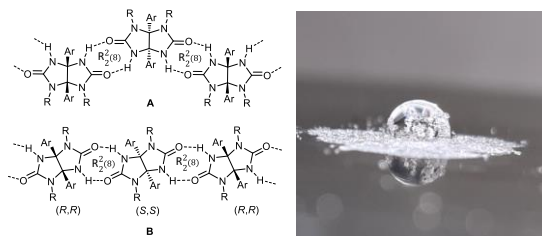


Рис. 1. Н-связанные цепи для 1,6- (А) и 1,4-дизамещенных 3а,6а-диарилгликольурилов (В) (слева); капля воды на порошке 1,6-диметил-3а,6а-дифенилгликольурила (справа).

В данной работе изучены особенности самоорганизации в кристаллах чистых производных гликольурилов и их кристаллосольватов. Выявлено влияние растворителя на размерность Н-связанных ассоциатов и морфологию кристаллов. На основе энергии парных взаимодействий и сопоставления кристаллических упаковок оценена вероятность образования различных супрамолекулярных синтонов и рассмотрена топология образующихся Н-связанных сеток. Показано, что параллельная упаковка Н-связанных цепей в некоторых случаях приводит к морфологии кристаллов с гидрофобными алкильными и арильными фрагментами на поверхности, приводя к супергидрофобным свойствам материала (Рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00238).

**НОВЫЕ ИНДИКАТОРЫ МЕЖАТОМНОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ  
СВЯЗЕЙ И ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР**

Карташов С.В.<sup>1, @</sup>, Сайфина А.Ф.<sup>1</sup>, Лодочникова О.А.<sup>1</sup>, Сташ А.И.<sup>2</sup>,

Цирельсон В.Г.<sup>3</sup>, Файзуллин Р.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической и физической химии*

*им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН*

<sup>2</sup> *Институт элементоорганических соединений*

*им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук*

<sup>3</sup> *Российский химико-технологический университет*

*им. Д. И. Менделеева*

@ ddytoofoggy@gmail.com

В работе проведено исследование нековалентных взаимодействий в кристаллах полиморфов и сольватов 16-S-дигидростевиола и 15-ен-стевиола, а также N-оксида пиколиновой кислоты, метимазола и соли Аппеля, в контексте силового подхода и анализа распределений потенциала Паули, фермионного потенциала и лапласиана электронной плотности. Для исследования привлекались данные по экспериментальному распределению электронной плотности в кристаллах указанных соединений. Обнаружено, что  $\rho$ -бассейн более электроотрицательного атома захватывает часть электронов соседнего  $\varphi_{eS}$ -бассейна электроположительного атома, что указывает на перенос электрона. Для нековалентных взаимодействий  $\varphi_k$ -граница имеет тренд быть ближе к  $\rho$ -границе. Фермионный потенциал оказался эффективным свойством для локализации электронных пар и, как следствие, для описания стереохимии нековалентных взаимодействий, в частности водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-13-00284).

**Исследование атомного и электронного строения  
нанокompозитных пленок Cu-Si методами рентгеновской и  
рентгеноэлектронной спектроскопии**

Керсновский Е.С.<sup>1@</sup>, Барков К.А.<sup>1</sup>, Польшин И.В.<sup>1</sup>, Терехов В. А.<sup>1</sup>,  
Ивков С. А.<sup>1</sup>, Чукавин А. И.<sup>1,2</sup>, Ситников А. В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

<sup>2</sup>*УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Россия*

<sup>3</sup>*Воронежский государственный технический университет, Воронеж,  
Россия*

@ kersnovsky@phys.vsu.ru

Нанокompозитные пленки Cu-Si в последнее время представляют особый интерес в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов, поскольку является более перспективной, чем используемый на данный момент углерод [1]. Однако для получения композитов Cu-Si используются высокоэнергетические методы, такие как ионно-лучевое распыление. Данному методу характерна высокая энергия частиц, падающих на подложку, в результате чего в структуре могут формироваться различные метастабильные соединения, которые влияют на конечные характеристики получаемых плёнок. Поэтому исследование атомного и электронного строения плёнок Cu-Si, полученных методом ионно-лучевого распыления, является важной задачей.

В данной работе нанокompозитные пленки Cu-Si различного состава (Cu ~ 15, 51, 65 % вес.) были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени в вакууме при давлении  $1 \cdot 10^{-5}$  торр на подложки кремния Si(100) марки КДБ-12. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-4-07  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Исследование элементного состава проводилось на РЭМ JEOL JSM-6380LV с системой микроанализа INCA 250. Исследование электронного строения плёнок Cu-Si проводилось методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) на рентгеновском спектрометре монохроматоре РСМ-500 [2] и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS с использованием высокоэффективного источника XR-50 рентгеновского излучения  $\text{MgK}\alpha$  (1253.64 eV).

По результатам рентгеновской дифракции в плёнках с низким содержанием меди (Cu ~15 вес. %) наблюдаются только низкоинтенсивные рефлексы от фазы  $\gamma$ -Cu<sub>5</sub>Si. В пленках с высоким содержанием меди >51 вес. % рефлексы от фазы  $\gamma$ -Cu<sub>5</sub>Si не наблюдаются, однако в них формируются полиморфные фазы  $\eta$ -Cu<sub>3</sub>Si и  $\eta'$ -Cu<sub>3</sub>Si, также часть меди окисляется, формируя оксид Cu<sub>2</sub>O. Кремний во всех плёнках находится в аморфном состоянии.

Анализ локального окружения атомов кремния и меди по фотоэлектронным спектрам показал, что в области электронной оболочки Si2p (Рис. 1) располагаются 4 компонента, характерные Si2p<sub>3/2</sub> и Si2p<sub>1/2</sub> чистого кремния с зарядовым состоянием Si<sup>0</sup>, а также кремний кислородным тетраэдром Si-Si<sub>3</sub>O с зарядовым состоянием Si<sup>1+</sup> и Si-O<sub>4</sub> (диоксид кремния SiO<sub>2</sub>) с зарядовым состоянием Si<sup>4+</sup>. РФЭС Cu2p спектр (Рис. 2) обнаруживает присутствие оксида Cu<sub>2</sub>O в каждой из компонент Cu2p электронной оболочки.

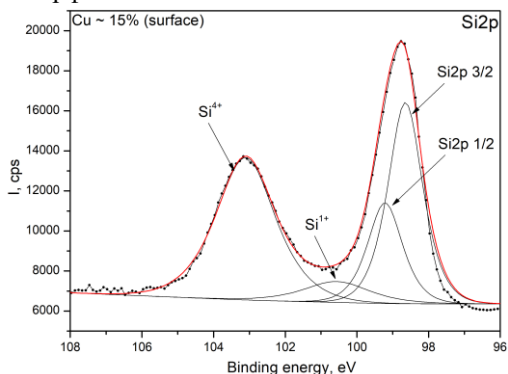


Рисунок 1. РФЭС Si 2p спектр в пленке Cu-Si с содержанием Cu~15 вес. %

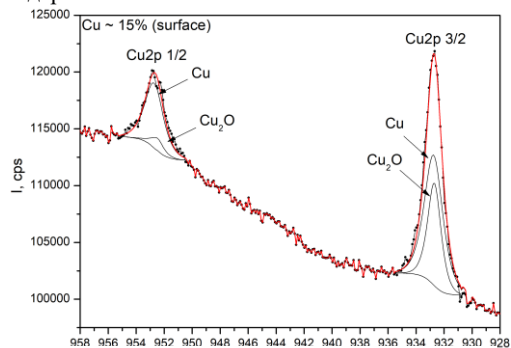


Рисунок 2. РФЭС Cu2p спектр в пленке Cu-Si с содержанием Cu~15 вес. %

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10294, <https://rscf.ru/project/23-79-10294/>.*

- [1] S.O. Kim, A. Manthiram. J. Power Sources 332 (2016) 222–229.  
 [2] V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov, Manukovskii, A. V. Schukarev, E.P. Domashevskaya. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 114–116 (2001) 895–900.



## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Pb}_8\text{O}_7\text{I}_2$

Киреев В.Е.<sup>1,3,®</sup>, Чаркин Д.О.<sup>2,3</sup>, Сиидра О.И.<sup>4</sup>, Аксенов С.М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Лаборатория арктической минералогии и материаловедения  
Кольского научного центра Российской академии наук,  
Апатиты, Россия*

<sup>4</sup>*Институт наук о Земле СПбГУ, Университетская наб., д. 7/9,  
Санкт-Петербург, 199034, Россия*

® kvad2000@yandex.ru

Несмотря на высокую токсичность, соединения свинца находят применение во многих областях в качестве функциональных материалов, например, галогенидных источников для преобразования солнечной энергии, а также сегнето- и пьезоэлектриков. Предполагается, что основной вклад в эти свойства вносит уникальное сочетание высокой поляризуемости катиона  $\text{Pb}^{2+}$  и присутствия стереохимически активной неподеленной пары электронов.

В рамках изучения бинарной системы  $\text{PbO-PbI}_2$  ранее было обнаружено и изучено новое соединение с химической формулой  $\text{Pb}_8\text{O}_7\text{I}_2$  [1], которое обладает необычной кристаллической структурой, содержащей одномерно протяженные трубчатые  $[\text{Pb}_8\text{O}_7]$ -ленты, образованные реберносвязанными  $\text{OPb}_3$ -треугольниками и  $\text{OPb}_4$ -тетраэдрами. Как и другие оксоидиды свинца, оно обладает оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн от 550 до 2000 нм. Новый оксоидид  $\text{Pb}_8\text{O}_7\text{I}_2$  является также полупроводником с шириной запрещенной зоны  $\sim 2.6$  эВ, что объясняет его интенсивную желтую окраску. При этом, есть предположения, что частичная замена  $\Gamma$  в структуре данного соединения на другие галогениды может привести к контролируемому изменению свойств и, в частности, увеличению диапазона оптической прозрачности и ширины запрещенной зоны.

Методом твердофазного синтеза были получены следующие твердые растворы замещения  $\text{Pb}_8\text{O}_7(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_2$ . Рентгенограммы полученных образцов схожи между собой и близки к рентгенограмме

$Pb_8O_7I_2$ , что указывает на гомогенность образцов и отсутствие фазовых переходов при замене I на Cl в кристаллической структуре. Параметры элементарных ячеек и их объем закономерно уменьшаются при возрастании значения  $x$ , что согласуется с ионными радиусами галогенов. В то же время, поскольку мольный процент галогенида свинца по отношению к оксиду свинца в составе исследуемого твердого раствора невелик, относительные изменения параметров элементарных ячеек весьма незначительны, равно как и смещения положений наиболее интенсивных пиков на их рентгенограммах.

По данным рентгеноструктурного анализа видно, что исходная структура сохраняется при увеличении галогена, однако замещение происходит не равномерно по всем позициям галогенов, а последовательно, что объясняет неравномерное уменьшение параметров при увеличении количества хлора в структуре. Подобное заполнение позиций наблюдается и для другого известного в литературе смешанного оксогалогенида свинца [2].

[1] D. O. Charkin et al., Highly transparent  $Pb_8O_7I_2$ , a novel lead oxyiodide, // J Solid State Chem, vol. 312, p. 123277.

[2] Chen X et al.,  $Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$ : A polar lead mixed oxyhalide with unprecedented architecture and excellent infrared nonlinear optical properties. // Angew. Chem. Int. Edit. 2020. V. 59. I. 46. P. 20323-20327

# ОСОБЕННОСТИ СТЕРЕОХИМИИ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ $AsN_n$ и $SbN_n$

Кириллов В.С.<sup>1</sup><sup>@</sup>, Пушкин Д.В.<sup>1</sup>

*Самарский национальный исследовательский университет им.  
академика С.П. Королёва, г. Самара, Россия  
<sup>@</sup>111BUBLIK111@mail.ru*

К настоящему времени в рамках стереоатомной модели строения кристаллов был проведен анализ стереохимии As, Sb, Bi в соединениях, содержащих координационные полиэдры  $AsX_n$ ,  $SbX_n$  и  $BiX_n$  (X = галогены или халькогены). Кристаллохимический анализ стереоэффекта неподеленных электронных пар мышьяка и сурьмы в координационных полиэдрах  $AsN_n$  и  $SbN_n$  до сих пор не проводился. В качестве объектов исследования выступили 74 и 73 соединения, содержащих в своей структуре координационные полиэдры  $AsN_n$  и  $SbN_n$  соответственно.

Определение координационных чисел (КЧ) всех атомов осуществляли с помощью метода пересекающихся сфер. Атомы  $As^V$  и  $Sb^V$  проявляют КЧ 4 или 6, образуя координационные полиэдры в виде незначительно искаженных тетраэдров и октаэдров соответственно. При этом для атомов  $As^{III}$  и  $Sb^{III}$  КЧ варьирует в пределах от 1 до 6, а соответствующие координационные полиэдры во всех случаях сильно искажены. Установлено, что в целом наблюдается закономерное уменьшение объема полиэдра Вороного-Дирихле (ПВД) и радиуса сферических доменов ( $R_{сд}$ ), с ростом степени окисления центрального атома. При этом, в координационных полиэдрах  $AsN_n$  и  $SbN_n$  в целом наблюдается закономерный рост длин связей  $r(As-N)$  и  $r(Sb-N)$  с увеличением КЧ центрального атома.

Для количественной оценки стереоэффекта неподеленной электронной пары (Е-пары) использована величина смещения центрального атома из центра тяжести его ПВД ( $D_A$ ). Установлено, что для атомов  $As^V$  и  $Sb^V$ , не имеющих Е-пары, среднее значение  $D_A$  в пределах погрешности равно нулю, в то время как в случае атомов  $As^{III}$  и  $Sb^{III}$   $D_A \gg 0$ . Обнаружено увеличение активности Е-пары по мере увеличения координационного числа центрального атома, что сопровождается ее сжатием.

Установлено, что величина  $G_3$ , характеризующая степень деформации атомных доменов, независимо от КЧ и степени окисления для ПВД As и Sb  $G_3 > 0.082$ , что позволяет утверждать, что в

формирование координационной сферы атомов мышьяка и сурьмы основной вклад вносят направленные (ковалентные) взаимодействия As–N и Sb–N. Стереохимическая активность E-пары сказывается на равномерности окружения атомов As или Sb всеми остальными атомами. Так переход от степени окисления +5 к степени окисления +3 во всех случаях сопровождается закономерным ростом параметра  $G_3$ . Такая же закономерность наблюдается и при росте КЧ центрального атома, сопровождающимся симбатным увеличением активности E-пары.

## АДИПИНАТОУРАНИЛАТ 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

Кондрашкин С.В.<sup>1</sup>®, Гнедов А.А.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup>, Пушкин Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет им.  
академика С.П. Королева, г. Самара, Россия

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

® kondrashkinser55555@yandex.ru

Карбоксилатные комплексные соединения урана находят свое применение в различных областях, например, в ядерной промышленности, синтезе металлоорганических каркасов, моделировании химических свойств трансурановых элементов. Нами впервые осуществлен синтез нового комплекса уранила, содержащего в качестве лигандов адипинат-ионы ( $C_6H_8O_4^{2-}$ ), а в качестве внешнесферных частиц 2-метилимидазолий-катионы ( $C_4H_7N_2^+$ ).

Кристаллы  $(C_4H_7N_2)_2[(UO_2)_2(C_6H_8O_4)_3] \cdot 2H_2O$  были синтезированы по следующей методике. Навески оксида урана(VI), адипиновой кислоты и 2-метилимидазола в мольном соотношении 1:4:2 с 10 мл воды помещали в автоклав, который находился в течение 55 часов при температуре 125°C. По истечении этого времени желто-зеленый раствор из автоклава оставили для изотермического испарения при комнатной температуре. Через 6 дней образовались желтые призматические кристаллы.

Структура полученных кристаллов была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в пространственной группе  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ .

В структуре  $(C_4H_7N_2)_2[(UO_2)_2(C_6H_8O_4)_3] \cdot 2H_2O$  содержится один кристаллографический сорт атомов урана, координационным полиэдром которого является гексагональная бипирамида  $UO_8$ . Аксиальные позиции этой бипирамиды занимают атомы кислорода диоксокатиона  $UO_2^{2+}$ . Катионы уранила имеют практически равноплечное и линейное строение, расстояния  $d(U-O_{акс})$  составляют 1.766 и 1.773 Å. Валентный угол  $OUO$  составляет 179.74(13)°. Экваториальная плоскость бипирамиды  $UO_8$  представлена шестью атомами кислорода, которые принадлежат трем адипинат-ионам, реализующим тип координации  $Q^{02}$ . Урансодержащие группировки объединены в цепочки с кристаллохимической формулой  $A_2Q_3^{02}$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $Q^{02} = C_6H_8O_4^{2-}$ . Обозначение типов координации дано в

соответствии с [1]. Полиэдрами Вороного-Дирихле (ПВД) атомов урана являются гексагональные призмы с объемом  $9.4 \text{ \AA}^3$ , что хорошо согласуется со средним значением  $9.2(2) \text{ \AA}^3$ , найденным для ПВД состава  $\text{UO}_n$  [2].

За счет водородных связей, образованных атомами водорода молекул воды и 2-метилимидазолий-катионов с атомами кислорода адипинат-анионов, реализуется связывание урансодержащих цепочек в каркас.

Было проведено ИК спектроскопическое исследование полученного соединения. В спектре присутствуют полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), (COO), ( $\text{CH}_{\text{ar}}^-$ ), (N–H(ar)). По модифицированному уравнению Бэджера с использованием частоты колебания уранильной группировки ( $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+}) = 923 \text{ см}^{-1}$ ) было рассчитано межатомное расстояние  $d(\text{U}=\text{O})$ . Полученное значение ( $1.764 \text{ \AA}$ ) хорошо согласуется с данными РСА.

[1] Serezhkin, V.N. Vologzhanina, A.V. Serezhkina, L.B. et al., 2009, Acta Cryst. **B65**. 45-53.

[2] Serezhkin, V.N. Savchenkov, A.V. Pushkin, D.V. Serezhkina, L.B., 2018, App. Sol. St. Chem. **2**. 2-16.

**НОВАЯ СТРУКТУРА СТАТЕЙ ПО ХИМИИ  
И УСЛОВИЯ БЫСТРОЙ ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛЕ  
«ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»  
(RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)**

**Г. Н. Коннова, Л. И. Боганова**

*Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской  
академии наук,  
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.  
E-mail: [izvan@ioc.ac.ru](mailto:izvan@ioc.ac.ru)*

Журнал издается на русском и английском языках. Издателем английской версии остается издательство Springer and Business Media LLC. Журнал выходит в электронном и печатном виде. Электронная русскоязычная версия доступна на сайте e-library ([www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru)), англоязычная – на сайте Springer (<http://link.springer.com/journal/11172>). Ежегодно публикуется не менее 350 статей из 130 российских и зарубежных научных центров. Журнал включен в список ВАК, индексируется и реферируется ведущими реферативными журналами, в том числе Science Citation Index, SCOPUS, ChemWeb и др. Импакт-фактор составляет 1.7. Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования. Хорошо подготовленные статьи публикуются за 2–4 месяца.

В журнале публикуются обзоры, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения. Тематика журнала охватывает все направления химической науки, в том числе кристаллохимию, и смежных областей.

Журнал не публикует работы по частным и сугубо прикладным вопросам.

С 2023 г. в публикациях перед списком литературы приводятся разделы «Благодарности» (если есть), «Финансирование», «Соблюдение этических норм», «Конфликт интересов». Правила и примеры оформления новых разделов размещены на сайте журнала: <http://www.russchembull.ru>.

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Mn(III) С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА (H<sub>2</sub>SALPN) И ДИЦИАНОМЕТАЛЛАТАМИ

Копотков В.А.<sup>1, @</sup>, Зорина Л.В.<sup>2</sup>, С.В. Симонов<sup>2</sup>, Утенышев А.Н.<sup>1</sup>,  
Боженко К.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН*

<sup>2</sup> *Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН*

@ vakopotkov@icp.ac.ru

Рациональный дизайн и целенаправленный синтез координационных полимерных каркасов привлекает особое внимание благодаря разнообразию топологий получаемых структур [1]. Основной подход к получению таких материалов заключается в конструировании полиядерных ансамблей, сочетающих в одной молекуле, координационный донор и акцептор. Известно, что ион Mn<sup>3+</sup> образует с N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> основаниями Шиффа мономерные и димерные комплексы, которые широко используются в качестве «строительных блоков» для получения моно- и гетерометаллических структур [2]. В связи с этим сочетание в одной молекуле дицианометаллатных анионов [Me(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> и комплексов Mn(III) с основаниями Шиффа представляет значительный интерес. Линейные анионы такого типа способны связывать координационные металлоцентры и образовывать внутримолекулярные контакты Ag...Ag, Au...Au, что может приводить к получению гетерометаллических координационных полимеров [3].

В данной работе мы представляем синтез и исследование кристаллической структуры двух новых комплексов Mn(III) с тетрадентатным основанием Шиффа и дицианометаллатами: [Mn(Salpn)Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**I**) и [Mn(Salpn)Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**II**), где Salpn<sup>2-</sup> = N,N-бис(салицилиден)-1,3-диаминопропан.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ по теме государственного задания, № гос. регистрации 124013100858-3 и в рамках госзадания для ИФТТ РАН, с использованием приборной базы АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

[1] Сапьяник А.А., Федин В.П., 2020, Коорд. химия. **46**, № 7. 387-401.

[2] Miyasaka H., Saitoh A., Abe S., 2007, Coord. Chem. Rev. **251**. 2622-2664.

[3] Feng Y., Guo Y., OuYang Y., Liu Z., Liao D., Cheng P., Yan S., Jiang Z., 2007, Chem. Comm. **10**. 3643-3645.



## СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО СТЕКЛА КАК СПОСОБ ИНКАПСУЛЯЦИИ ЦЕЗИЯ

Коробатова Н.М., Королева О.Н.

*ИОУ ФНЦ МуГ УрО РАН Институт минералогии, г. Миасс,  
Россия,*

*E-mail: n.korobatova@yandex.ru*

Композиционные материалы, основой для которых является пористое стекло, на данный момент перспективная и активно развивающаяся область исследований. Данные стеклокристаллические материалы могут найти применение как в области медицины, так и геохимии и геоэкологии [1, 2]. Целью данной работы было получение пористых стекол и насыщение полученных материалов ионами цезия. Согласно методике, исходные стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ , при варьировании соотношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , были синтезированы путем плавления шихты с последующей закалкой на воздухе. Методом разделения фаз с последующим кислотным травлением были получены пористые материалы с диаметром пор от 0.95 до 5.5 нм. При этом в пористом стекле, содержащем в исходном составе только оксид калия, практически отсутствуют поры больше 0.95 нм. Удельная поверхность всех материалов достаточно высокая и составляет до 522.7 м<sup>2</sup>/г. Пористые характеристики были определены методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Насыщение пористых стекол происходило путем последовательной пропитки-сушки материала водным раствором нитрата цезия. Сухие насыщенные стекла были спрессованы в таблетки диаметром 1.5 см, которые затем отжигались для консолидации пор [3]. Методом сканирующей микроскопии, было определено равномерное распределение атомов цезия в стеклянной матрице (рисунок), при этом содержание цезия достигает 6 мас. %. Минимальное содержание ионов цезия установлено в стекле с исходным соотношением щелочных оксидов  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  равным 2 и составляет около 4 мас. %.

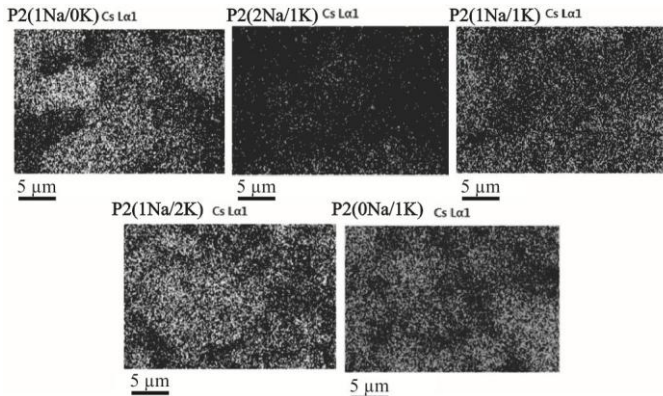


Рисунок. Карта распределения Cs в композиционных материалах.

*Авторы благодарят РНФ за финансовую помощь (проект № 22-17-20005).*

Литература:

- [1] Lago D. C., Sánchez A. D., Prado M. O., 2022, J. Nucl. Mater., 565, 153697.
- [2] Pant G., Krishna B., N. Abed, Nagpal A., Meheta V, A., 2024, A Review, E3S Web of Conf., 505, 01026.
- [3] Koroleva O.N., Nevolina L.A., Korobatova N.M., 2023, J. Compos. Sci., 7, 505.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ И ДОБАВКИ ХРОМА

Королева О.Н.<sup>1,2,\*</sup>, Неволина Л.А.<sup>2</sup>, Блинов И.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт геохимии и аналитической химии РАН  
им. В.И. Вернадского, Москва, Россия;*

<sup>2</sup>*Институт Минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН,  
Миасс, Россия;*

\* [olgankoroleva@gmail.com](mailto:olgankoroleva@gmail.com)

Мультифазные системы, состоящие из стекла с кристаллическими включениями, являются перспективными материалами для иммобилизации радиоактивных отходов. Однако, произвольная кристаллизация стекол – зачастую нежелательный процесс, так как может приводить к механическому разрушению стекол за счет формирования напряжений на границе кристалл – стекло. Правильно подобранные составы и режим специальной термической обработки позволяют получить стеклокристаллические материалы с заданными свойствами. В данной работе основной задачей было определение особенностей кристаллизации в зависимости от соотношения щелочных оксидов и добавки хрома в качестве активатора зародышеобразования. Для этого были синтезированы полищелочные стекла состава  $30(\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}) \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$  с изменением отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ . Сформованные стекла измельчались и повторно плавилась в кварцевых тиглях, затем медленно охлаждались до температуры 600 °С с последующей выдержкой в течение 1 суток. Так же были получены образцы стеклокерамики с добавлением хрома в качестве катализатора кристаллизации. Морфологию и состав кристаллической фазы изучали методом сканирующей электронной микроскопии Tescan Vega 3 с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act. Ускоряющее напряжение 20кВ, время набора спектра 120с. Исследование показало, что при выбранном режиме температурной обработки кристаллическая фаза образуется в составах стекол с соотношением  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O} \leq 1$  и представлена боросиликатом цезия

$\text{CsBSi}_2\text{O}_6$  (рис. 1, точка а). При этом морфология кристаллов в значительной степени зависит от состава исходного стекла [1]. Можно отметить, что аморфная фаза неоднородна и позволяет выделить высокоборатную и высокосиликатную части (рис. 1, точки b и с, соответственно). Также было обнаружено, что введение оксида хрома в шихту в количестве 0,05 мас.% усиливает интенсивность образования кристаллической фазы.

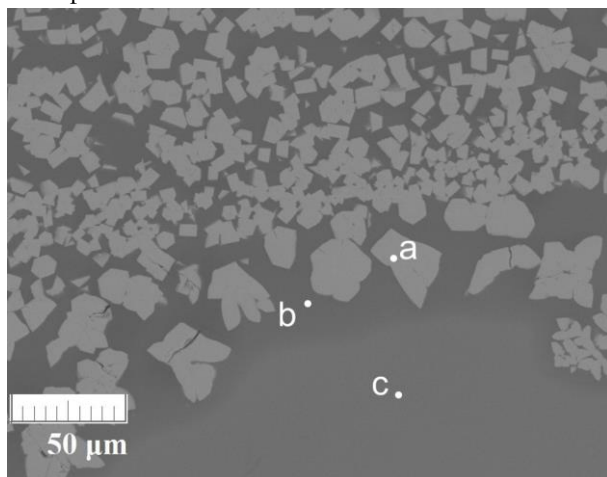


Рис. 1. Изображение СЭМ стеклокерамики на основе боросиликатного стекла, содержащего в равных долях  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{O}$  (с добавлением оксида хрома).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>.*

[1] Koroleva O.N., Nevolina L.A., Kryvenko A.P. 2024, *Geochemistry Int.* (in print)

Полиморфные превращения в семействе  $MNR(BO_3)_2$

Кох К.А.<sup>1,®</sup>, Кузнецов А.Б.<sup>1</sup>, Кох А.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН*

<sup>®</sup> kokh@igm.nsc.ru

Соединения  $MNR(BO_3)_2$  (М-щелочной, N-щелочно-земельный, R-редкоземельный металлы) рассматриваются как перспективные матрицы люминофоров, излучающих свет в УФ – видимом и ИК диапазоне. Несмотря на большое разнообразие данных по этим соединениям, которые, как правило, сводятся к решению структуры и изучению оптических свойств, единой теории механизмов трансформации структуры от катионного состава предложено не было. В рамках данной работы при исследовании кристаллов ряда  $MNR(BO_3)_2$  были получены новые данные, которые позволили дополнить картину механизмов полиморфных переходов. В основе объяснения лежит степень близости радиусов  $M^{1+}$  и  $N^{2+}$  ионов.

Так, фазовые переходы наблюдаются для соединений  $NaSrR(BO_3)_2$ ,  $NaBaR(BO_3)_2$  и  $KSrY(BO_3)_2$ . При высоких температурах  $1+$  и  $2+$  катионы в этих структурах занимают одно и то же кристаллографическое положение с КЧ=9. При переходе к низкотемпературной модификации  $NaBaR(BO_3)_2$ , координация Na меняется на полиэдр с 8 атомами кислорода и позиции катионов  $1+/2+$  становятся упорядоченными. Вероятно, это связано со значительной разницей в ионных радиусах между  $Na^{1+}$  (1,18 Å для КЧ=9) и  $Ba^{2+}$  (1,47 Å для КЧ=9). Разница между  $Na^{1+}$  и  $Sr^{2+}$  ( $r = 1,26$  Å для КЧ=9) меньше, тип многогранников и разупорядоченность заселения в  $\beta$ -форме остаются прежним, однако, из-за искажения, симметрия понижается. Сходным механизмом фазового перехода обладает и  $KSrR(BO_3)_2$  вследствие небольшой разницы в размерах  $K^{1+}$  (1,55 Å для КЧ=9) и  $Sr^{2+}$  (1,31 Å для КЧ=9).

Соединения  $KBaR(BO_3)_2$  и  $KCaR(BO_3)_2$  не имеют фазовых переходов. Ионы  $K^{1+}$  и  $Ba^{2+}$  в смеси  $KBaR(BO_3)_2$  разупорядочены, что связано с небольшой разницу радиусов (1,55 и 1,47 Å для КЧ=9, соответственно). Ионы  $K^{1+}$  и  $Ca^{2+}$  (1,46 и 1,06 Å для КЧ=7, соответственно) в структуре  $KCaR(BO_3)_2$  занимают упорядоченные позиции и оба координируются 7 атомами кислорода.

Работа выполнена при поддержке базового проекта ИГМ СО РАН №122041400031-2.

**ИЗУЧЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ  
ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА КАЛИЯ  
С 18-КРАУН-6 ЭФИРОМ / МАГНИЕМ**

Кочелаков Д.В.<sup>1,@</sup>, Викулова Е.С.<sup>1</sup>, Громилов С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии СО РАН, 630090,*

*Новосибирск, Россия*

@ pi-3@outlook.com

Перовскиты  $M^1M^2F_3$ , где  $M^1$  = щелочной (ЩМ), а  $M^2$  = щелочноземельный (ЩЗМ) металл, имеют широкое применение в оптике, при создании скинтилляторов и люминофоров. Для получения таких пленок на устройствах сложной геометрии перспективен метод химического газофазного осаждения (МОСVD). Для этого требуются соответствующие летучие прекурсоры, в роли которых часто используют  $\beta$ -дикетонатные комплексы. Однако, получение летучих комплексов ЩМ является нетривиальной задачей вследствие низкой зарядовой плотности катионов. Решить проблему можно, получив на основе  $\beta$ -дикетоната ЩМ гетерометаллический (с ЩЗМ) либо разнолигандный комплекс. Примеры таких фторированных соединений для ЩМ = K, Rb, Cs в литературе отсутствуют.

Соответствующие комплексы калия изучены в настоящей работе. Для этого синтезированы и исследованы гексафторацетилацетонаты (hfac) калия с 18-краун-6 эфиром (18C6) и гетерометаллические комплексы с ЩЗМ на примере магния. Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФА, ТГА.

По данным масс-спектрометрии, монометаллический комплекс переходит в газовую фазу в молекулярном виде. Методом РСА установлено его строение: цепочечного типа, где фрагменты  $K(hfac)(18C6)$  с  $K^+(K^+) = 8$  связаны за счёт контакта катиона с атомом F. Найдено анизотропное увеличение параметров и объема в интервале 100-400 К с наибольшим тепловым расширением вдоль оси роста цепочек. Для оценки влияния этого эффекта на формирование пленок проведено осаждение молекулярных слоев методами физического газового осаждения (PVD) и центрифугирования на подложки из кварцевого стекла. Рентгенографическое исследование в схемах Брэгга-Брентано и 2D GIXD на монокристалльном дифрактометре показало преимущественную ориентацию таких слоев вдоль отмеченного направления.

Среди гетерометаллических комплексов рассмотрены соединения двух типов:  $\text{KMg}(\text{18C6})_x(\text{hfac})_3$ ,  $X = 0$  или  $1$ . Методом РСА изучены соответствующие кристаллические структуры. Показано цепочечное строение при  $X = 0$  за счет контактов катионов с атомами  $\text{O}$  (6 шт.) и  $\text{F}$  (2-6 шт.) из анионов  $[\text{Mg}(\text{hfac})_3]^-$ . Добавление полидентатного лиганда  $\text{18C6}$  приводит к заполнению координационного окружения катиона калия. Поэтому катионный и анионный фрагменты связаны только за счет контактов  $\text{K-F}$  (по 2 шт.), т.е. организация цепочек к таковой для  $\text{K}(\text{hfac})(\text{18C6})$ . Комплекс с  $X = 0$  является летучим, с помощью метода потока найдены его термодинамические параметры сублимации.

Разнолигандный и гетерометаллический комплексы также протестированы в процессах МOCVD.

Структурные особенности хантитоподобных ортоборатов составов



Кузнецов А.Б.<sup>1, @</sup>, Кох К.А.<sup>1</sup>, Кох А.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН*

@ ku.artemy@igm.nsc.ru

Внимание к классу редкоземельных ортоборатов с общей формулой  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{R}=\text{La-Lu}$ ,  $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}$ ) вызвано сочетанием у них выдающихся физических и химических свойств. Соединения данного семейства имеют большое количество полиморфных модификаций, зависящих как от катионного состава, так и от температуры [1]. Для соединений  $\text{RSc}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{R}=\text{La-Eu}$ ), известно о существовании как минимум 5 полиморфных модификаций. Однако добавление третьего редкоземельного катиона в структуру, как правило, позволяет стабилизировать необходимую «хантитовую» структуру R32 [2]. Для соединений с галлием и алюминием также характерно наличие фазовых переходов. Примечательно, что для всех соединений семейства  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  фазовые переходы происходят между моноклинными ( $Cc$ ,  $C2$  и  $C2/c$ ) и тригональными ( $P321$  и  $R32$ ) модификациями. Однако несмотря на большое количество работ по данной тематике [3,4], остается большое количество вопросов. Например, влияние процедуры синтеза на степень упорядоченности структуры, возможность частичного замещения между R и M позициями, а также, ширина области гомогенности соединений

В рамках данной работы была проведена синтеза соединений на основе фазы  $\text{TbSc}_3(\text{BO}_3)_4$ , не имеющей модификации R32. Эксперименты проведены в системах  $\text{Tb}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc})_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $(\text{Tb}, \text{RE})\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ . Исследование сосредоточено на анализе кристаллической структуры и определении типа и количества примесей, ответственных за преобразование структуры из одной модификации в другую.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-19-00617.

[1] Kuz'micheva G.M. et al., 2019 Crystals. **9**, 2.

[2] Ye N. et al., 2005. Chemistry of Materials. **17**, 2687–2692.

[3] Cavalli E., Leonyuk N. 2019, Crystals (Basel). MDPI AG, **9**, 44

[4] Borovikova E.Y. et al. 2015, Opt Mater **49**, 304–311.



## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВТОРИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

Купорев И.В.®, Гуржий В.В.

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

®ivan@kuporev.ru

Эффективное и безопасное использование урана требует анализа широкого спектра вторичных соединений, образующихся при окислении первичных минералов и отработанного ядерного топлива (ОЯТ) в могильниках. Продукты окисления урана включают в себя соединения с различными комплексными катионами, источниками которых являются сопутствующие сульфидные, силикатные, фосфатные и карбонатные минералы. Продукты деления, входящие в состав ОЯТ, в частности  $^{79}\text{Se}$ , также могут участвовать в образовании вторичных соединений урана.

В рамках данной работы нами был проведен сравнительный анализ ряда групп соединений уранила с комплексными катионами: в частности, селенатов и селенитов [1], карбонатов [2] и молибдатов [3]. Выявлены кристаллохимические факторы, влияющие на топологию и структурные особенности соединений, рассчитаны параметры структурной сложности. В частности, для природных соединений во всех трех группах характерно понижение симметрии структурного комплекса относительно синтетических аналогов. На основании сравнения природных и синтетических фаз намечен характер связи между структурой и условиями образования вторичных минералов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-17-00080). В работе использовались базы структурных данных, предоставленные ресурсным центром СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования».*

[1] Gurzhii V.V., Kuporev I.V., Kovrugin V.M., Murashko M.N., Kasatkin A.V., Plášil J., 2019, Crystals. **9**. 639

[2] Gurzhii V.V., Kalashnikova S.A., Kuporev I.V., Plášil J., 2021, Crystals. **11**. 704

[3] Kuporev I.V., Kalashnikova S.A., Gurzhii V.V., Plášil J., 2024, Crystals. **14**. 15

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МИНЕРАЛА ГРУППЫ  
ГИДРОТАЛЬКИТА – ДЕСОТЕЛЬСИТА,  
 $Mg_6Mn^{III}_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ , И ВЗАИМООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ  
РАЗМЕРОМ КАТИОНА И ПАРАМЕТРА  $a$  ЭЛЕМЕНТАРНОЙ  
ЯЧЕЙКИ**

Житова Е.С.<sup>1@</sup>, Купчиненко А.Н.<sup>1</sup>, Шевелева Р.М.<sup>1,2</sup>, Касаткин А.В.<sup>3</sup>,  
Золотарев А.А.<sup>1,4</sup>, Бочаров В.Н.<sup>2</sup>, Белаковский Д.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-  
Камчатский;*

<sup>2</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-  
Петербург*

<sup>3</sup> *Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана РАН, Москва*

@ zhitova\_es@mail.ru

Кристаллическая структура природного минерала, слоистого двойного гидроксида — десотельсита из Сан Бенито Каунти, Калифорния, США, — была уточнена с использованием монокристаллической рентгеновской дифракции в пространственной группе  $R\bar{3}m$ ,  $a = 3.1238(2)$  Å,  $c = 23.528(3)$  Å,  $V = 198.83(4)$  Å<sup>3</sup>. Катионы Mg и Mn разупорядочены в позиции  $M$ , заселенность которой  $Mg_{0.77}Mn_{0.23}$ . По данным электронно-зондового микроанализа, подтвержденным рамановской спектроскопией, эмпирическая формула изученного образца  $Mg_{6.20}(Mn^{III}_{1.78}Al_{0.01}Fe^{III}_{0.01})_{\Sigma 1.80}(OH)_{16}(CO_3)_{0.90} \cdot 5.35H_2O$ , что показывает более высокое содержание межслоевых молекул ( $H_2O$ ) по сравнению с идеальной формулой, которая также согласуется с уточненной структурой. Рамановская спектроскопия двух проб показала колебания O–H ( $3650/3640$ ,  $\sim 3500$  см<sup>-1</sup>), (симметричные) C–O ( $1055/1057$  см<sup>-1</sup>), Mg–O–Mg ( $533/533$  см<sup>-1</sup>) и Mn–O–Mn ( $439/438$  см<sup>-1</sup>) и решеточные моды ( $284/287$  см<sup>-1</sup>). Обобщая наши и литературные данные, мы показываем хорошую корреляцию ( $R^2 = 0.91$ ) между усредненным ионным радиусом ( $x$ ) и параметром  $a$  элементарной ячейки ( $y$ ) для минералов группы гидроталькита,  $y = 1.9871x + 1.4455$ . Данные, полученные для десотельсита хорошо ложатся на полученную корреляцию, при этом десотельсит является членом с наибольшим параметром  $a$ , поскольку видообразующий двухвалентный катион - марганец. Полученная корреляция может быть применена для

контроля качества промышленно используемых синтетических слоистых двойных гидроксидов.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФ 22-77-10036 с использованием оборудования Научного Парка СПбГУ, Ресурсные Центры «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель».

[1] Zhitova E.S. et al., 2023, *Symmetry*. **15**. 1029.

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ВОЛЬТАИТА ИЗ ПОСТВУЛКАНИЧЕСКИХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВОК

Купчиненко А.Н.<sup>1</sup>, Житова Е.С.<sup>1@</sup>, Шевелева Р.М.<sup>1,2</sup>, Золотарев А.А.<sup>2</sup>,  
Пеков И.В.<sup>3</sup>, Нуждаев А.А.<sup>1</sup>, Давыдова В.О.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-  
Камчатский;*

<sup>2</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-  
Петербург*

<sup>3</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Москва*

@ zhitova\_es@mail.ru

Пять образцов минералов группы вольтаита из поствулканических обстановок (термальные поля и сольфатары на пирокластическом потоке) и из псевдофумарол, образовавшихся в результате угольных пожаров, охарактеризованы при помощи монокристалльной рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа. Минералы группы вольтаита из поствулканических обстановок обнаружены на четырех вулканах (все расположены на Камчатке, Дальний Восток России): Кошелева, Большой Семячик, Мутновский и Шивелуч. На вулканах Кошелева, Большой Семячик, Мутновский минералы образовались вокруг парогазовых струй и на поверхности термальных полей. Температура минералообразования в этом случае оценивается как не превышающая 100 °С. На пирокластическом потоке Шивелуча, появившемся после сильного вулканического извержения в апреле 2023 года, образцы отбирались из устья и вокруг сольфатар, температура выхода газа составляла более 300 °С на глубине 15 см. Вольтаит, образовавшийся в результате техногенных процессов представлен образцом, отобранным с площади угольного пожара.

Изученные минералы включают аммониамагнезиовольтаит, аммонировольтаит, вольтаит и магнезиовольтаит. Четырехугольник химических составов определяется одновалентными катионами, такими как  $(\text{NH}_4)^+$  и  $\text{K}^+$ , и двухвалентными катионами, такими как  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Незначительная примесь Al может содержаться в позиции  $\text{Fe}^{3+}$ . Незначительные примеси P, V могут содержаться в позиции S.

Аммониевые минералы описаны на термальных полях, что расширяет минеральное разнообразие этого типа геологических обстановок.

Все минералы кубической сингонии, пространственная группа  $Fd-3c$ ,  $a = 27.18-27.29 \text{ \AA}$ ,  $V = 20079-20331 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 16$ . Никаких явных свидетельств понижения симметрии (предполагаемого для синтетических вольтаитов) не наблюдается, несмотря на химическую вариативность исследованных образцов. Аммониевые разновидности, как правило, имеют больший параметр  $a$  решетки, чем калиевые, из-за больших расстояний  $\langle A-O \rangle$  ( $A = N$  или  $K$ ). Систематически более короткие длины связей  $\langle Me^{2+}-\phi \rangle_{изм}$  ( $Me^{2+} = Fe, Mg$ ;  $\phi = O, H_2O$ ) по сравнению с  $\langle Me^{2+}-\phi \rangle_{расч}$  могут быть объяснены как следствие изменения средних длин связей из-за значительного искажения октаэдров  $Me^{2+}\phi_6$ :  $Me2-O2 - 2.039-2.055 \text{ \AA}$ ;  $Me2-O4 - 2.085-2.115 \text{ \AA}$ ;  $Me2-Ow5 - 2.046-2.061 \text{ \AA}$ . Параметр искажения длин связей, оценен в диапазоне от 0.00773 до 0.01378 для различных образцов.

Работа выполнена по гос. заданию ИВиС ДВО РАН в рамках темы научно-исследовательских работ "Минералообразование в надсубдукционной зоне Северной Пацифики" (№ FWME-2024-0004).

[1] Zhitova E.S. et al., 2023, *Symmetry*. **15**. 12-2126.

## О ПАРКЕТОГРАННИКАХ И ИХ ПРИЛОЖЕНИЯХ

Кучериненко Я.В.<sup>1,@</sup>, Тимофеевко А.В.<sup>2,@</sup>

<sup>1</sup>Московский госуниверситет им. М.В.Ломоносова

<sup>2</sup>Красноярский математический центр

@ A.V.Timofeenko62@mail.ru

Путь к правильным (платоновым) телам в Началах Евклида до сих пор служит основой (изучаемой в школах) геометрии, букварём современного естествознания. Начатое Архимедом и продолженное Кеплером изучение тел с более слабым, чем для платоновых тел, условием симметричности привело к современному инструменту изучения симметрий, названному Э.Галуа(1811-1832) группой. Следующее ослабление условия симметричности до (единственного) условия правильности каждой грани выпуклого многогранника привело для их описания в конце второй трети прошлого века к необходимости применения как мы говорим сегодня компьютерных технологий.

Авторы уверены, что и следующий шаг в описании выпуклых многогранников с ещё более слабым условием симметричности окажет существенное влияние на современное естествознание. Уже сегодня неоконченный пока процесс описания всех равнорёберных паркетогранников трудно представить без символьного программирования: систем компьютерной алгебры, графики, прототипирования.

Паркетным называется выпуклый многоугольник, составленный из конечного и большего единицы числа равноугольных многоугольников. Паркетогранником называется выпуклый многогранник, обладающий паркетными и быть может равноугольными гранями. Кроме известных двух бесконечных серий комбинаторных типов таких тел, существует лишь конечное число типов паркетогранников. Поиск этих типов приводит к телам, которые мало отличаются от паркетогранников и могут быть интересными в кристаллохимии.

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

### $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$

Лавренов Д.А.<sup>1,@</sup>, Петьков В.И.<sup>1</sup>, Мосунов А.В.<sup>2</sup>, Стефанович С.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Нижегородский государственный университет им. Н.И.*

*Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

@Lavrenov\_D.A@mail.ru

$\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  кристаллизуется в новом для фосфатов структурном типе  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$  [1]. Интерес к фосфату, содержащему висмут с большим ионным радиусом и поляризуемую неподеленную электронную пару, обусловлен возможностью проявления кристаллами  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  магнитных и диэлектрических свойств. При изучении термического поведения висмут-железа фосфата мы обнаружили фазовые переходы, один из которых сопровождался повышением симметрии (пр. гр.  $P6_3 \rightarrow$  пр. гр.  $P6_3/m$ ).

Цель исследования – получение  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ , исследование структуры и термического поведения фосфата в области от  $T \rightarrow 0$  до 1315 К.

Поликристаллы фосфата получены упариванием раствора солей с последующей термообработкой. При синтезе стехиометрические количества оксидов висмута и железа (растворенных в смеси соляной и азотной кислот) смешивали при комнатной температуре. При перемешивании добавляли раствор ортофосфорной кислоты, взятый в стехиометрическом количестве. Затем реакционные смеси высушивали при 363 К и подвергали термообработке на воздухе при 873–1273 К. Консолидацию порошка проводили с использованием горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания [2].

Порошковые и монокристаллические материалы охарактеризованы с помощью рентгенографии, ИК-спектроскопии, совмещенного ДТА-ТГ анализа и микронзондового анализа. Результаты показали, что порошки  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  и высокоплотная (92–98%) керамика кристаллизуются в структурном типе  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Структура  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  состоит из полиэдров трех видов: тетраэдров  $\text{PO}_4$ , двух соединенных гранями октаэдров  $\text{FeO}_6$  и октаэдров  $\text{BiO}_6$ . Изолированные тетраэдры  $\text{PO}_4$ , имеющие общие кислородные вершины со двояными октаэдрами  $\text{FeO}_6$ , образуют

трехмерный каркас  $[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]_{3\infty}$ , в пустотах которого размещаются атомы висмута.

При изучении температурной зависимости теплоемкости  $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$  в области от  $T \rightarrow 0$  до 660 К обнаружен фазовый переход (12–32 К), связанный с магнитным вкладом в теплоемкость:  $\Delta H_{\text{пер}} = 87.4 \pm 1.8$  Дж/моль,  $\Delta S_{\text{пер}} = 4.00 \pm 0.08$  Дж/(моль·К). Выше температуры фазового перехода теплоемкость фосфата  $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$  плавно увеличивалась с ростом температуры. Исследование образца  $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$  методом ДТА выше 650 К показало наличие обратимого фазового перехода (рис. 1). В связи с этим порошок и образец керамики  $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$  с плотностью 96% от теоретической был протестирован методом ГВГ и дал положительный результат (рис. 2). Керамика и порошок проявили фазовый переход в центросимметричное состояние при 980 К. Небольшое изменение энтропии при переходе связано с незначительной перестройкой структуры (пр. гр.  $P6_3$  и  $P6_3/m$ ).

По данным ДТА, РФА и термогравиметрии  $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$  является конгруэнтно плавящимся при температуре  $(1313 \pm 5)$  К химическим соединением.

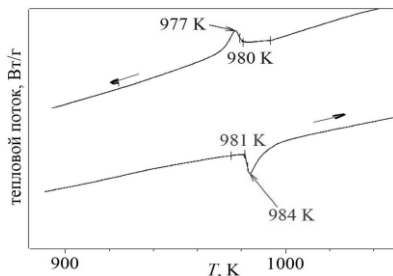


Рис. 1. Кривая ДСК  $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

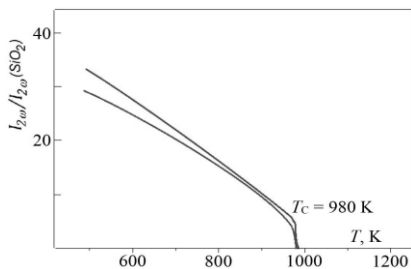


Рис. 2. Генерация второй гармоники лазерного излучения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00044).*

- [1] Петьков В.И., 2020, Кристаллография. **65**. 745-50
- [2] Петьков В.И., 2023, Неорган. материалы. **59**. 830-36



## ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАКТИВНЫХ Sr<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>- СОДОПИРОВАННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙ ФОСФАТОВ

Лебедев В. Н.<sup>1@</sup>, Харовская М. И.<sup>1</sup>, Дейнеко Д. В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения

ФИЦ КНЦ РАН, Анапты, Россия

e-mail: vladimir.lebedev@chemistry.msu.ru

Соединения на основе трикальцийфосфата  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> представляются перспективными для использования в костной инженерии, а именно, в регенеративном подходе, предполагающем постепенную биодеградацию имплантата и последующее восстановление нативной костной ткани человека. Введение в структуру фосфата кальция различных катионов металлов позволяет придавать новые свойства веществам. В работе [1] была исследована система Ca<sub>10.5-x</sub>Sr<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>, которая показала высокие показатели биосовместимости и остеокондуктивности, что было объяснено присутствием катионов Sr<sup>2+</sup> в структуре. В связи с этим возникает интерес дополнительного введения ионов Cu<sup>2+</sup> в структуру Ca<sub>10.5-x</sub>Sr<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> для получения выраженных антибактериальных свойств.

В рамках работы было синтезировано и изучено 10 образцов состава Ca<sub>9.5-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5$ ). В качестве исходных веществ использовались CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (99.9%), SrCO<sub>3</sub> (99.9%), CaCO<sub>3</sub> (99.9%), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (99.9%), CuO (99.9%). Вещества были синтезированы методом твердофазного высокотемпературного синтеза, который включал в себя три последовательных стадии температурной обработки в диапазоне от 500 до 920 °С.

Для полученных фосфатов был проведен рентгенофазовый анализ, по результатам которого показано, что все синтезированные вещества принадлежат структурному типу  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Примесных фаз обнаружено не было. Расчет параметров  $a$ ,  $c$  и объемов  $V$  элементарных ячеек показывал линейную зависимость.

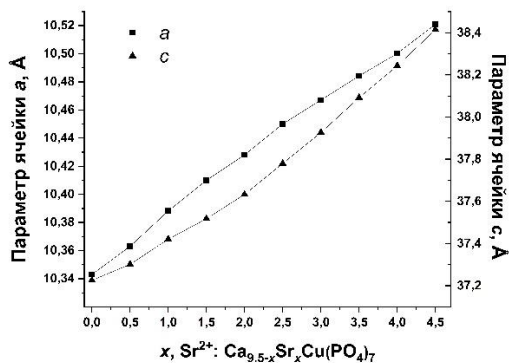


Рисунок 1. Зависимость параметров элементарных ячеек  $a$  и  $c$  от состава.

Следовательно, можно сделать вывод, что образуется непрерывный ряд твердых растворов. Ранее [2], в серии  $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_7$  предел изоморфизма структуры  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  при замещении на ионы стронция был найден при  $x = 4.5$ , что соответствовало переходу в структурный тип  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ , однако в содопированной серии фосфатов  $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}(\text{PO}_4)_7$  при таком же содержании ионов стронция сохраняется структурный тип  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Таким образом, можно предположить, что введение  $\text{Cu}^{2+}$  повышает изоморфную емкость твердого раствора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-73-10007).

1. Fadeeva I. V., Deyneko D. V., Forysenkova A. A., Morozov V. A., Akhmedova S. A., Kirsanova V. A., Sviridova I. K., Sergeeva N. S., Rodionov S. A., Udyanskaya I. L., Antoniac I. V., Rau J.V., Strontium Substituted  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Ceramics: Physicochemical Properties and Cytocompatibility. *Molecules* 2022, 27, 6085.
2. Belik A. A., Izumi F., Stefanovich S. Yu., Malakho A. P., Lazoryak B. I., Leonidov I. A., Leonidova O. N., Davydov S. A., Polar and Centrosymmetric Phases in Solid Solutions  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2$  ( $0 \leq x \leq 16/7$ ), *Chem. Mater.*, 2002, Vol. 14, P. 3197.

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПИРИДИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛОВ В ТОМ ЧИСЛЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РСА

Летягин Г.А.<sup>1,2,@</sup>, Чернавин П.А.<sup>1,2</sup>, Толстиков С.Е.<sup>1</sup>,

Колесников А.Э.<sup>1</sup>, Романенко Г.В.<sup>1</sup>, Овчаренко В.И.<sup>1</sup>, Богомяков А.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт «Международный томографический центр» СО РАН,

г. Новосибирск

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

@ gl@tomo.nsc.ru

Нитронилнитроксильные радикалы привлекают внимание исследователей благодаря своей высокой кинетической стабильности и широким возможностям функционализации и модификации структуры. Представительным классом молекулярных магнетиков являются гетероспиновые комплексы переходных металлов с замещенными нитронилнитроксилами, которые способны демонстрировать спиновые переходы, обусловленные обратимыми структурными изменениями и/или переносом электронов под действием облучения, изменения температуры или повышения давления, что перспективно для применения в сенсорах [1–4]. Благодаря направленной модификации заместителей в парамагнитном лиганде можно контролировать свойства гетероспинового комплекса, правда, для этого должны быть выявлены корреляции между особенностями строения ряда соединений и их магнитными свойствами – магнитно-структурные корреляции.

Магнитные свойства кристаллов нитронилнитроксилов, а также гетероспиновых комплексов с ними определяются обменными взаимодействиями между спинами парамагнитных центров. Важную роль в кристаллах данных соединений играют короткие межмолекулярные контакты между нитроксильными фрагментами соседних радикалов – они приводят к возникновению межмолекулярных обменных взаимодействий. Общепринятый подход к изучению обменных каналов в структуре включает детальный кристаллохимический анализ для выявления значимых контактов между парамагнитными фрагментами и последующие квантово-химические расчеты, а также сравнение с результатами магнетохимических измерений [5].

В данной работе представлено комплексное кристаллохимическое, магнетохимическое и квантовохимическое

исследование твердых фаз ряда алкил-пиридил-замещенных нитронилнитроксидов NN-Py<sup>R</sup> (R = H, Me, Et, nPr (*n*-пропил), iPr (*изо*-пропил), C5 (циклопентил), C6 (циклогексил), Ph, Py (4-пиридинил), Thio (2-тиофенил), OMe, OEt, Cl, Br). Выявлены эффективные каналы межмолекулярных обменных взаимодействий и установлен магнитный мотив – система обменно-связанных молекул в кристаллической структуре исследованных соединений. Значительное различие между экспериментальными и расчетными значениями энергии обменных взаимодействий для NN-Py<sup>Me</sup> побудило нас исследовать трансформацию его структуры при охлаждении. Низкотемпературный РСА показал, что охлаждение от 295 до 90 К вызывает сокращение значимых межмолекулярных контактов на 0.15 Å, что отражается в существенном изменении обменных взаимодействий в твердой фазе NN-Py<sup>Me</sup> по данным квантовохимических расчетов. В случае NN-Py<sup>Cl</sup> исследование методом низкотемпературного РСА позволило обнаружить структурный фазовый переход «беспорядок-порядок», существенно повлиявший на магнитный мотив соединения.

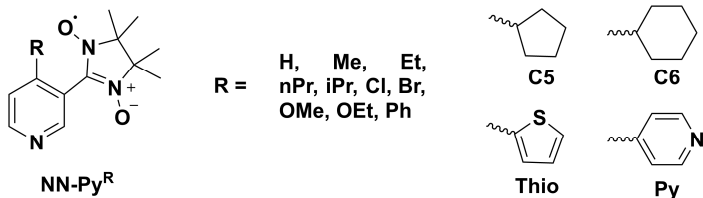


Схема 1. Исследованные пиридил-замещенные нитронилнитроксильные радикалы NN-Py<sup>R</sup>.

Таким образом, было показано, что различие экспериментальных магнитных свойств и расчетов на базе структурных данных при комнатной температуре не обязательно является следствием артефакта или ошибки вычислений, а может быть индикатором наличия структурных переходов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-01224).

[1] Ovcharenko V., Bagryanskaya E., 2013, Spin-Crossover Mater. (Wiley, UK). 239-80.

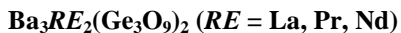
[2] Kaszub W. et al., 2014, Angew. Chem. **53**. 10636-40.

[3] Maryunina K.Y. et al., 2015, Mater. Chem. C. **3**. 7788-91.

[4] Романенко Г.В. и др., 2022, Усп. Хим. **91**. RCR5028.

[5] Fumanal M. et al., 2021, J. Mater. Chem. C. **9**. 10647-60.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НОВОЙ ГРУППЫ КОЛЬЦЕВЫХ ГЕРМАНАТОВ



Липина О.А., Чуфаров А.Ю., Попов И.С., Чванова А.В., Сураг Л.Л.,  
Мелкозерова М.А., Бакланова Я.В., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.  
*Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*  
@ LipinaOlgaA@yandex.ru

Германаты редкоземельных и щелочноземельных металлов представляют интерес в качестве оптических сред для люминесцентных материалов. Структурное разнообразие германатов объясняется различным взаимным расположением тетраэдров  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  и формированием многоатомных анионов  $[\text{Ge}_2\text{O}_7]^{6-}$ ,  $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ ,  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$ ,  $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]^{8-}$  и др. [1]. Ранее было показано, что соединения  $\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ , содержащие в структуре кольца  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$ , обладают высокой эффективностью люминесценции в видимом спектральном диапазоне [2]. В настоящей работе представлены данные по синтезу, кристаллической и электронной структуре нового семейства кольцевых германатов  $\text{Ba}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ).

Соединения синтезированы по стандартной керамической технологии. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, германаты  $\text{Ba}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ). Кристаллическая решетка соединений состоит из двух видов слоев, которые сформированы из колец  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$  либо катионов  $\text{Ba}^{2+}/\text{RE}^{3+}$  и чередуются вдоль направления  $[101]$  (рис.1). Анионы  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$  состоят из трех тетраэдров  $[\text{GeO}_4]^{4-}$ , объединенных друг с другом через мостиковые атомы кислорода. Катионы  $\text{RE}^{3+}$  занимают октаэдрическую позицию  $\text{RE}3$  (локальная симметрия  $C_2$ ), а также частично позицию  $\text{Ba}/\text{RE}1$ , координированную семью атомами кислорода (локальная симметрия  $C_1$ ). Катионы  $\text{Ba}^{2+}$ , расположенные во второй кристаллографической позиции, совместно с ионами кислорода формируют димеры  $[\text{Ba}_2\text{O}_{16}]$ ,  $K_{\text{Ba}} = 10$ . Кислородное окружение позиций, занятых ионами  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{RE}^{3+}$  определяет геометрию кольца  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$ . В отличие от  $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}$ ), в структуре которого мостиковые атомы кислорода и германия находятся в одной плоскости, и, следовательно, конформация  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$  близка к типу «плоское кольцо» [1], в решетке  $\text{Ba}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  имеет место отклонение вершин тетраэдров  $[\text{GeO}_4]$  от идеальных положений и смещение мостиковых атомов кислорода, что

приводит к формированию конформации по типу «кресла». Такой тип кольца  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$  характерен также для структур  $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  с меньшим кристаллическим радиусом  $\text{RE}$  [1]. Проведены DFT спин-поляризованные расчеты полиморфов  $\text{Ba}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  ( $\text{RE} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Ac}, \text{Sc}, \text{Y}$ ) с различной геометрией кольца  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$ . В процессе релаксации структуры  $\text{Ba}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  с геометрией  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$  по типу «плоского кольца» наблюдается самопроизвольный переход  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$  кольца в конформацию «кресла». Энергия образования ( $\Delta\text{H}$ )  $\text{Ba}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  из оксидов имеет отрицательные значения и колеблется в диапазоне от  $-0.336$  эВ/атом ( $\text{Nd}$ ) до  $-0.248$  эВ/атом ( $\text{Sc}$ ). Электронная структура соединений схожа с исследованными ранее аналогами  $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  [1]. Согласно расчетам,  $\text{Ba}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны порядка  $3.11 - 3.45$  эВ.

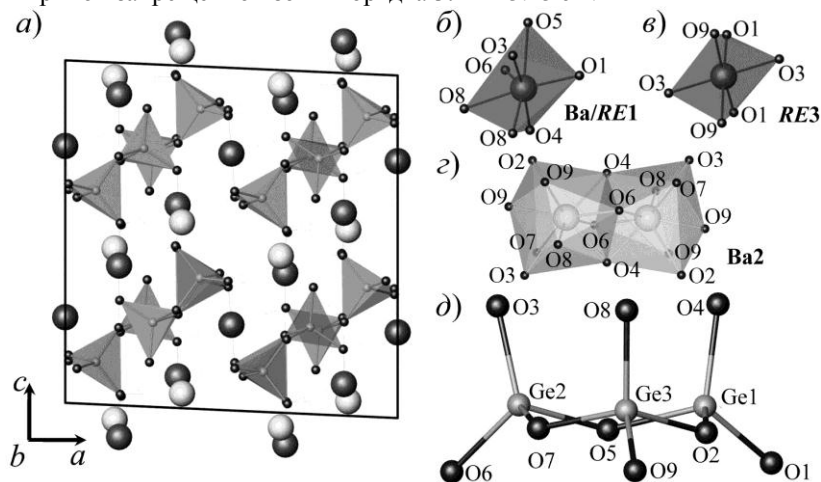


Рис. 1. Кристаллическая структура соединений  $\text{Ba}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) (a), координационное окружение катионных позиций (б, в, г) и геометрия кольца  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$  (д)

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 23-73-10090).

[1] Chufarov A.Yu., Lipina O.A., Surat L.L., Melkozerova M.A., Baklanova Y.V., Enyashin A.N., Tyutyunnik A.P., Kellerman D.G., Zubkov V.G., CrystEngComm. 2018. **20**. 2404-2412.

[2] Lipina O.A., Melkozerova M.A., Chufarov A.Yu., Baklanova Y.V., Surat L.L., Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G., Opt. Mater. 2019. **87**. 145-150.

# ЭЛЕКТРОННАЯ ТОМОГРАФИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДИНАМИКИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ LCO В СИСТЕМАХ: КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ/ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

Липовских С.А.<sup>1, @</sup>, Морозов А.В.<sup>1</sup>, Абакумов А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий

@ s.lipovskikh@skoltech.ru

Проблемы безопасности устройств для хранения энергии на основе лития с использованием жидких электролитов, связанные с нестабильностью материала в процессе работы, препятствуют дальнейшему успешному развитию таких аккумуляторов. Один из ярких примеров таких проблем - формирование дендритов Li, которые могут привести к внутреннему короткому замыканию аккумулятора [1]. Для того чтобы подавить образование дендритов Li и повысить общую безопасность батареи, неорганические кристаллические твердые электролиты являются перспективными материалами.

На пути к созданию твердотельных литиевых аккумуляторов становится чрезвычайно важным детальное понимание морфологических аспектов электродов и электролитов в нанометровом и суб-нанометровом масштабе. Однако обычная сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ) представляет только двухмерную проекцию объекта и, таким образом, не может предоставить нам численную информацию о таких характеристиках образца, как пористость, извилистость, трехмерный обзор зеренной структуры и т.д. В случаях, когда материалы требуют трехмерной характеристики, мы используем метод электронной томографии.

В данной работе мы исследовали образцы со слоем твердого электролита Ta-LLZO и слоем катодного материала LCO слоями методом электронной томографии.

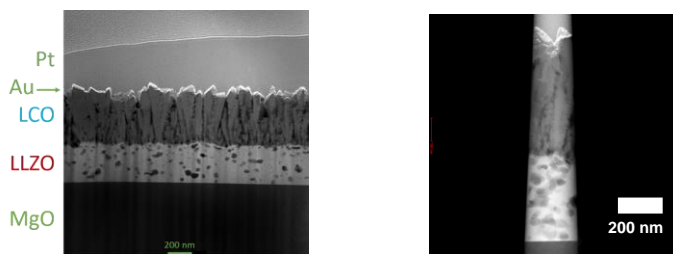
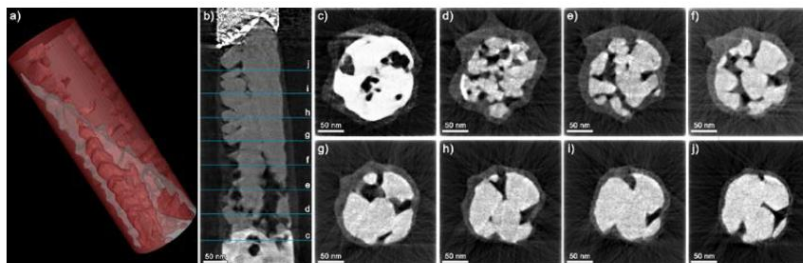


Рис.1. Образец LCO/Ta-LLZO/MgO



Для визуализации на нанометровом уровне, мы использовали образец в виде иглы, приготовленный методом ФИП (рис. 1). С помощью электронной томографии мы по отдельности реконструировали слои Ta-LLZO и LCO. 3D-реконструкция слоя Ta-LLZO показала, что поры в материале являются внутренними и распространяются горизонтально вдоль слоя Ta-LLZO. Это означает, что поры в слое твердого электролита не могут способствовать росту дендритов при циклировании материала.

Трехмерная реконструкция слоя LCO позволяет получить изображение горизонтальных 2D-срезов поперек иглы (см. рис. 2). На них хорошо видно, что поверхность границы раздела LCO/Ta-LLZO осаждается множество крошечных (<50 нм) кристаллитов LCO. Одна часть частиц LCO прекращает рост на расстоянии 100-150 нм от поверхности Ta-LLZO, а другая часть кристаллитов продолжает расти, образуя столбики перевернутой конической формы, направленные почти перпендикулярно подложке Ta-LLZO. Совместно с определением преимущественной кристаллографической ориентации столбиков, результат позволил оценить термодинамические условия для получения преимущественно благоприятной ориентации LCO для усиления диффузии Li [2].



*Рис.2. а) Трехмерная модель слоя LCO; б) вертикальное сечение слоя; с-ж) горизонтальные сечения слоя с шагом 50 нм.*

Благодарность: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 23-73-30003.

[1] Swamy T., Park R., et al., 2018, J. Electrochemical Society, **165**, A3648–A3655

[2] Morozov A.V., Boev A.O, et al., 2022, ACS Applied Materials and Interfaces, **14**(35), pp. 39907–39916

**МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ  
КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ СЕРИИ НПС-20 ДЛЯ  
АДСОРБЦИИ И РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Лысова А.А.<sup>1,@</sup>, Самсоненко Д.А.<sup>1</sup>, Коваленко К.А.<sup>1</sup>, Дыбцев Д.Н.<sup>1</sup>,  
Федин В.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*  
@lysova@niic.nsc.ru

В данной работе синтезированные нами ранее мезопористые металл-органические координационные полимеры (МОКП) серии НПС-20, построенные на основе карбоксилатных колец  $\{Zn_{12}\{RCOO\}_{12}(glycolate)_6\}$  ( $glycolate^{2-}$  = 1,2-диолат, 1,2-пропандиолат, 1,2-бутандиолат, 1,2-пентандиолат или глицерат) [1], использованы для адсорбции и разделения лёгких алканов (метана, этана, пропана) – основных компонентов природного, сланцевого и попутного нефтяного газов [2].

Из изотерм адсорбции  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  и  $C_3H_8$ , измеренных при 0 и 25 °С в диапазоне давлений 0-800 торр, были рассчитаны факторы адсорбционной селективности в рамках модели идеального адсорбционного раствора (IAST)  $C_2H_6/CH_4$ ,  $C_3H_8/CH_4$  и  $C_3H_8/C_2H_6$  для бинарных газовых смесей различного состава, которые оказались сравнимыми или значительно превышающими другие известные МОКП, демонстрирующие выдающиеся адсорбционные свойства по отношению к данным газам.

Такие высокие значения факторов адсорбционной селективности наряду с существенными значениями адсорбционной емкости обеспечивают веское основание для практического разделения сложных газовых смесей, таких, как природный газ, на МОКП данной серии. Двойные и тройные смеси алканов различного состава прекрасно разделяются на колонке, заполненной одним из МОКП данной серии, с высокими значениями производительности, как следует из проведенных проточно-адсорбционных экспериментов. Также показана воспроизводимость данных проточно-адсорбционных экспериментов, указывающая на возможность повторного использования адсорбента.

Для объяснения предпочтительной адсорбции пропана по отношению к этану и метану и этана по отношению к метану на данных МОКП нами были проведены квантово-химические расчеты методом функционала плотности, показавшие широкую вовлеченность гидрофобных С-Н связей в сеть взаимодействий “гость-хозяин”, а

механизм разделения данных газов оказался связан с существенным различием в энтальпиях адсорбции углеводородов на каркасе НПС-20 из-за способности более тяжелых углеводородов образовывать большее число межатомных контактов с поверхностью “хозяина” по сравнению с более легкими углеводородами.

Полученные данные полностью подтверждают выдающиеся и воспроизводимые свойства МОКП серии НПС-20 в разделении различных газовых смесей легких углеводородов на индивидуальные ценные компоненты.

**Благодарности:** за финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение No. 075-15-2022-263), обеспечившего доступ к крупномасштабному исследовательскому центру "EXAFS spectroscopy beamline".

[1] Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P., 2020, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2020**. 59. 20561-20567.

[2] Lysova A.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P., *Chem. Eng. J.* **2023**. 53. 139642.

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФЛЮОРИТПРОИЗВОДНЫХ $R_2TiO_5$ ( $R = Sc, Y, Er, Tm, Yb, Lu$ )

**Ляшенко Л.П.<sup>1@</sup>, Гартаковский И.И.<sup>2</sup>, А. А. Максимов А.А.<sup>2</sup>,  
Светогоров Р.Д.<sup>3</sup>, Зубавичус Я.В.<sup>3</sup>, Дремова Н.Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

<sup>2</sup>*Институт физики твердого тела физики РАН, Черноголовка*

<sup>3</sup>*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт",  
Москва, Россия*

@ [lyash@icp.ac.ru](mailto:lyash@icp.ac.ru)

Получены новые нанокompозитные материалы на основе высокодефектных флюоритпроизводных  $R_2TiO_5$  ( $R = Sc, Y, Er, Tm, Yb, Lu$ ) и изучены особенности их структурообразования методами синхротронной монокроматической рентгеновской дифракции Raman спектроскопии и СЭМ. Изученные материалы являются твердыми растворами ( $TP$ )  $xR_2O_3 \cdot (1-x)TiO_2$  ( $R=Sc$ :  $0.5 \leq x \leq 0.4$ ;  $R=Y, Er, Tm, Yb, Lu$ :  $0.6 \leq x \leq 0.5$ ) с областью существования 10 мол. %  $R_2O_3$  и состоят из двух когерентно сопряженных кубических фаз одинакового состава: неупорядоченной флюоритоподобной  $F$  ( $Fm\bar{3}m$ ) и с различной степенью упорядочения пирохлороподобной  $P$  ( $Fd\bar{3}m$ ), как нанокристаллической, так и наномасштабной с размером частиц менее 10 нм. Параметры кристаллических решеток кубических  $P$ - и  $F$ -фаз различаются незначительно во флюоритной установке, поэтому сопряжение их кристаллических решеток может происходить через слои, создаваемые дислокациями, микродвойниками, дефектами упаковки и другими структурными дефектами. В области существования  $TP$  ( $0.5 \leq x \leq 0.6$ ) параметры кристаллических решеток  $F$ -фаз подчиняются правилу Вегарда. С увеличением содержания  $R_2O_3$  ( $R = Sc, Y, Er, Tm, Yb$ ) в  $TP$  наблюдали расширение кристаллической решетки, тогда как при  $R = Lu$  происходит ее сжатие. Только в лутециевой системе при  $x = 0.55$  наблюдали интенсивные серхструктурные рефлексы  $P$ -фазы и расщепление основных дифракционных отражений  $F$ - и  $P$ -фаз [1]. В отличие от РФА, где основные линии  $F$ - и  $P$ -фаз во всех изученных системах не разрешаются, в Raman спектрах рефлексы  $F$  и  $P$ -фаз расположены в различных частотных областях при 720-775 и ~100-170, 290-390  $cm^{-1}$  соответственно, что позволило достоверно установить существование нанокристаллических и наномасштабных (<10 нм)  $P$ -фаз в этих

материалах. Сканирующая электронная микроскопия показала присутствие в изученных материалах когерентно сопряженных с матрицей нано- и микродоменов округлой формы. Поликристаллические  $R_2TiO_5$  состоят из зерен, имеющих свою субструктуру – нанодомены размером  $\sim 10\text{--}500$  нм. Плавленные кристаллы содержат нанодомены размером  $\sim 10\text{--}50$  нм (рис. 1).

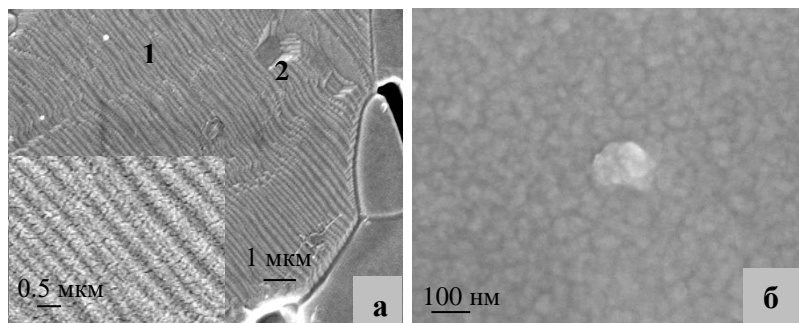


Рис. 1. В качестве примера приведены микрофотографии поверхности  $Sc_2Ti_{1.5}O_6$ : **а** – поликристалл, **б** – плавленый кристалл. Микроструктура, как поликристаллических, так и плавленных кристаллов, содержит нанокристаллические и наномасштабные домены ( $\sim 10\text{--}50$  нм). На рис. **а** показана поверхность монокристаллического зерна ( $\sim 20$  мкм) в поликристалле с выходом плоскостей скольжения (1) и кубическими микропорами (2); наноструктура в увеличенном виде приведена в левом нижнем углу.

Образование пирохлороподобных фаз во флюоритоподобной матрице происходит под действием внутренних напряжений, возникающих в элементарных ячейках с высокой плотностью структурных дефектов. Полученные материалы обладают высокой удельной поверхностью и могут использоваться в качестве катализаторов и их носителей.

[1] Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Tartakovskii I.I., Maksimov A.A., Svetogorov R.D., Zubavichus Ya.V., Kolbanev I.V. // Inorg. Mater. 2020. **56**. 190–197. DOI: 10.1134/S002016852002011

## СТРУКТУРНЫЕ ИСКАЖЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ SrTiO<sub>3</sub>, ДОПИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Мелентьев А.В.<sup>1@</sup>, Таланов М.В.<sup>1</sup>, Шаш А.И.<sup>2</sup>, Иванов С.А.<sup>3</sup>,  
Жукова Е.С.<sup>1</sup>, Горшунов Б.П.<sup>1</sup>, Некрасов Б.М.<sup>1</sup>, Козлов В.И.<sup>4,5</sup>,  
Гаврилкин С.Ю.<sup>6</sup>, Цветков А.Ю.<sup>6</sup>, Савинов М.<sup>7</sup>, Таланов В.М.<sup>8</sup>,  
Буш А.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Московский физико-технический институт (национальный  
исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*

<sup>2</sup> *Институт элементоорганических соединений РАН им. А. Н.  
Несмеянова, Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Московский Государственный Университет, Москва, Россия*

<sup>4</sup> *МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия*

<sup>5</sup> *Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, Москва,  
Россия*

<sup>6</sup> *Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

<sup>7</sup> *Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic*

<sup>8</sup> *Южно-Российский государственный политехнический университет  
им. М. И. Платова, Новочеркасск, Россия*

@ [aleksandr.melentyev@phystech.edu](mailto:aleksandr.melentyev@phystech.edu)

Влияние допирования на химические и физические свойства полупроводников, сплавов, сегнетоэлектриков, стекол и других веществ было классической темой исследования для материаловедения на протяжении веков. Титанат стронция (SrTiO<sub>3</sub>) известен в первую очередь как квантовый параэлектрик, что представляет интерес для фундаментальной физики. Кроме того, он обладает рядом ценных физических свойств, которые используются в многочисленных приложениях, таких как микроэлектроника, перестраиваемые СВЧ устройства, фотовольтаики, термоэлектрические и фотокаталитические элементы [1-4]. Химическое допирование титаната стронция переходными металлами приводит к изменению его характеристик, однако вопрос об установлении механизмов образования локальных искажений и формирования диэлектрического отклика до сих пор актуален. В настоящей работе нами представлены результаты сравнительного анализа кристаллической структуры, колебательных спектров и диэлектрических свойств допированных монокристаллов

SrTiO<sub>3</sub>:M (M = Mn, Ni, и Fe, 2 ат. %). Показано, что примеси занимают разное положение в кристаллической решетке: атомы Mn и Fe заселяют нецентросимметричные позиции, в то время как Ni остается в центре кислородного октаэдра. Установлено, что допирование приводит к значительным структурным искажениям, проявляющимся в экспериментах по монокристалльной дифракции, ИК и КРС спектроскопии. Причины наблюдаемых изменений обсуждаются нами с учетом возможного проявления разных структурных механизмов, включающих эффект Яна-Теллера, псевдоэффект Яна-Теллера и искажения, вызванные дефектами. Полученные данные открывают фундаментально новые возможности для контроля диэлектрических свойств квантовых параэлектриков путем выбора химической добавки. Работа проведена при поддержке РФФИ (грант № 22-72-10022).

- [1] Таганцев А.К. и др., 2003, *J. Electroceram.* **11**. 5
- [2] Steinsvik S. et al., 1997, *J. Phys. Chem. Solids.* **58**. 969-976
- [3] Yuan X. et al., 2021, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**. 52571
- [4] Zhong F et al., 2023, *J. Chem. Eng.* **471**. 144650

## ИОДАЦЕТАТОУРАНИЛАТЫ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Митина Д.С.<sup>1,@</sup>, Серезкина Л.Б.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup>, Савченков А.В.<sup>1</sup>,  
Серезкин В.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет им.  
академика С.П. Королева, Самара, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН, Москва, Россия  
@ mds-98@yandex.ru

Взаимодействие ионов уранила  $\text{UO}_2^{2+}$  с анионами алифатических монокарбоновых кислот  $\text{HL}$  чаще всего приводит к образованию моноядерных анионных комплексов состава  $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ . На примере известных бромацетатных [1] или иодацетатных [2] комплексов уранила установлено, что специфичность их супрамолекулярного строения обусловлена наличием галогенных связей  $\text{Y}\cdots\text{X}-\text{R}$ , где  $\text{Y}$  — атом с нуклеофильной зоной, а  $\text{R}$  — атом, ковалентно связанный с атомом галогена  $\text{X}$ , который участвует в образовании контакта за счет электрофильной зоны. Поскольку прочность галогенных связей возрастает в ряду  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  [3], можно ожидать, что наиболее отчетливо влияние галогенных связей на особенности супрамолекулярной структуры проявится в иодзамещенных карбоксилатных комплексах уранила. Данная работа посвящена изучению структуры и некоторых свойств впервые полученных моноиодацетатоуранилатов  $\text{R}[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{mia} = \text{CH}_2\text{ICOO}^-$ , а  $\text{R} = \text{Mg}^{2+}$  (I),  $\text{Mn}^{2+}$  (II) или  $\text{Ni}^{2+}$  (III).

Соединения I–III получали взаимодействием оксида урана(VI) с моноиодуксусной кислотой и гексагидратом хлорида магния (I) или никеля (III), или тетрагидратом хлорида марганца (II). Строение I–III установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Соединения имеют одинаковый состав, различаясь лишь природой двухвалентного катиона, кристаллизуются в пространственной группе  $\text{Pa}\bar{3}$  и являются изоструктурными. Кристаллы I–III содержат по одному кристаллографическому сорту атомов урана. Координационный полиэдр атомов  $\text{U(VI)}$  представляет собой гексагональную бипирамиду  $\text{UO}_6$ , на главной оси которой расположены атомы кислорода группы  $\text{UO}_2^{2+}$ . В результате в структурах I–III присутствуют моноядерные комплексы  $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ , соответствующие кристаллохимической



формуле (КХФ)  $A(B^{01})_3$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = mia$ . Типы координации лигандов и КХФ на их основе записаны в соответствии с [4].

Атомы R имеют координационное число 6 и координационные полиэдры в виде октаэдров  $RO_6$ , причем атомы кислорода принадлежат молекулам воды. Так, в изученных кристаллических структурах присутствуют аквакомплексы  $[R(H_2O)_6]^{2+}$ . Комплексные частицы  $[UO_2(mia)_3]^-$  и  $[R(H_2O)_6]^{2+}$  за счет водородных связей формируют трехмерный каркас состава  $[R(H_2O)_6][UO_2(mia)_3]_2$ .

Соединения I–III содержат по одному кристаллографическому сорту атомов иода, который образует галогенные связи  $O \cdots I - C$  с атомом кислорода уранильной группы и экваториальным атомом кислорода комплекса  $[UO_2(mia)_3]^-$ . Изоструктурные I–III являются первыми примерами уранильных соединений с бифуркатными галогенными связями.

На основе серий стехиометрически близких соединений состава  $[Mg(H_2O)_6][UO_2L_3]_2$ , где L – ацетат-, акрилат-, пропионат-, н-бутират- или иодацетат-анион, было предположено, что существует оптимальное соотношение размеров лигандов и противоионов, при котором соединение кристаллизуется в высшей кубической системе. Чем больше несоответствие размеров лигандов и противоионов, тем ниже кристаллическая система соединений.

Проведены ИК спектроскопическое и термогравиметрическое исследование синтезированных соединений.

- [1] Uhanov A.S., Sokolova M.N., Fedoseev A.M. et al., ACS Omega, 2021, **6**, 21485–21490.
- [2] Serezhkina L.B., Mitina D.S., Vologzhanina A.V. et al., Russ. J. Inorg. Chem., 2022, **67**, 1769–1775.
- [3] Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al., Chem. Rev., 2016, **116**, 2478–2601.
- [4] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al., Acta Cryst. B. 2009, **65**, 45–53.

## Кристаллическая структура Mg-замещенных Ni-обогащенных слоистых оксидов для литий-ионных аккумуляторов.

Моисеев И.А.<sup>1</sup>@, Голубничий А.А.<sup>1</sup>, Павлова А.Д.<sup>1</sup>, Савина А.А.<sup>1</sup>,  
Абакумов А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва

@ ivan.moiseev@skoltech.ru

Слоистые оксиды лития и переходных металлов (ПМ)  $\text{LiNi}^{2/3+}_x\text{Mn}^{4+}_y\text{Co}^{3+}_z\text{O}_2$  с повышенным содержанием никеля ( $x \geq 0,6$ , Ni-обогащенные NMC) считаются перспективными катодными материалами для литий-ионных аккумуляторов нового поколения из-за высокой электрохимической емкости (до 240 мАчг<sup>-1</sup>). Однако их широкое практическое применение ограничено ввиду быстрого снижения удельной емкости при длительном электрохимическом циклировании. Эта проблема является следствием накопления структурных напряжений в NMC при заряде/разряде, вызванных резкими изменениями расстояния между слоями. Такое резкое изменение объема элементарной ячейки приводит к значительной деформации кристаллической решетки, что, в свою очередь, приводит к ухудшению механической целостности катода (образованию микротрещин), в то время как проникновение электролита в частицы через микротрещины ускоряет процесс деградации материала. Многообещающим подходом к подавлению необратимых структурных изменений является химическая модификация катионной подрешетки. Различные элементы, которые могут занимать позиции как лития, так и ПМ, выбираются для легирования. Тем не менее, подавляющее большинство опубликованных данных о катионном замещении Ni-обогащенных NMC носит эмпирический характер без уточнения роли легирующих добавок.

В рамках данной работы были получены Mg-замещенные  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  в виде монокристаллических частиц с целью подавления образования микротрещин на уровне первичных частиц при длительном гальваностатическом циклировании, а также для выяснения механизма стабилизации кристаллической структуры за счет введения магния. Синтез образцов проводили методом раствор-расплавной кристаллизации с использованием смешанного гидроксидного прекурсора  $(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})_{1-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$  ( $x=0, 0,05, 0,1$ ), ранее полученной методом совместного осаждения, и смеси солей лития. Уточнение структуры полученных образцов осуществлялось с

одновременным использованием данных порошковой синхротронной и нейтронной дифракции. Согласно данным рентгеновской дифракции, все полученные образцы являются однофазными и кристаллизуются в структурном типе  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  (п.г.  $R\bar{3}m$ ). Совместное уточнение данных рентгеновской и нейтронной дифракций методом Ритвельда показало, что катионы  $\text{Mg}^{2+}$  в структуре слоистого оксида занимают одновременно октаэдрические позиции лития (3a) и ПМ (3b). С увеличением концентрации магния в образцах происходит увеличение объема элементарной ячейки. Катионный состав и однородное распределение Mg и ПМ в объеме кристаллов полученных образцов были подтверждены методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Методом ЭДС-СПЭМ высокого разрешения, было визуализировано и подтверждено, что ПМ в структуре занимают свои позиции (3b), в то время как Mg располагается как в позициях лития, так и в позициях ПМ. Гальваностатические испытания полученных образцов показали, что присутствие Mg улучшает стабильность материалов при длительном циклировании. В случае 5% степени замещения на магний образец демонстрирует сохранение емкости от исходной 94% после 300 циклов заряда/разряда против 88% для незамещенного  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ . Однако образцы, легированные Mg, демонстрируют более низкие значения удельной разрядной емкости по сравнению с  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ . В докладе будет показано, что Mg в обогащенных никелем NMC играет роль "стабилизатора" структуры и подавляет образование микротрещин, а также их распространение.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-30003, <https://rscf.ru/project/23-73-30003/>.*

## ПОИСК НОВЫХ Na<sup>+</sup>-ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ СРЕДИ ГАЛОГЕН-ОКСО-ПОЛИАНИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Морхова Е.А.<sup>1,@</sup>, Антонюк А.В.<sup>1</sup>, Кабанов А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет

@ [elizimofeeva@mail.ru](mailto:elizimofeeva@mail.ru)

На сегодняшний день наиболее широко распространены литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). В то же время их производство сталкивается с удорожанием лития и, как следствие, высокой стоимостью готовых устройств. Наиболее благоприятной альтернативой считаются натрий-ионные аккумуляторы (НИА), в которых используются значительно более дешевые материалы [1].

В данной работе при помощи теоретического скрининга проведен поиск новых натрий-проводящих материалов среди полианионных соединений, содержащих в составе оксо- и галоген-анионы. Данные структуры представляют значительный интерес в области разработки электродных материалов НИА ввиду структурной устойчивости и высокого рабочего напряжения за счет наличия индуктивного эффекта [2]. В данной работе из базы данных ICSD (2023/2) было отобрано 453 натрий-содержащих оксогалогенидов, состоящих из четырех, пяти и шести элементов. При помощи кристаллохимического анализ, реализованного в пакете программ TorosPro [3], выявлено 190 структур, в которых имелись периодические карты миграции Na<sup>+</sup>-ионов. После литературного анализа обнаружено, что 115 из 190 структур - новые потенциальные катионные проводники. Далее для каждой структуры были проведены расчёты кристаллохимической стабильности (параметр  $GII$ ) и энергии миграции натрия ( $E_m$ , эВ) методом валентных усилий связи в программе softBV [4]. В результате обнаружено 25 структур с  $E_m \leq 0.55$  эВ для 2D и/или 3D миграции и  $GII < 0.3$  (например: Na<sub>2</sub>(VO)F<sub>5</sub> ( $Fm-3m$ ) - 0.23 эВ; Na<sub>4</sub>Be<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)F<sub>5</sub> ( $C2/c$ ) - 0.44 эВ, Na<sub>8</sub>Ga<sub>6</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> ( $P-43n$ ) - 0.13 эВ). Далее для них вычислена ионная проводимость при 300 К методом кинетического Монте-Карло моделирования в softBV [4].

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-73-01067, <https://rscf.ru/project/23-73-01067/>).

[1] Wang Y. et al. Nano Mater. Sci. 2019, 1(2), 91-100.

[2] Barpanda P. et al. Energy Materials 2014, 8(17), 1703055.

[3] Blatov V. A. et al. Cryst. Growth Des. 2014, 14(7), 3576-3586.

[4] Wong L. L. et al. Chem. Mater. 2021, 33(2), 625-641.

## НОВЫЕ ГАЛЛИДЫ РУТЕНИЯ $RE_2Ru_5Ga_9$ ( $RE = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ )

Грехов И., Гришина Ю., Куренбаева Ж., Мурашова Е.  
*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
lena1960murashova@gmail.com

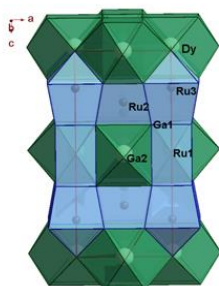
Кристаллическая структура галлидов рутения и самария состава  $Sm_2Ru_5Ga_9$  была описана ранее в [1]. Соединения с другими редкоземельными элементами до сих пор не изучены. В области систем  $RE-Ru-Ga$  с высоким содержанием галлия были получены соединения состава  $RE_2Ru_5Ga_9$  для ряда  $RE = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ . Все соединения серии  $RE_2Ru_5Ga_9$  кристаллизуются в структурном типе  $Sm_2Ru_5Ga_9$  в тетрагональной ячейке, пр.гр.  $I4/mmm$ , с параметрами, представленными в таблице.

Соединение	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$Sm_2Ru_5Ga_9$	6.164(2)	13.494(8)	512.7(3)
$Gd_2Ru_5Ga_9$	6.1531(8)	13.446(3)	509.05(12)
$Tb_2Ru_5Ga_9$	6.1351(16)	13.450(7)	506.2(3)
$Dy_2Ru_5Ga_9$	6.1356(11)	13.429(3)	505.5(2)
$Ho_2Ru_5Ga_9$	6.1261(3)	13.3859(11)	502.36(3)
$Er_2Ru_5Ga_9$	6.1200(8)	13.365(3)	500.59(10)

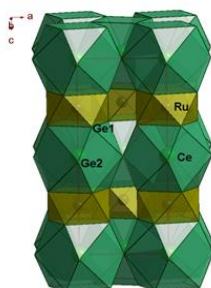
В качестве исходных реагентов для приготовления сплавов использовались металлы высокой чистоты (более 99,8 ат.%). Сплавление образцов проводилось в электродуговой печи в атмосфере аргона. После плавления образцы отжигали для установления равновесия при температуре 600°C в течение 70 дней. Затем образцы закаливали в ледяной воде.

Все полученные образцы были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Структура  $Dy_2Ru_5Ga_9$  была определена по монокристалльным данным ( $R1/wR2 = 0,028/0,073$ , 263 отражения при  $I > 2\sigma(I)$ , 20 переменных параметров). В полностью упорядоченной элементарной ячейке  $Dy_2Ru_5Ga_9$  имеются три кристаллографических положения атомов Ru ( $Ru1\ 2b$ ,  $Ru2\ 4d$ ,  $Ru3\ 4e$ ), два узла с атомами Ga ( $Ga1\ 16m$ ,  $Ga2\ 2a$ ) и один узел с атомом Dy ( $4c$ ). В общем случае структуру  $RE_2Ru_5Ga_9$  можно представить в виде пакета искаженных кубов типа CsCl. Кубы с атомами Ga1 в вершинах и атомами Dy, Ru или Ga2 в центре укладываются в два типа слоев,

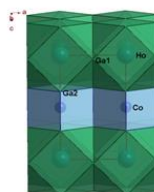
перпендикулярных оси четвертого порядка. Слой первого типа состоит из кубов  $Dy[Ga1]_8$ ,  $Ga2[Ga1]_8$ ,  $Ru1[Ga1]_8$ , контактирующих друг с другом общими боковыми прямоугольными гранями. Центральные атомы соседних кубов являются дополнительными вершинами координационных многогранников соседей. Второй слой содержит кубы  $Ru2[Ga1]_8$ ,  $Ru3[Ga1]_8$ , соприкасающиеся друг с другом общими боковыми прямоугольными гранями. С первым слоем все кубы  $Ru[Ga1]_8$  соединены общими основаниями.



**$Dy_2Ru_5Ga_9$**



**$CeRuGe_5$**



**$HoCoGa_5$**

Структура  $RE_2Ru_5Ga_9$  имеет много общего со структурами  $HoCoGa_5$  [2] и  $CeRuGe_5$  [3]. Если в структуре  $RE_2Ru_5Ga_9$  в слое первого типа атомы Ru заменены атомами Ga, а в слое второго типа атомы  $Ru3$  исключены, то состав соединения будет  $RERuGa_5$ . Кристаллическая структура  $RE_2Ru_5Ga_9$  имеет те же размеры I-центрированной тетрагональной элементарной ячейки, что и у  $CeRuGe_5$ . В свою очередь, взаимосвязь между параметрами решетки  $CeRuGe_5$  ( $I4/mcm$ ) и  $HoCoGa_5$  ( $P4/mmm$ ) выражается соотношениями  $a_1 \approx a_p$ ,  $c_1 \approx 2c_p$ .

[1] M. Schlüter and W. Jeitschko // Z. Kristallogr. NCS 217 (2002) 27-28

[2] Yu Grin, Ya.P. Yarmolyuk, E.I. Gladyshevskii // Sov. Phys. Crystallogr. 24 (1979) 137-139

[3] E. Murashova, Zh. Kurenbaeva, A. Gribanov, D. Kaczorowski // J. Alloys Comp. 701 (2017) 626-634

**Cu<sub>4</sub>O(SeO<sub>3</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> НОВЫЙ СЕЛЕНИТ-СУЛЬФАТ МЕДИ(II)**  
Муртазоев А.Ф.<sup>1,2,\*</sup>, Лысенко К.А.<sup>1</sup>, Бердоносоев П.С.<sup>1</sup>, Долгих В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова*

<sup>2</sup>*НИТУ МИСИС*

\*alisher@inorg.chem.msu.ru

Новые материалы с анизотропными магнитными свойствами вызывают значительный интерес в области физики кооперативных явлений. В этой связи для поиска таких материалов хорошо себя зарекомендовали селениты, среди которых наблюдается формирование различных псевдо двумерных, одномерных и нульмерных магнитных подструктур. Нами для повышения вероятности возникновения в структуре магнитной подрешетки пониженной размерности было предложено комбинирование в составе фаз селенит аниона с тетраэдрическим сульфатным. Исходя из изложенных позиций, нами проводился поиск новых селенит-сульфатов меди.

В литературе описаны всего два селенит-сульфата меди составов: Pb<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub>[1] и Cu<sub>4</sub>(SeO<sub>3</sub>)(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O[2], а также был обнаружен теллурит-сульфат состава Cu<sub>3</sub>(TeO<sub>3</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[3]. Был проведен поиск селенит-сульфата аналогичного по составу Cu<sub>3</sub>(TeO<sub>3</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Для этого проводили ампульный твердофазный отжиг при температуре 500°C в течение 4 дней смеси состава 2CuSO<sub>4</sub>, CuO и SeO<sub>2</sub>. Из конечного преимущественно рентгеноаморфного продукта был извлечен монокристалл нового соединения состава Cu<sub>4</sub>O(SeO<sub>3</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, структура которого изучена методом рентгеновской дифракции.

Cu<sub>4</sub>O(SeO<sub>3</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> кристаллизуется в триклинную сингонию (пространственная группа P $\bar{1}$ ) в элементарной ячейке с параметрами  $a = 8.379(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.402(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.497(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 82.988(14)^\circ$ ,  $\beta = 61.006(9)^\circ$ ,  $\gamma = 62.105(14)^\circ$ . В структуре наблюдаются 4 кристаллографически независимых иона Cu<sup>2+</sup>, для которых реализуются три различных координационных окружения. Cu1 окружен четырьмя ионами O<sup>2-</sup> и формирует квадрат [Cu1O<sub>4</sub>]; Cu2 и Cu4 окружены 6 ионами O<sup>2-</sup> и образуют искаженный октаэдр [Cu2O<sub>6</sub>] и [Cu4O<sub>6</sub>]; в свою очередь, Cu3 окружен 5 ионами O<sup>2-</sup>, располагаясь в основании тетрагональной пирамиды [Cu3O<sub>5</sub>]. Ионы S<sup>6+</sup> имеют 2 структурно независимые позиции; при этом в обоих случаях эти ионы находятся в типичном тетраэдрическом окружении из ионов атомов кислорода формируя SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> группы. Для иона Se<sup>4+</sup> имеется лишь одна независимая позиция, в которой этот ион имеет характерное для него координационное

окружение из 3 ионов  $O^{2-}$ , находясь на вершине тригональной пирамиды  $[Se1O_3]$ . Полиэдры  $[Cu3O_6]$  и  $[Cu4O_6]$  контактируют между собой через общее ребро, формируя димер  $[Cu_2O_{10}]$ . Димеры  $[Cu_2O_{10}]$  соединяются через общие вершины и образуют тетрамеры  $[Cu_4O_{18}]$ . Квадраты  $[Cu1O_4]$  друг с другом соединяются через общие ребра и составляют димер  $[Cu_2O_6]$ . В свою очередь, димеры  $[Cu_2O_6]$  связывают тетрамеры  $[Cu_4O_{18}]$  посредством общих вершин в слой параллельный плоскости *ab*. Пирамиды  $[Cu3O_5]$  также соединены через общие рёбра друг с другом, формируя димеры  $[Cu_2O_8]$ , которые и сшивают медьсодержащие слои в трёхмерный каркас через общие рёбра по направлению вектора *c*. Группы  $SeO_3^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$  дополнительно сшивают слои составленные из тетрамеров  $[Cu_4O_{18}]$  и димеров  $[Cu_2O_6]$ .

Структура  $Cu_4O(SEO_3)(SO_4)_2$  имеет два перпендикулярных друг другу пересекающихся канала с сечением в форме эллипсов с параметрами 5.27 Å (большая ось) x 1.78 Å (малая ось) и 3.44 Å (большая ось) x 2.18 Å (малая ось).

Магнитные свойства соединения представляют несомненный интерес, связанный с магнитной подсистемой, сформированной в структуре  $Cu_4O(SEO_3)(SO_4)_2$ , содержащей большое количество димеров, связанных общими ребрами под углами, подразумевающими сверхобменные взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФ 23-23-00205.

[1] Kampf A.R.; Mills S.J.; Housley R.M. 2010, Mineralogical Magazine **74** (6). 991-998.

[2] Kampf A.R., Mills S.J., Nash B.P. 2016, Mineralogical Magazine. **80**(6). 949-958.

[3] Murtazoev A.F., Berdonosov P.S., Lyssenko K.A., Dolgikh V.A., Pchelkina Z.V., Zakharov K.V., Geidorf M.Y., Vasilchikova T.M., Volkova O.S., Vasiliev A.N. 2023, Dalton Trans. **52**. 9247-9253



## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Неволина Л.А.<sup>1</sup>®, Королева О.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт Минералогии ИОУ ФНЦ МиГ УрО РАН,  
Миасс, Россия;*

® nevolina@mineralogy.ru

Боросиликатные стекла являются приоритетной формой иммобилизации радиоактивных отходов для длительного хранения. Однако в насыщенной радионуклидами стеклянной матрице из-за саморазогрева может возникнуть явление расстекловывания, вследствие метастабильности системы. Хотя произвольная кристаллизация стекол в целом нежелательна, образование определенных упорядоченных фаз может повышать устойчивость матрицы к внешним воздействиям [1, 2]. В данной работе были исследованы модельные боросиликатные стекла и стеклокерамические материалы на их основе, полученные методом двухступенчатого отжига [3]. Параметры термической обработки подобраны на основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии. Синтез стеклокерамики проводили из спрессованных таблеток измельченного стекла. Термическая обработка осуществлялась в муфельной печи при 480°C с последующим повышением температуры до 650°C и выдержкой в течение 4 часов. По результатам исследования было выявлено, что при двухстадийном отжиге Na-Cs-боросиликатного стекла в состав кристаллической фазы входят боросиликат цезия различных модификаций, силикат натрия, а также борат и натриево-цезиевый силикат. Изменение соотношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$  влияет на интенсивность кристаллизации и состав кристаллической составляющей. Аморфная фаза характеризуется измененным составом и структурой по сравнению с исходным стеклом.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>.*

[1] Caurant D., 2009, Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics. 445

[2] Ojovan M.I., Petrov V.A and Yudinsev S.V. 2021, Sustainability. **13(8)**. 4117.

[3] Nevolina L.A., Shtenberg M.V., Gladkochub E.A., Koroleva O.N. 2024, Materialia. (в печати)

## Исследование локальной структуры металл-органических соединений церия с помощью полного рентгеновского рассеяния

Никандров Н.М.<sup>1,®</sup>, Гребенюк Д.И.<sup>2,3</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФНМ МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

<sup>2</sup> Faculty of Materials Science, MSU-BIT University, Shenzhen 518172, China

<sup>3</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

® nikita\_nikandrov@inbox.ru

Полиядерные карбоксилаты церия, содержащие остовы  $[\text{Ce}_x\text{O}_y]^{n+}$  или  $[\text{Ce}_x\text{O}_y(\text{OH})_z]^{m+}$ , изоморфные диоксиду церия, привлекают внимание исследователей за счет возможности получения наночастиц диоксида церия с контролируемым размером частиц [1]. Особый интерес вызывают карбоксилаты, содержащие остовы  $[\text{Ce}_6\text{O}_8]^{8+}$  или  $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ , так как такие остовы имеют наименьший размер. При анализе данных соединений с помощью порошковой дифракции возникают проблемы, связанные с малым количеством интенсивных пиков на регистрируемых рентгенограммах. Для исследования локальной структуры данных соединений удобно использовать метод полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения [2].

В данной работе обсуждаются различия в локальной структуре карбоксилатов, содержащих остовы  $[\text{Ce}_6\text{O}_8]^{8+}$  и  $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ . Показано, что расстояния Ce–Ce в соединениях  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$  и  $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{piv})_{12}(\text{deta})_2$  (Hpiv = пивалевая кислота, deta = диэтилентриамин) составляют 3,59 Å и 3,75 Å соответственно, что хорошо согласуется с результатами РСА. Экспериментальные данные с хорошей точностью описываются моделями структур, полученных с помощью РСА.

Процесс гидролиза соединения  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$  в растворе был впервые исследован *in situ* с помощью эксперимента по полному рентгеновскому рассеянию на монокристалльном дифрактометре. Продемонстрировано постепенное увеличение размеров остова  $\{\text{Ce}_x\text{O}_y\}$  по мере выдерживания раствора прекурсора в диметилформамиде при 120 °С.

Методом полного рентгеновского рассеяния были изучены наночастицы диоксида церия, полученные в сольвотермальных условиях в диметилформамиде из  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ . Показано, что

экспериментальные данные с высокой точностью описываются моделью сферических наночастиц диоксида церия с размером частиц около 2 нм, что подтверждается данными ПЭМ.

*Работа была поддержана грантом РФФ 22-73-10089.*

[1] Grebenyuk D., Martynova I., Tsymbarenko D. Self- Assembly of Hexanuclear Lanthanide Carboxylate Clusters of Three Architectures // Eur J Inorg Chem. 2019. Vol. 2019, № 26. P. 3103–3111.

[2] Tsymbarenko D. et al. Quick and robust PDF data acquisition using a laboratory single-crystal X-ray diffractometer for study of polynuclear lanthanide complexes in solid form and in solution // J Appl Crystallogr. 2022. Vol. 55, № 4. P. 890–900.

## Структурные особенности сложных тройных фосфато-ванадатов в структурном типе витлокит

Никифоров И.В.<sup>1@</sup>, Дейнеко Д.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

@ nikiforoviv@my.msu.ru

Люминесцентные материалы широко используются в LED-технологиях. Для получения люминесценции катионов-активаторов, как правило редкоземельного ряда, необходимо выбрать матрицу. Вещества в структурном типе витлокит могут выступать в качестве таких матриц. Известно, что управляя кристаллической структурой можно в широких пределах варьировать параметры люминесценции, весьма чувствительные к локальному окружению ионов-активаторов. Большая часть исследований сосредоточена на варьировании именно катионной части. Замещения в анионной подрешетке описаны в научной литературе в заметной мере меньше, чем катионные. Более того, было показано, что именно изменение анионного состава влечет за собой изменения в структурных свойствах и, как следствие в фотолюминесцентных.

Образцы смешанных стронциевых фосфато-ванадатов  $\text{Sr}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$  получали методом ступенчатого твердофазного синтеза при температуре 900°C из  $\text{SrCO}_3$  (99.99%),  $\text{ZnO}$  (99.99%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (99.9%),  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (99.9%). Ступенчатое нагревание было выбрано для медленного удаления летучих компонентов.

Рентгенофазовый анализ полученных веществ показывает, что структура витлокит сохраняется в широком интервале, а именно наблюдается вплоть до  $x = 6$ . Рефлексы по мере увеличения  $x$  также уширяются, что может говорить о формировании структурных дефектов в серии, по мере образования ванадата. Все структурные параметры были уточнены методом Ритвельда.

Отсутствие восстановительных процессов  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{2+}$  в ходе синтеза, подтверждается спектрами фотолюминесценции, на которых не зарегистрированы переходы  $\text{Eu}^{2+}$ , в отличии от других матриц в структурном типе витлокит на основе стронция.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Проект №23-73-10007).

## НОВЫЕ ПОДТИПЫ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В НОВЫХ АЗОТ-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ РЕНИЯ И ТЕХНЕЦИЯ

Новиков А.П.<sup>1,2,\*</sup>, Волков М.А.<sup>1</sup>, Герман К.Э.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина  
РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

\* tony.novickoff@yandex.ru

Молекулы в кристаллах связываются, как правило, за счет невалентных (нековалентных) взаимодействий и понимание роли взаимодействий в соединениях технеция может быть использовано для: прогнозирования поведения радиофармпрепаратов в живых организмах, квантово-химических расчетов соединений технеция и рения. Принято считать, что химия технеция и рения очень схожа, и поведение технеция можно смоделировать рением. Однако в ряде работ показано, что рений и технеций (перренат и пертехнетат-анионы) могут вести себя по-разному в одних и тех же условиях.

В работе были получены и структурно охарактеризованы четыре класса соединений:

Координационные соединения Tc(V) ( $[\text{TcO}_2(\text{Im})_4]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где Im = имидазол,  $[\text{TcO}_2(2\text{-MeIm})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{TcO}_2(2\text{-MeIm})_4]\text{TcO}_4$ );

Соли Tc(VII) и Re(VII) с гуанином ( $\text{H}_2\text{Gua}(\text{ReO}_4)_2$ , где Gua = гуанин,  $\text{HGuaReO}_4$ ,  $\text{HGuaTcO}_4$ );

Соли Tc(VII) и Re(VII) с гистидином ( $\text{NHisReO}_4$ , где His = гистидин;  $\text{NHisTcO}_4$ )

Солей Tc(VII) и Re(VII) с пиразолом ( $(\text{Hprz})_2\text{Re}_4\text{O}_{15}$ , где prz = пиразол,  $(\text{Hprz})\text{ReO}_4$ ,  $(\text{Hprz})\text{TcO}_4$ )

В соединениях проведен анализ невалентных взаимодействий методом поверхности Хиршфельда, основанном на анализе полностью уточненной кристаллической структуры со всеми атомами водорода и разбиении кристаллического пространства на области, занимаемые молекулами. 2D развертка объемной поверхности позволила оценить вклад каждого типа коротких контактов в площадь поверхности.

Показано что основную роль в невалентных взаимодействиях соединений Tc(V) и Tc(VII) играют водородные связи, а в соединениях, содержащих ароматический фрагмент, появляются более специфические анион- $\pi$ ,  $\pi$ -стэкинговые и C $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия. В

соединениях с атомами галогенов и халькогенов появляются типичные и уже хорошо описанные галогенные и халькогенные связи.

Впервые были обнаружены анион…анионные (M–O…M) взаимодействия у пертехнетатов и перренатов на примере новых синтезированных и структурно охарактеризованных трех соединений пертехнетата и перрената с катионом гуаниния ( $H_2Gua(ReO_4)_2$ ,  $HGuaReO_4$  и  $HGuaTcO_4$ ). В случае соединения с однократно протонированным гуанином впервые найдено новое необычное анион…анионное взаимодействие, при котором атом металла одного тетраоксид-аниона связан с атомом кислорода другого и наоборот. Предложено называть новый тип взаимодействий: «двойной замок». В работе показано, что впервые описанный анион  $Re_4O_{15}^{2-}$  существует только в *цис*-конформации, что, по-видимому, связано с наличием внутримолекулярных  $Re\cdots O$  стабилизирующих невалентных взаимодействий, характерных для молекул подобной геометрии.

В перренате L-гистидиния впервые описан новый тип анион…анионного взаимодействия  $C-O\cdots Re$  с карбоксилатной группой с расстоянием  $O\cdots Re$  2.97 Å. Этот тип взаимодействия был обнаружен нами (но не обсуждался авторами публикаций) в других соединениях Re и Mn, но он отсутствует для Tc. Работа демонстрирует важность слабых нековалентных связей для структур образующихся соединений, даже с идентичным строением и открывает возможность разделения близких элементов (таких как Tc и Re).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01068, <https://rscf.ru/project/23-73-01068/>.

## Моделирование процессов минералообразования водных сульфатов уранила и кристаллохимические особенности новых соединений

Олендер Л.А.<sup>1, \*</sup>, Сийдра О.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация  
\* leoniid.olender@mail.ru

Очень богатая по видовому разнообразию вторичная урановая минерализация известна в песчаниках на месторождении Блю Лизард (Blue Lizard) в штате Юта, США [1]. На протяжении последних нескольких десятилетий здесь было установлено более 20 новых минеральных видов. Примечательным фактом является отсутствие для большинства из этих минералов синтетических аналогов, несмотря на очень большое число работ по синтезу в уранил сульфатных системах в последние десятилетия.

Для постановки модельных экспериментов были отобраны образцы песчаников в Ленинградской области на р. Тосно. Отобранные песчаники отличаются зернистостью, составом цемента и содержанием железа, магния и др. Образцы песчаников в виде цилиндров были герметично установлены в стеклянные ёмкости. Уранилсульфатные растворы с разным рН медленно просачивались через образцы песчаников на протяжении 28 месяцев. Растворы, прошедшие через песчаники, были разлиты в часовые стекла и поставлены на испарение при стандартных условиях. Кристаллы новых и известных соединений были обнаружены как на внутренних поверхностях песчаника, так и при кристаллизации из растворов при медленном испарении. Песчаники до и после эксперимента исследовались методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской микротомографии, ЭДС, порошковой рентгеновской дифракции, валовой химии.

Методом рентгеноструктурного анализа были установлены следующие соединения уранил сульфатов (табл. 1):  $(\text{Na}_4\Box_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**I**) является структурным синтетическим аналог минерала либбита [1];  $\text{Na}_5(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  (**II**) – структурный аналог мейссерита;  $(\text{H}_3\text{O}, \text{Na})_1(\text{H}_3\text{O}, \text{Na})_1\text{Na}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**III**) – структурный аналог псевдомейссерита-(NH<sub>4</sub>);  $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_3$  (**IV**) – аналог оппенгеймерита;  $\text{Na}_3(\text{H}_3\text{O})(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8$  (**V**) – не имеет аналогов среди минералов и синтетических соединений;



(Mg,Fe)[(UO<sub>2</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> (VI) – структурный аналог ритвельдита; [(UO<sub>2</sub>)(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (VII) – структурный аналог шумваита.

Результаты работы позволяют предположить, что поры в песчаниках являются микрореакторами для кристаллизации новых уранил-сульфатных комплексов, что не реализуется при постановке обычных экспериментов при кристаллизации из растворов. Необходимо отметить, что растворы, проходя через песчаники, обогащаются комплексами железа, магния и кальция; гематит в песчаниках частично сорбирует уран.

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек полученных уранил сульфатов.

	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
Пр. группа	<i>P</i> 4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , (Å)	10.6984(2)	5.32120(10)	13.0671(3)	6.90(2)
<i>b</i> , (Å)		11.5058(2)	10.1297(2)	7.96(3)
<i>c</i> , (Å)	31.7803(11)	13.5509(2)	19.4787(4)	10.50(3)
$\alpha$ , (Å)		102.8550(10)		90.36(5)
$\beta$ , (Å)		97.4120(10)	103.885(2)	97.86(5)
$\gamma$ , (Å)		91.4440(10)		99.99(5)
<i>V</i> , (Å <sup>3</sup> )	3637.44(19)	800.85(2)	2502.97(9)	563(3)
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.054	0.028	0.034	0.031
	<b>V</b>	<b>VI</b>	<b>VII</b>	
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
<i>a</i> , (Å)	11.150(5)	12.9188(13)	6.7491(2)	
<i>b</i> , (Å)	11.200(5)	8.3231(8)	12.4832(5)	
<i>c</i> , (Å)	12.697(6)	11.2899(11)	16.8941(6)	
$\alpha$ , (Å)	112.913(9)			
$\beta$ , (Å)	105.184(9)			
$\gamma$ , (Å)	103.65(8)			
<i>V</i> , (Å <sup>3</sup> )	1303.6(10)	1213.9(2)	1423.19(9)	
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.044	0.025	0.050	

Работа выполнена на оборудовании ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

[1] Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J., Nash B.P., Marty J. *Min. Mag.* 2023, **87**, 767-772.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОКЛИННЫХ МОЛИБДАТОВ САМАРИЯ Sm<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, ДОПИРОВАННЫХ СВИНЦОМ

Орлова Е.И.<sup>1,2,\*</sup>, Харитоновна Е.П.<sup>1,2</sup>, Алексеева О.А.<sup>1</sup>, Воронкова В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
г. Москва, Россия

\* agarova@polly.phys.msu.ru

Редкоземельные молибдаты состава Ln<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (Ln = La-Lu) [1] образуются в двойных системах Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MoO<sub>3</sub> с соотношением оксидов 1:1. Теоретические и экспериментальные исследования [2] проводящих свойств таких соединений показали, что их смешанная кислород-ионная и электронная проводимость достигает 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-3</sup> См/см при 800 °С в зависимости от размера редкоземельного катиона и может быть модифицирована гетеровалентным допированием. Целью настоящей работы является изучение влияния примесей свинца на синтез, полиморфизм и физические свойства моноклиновых Sm<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.

Поликристаллические образцы Sm<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, допированные свинцом, были впервые получены твердофазным синтезом на воздухе и проанализированы методами рентгеновского фазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии, термомеханического и синхронного термического анализа, импедансной спектроскопии в сухой и влажной атмосфере.

РФА подтвердил, что исследуемые Pb-содержащие молибдаты изоструктурны (пр. гр. I2/c) беспримесному моноклинному соединению Sm<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. Показано, что образцы линейно расширяются в температурном диапазоне 25-600 °С, определены коэффициенты термического расширения керамик.

Исследования транспортных характеристик допированных свинцом керамик Sm<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> выявили увеличение значения проводимости в диапазоне температур 650-850 °С по сравнению с беспримесным образцом за счет образования кислородных вакансий при гетеровалентном замещении редкоземельного катиона.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта РНФ 23-12-00221.

[1] Brixner L.H., Sleight A.W., Licit M.S. 1972, J. Solid State Chem. **5**. 186 – 190.

[2] Morkhova Y.A., Orlova E.I., Kabanov A.A. et al. 2023, Solid State Ionics. **400**. 116337.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КАРБИДОВ ТОПОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Осипов В.Т.<sup>1</sup>®, Блатов В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет

® vld.ospv@gmail.com

С помощью топологической модели твердофазных превращений [1] проведен поиск новых стабильных кристаллических структур карбидов титана, рения и родия в топологических окрестностях известных боридов и карбидов. В качестве исходных атомных сеток мы взяли б-координированные сетки топологии **ste** (тип TiP) и **nia** (тип NiAs), которые реализуются в максимальной симметрии  $P6_3/mmc$  соответственно в кристаллических структурах ReC (код ICSD CC = 618702) и RhB (ICSD CC = 150732) в качестве их скелетных сеток, то есть сеток связей металл-неметалл. Все расчеты в рамках данного метода проводили в комплексе программ ToposPro (<https://topospro.com>). Был проведен анализ всех возможных топологических переходов от исходных атомных сеток к родственным сеткам через разрыв связей с переходом к подсеткам и образование новых связей с переходом к надсеткам. В результате, было получено 19 новых топологически неэквивалентных б-координированных атомных сеток, которые могли служить исходными моделями для новых карбидов.

Топологические модели (ТМ) были оптимизированы методом теории функционала плотности, реализованным в пакете VASP, в диапазоне давлений 0 — 100 ГПа, и для них были рассчитаны механические свойства: объемный модуль упругости, модуль Юнга, модуль сдвига и твердость по Виккерсу. Новые ТМ карбидов Re при нулевом давлении менее стабильны, чем экспериментально известная фаза топологии **acs**, но при  $P = 100$  ГПа стабильной становится топология **nia** (антитип NiAs). Для карбидов Ti и Rh при любых давлениях фазы топологии **pcu** (NaCl) и **nia** (тип NiAs) являются более стабильными, чем новые ТМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 22-13-00062).

[1] Блатов В. А., 2019, Scientific reports. **9**. 6007.

**Химические и электрохимические трансформации структурных типов NASICON и анти-NASICON на примере  $(\text{Li,Na})_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$**   
**Перфильева Т.И.<sup>1,@</sup>, Алексеева А.М.<sup>1</sup>, Миронов А.В.<sup>1</sup>, Гиппиус А.А.<sup>1,2</sup>,**

**Ткачев А.В.<sup>2</sup>, Журенко С.В.<sup>2</sup>, Захаркин М.В.<sup>1</sup>, Дрожжин О.А.<sup>1</sup>,**

**Антипов Е.В.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> *Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва, Ленинские горы, 1 стр.3*

<sup>2</sup> *Физический институт им. П.Н. Лебедева Россия, Москва, Ленинский проспект, д.53*

<sup>3</sup> *Сколковский институт науки и технологий, Россия, Москва, Инновационный центр Сколково, Большой бульвар, 30 стр.1*

@ [tatjana.perf@yandex.ru](mailto:tatjana.perf@yandex.ru)

Дальнейшее совершенствование литий-ионных аккумуляторов, а также разработка аккумуляторов нового поколения – натрий-ионных - требуют создания новых катодных материалов, сочетающих высокие емкостные характеристики с циклической стабильностью и безопасностью в эксплуатации. Сложные фосфаты ванадия с NASICON-подобными структурами рассматриваются как одно из наиболее перспективных направлений разработки новых катодных материалов. Однако достижение для таких материалов конкурентноспособных электрохимических характеристик требует реализации многоэлектронных редокс-переходов ванадия и частичного или полного окисления ванадия до  $\text{V}^{+5}$  [1], что сопровождается их быстрой деградацией, причины которой до сих пор остаются предметом дискуссий [2,3]. Цель настоящей работы заключается в синтезе новых фосфатов  $\text{Li}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$  со структурами типа анти-NASICON и NASICON, и исследовании их структурных и фазовых превращений в процессе электрохимической Li/Na-(де)интеркаляции.

Сложный фосфат лития  $m\text{-Li}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 8.7432(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.7185(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.2207(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.061(3)^\circ$ ,  $V = 932.5(5) \text{ \AA}^3$ ) со структурой типа анти-NASICON получен золь-гель синтезом с последующим двухстадийным отжигом в инертной атмосфере. При аналогичных условиях в случае натрия образуется фосфат  $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R-3c$ ,  $Z=6$ ,  $a = 8.8238(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.068(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1488.0(2) \text{ \AA}^3$ ) [4], кристаллизующийся в структурном типе NASICON. Метод ионного обмена  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$ , при использовании

$\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$  в качестве прекурсора, позволяет получить другую полиморфную модификацию фосфата лития -  $r\text{-Li}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R\text{-}3$ ,  $Z = 6$ ,  $a = 8.3911(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.874(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 1394.8(1) \text{ \AA}^3$ ), в которой полианионный каркас сохраняет тип NASICON. Структуры соединений определены методом Ритвелда по данным порошковой рентгеновской дифракции. Локализация атомов щелочных металлов дополнительно исследована методом ЯМР.

Для изучения интеркаляционных свойств использованы методы циклического гальваностатического заряда-разряда и циклической вольтамперометрии, в сочетании с порошковой рентгеновской дифракцией в *operando* и *ex situ* режимах.

Установлено, что, несмотря на различия в строении полианионных каркасов и типе щелочного металла, полученные соединения характеризуются весьма сходным электрохимическим поведением и структурными изменениям при (де)интеркаляции Li/Na (рисунок 1). При циклировании в широком диапазоне потенциалов (1.0–4.8 В *отн.* Li/Li<sup>+</sup> или Na/Na<sup>+</sup>) наблюдается несколько редокс-процессов: последовательное извлечение 2-х ионов щелочного металла, соответствующее окислению ванадия до V<sup>+5</sup>, и внедрение дополнительного иона Li/Na при понижении потенциала (ниже 2 В *отн.* Li/Li<sup>+</sup> или Na/Na<sup>+</sup>), в результате чего ванадий восстанавливается до V<sup>+2</sup>. Несмотря на сохранение в процессе (де)интеркаляции исходного типа структуры и незначительные объемные изменения (2–5%), извлечение второго иона щелочного металла и повышение формальной степени окисления ванадия выше +4.5 приводит к структурным искажениям, обратимым только при условии последующего перезаряда.

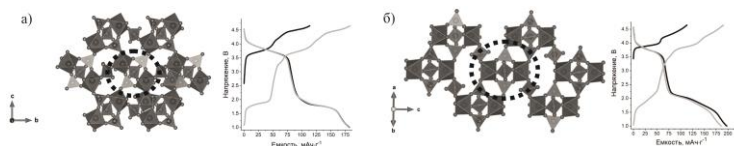


Рисунок 1. Кристаллические структуры и гальваностатические кривые заряда-разряда для  $m\text{-Li}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$  (а) и  $r\text{-Li}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$  (б).

[1] Chen Y., 2009, *Electrochim. Acta*, **54**. 5844-5850

[2] Wang L., 2015, *RSC Adv.*, **5**. 71684-71691

[3] Chen S., 2019, *Nano Res.* **12**. 1675-1681

[4] Perfilyeva T.I., 2021, *J. Electrochem. Soc.* **168**. 110550-110557

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФОРМ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Петров И.Ю.<sup>1,2,@</sup>, Пахарукова В.П.<sup>1,2</sup>, Цыбуля С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

@ i.petrov2@g.nsu.ru

Нанокристаллические оксиды алюминия являются высоко востребованными материалами для производства широкого круга катализаторов и адсорбентов. Существует несколько форм низкотемпературных метастабильных фаз оксидов алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), получаемых из различных гидроксидных предшественников. Основным инструментом идентификации разных форм  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является метод порошковой дифракции. Однако, существует острая проблема количественного рентгенофазового анализа смесей разных низкотемпературных форм  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Их порошковые дифракционные картины характеризуются сильным уширением пиков, наличием выраженных эффектов диффузного рассеяния, и анизотропным уширением ряда рефлексов [1]. Всё это исключает использование стандартных методов количественного рентгенофазового анализа, предназначенных для диагностики хорошо окристаллизованных кристаллических фаз.

Целью данной работы является разработка алгоритма методики количественного рентгенофазового анализа низкотемпературных форм оксида алюминия. В основе предлагаемого алгоритма лежит представление о том, что дифракционную картину смеси оксидов алюминия можно представить линейной комбинацией экспериментальных референсных профилей разных индивидуальных форм  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Задача количественного рентгенофазового анализа сводится к уточнению методом наименьших квадратов коэффициентов в линейной комбинации до достижения наилучшего соответствия между экспериментальной дифракционной картиной анализируемой смеси и рассчитанной на основе референсных профилей. Процедура предварительной нормировки экспериментальных дифракционных профилей с переводом в электронные единицы открывает возможность анализа рентгенограмм, измеренных на приборах с разной геометрией съемки и инструментальными параметрами.

На основе предложенной методики написан прототип программы на языке программирования Python по количественному рентгенофазовому анализу низкотемпературных форм оксида алюминия. Для проверки работоспособности методики и программы на разных дифрактометрах измерены дифракционные картины индивидуальных оксидов  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\chi$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и их механических смесей заданного состава.

Тестирование программы на образцах с заданным составом продемонстрировало работоспособность алгоритма: абсолютная ошибка определения во всех случаях не превышала 5 масс.%. Для повышения точности в дальнейших исследованиях планируется добавить стадию уточнения ряда инструментальных факторов.

Петров И.Ю благодарит за поддержку Программу Приоритет-2030

[1] Tsybulya S. V., Kryukova G. N., 2008, Physical review B 77.2 (2008): 024112.

# СРАВНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАРБОКСИЛАТОВ УРАНИЛА И НЕПТУНИЛА

Пирожков П.А.<sup>1,\*</sup>, Савченков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

\*pavel.pirozhkov.00@mail.ru

Синтезированы новые полиморфные модификации кротоната и бутирата уранила. С целью изучения влияния природы лиганда на характер расположения актинидных атомов в кристаллической структуре проведено сравнение полученных соединений с другими карбоксилатами уранила и нептунила.

На рис. 1 кристаллические структуры расположены в порядке возрастания объёма полиэдра Вороного-Дирихле (ПВД) атома урана/нептуния в собственной подрешётке. Как видно из рисунка, объём увеличивается при возрастании молекулярной массы радикала и при появлении в его составе двойной связи. В свою очередь, разветвление радикала не приводит к существенному удалению атомов урана друг от друга, а в случае бутирата и изобутирата уранила, наоборот, происходит их сближение.

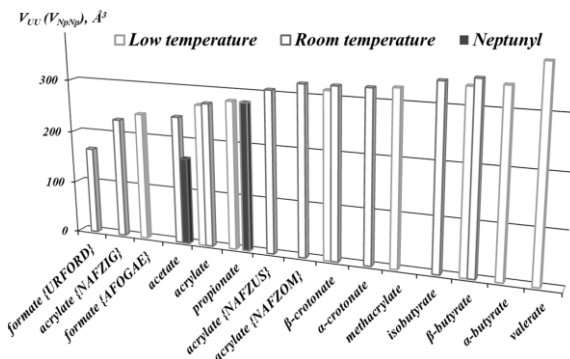


Рисунок 1. Изменение объёма ПВД атома урана/нептуния в собственной подрешётке в зависимости от природы лиганда (если для структуры приведены два значения объёма, то первый из них относится к 100, а второй – к 295 K).

Температура проведения рентгеноструктурного анализа не оказывает существенного влияния на относительное расположение атомов урана, что следует из рассмотрения структур акрилата, кротоната и бутирата уранила, расшифрованных при 100 и 295 K.

Пропионаты уранила и нептунила имеют не только близкие объёмы ПВД, но и идентичный мотив упаковки. С другой стороны,



сильное различие в объёмах между ацетатами уранила и нептунила говорит о более значительном изменении структуры, нежели отдаление атомов друг от друга.

Существенные различия в строении кристаллов наблюдаются в начале гомологического ряда карбоновых кислот, а начиная с радикалов  $C_2H_x$ - (за исключением цепочечного акрилата {NAFZIG}) во всех случаях образуется однотипная OD структура диаквадикарбоксилато-производных, в которых атом металла имеет гексагонально-бипирамидальный координационный полиэдр [1].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>

[1] Giesting P.A., Burns P.C., 2006, *Crystallogr. Rev.* **12**. 205–255.

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НОВЫХ СУЛЬФАТОВ И СЕЛЕНАТОВ ЦИНКА С БЕТА- АЛАНИНОМ

Позгалова Ю.С.<sup>1,2,@</sup>, Сийдра О.И.<sup>1</sup>, Гришаев В.Ю.<sup>2</sup>, Чаркин Д.О.<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, st087031@student.spbu.ru

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет, Москва, Россия

Широко используются биологически активные добавки (БАД) на основе хелатных комплексов с цинком, различными анионными группами (напр. сульфатными или селенатными) и аминокислотами для восполнения недостатка микроэлементов.

В результате синтеза методом изотермического испарения в кислых средах получены два новых хелатных соединения:  $\text{Zn}(\text{SeO}_4)\beta\text{-Ala}(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $P1$ ,  $a=5.4601(2)$  Å,  $b=5.8348(2)$  Å,  $c=7.5959(2)$  Å,  $\alpha=90.433(2)^\circ$ ,  $\beta=103.864(3)^\circ$ ,  $\gamma=94.074(2)^\circ$ ,  $V=234.28(1)$  Å<sup>3</sup>,  $R1=0.027$ );  $\text{ZnSO}_4\beta\text{-Ala}(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $Cc$ ,  $a=5.1770(2)$  Å,  $b=17.9116(7)$  Å,  $c=9.6594(4)$  Å,  $\beta=99.431(4)^\circ$ ,  $V=883.59(6)$  Å<sup>3</sup>,  $R1=0.021$ ) (рис.1). В основе третьего соединения с цинком ( $\beta\text{-AlaH}^+$ )<sub>2</sub>[Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] ( $P2_1/c$ ,  $a=5.4485(2)$  Å,  $b=14.3822(5)$  Å,  $c=10.6733(4)$  Å,  $\beta=102.586(4)^\circ$ ,  $V=795.02(5)$  Å<sup>3</sup>,  $R1=0.058$ ) лежит цепочечный мотив крэнкитового типа (рис.2), а молекула бета-аланина протонирована и выступает в качестве темплата.

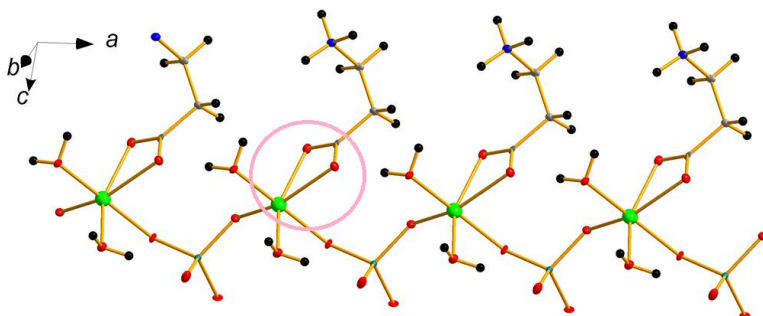


Рисунок 1. Цепочка  $[\text{ZnSeO}_4\beta\text{-Ala}(\text{H}_2\text{O})_2]$  в  $\text{Zn}(\text{SeO}_4)\beta\text{-Ala}(\text{H}_2\text{O})_2$ .

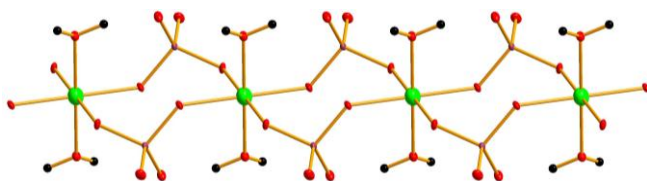
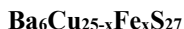


Рисунок 2. Цепочка  $[\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  крёнkitового типа в  $(\beta\text{-AlaH}^+)_2[\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Для всех новых соединений получены Рамановские спектры. Они позволяют различать соединения, в которых бета-аланин является хелатирующим лигандом или выступает в структуре в роли темплата.

*Работа выполнена при технической поддержке ресурсных центров СПбГУ «Геомодель», «Микроскопии и микроанализа» и «Рентгенодифракционные методы исследования».*

## ЛОКАЛЬНАЯ И ПРОТЯЖЕННАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРНОГО ОУЭНСИТА



Полевик А.О.<sup>1,@</sup>, Лысенко К.А.<sup>1,2</sup>, Соболев А.В.<sup>1,3</sup>, Пресняков И.А.<sup>1,3</sup>,  
Шевельков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>НИУ Высшая школа экономики, Москва, Россия

<sup>3</sup>Университет МГУ-ППИ в Шеньчжэне, Шеньчжэнь, Китай

@ a.o.polevik@mail.ru

В последнее время широко исследуются термоэлектрические материалы на основе синтетических аналогов сульфидных минералов меди [1], которые состоят из недорогих и нетоксичных элементов. Особое внимание уделяется системам, отвечающих концепции «фононное стекло – электронный кристалл», в кристаллической структуре которых можно выделить жесткий электропроводящий каркас и тяжелые слабо связанные атомы, на колебаниях которых эффективно рассеивается тепло [2]. Актуальной задачей является поиск таких соединений, а также установление особенностей их локальной и протяженной кристаллической структуры с целью дальнейшего выявления закономерностей между составом, структурой и свойствами.

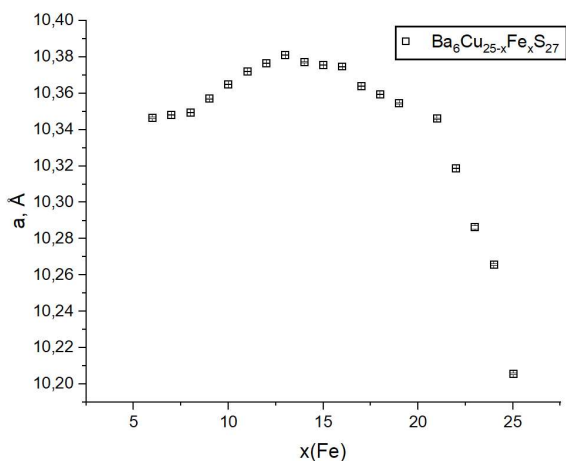
В работе исследовались синтетические аналоги минерала оуэнсита  $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$ . Оуэнсит кристаллизуется в кубической сингонии, атомы переходных металлов находятся в октаэдрическом окружении атомов серы в позиции  $1b$  и в тетраэдрическом окружении – в позиции  $24m$  [3-4].

В работе впервые был синтезирован ряд твердых растворов четверных оуэнситов составов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  ( $x = 8 - 25$ ). Методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа было установлено, что образцы составов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  ( $x = 8 - 18$ ) получают однофазными. Методом химического транспорта с иодом были получены монокристаллы оуэнситов в диапазоне составов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  ( $x = 9.8 - 25$ ),

Параметр элементарной ячейки оуэнситов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  ( $x = 8 - 25$ ) нелинейно зависит от содержания железа (рис. 1) Рентгеноструктурный анализ монокристаллов различных составов показал, что все соединения отвечают структуре оуэнсита, а варьирование соотношения медь:железо происходит за счёт их смешивания в тетраэдрической позиции, следовательно, нелинейность

изменения параметра элементарной ячейки связана с изменением степеней окисления атомов меди и железа.

Для оуэнситов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  ( $x = 9 - 17$ ) были записаны  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские спектры при комнатной температуре и предложена модель их обработки на основе особенностей распределения атомов железа в кристаллической структуре. Анализ зависимостей параметров сверхтонких взаимодействий от состава указывает на уменьшение средней степени окисления железа и степени искажения тетраэдров  $(\text{Fe}/\text{Cu})\text{S}_4$  с увеличением содержания железа.



**Рисунок 1.** Зависимость параметра элементарной ячейки оуэнситов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  от содержания железа

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2021-1353.*

- [1] Powell A. J., 2019, Appl. Phys. **126**. 100901-1 – 100901-20
- [2] Sales B. C., 1996, Science. **272**. 1325 – 1328
- [3] Gelabert M. C., 1997, Chem. – Eur. J. **3**. 1884 – 1889
- [4] Stacey T. E., 2014, Dalton Trans. **43**. 14612 – 14624

## СТРУКТУРНЫЕ КЛАССЫ РАЗБИЕНИЙ ПЛОСКОСТИ НА ТЕТРАМИНО ДЛЯ $Z = 1, 2$ и $4$

Потехин К.А.<sup>1, @</sup>, Серавкин К.Г.<sup>1</sup>, Банару А.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ВлГУ им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

@konstantin-potekhin@yandex.ru

Молекулярные слои формируются в молекулярных кристаллах. Это физические объекты. Для их систематизации используют структурные классы (СК) [1].

Трансляционные разбиения плоскости (ТРП) на полимино – это математические объекты. Они формируются с помощью компьютерных программ. Для систематизации ТРП на полимино тоже можно использовать СК. ТРП на полимино являются геометрической моделью молекулярных слоев.

Для построения ТРП на полимино можно использовать два независимых алгоритма, предложенные А.В. Малеевым [2]. Первый алгоритм – это путь от полимино заранее известной формы к ТРП. Второй алгоритм – это путь от массива чисел в четверичной системе счисления к ТРП. В этом случае форма полимино выявляется лишь на заключительном этапе. Этот алгоритм был использован нами ранее для поиска ТРП на полимино в СК  $cm$ ,  $Z = 2(m)$  [3].

Изучение ТРП на полимино малой площади (тетрамино) является новым шагом использования предложенной геометрической модели для систематического исследования особенностей взаимного расположения молекул в молекулярных слоях кристаллических структур.

Построение ТРП на тетрамино для одного, двух и четырех тетрамино в примитивной элементарной ячейке позволило получить статистически значимый результат: 326 вариантов ТРП, для описания которых потребовалось 28 СК.

Известно [2], что существуют пять форм тетрамино:  $aaa$  (точечная группа  $mm2$ ),  $aab$  (1),  $aba$  (2),  $aaab$  ( $m$ ) и  $abx$  ( $4mm$ ). В скобках указана точечная группа симметрии. Самым «проворным» оказалось тетрамино  $aab$ , оно смогло реализоваться в 169 вариантах ТРП. Самым «обиженным» получилось тетрамино  $abx$  (квадрат  $2 \times 2$ ), оно смогло реализоваться только в 6 вариантах ТРП. Следовательно, количество полиморфных модификаций ТРП может существенно зависеть от формы полимино.

Существуют ТРП на тетрамино, для которых параметры элементарных ячеек, СК и даже координационные числа одинаковые, а различаются только наборы «контактов» между полимино. Такие ТРП на полимино мы предлагаем называть «близнецами». Среди одноорбитных ТРП на тетрамино существует шесть пар (дуэтов) «близнецов» для тетрамино aab, два дуэта для тетрамино aba и один дуэт для тетрамино aaxb. Среди двухорбитных ТТР на тетрамино aaxb существует уже четыре дуэта «близнецов», которые относятся к СК  $p2$ ,  $Z = 4(1; 1)$ .

«Близнецы» существуют не только в виде дуэтов, но и в виде трио, квартетов и квинтетов. Аналогичная ситуация – наличие «структурных близнецов» в молекулярных слоях кристаллических структур – пока еще не описана. Либо таких «структурных близнецов» нет и быть не может, либо они пока еще не исследованы.

[1] Belsky V., Zorky P., 1977, Acta Cryst. **A33**. 1004-1006

[2] Малеев А.В., 2013, Кристаллография. **58**. 749-758

[3] Серавкин К.Г., Потехин К.А., Банару А.М., 2024, Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. **65**. 20-30

## СТЕРЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ В УГЛЕРОДНОМ ОКРУЖЕНИИ

Пушкин Д.В.<sup>@</sup>, Карасев М.О.

*Самарский национальный исследовательский университет*

*и.м. академика С.П. Королева, Самара, Россия*

<sup>@</sup> *pushkin.dv@ssau.ru*

Германий, олово и свинец образует огромное разнообразие структур, содержащих связи  $M-C$  ( $M = Ge, Sn, Pb$ ), и обладающих широкими возможностями технического и синтетического применения. В рамках стереоатомной модели строения кристаллов был произведен кристаллохимический анализ кристаллических структур органических производных германия (363 структуры, 476 атомов Ge), олова (663 структуры, 910 атомов) и свинца (49 структур, 55 атомов), содержащих координационные полиэдры  $MC_n$ . Показано, что обсуждаемые металлы проявляют широкое разнообразие координационных чисел. Так, величина  $n$  для  $Ge(II)C_n$  принимает значения 2–6 и 10, для  $Ge(IV)C_n$  3, 4 и 6, для  $Sn(II)C_n$  2–5, 10, 11 и 15, для  $Sn(IV)C_n$  3–6, для  $Pb(II)C_n$  2–4, 10, 11 и 15, а в случае  $Pb(IV)C_n$  4 и 7. Кристаллохимический анализ проводили, используя полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД). Объемы ПВД атомов Ge, Sn и Pb закономерно увеличиваются при движении по группе сверху вниз в пределах одной и той же степени окисления металла, не зависят от величины координационного числа и составляют 10.7(5), 13.6(6) и 15.1(9) Å<sup>3</sup> для  $Ge(IV)C_n$ ,  $Sn(IV)C_n$  и  $Pb(IV)C_n$  соответственно. Величины второго момента инерции ПВД  $G_3$  атомов Ge(IV), Sn(IV) и Pb(IV), описывающего равномерность окружения атомов в структуре кристаллов, в среднем принимают значения 0.089(3), 0.088(2) и 0.088(3), что указывает на явно ковалентный характер связей  $M-C$  ( $G_3 > 0.082$ ). Отметим, что атомы Ge(II), Sn(II) и Pb(II) обладают стереоактивными неподеленными электронными парами, наличие которых приводит к искажению первой координационной сферы атомов металлов и существенно ненулевым значениям величины  $D_A$  – вектора смещения атома металла из центра тяжести его ПВД. В случае структурных фрагментов  $MC_3$  ( $M = Ge, Sn, Pb$ ), величина  $D_A$  пропорциональна параметру  $\delta$ , описывающему выход атома  $M$  из плоскости, образованной тремя координированными атомами углерода, например,  $\delta(GeC_3) = 2.461 \cdot D_A - 0.016$ , коэффициент корреляции 0.939.



## СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛИТИЕВЫХ ГРАНАТОВ

Пятериков Е.А.<sup>1,®</sup>, Петьков В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ННГУ им. Н.И. Лобачевского

® piaterikovegor@gmail.com

Структурный тип граната включает ряд изоструктурных минералов с общей формулой  $^{VIII}A_3^{VI}B_2^{IV}X_3O_{12}$ , где VIII, VI, IV – координационные числа. Позицию А могут занимать катионы в степенях окисления от +1 до +4 с ионными радиусами 0.9–1.1 Å, позицию В – более мелкие катионы (0.5–0.8 Å) в степенях окисления +2, +3 и +4, позиция Х подходит для размещения катионов в степенях окисления от +3 до +5 с ионными радиусами 0.3–0.5 Å.

Наличие широкого диапазона катионных замещений дает возможность тонко настраивать свойства различных функциональных материалов. Интерес так же представляет включение в структуру катионов не входящих в диапазон радиусов, представленных выше. Размер иона  $P^{5+}$  (0.17 Å) не позволяет фосфатам кристаллизоваться в структурном типе граната. Однако тетраэдры с крупными ионами, например  $As^{5+}$ , в ряде случаев допускают существование арсенатов, кристаллизующихся в структурном типе граната.

Целью настоящей работы является синтез смешанных арсенат-фосфатов состава  $Li_3Cr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ , изучение их структуры и термического поведения.

Однофазные образцы состава  $Li_3Cr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  ( $2.0 \leq x \leq 3.0$ ) были получены методом совместного осаждения солей, содержащих элементы, образующие целевой продукт. Стехиометрические количества нитратов лития, хрома и дигидрофосфата аммония растворяли в дистиллированной воде, затем приливали мышьяковую кислоту. Образцы высушили, диспергировали и подвергли поэтапной термообработке при 400–800°C до полного завершения синтеза.

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенографии (Shimadzu LabX XRD-6000), электронной микроскопии и микронзондового анализа (JEOL JSM-7600F и OXFORD X-MaxN 80 (Premium)), ИК-Фурье спектроскопии (Shimadzu FTIR–840), синхронного термического анализа ТГ–ДСК (Shimadzu DTG–60H), терморентгенографии (Anton Paar ТТК 450).

Данные РФА свидетельствуют, что в системе  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $2.0 \leq x \leq 3.0$ ) образуется ограниченный твердый раствор.

На ИК-спектре образца твердого раствора с  $x = 3$  проявились полосы поглощения колебаний арсенатных тетраэдров. На ИК-спектрах образцов с  $x = 2.0$  и  $2.5$  так же проявились полосы поглощения колебаний фосфатных тетраэдров.

Структура образца  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$  была уточнена методом Ритвельда. Данный образец, как и крайний член ряда  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ , относится к структурному типу граната. Структура  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$  построена из  $\text{CrO}_6$ -октаэдров и статистически заселенных атомами мышьяка и фосфора (2 : 1) тетраэдров, соединенных вершинами. Атомы лития находятся в параллельных каналах и окружены восемью атомами кислорода.

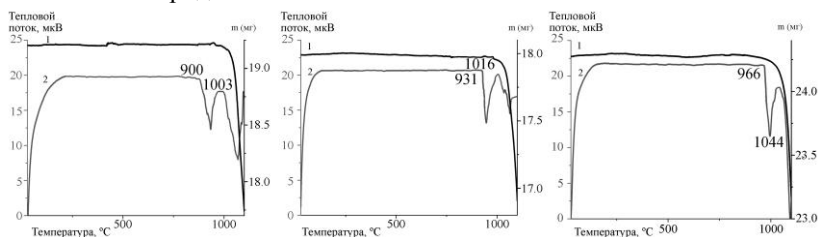


Рис. 1. Кривые ТГ(1)–ДСК(2) образцов  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $x = 2.0$  (а),  $2.5$  (б) и  $3.0$ (в))

На кривых ДТА первый эндотермический эффект обусловлен превращением низкотемпературной модификации со структурой граната в высокотемпературную форму ромбоэдрической структуры. Последующие эффекты отвечают за термическое разложение. С увеличением содержания фосфора термическая стабильность образцов падает. Это связано с тем, что при включении в каркас большего числа атомов фосфора, структурные деформации растут, вследствие чего увеличиваются и термические деформации.

Методом терморентгенографии были рассчитаны параметры линейного теплового расширения в диапазоне температур  $25\text{--}800^\circ\text{C}$ . С увеличением содержания фосфора в составе образца, коэффициент линейного теплового расширения падает ( $a = 7.56 \cdot 10^{-6}$ ,  $8.40 \cdot 10^{-6}$ ,  $16.77 \cdot 10^{-6}$  для  $x = 2.0, 2.5, 3.0$ ). Это, по-видимому, связано с уменьшением общим уменьшением тетраэдров, и как следствие, уменьшением диапазона расширения этих тетраэдров.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-23-00044).*

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ АКТИВНЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ С БЕЛКАМИ

Романенко А.Р.<sup>1,®</sup>, Корлюков А.А.<sup>1</sup>

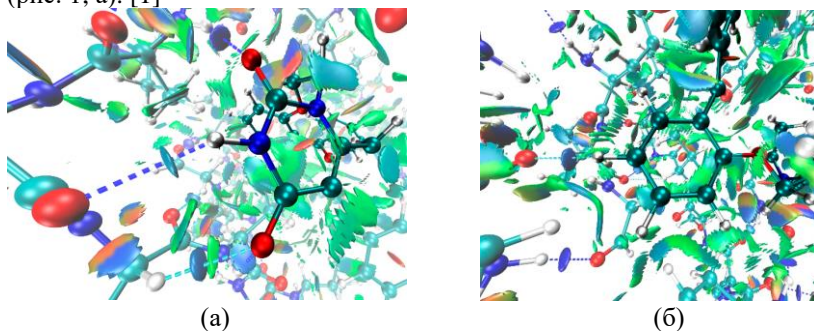
*<sup>1</sup>ИНЭОС РАН, 119934, Москва, ул. Вавилова, д.28 стр. 1*

® alex070401@gmail.com

Целью данной работы является исследование межмолекулярных взаимодействий различных молекул, являющихся активными фармацевтическими субстанциями в моделях активного центра белка, описывающих связывание типа “лиганд-рецептор” и сопоставление полученной информации с данными для соответствующих молекулярных кристаллов, для выявления сходства и различий в природе межмолекулярного связывания. Данные модели представляют собой молекулярные кластеры размером ~1000 атомов. Для достижения поставленной цели было изучено 22 кластера методами QM/MM и GFN2-xTB.

Анализ конформаций лигандов в кластерах и молекулярных кристаллах показал, что в первом типе систем конформация как правило, может быть описана как развёрнутая или линейная. Наоборот, для молекулярных кристаллов характерны конформации, которые можно описать как глобулярные или свёрнутые. С помощью теории «Атомы в Молекулах» и метода NCI были выявлены межмолекулярные взаимодействия и определены их энергии. Результаты были сопоставлены с данными для молекулярных кристаллов. Установлено, что соотношение энергий гидрофобных и гидрофильных взаимодействий в исследованных кластерах определяются конформацией лиганда. В частности, для кластеров с ламивудином [1] и VMU-2012-05 (агента для терапии ВИЧ) вклад гидрофильных взаимодействий в энергию связывания «лиганд-рецептор» составляет 87 и 61%. В случае их молекулярных кристаллов эти вклады равны 82 и 79%.

С помощью метода NCI показано, что доля молекулярной поверхности приходящийся на гидрофобные взаимодействия заметно выше, чем на гидрофильные, при этом энергия первых, как правило больше. Например, в случае VMU-2012-05 максимум функции RDG соответствующий водородной связи С-Н...О характеризуется малой площадью поверхности (рис.1, б), тогда как аналогичный максимум, соответствующий С-Н...π взаимодействию заметно большую площадь (рис. 1, а). [1]



**Рисунок 1.** Исоповерхности функции RDG в модели, содержащей VMU-2012-05.

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

[1] Korlyukov, A.A., 2023, *Biomedicines*. **11**. 743

## Особенности строения солей s-металлов со спин-меченным нитрофенолом

Романенко Г.В.<sup>@</sup>, Кузнецова О.В., Богомяков А.С.

Институт "Международный томографический центр" СО РАН

<sup>@</sup> romanenko@tomo.nsc.ru

Получена и структурно охарактеризована серия солей s-металлов с депротонированным спин-меченным нитрофеноломL

Установлено, что в данных соединениях:

1) парамагнитный L в отсутствие в составе соединения молекул растворителя всегда реализует максимально возможную дентатность, образуя при этом 7-членные хелатные циклы за счет связывания одним атомом M атомов кислорода нитроксила  $O_{NO}$  и депротонированной фенольной группы  $O_{Ph}$  одного лиганда;

2) начиная с Na, в формировании окружения атомов металла начинают принимать участие атомы кислорода нитрогруппы  $O_{NO_2}$ ;

3) нитронилнитроксильный фрагмент L может выступать в качестве мостика между атомами металла  $-M-\{O\bullet-N-C=N\rightarrow O\}-M-$ ;

4) несмотря на существенные различия в размерах ионов металлов, в данных соединениях Na, K, Rb и Cs координационное число не превышает 6+1;

5) все ионы металлов образуют полимеры различной размерности (молекулярные соединения получены только для Li).

Данные соединения перспективны для молекулярного дизайна гетероспиновых комплексов d/f-металлов, способных к переходу в магнитно-упорядоченное состояние.

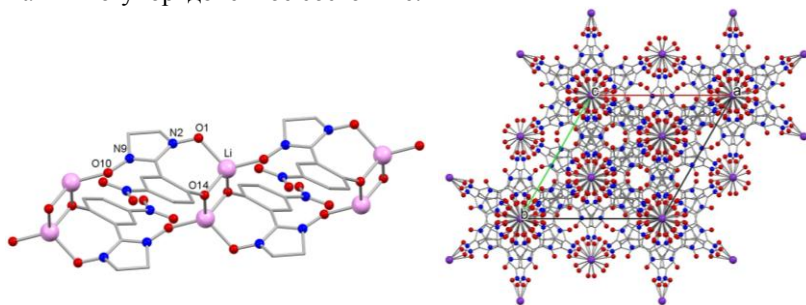


Рис. Фрагменты структур LiL (слева) и  $[RbL(H_2O)]$  (справа)

Работа выполнена в рамках гранта РФФ 23-13-00014.

## УСКОРЕНИЕ РАСЧЕТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ИСПОЛЬЗУЯ МАШИННО-ОБУЧАЕМЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рыбин Н.<sup>1, @</sup>, Шапеев А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Сколковский институт науки и технологий*

@ [N.Rybin@skoltech.ru](mailto:N.Rybin@skoltech.ru)

Расчеты теплопроводности кристаллических материалов в большинстве случаев базируются на применении теории возмущений, методе Грина-Кубо и неравновесной молекулярной динамике. Данные расчеты требуют наличия точной модели для описания межатомных взаимодействий, поэтому применяются вместе с теорией функционала электронной плотности (Density-Functional Theory). Таким образом данные расчеты требуют больших вычислительных мощностей. Ускорение данных расчетов возможно за счет использования машинно-обучаемых потенциалов межатомного взаимодействия, например, полиномиального потенциала (Moment Tensor Potential – МТР). Для успешного применения МТР в задаче расчета теплопроводности необходимо, чтобы потенциал был способен точно учитывать ангармоничность поверхности потенциальной энергии (Potential Energy Surface – PES) на которой двигаются атомы.

В данной работе, продемонстрирована отработанная методика построения качественных потенциалов с использованием активного обучения. Мы покажем, используя кубический арсенид бора и различные полиморфы оксида галлия в качестве примеров, как объединить МТР с молекулярно-динамическим моделированием для расчета теплопроводности и оценки влияния ангармонизмов на температурную зависимость теплопроводности. Анализ фононной спектральной плотности энергии показывает, что МТР может эффективно улавливать как смягчение фононных мод, так и уширение ширины линии, вызванное ангармоничностью PES при конечных температурах.

Данные результаты имеют не только фундаментальный интерес, но и применяются на практике в разработке термобарьерных покрытий и термоэлектрических материалов.

## КОМПЛЕКСЫ ПИВАЛАТОВ РЗЭ С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Сабитова И.А.<sup>1,®</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

® [i\\_sabitova@yahoo.com](mailto:i_sabitova@yahoo.com)

Измерение температуры с помощью люминесценции, по сравнению с традиционными методами, обладает рядом преимуществ: быстрым откликом, способностью работы с наноразмерными объектами, визуализацией. Однако большое количество люминесцентных термометров основано на измерении температурной зависимости интенсивности люминесценции одного перехода, из-за чего на точность измерений может влиять, например, концентрация датчика. Применение смешанно-металлических европий-тербиевых комплексов позволяет решить данную проблему, поскольку для регистрации сигнала используют отношение интенсивностей переходов двух металлов.

В рамках данной работы по реакции взаимодействия пивалатов (соли 2,2-диметилпропановой кислоты,  $\text{Piv}^-$ ) РЗЭ  $[\text{Ln}(\text{Piv})_3]$ , предварительно полученных по известной методике [1], с триэтаноломином ( $\text{TeaH}_3$ ) в ацетонитриле синтезированы разнолигандные комплексы. По результатам РСА, РФА, ТГА, СНН-анализа, ИСП-МС и ИК-спектроскопии полученные монометаллические и европий-тербиевые комплексы соответствуют двум общим формулам  $[\text{Ln}_2(\text{TeaH}_2)(\text{TeaH}_3)(\text{Piv})_5] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**Eu**, **EuTb02**) и  $[\text{Ln}_2(\text{TeaH}_2)_2(\text{Piv})_4]$  (**Gd**, **Tb**, **EuTb19**, **EuTb68**, **EuTb85**, **EuTb95**), где для **EuTb##** смешанно-металлических комплексов **##** – процентное содержание тербия по результатам анализа. Также для полученных соединений уточнены параметры элементарной ячейки по методу Ритвельда. Интересно, что в полученных соединениях триэтанолламин выступает в качестве хелатно-мостикового анионного лиганда  $\text{TeaH}_2^-$ .

Методами ТГА и терморентгенографии установлены пути процессов разложения для комплексов  $[\text{Ln}_2(\text{TeaH}_2)(\text{TeaH}_3)(\text{Piv})_5] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  и  $[\text{Ln}_2(\text{TeaH}_2)_2(\text{Piv})_4]$ . При нагревании для обоих структурных типов характерно протекание реакции гидролиза ( $\text{TeaH}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{TeaH}_3 + \text{OH}^-$ ) с последующим отщеплением молекул триэтанолламина. Изучение люминесцентных свойств соединений европия, тербия и их смешанно-металлических

комплексов в диапазоне температур от 25°C до 300°C позволило установить зависимость изменения интенсивности люминесценции ионов РЗЭ от стадий разложения веществ.

Изучение люминесцентных характеристик для комплекса **Eu** позволило установить зависимость интенсивности люминесценции перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  от наличия в структуре молекул  $CH_3CN$  и  $H_2O$ . Для смешанно-металлических комплексов **EuTb19-EuTb95** при 190-200°C наблюдается резкий рост отношения абсолютных интенсивностей полос люминесценции европия ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) и тербия ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ), и изменение цвета люминесценции на красный. Резкое изменение интенсивностей люминесценции в данных комплексах связано с необратимым отщеплением лиганда  $TeaH_3$ . При нагревании до 300°C происходит полное затухание люминесценции во всех соединениях, что, вероятно, связано с температурным и концентрационным тушением.

Таким образом, полученные смешанно-металлические комплексы европия и тербия могут быть использованы в качестве одноразовых температурных люминесцентных сенсоров.

[1] D. Tsybarenko, et al., 2018, J. Solid State Chem. **258**. 876-84.



## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРХЛОРАТОВ РЗЭ С АМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК ПРЕКУРСОРЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ

Беттельс Е.К.<sup>1</sup>®, Савинкина Е.В.<sup>1</sup>, Бебех П.И.<sup>1</sup>, Дубовая О.А.<sup>1</sup>,  
Караваев И.А.<sup>1</sup>, Бузанов Г.А.<sup>2</sup>, Григорьев М.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

® [elizavetabettels@yandex.ru](mailto:elizavetabettels@yandex.ru)

Синтез и исследование структур координационных соединений не теряет своей актуальности благодаря возможности получения из них наноразмерных продуктов с уникальными свойствами.

В данной работе для получения целевых наноразмерных продуктов применяется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза; прекурсорами являются координационные соединения, в составе которых присутствуют окислитель и восстановитель (топливо). Нагревание таких соединений приводит к инициации ОВР и сопровождается ярко выраженным экзотермическим эффектом и выделением большого количества газов, что способствует формированию мелкодисперсных продуктов.

Описаны нитратные комплексы РЗЭ с мочевиной (Ur) [1, 2] и диметилформамидом [3], термолит которых заканчивается формированием наноразмерных оксидов РЗЭ. Перхлоратные комплексы РЗЭ с такими лигандами мало изучены, однако, как было предположено, они также могут служить в качестве возможных прекурсоров для получения наноразмерных целевых продуктов.

В данной работе синтезированы, выделены и идентифицированы комплексные соединения состава  $[\text{Ln}(\text{Ur})_8](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{Ur}$ , где Ln = La–Lu, кроме Pm;  $[\text{Sm}(\text{Ur})_7(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ ;  $[\text{Gd}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ ;  $[\text{Ln}(\text{FA})_8](\text{ClO}_4)_3$ , где Ln = La–Lu, кроме Pm, FA – формамид. Химический и фазовый состав, а также кристаллическую структуру выделенных соединений оценивали и подтверждали совокупностью методов: СНН-анализ, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный (РСА) анализ. Термическое поведение образцов исследуемых координационных соединений изучали методами ТГА и ДСК.

Данные РСА свидетельствуют о том, что все выделенные в работе комплексы перхлоратов РЗЭ имеют ионное строение.

Комплексные соединения  $[\text{Ln}(\text{Ur})_8](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{Ur}$  кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $P4_32_12$ ); центральный ион  $\text{Ln}^{3+}$  координирует восемь монодентантных молекул мочевины, еще две молекулы мочевины и три перхлоратные группы находятся во внешней сфере.

В случае уменьшения количества карбамида получены кристаллические соединения состава  $[\text{Sm}(\text{Ur})_7(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$  и  $[\text{Gd}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ , кристаллизующиеся в моноклинной сингонии (пр. гр.  $Cc$  и  $P2_1/c$ , соответственно).

Замена лиганда на FA приводит к формированию комплексов состава  $[\text{Ln}(\text{FA})_8](\text{ClO}_4)_3$ . Соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1/n$ ).

Координационное число во всех выделенных комплексах равно 8, а координационный полиэдр соответствует квадратной антипризме (Томпсоновский куб).

Термограммы выделенных кристаллических соединений говорят о возможности их использования как прекурсоров для получения наноразмерных оксидов и оксихлоридов РЗЭ.

- [1] Savinkina E.V. et al., 2022, Inorg. Chim. Acta. **532**. 120759-7.
- [2] Savinkina E.V. et al., 2020, Polyhedron. **192**. 114875-7.
- [3] Петричко М.И. и др., 2022, Журн. неорг. химии. **4**. 482-9.

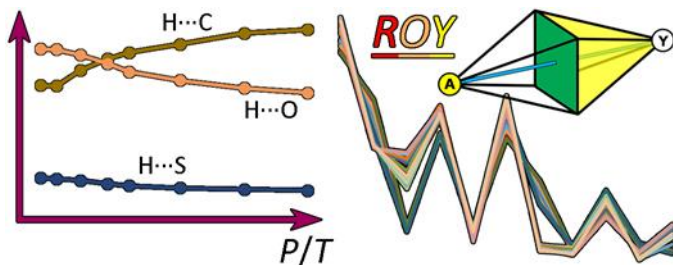
# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИЭДРОВ ВОРОНОГО–ДИРИХЛЕ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПИСАНИЯ И ВИЗУАЛИЗАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ В СИСТЕМАХ РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Савченков А.В.®, Пирожков П.А., Сережкин В.Н.

*Самарский национальный исследовательский университет имени  
академика С.П. Королева*

® anton.savchenkov@gmail.com

На сегодняшний день у исследователей имеется как качественная информация о строении одних и тех же кристаллов в широких диапазонах изменения давления и температуры, так и универсальный и объективный метод анализа межатомных взаимодействий в кристаллических структурах – метод молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле. Такие данные открывают возможности для определения влияния давления и температуры на конкретные межатомные взаимодействия в кристаллических структурах (рис. 1). Установление таких корреляций может оказаться чрезвычайно полезным для кристаллохимии и химии твердого тела, поскольку микроскопические невалентные взаимодействия определяют макроскопические физико-химические свойства веществ.



*Рисунок 1. Схематично показана возможность количественной оценки и визуализации изменения межатомных взаимодействий в структурах кристаллов при изменении давления/температуры при помощи метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле на примере соединения ROY.*

В данной работе в качестве объекта для исследований выступило вещество с тривиальным названием ROY, являющееся на

сегодняшний день рекордсменом по количеству структурно охарактеризованных полиморфных модификаций – 12 штук [1]. Для двух форм  $ROY$ , а именно  $Y$  и  $OP$ , ранее было экспериментально изучено влияние повышенного давления (до  $\sim 6$  ГПа) и низкой температуры (до 40 K) на образующиеся кристаллические структуры [2, 3].

Проведенные нами расчеты показывают, что при изменении внешних условий в кристаллических структурах могут происходить достаточно значимые изменения в системах реализующихся межатомных взаимодействий (включая валентные) при сохранении симметрии и упаковки молекул в структурах кристаллов (без фазовых переходов), что, в свою очередь, может приводить к изменению макросвойств веществ, как это, например, происходит с цветом формы  $Y$  при увеличении давления. Изменения вкладов межатомных контактов различных типов могут быть специфичны по отношению к каждой кристаллической структуре, например, при увеличении давления доля контакта определенного типа в одной структуре может увеличиваться, а в другой уменьшаться или не изменяться в соответствии с конформацией и упаковкой молекул в каждой отдельной структуре. Использование метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле позволяет объективно и количественно описывать и визуализировать такие изменения межатомных взаимодействий, обеспечивая возможность установления последующих корреляций с проявляемыми макросвойствами. При этом само установление точных корреляций между изменяющимся макросвойством и изменением конкретных невалентных взаимодействий является достаточно сложной (если принципиально решаемой) на сегодняшний день задачей. В свою очередь, установление таких корреляций чрезвычайно важно для обеспечения более широких возможностей по управлению свойствами веществ.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>.*

[1] Lévesque A., Maris T., Wuest J.D., 2020, J. Am. Chem. Soc. **142**. 11873–83.

[2] Harty E.L., Ha A.R., Warren M.R., Thompson A.L., Allan D.R., Goodwin A.L., Funnell N.P., 2015, Chem. Commun. **51**. 10608–11.

[3] Funnell N.P., Bull C.L., Ridley C.J., Capelli S., 2019, CrystEngComm. **21**. 4473–83.

## ДИНАМИЧЕСКОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ

### ВО<sub>3</sub>-ГРУПП В LiBa<sub>12</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub> И NaBa<sub>12</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub>

Сагатов Н.<sup>1,2,\*</sup>, Гаврюшкин П.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

\*sagatinho23@gmail.com

Динамическое разупорядочение является хорошо известным явлением для молекулярных и органических кристаллов. В случае неорганических соединений, данное явление встречается не так часто, в основном в соединениях с жесткими треугольными анионными группами, таких как карбонаты [1,2] и нитраты [3,4] при температурах близких к температуре плавления/разложения. Несмотря на структурное сходство карбонатов и ортоборатов, примеров динамического разупорядочения [VO<sub>3</sub>] групп до недавнего времени не было известно. Первым и, на данный момент, единственным примером бората, где был выявлен переход в динамически разупорядоченное состояние [VO<sub>3</sub>] групп, являлось соединение Ва<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [5]. С помощью метода молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности нами были найдены еще два ортобората, LiBa<sub>12</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub> и NaBa<sub>12</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub>, в которых наблюдается динамическое разупорядочение [VO<sub>3</sub>] групп. В рамках данного исследования нами были установлены температуры перехода «порядок–динамический беспорядок» и рассчитаны энергетические барьеры данного перехода. Было показано, что статическое разупорядочение групп [VO<sub>3</sub>] в кристаллах LiBa<sub>12</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub> и NaBa<sub>12</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub> [6] может быть результатом закалки их динамически неупорядоченных высокотемпературных модификаций.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00312, <https://rscf.ru/project/23-23-00312/>*

[1] Dove M., Powell B., 1989, Phys. Chem. Miner. **16**, 503–507

[2] Chang L L., 1965, J. Geol. **73**, 346–368.

[3] Antao S. M., Hassan I., Mulder W.H., Lee P.L., 2008, Phys. Chem. Miner. **35**, 545–557

[4] Lu H., Hardy J.R., 1991, Phys. Rev. B. **44**, 7215

[5] Sagatov N.E., Gavryushkin P.N., Bekker T.B., Litasov K.D., 2022, Phys. Chem. Chem. Phys. **24**, 16437–16441

[6] Zhao J., Li R.K., 2014, Inorg. Chem. **53**, 2501-2505

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КАРБОНАТА БЕРИЛЛИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 0-50 ГПа И ТЕМПЕРАТУРАХ 0-1500 К

Сагатова Д.Н.<sup>1,\*</sup>, Сагатов Н.Е.<sup>1,2</sup>, Донских К.Г.<sup>1,3</sup>, Гаврюшкин П.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет

<sup>3</sup> Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН

\* d.sagatova1729@gmail.com

В рамках теории функционала плотности с помощью алгоритмов предсказания кристаллических структур, реализованных в программном пакете USPEX, была изучена термодинамическая стабильность карбоната бериллия в стехиометрии  $\text{BeCO}_3$  в интервале давлений 0-50 ГПа. Согласно полученным результатам, карбонат бериллия стабилен при атмосферном давлении в структуре с ромбической симметрией *Ama2*. По мере повышения давления была зафиксирована следующая последовательность фазовых переходов *Ama2*  $\rightarrow$  *P3<sub>2</sub>12|P3<sub>1</sub>21*  $\rightarrow$  *R-3c* при давлении 4 и 38 ГПа, соответственно.

Структуры модификации *Ama2* и энантиоморфов *P3<sub>2</sub>12|P3<sub>1</sub>21* характеризуются наличием одиночных бесконечных цепочек  $[\text{BeO}_4]$ -тетраэдров, связанных между собой плоскими  $[\text{CO}_3]$  треугольниками. Высокобарическая модификация *R-3c* является структурным аналогом кальцита.

Согласно полученным расчетам фононных спектров, модификации *Ama2* и *P3<sub>2</sub>12|P3<sub>1</sub>21* динамически стабильны при 0 ГПа. Другими словами, данные модификации могут сохраняться без каких либо деформаций при декомпрессии до атмосферного давления и низких температурах в реальных экспериментах. В то время как фононный спектр при 0 ГПа высокобарической модификации *R-3c* содержит мнимые частоты, что свидетельствует о динамической нестабильности.

Таким образом, полученные результаты по праву можно считать первым свидетельством существования карбоната бериллия, наименьшего катиона в ряду щелочноземельных металлов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-10114, <https://rscf.ru/project/23-73-10114/>.

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СУЛЬФОНОВ НА ОСНОВЕ 4-АМИНОТИОФЕНОЛА И 5-МЕНИЛОКСИ- И 5-БОРНИЛОКСИ-2(5*H*)-ФУРАНОНОВ: СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Сайфина А.Ф.<sup>1, @</sup>, Герасимова Д.П.<sup>1</sup>, Хабибрахманова А.М.<sup>2</sup>,  
Хабибуллина А.М.<sup>2</sup>, Курбангалиева А.Р.<sup>2</sup>, Лодочникова О.А.<sup>1,2</sup>

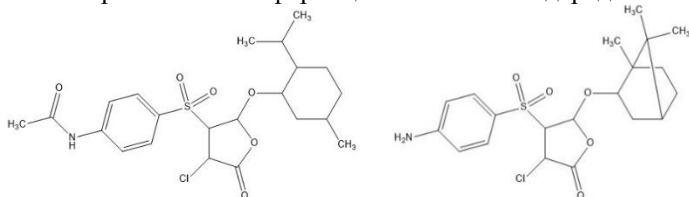
<sup>1</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Российская Федерация, г. Казань 420088, ул. Академика Арбузова, дом 8.*

<sup>2</sup> *Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Российская Федерация, г. Казань 420008, ул. Кремлевская, дом 18.*

[@alinasaiфина@mail.ru](mailto:alinasaiфина@mail.ru)

Сульфоны на основе 4-аминотиофенола и 5-ментилокси- и 5-борнилокси-2(5*H*)-фуранонов интересны как системы, содержащие, с одной стороны, хиральный фрагмент (ментил- или борнилокси-2(5*H*)-фуранон), несущий все стереогенные центры молекулы, а с другой – ахиральный заместитель, несущий функциональные группы, способные к водородному связыванию: аминогруппу и сульфонильную группу как потенциальные донор и акцептор водородных связей. Вызывает интерес, какие супрамолекулярные ассоциаты реализуются в кристаллах, какова симметрия формирующихся ассоциатов – будет она истинно хиральной или псевдоацемической.

В рамках развивающейся области супрамолекулярной стереохимии нами исследована кристаллическая структура двух хиральных соединений фуранонового ряда (1,2). В обоих кристаллах вещество представлено независимыми молекулами А и В, имеющими существенные различия в конформациях и системе водородных связей.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 22-13-00284.

## ВЗАИМОСВЯЗЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ТРОЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ИЗ СИСТЕМ R-RU-IN (R = PR, ND, SM, GD, TB, DY, HO, ER, TM, LU)

Седелников Д.В.<sup>1,®</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

®sedelnikov.denis.96@mail.ru

Для систем R-T-In (R – редкоземельный элемент, T – переходный металл) характерно наличие большого числа тройных соединений особенно в области с высоким содержанием редкоземельных элементов. Взаимодействие индия с переходными и редкоземельными металлами имеет сложный характер из-за различной электронной конфигурации взаимодействующих компонентов, что обуславливает большое разнообразие соединений в таких системах [1]. Интерметаллические соединения, содержащие редкоземельные элементы, обладают широким диапазоном магнитных и электрофизических свойств необходимых для современной техники, вызванных поведением сильно коррелированных электронов. [2,3]

В работе получены серии интерметаллидов составов:  $R_2RuIn$ ,  $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ,  $R_6Ru_2In$ ,  $R_{21}Ru_{8.2}In_5$ ,  $R_{11}Ru_4In_9$  и  $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$  сплавлением навесок чистых металлов в электродуговой печи в атмосфере аргона. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводили отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах в трубчатых печах при 600 °С с последующей закалкой в холодной воде. Полученные после отжига образцы исследовали методами локального рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP, рентгенофазового анализа на дифрактометре STOE STADI P, рентгеноструктурного анализа по монокристаллу на дифрактометре Bruker – APEX-II CCD и дифференциального термического анализа на сканирующем калориметре производства фирмы NETZCH Leading Thermal Analysis STA 449 F1 Jupiter Platinum RT.

Кристаллические структуры были определены по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов с последующим уточнением по методу Ритвельда. Установлена взаимосвязь между строением синтезированных соединений. Полученные интерметаллиды построены на основе каркаса из атомов редкоземельных элементов, внутри которого находятся меньшие по размеру атомы рутения и индия. Атомы индия и рутения находятся внутри тетрагональных призм и антипризм, соединенных между собой общими гранями.



Последовательность чередования призм и антипризм уникальна для каждой структуры. Для большинства полученных соединений определены температуры и характер плавления.

- [1] Kalychak Y.M., Zaremba V.I., Pöttgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.-D., 2005, Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earths. **34**. 120-33.
- [2] Pöttgen R., Janka O., *Chevalier B.* 2016, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. **71**. 165-91.
- [3] Benlagra A., Fritz L., Vojta M., 2011, Phys. Rev. B: Condens. Matter. **84**. 075126.

## ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ РАЗБИЕНИЯ ПРОСТРАНСТВА ПОЛИКУБАМИ НА РЕШЕТКЕ $\mathbb{Z}^3$

Серавкин К.Г.<sup>1,@</sup>, Потехин К.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ВлГУ им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

@seravkin@rambler.ru

Трансляционные разбиения трехмерного пространства на поликубы можно использовать в качестве геометрической модели кристаллических структур молекулярных кристаллов.

Создана программа перебора вариантов трансляционных разбиений пространства на поликубы, как для одного поликуба, так и для нескольких поликубов в примитивной элементарной ячейке[1].

Разработан алгоритм и создана программа для решения обратной задачи: перебора разбиений пространства по коду разбиения[2]. Проведена кросс-сверка результатов работы модулей прямой и обратной задачи.

Для визуализации разбиений пространства на поликубы удобно использовать дуальное представление поликуба в виде графа связности. Создана специальная программа для изображения трехмерных упаковок поликубов[3].

В докладе обсуждаются особенности разбиений трехмерного пространства на тетра-, пента- и гексакубы при одном или двух поликубах в элементарной ячейке.

Как и для кристаллических структур, для разбиений пространства на поликубы можно указать параметры элементарной ячейки, структурный класс и координационное число.

[1] Малеев А.В., Шутов А.В., Серавкин К.Г., 2018, Св-во о гос. регистрации программы для ЭВМ RU 2018618771.

[2] Серавкин К.Г., 2021, Св-во о гос. регистрации программы для ЭВМ RU 2021618438.

[3] Серавкин К.Г., 2021, Св-во о гос. регистрации программы для ЭВМ RU 2021617153.

## Разработка подходов к уточнению параметров элементарных ячеек монокристаллов функциональных материалов

Серебренникова П.С.<sup>1,2,\*</sup>, Громилов С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

\* serebrennikova@niic.nsc.ru

Основным методом исследования монокристаллов на сегодняшний день является рентгеноструктурный анализ (РСТА), проводимый на приборах, оборудованных 2D-детекторами. Уточнение параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) является его первым этапом и производится методом наименьших квадратов по большому массиву данных – положениям дифракционных пятен на плоскости детектора, выставленного в определенное положение. Как показывает практика, такой подход сопряжен с большим числом инструментальных ошибок и погрешностей обработки профилей, в результате чего точность полученных значений ПЭЯ оказывается значительно ниже заявленной [1] – относительная ошибка таких измерений доходит до  $1 \times 10^{-2}$ . Существующие на сегодняшний день специализированные методики, направленные на уточнение ПЭЯ монокристаллов [2], позволяют значительно понизить погрешность измерений – до  $10^{-7}$ , однако требуют наличия сложных экспериментальных установок и особых параметров источников излучения и не подходят для реализации на стандартных лабораторных приборах.

За последние два года нами был предложен ряд методик уточнения ПЭЯ монокристаллов, показавших высокую эффективность (наиболее полно описаны в [3-4]). Разработанные методики позволяют определять ПЭЯ на лабораторных источниках без изменения их конструкции с относительной ошибкой не выше  $1 \times 10^{-4}$ .

В данной работе эффективность предлагаемых методик демонстрируется на примере уточнения состава и температурного хода ПЭЯ ряда монокристаллов функциональных материалов. Первые исследуемые объекты – монокристаллы продуктов совместной кристаллизации комплексных солей ряда  $[X(\text{NH}_3)_4]Y\text{O}_4$  ( $X = \text{Pt}, \text{Pd}$ ;  $Y = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ). Они интересны в качестве возможных моделей для изучения эффекта отрицательного теплового расширения [5], а также как прекурсоры для синтеза многокомпонентных сплавов, которые находят применение благодаря своим каталитическим свойствам, в том числе в топливных элементах с протонообменной мембраной [6].

Согласно исследованию, проведенному на лабораторном монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture (Incoatec I $\mu$ S 3.0, MoK $\alpha$ -излучение, трехкружный гониометр, детектор PHOTON III), соли  $[X(\text{NH}_3)_4]\text{YO}_4$  ( $X = \text{Pt}, \text{Pd}$ ;  $Y = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) изоструктурны (пр. гр.  $I4_1/amd$ ,  $a \approx 7$ ,  $c \approx 15$  Å). Температурный ход ПЭЯ исследован по методике [3] в интервале температур 100-440 К с шагом 20°: для всех солей показано возрастание параметра  $a$  и убывание параметра  $c$  на всем исследованном участке, при общем возрастании объема элементарной ячейки. Рассмотрены структурные особенности, приводящие к уменьшению параметра  $c$  при возрастании температуры – взаимные развороты тетраэдрических катионов  $(\text{YO}_4)^{2-}$  и плоских анионов  $(X(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ . Также, с использованием разработанных методик и правила Вегарда уточнены составы двухкомпонентных продуктов совместной кристаллизации комплексных солей, смешанных как по катионной, так и по анионной частям. Изучены продукты их термоллиза.

Другие исследуемые объекты – монокристаллы  $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  – интересны ввиду своих уникальных люминесцентных свойств, существенно зависящих от температуры [7]. Согласно проведенному РСтА нескольких образцов, они кристаллизуются в моноклинной сингонии с пр. гр.  $C2/c$  и ПЭЯ  $a \approx 7$ ,  $b \approx 18$ ,  $c \approx 22$  Å,  $\beta \approx 90^\circ$ . На примере данных образцов продемонстрирована принципиальная возможность изучения фаз низших сингоний, а также чувствительность предлагаемых методик к уточнению угла  $\beta$  – в ходе РСтА  $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  он определяется как  $90^\circ$ , в результате чего стандартные программы обработки ошибочно относят фазу к ромбической сингонии.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИНХ СО РАН: к.х.н. С.П. Храненко, м.н.с. В. И. Лагуновой, к.х.н. В. Д. Григорьевой и к.х.н. А. В. Задесенцу за предоставленные образцы. Работа поддержана в рамках программы Приоритет-2030.

[1] Herbstein F.H., 2000, *Acta. Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **56**, 547-557.

[2] Лидер В.В., 2020, *Успехи физ. Наук.* 190, 971-994.

[3] Panchenko A.V., et. al., 2023, *J. Struct. Chem.* **64**, 1399-1411.

[4] Serebrennikova P.S., et. al., 2024, *J. Struct. Chem.* **65**, 169-185.

[5] Lagunova V.I., et. al., 2020, *Russ. J. Inorg. Chem.* **65**, 1566-1570.

- [6] Mebed A.M., et. al., 2021, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **31**. 3772-3779.
- [7] Pandey I.R., et. al., 2019, *J. Cryst. Growth.* **512**. 210-15

# СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ЮГАВАРАЛИТА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Сереткин Ю.В.<sup>1,2,\*</sup>, Ращенко С.В.<sup>1,2</sup>, Лихачева А.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
Новосибирск, РФ

<sup>2</sup>Новосибирский гос. университет, Новосибирск, РФ  
\* yuvs@igm.nsc.ru

Югаваралит  $[\text{Ca}_{1.93}\text{Na}_{0.08}(\text{H}_2\text{O})_{8.1}][\text{Al}_{3.94}\text{Si}_{12.06}\text{O}_{32}]$ , пр. группа *Pc*,  
 $a = 6.72309(15)$ ,  $b = 13.9990(2)$ ,  $c = 10.0477(2)$  Å,  $\beta = 111.164(2)^\circ$ ,  $V = 881.87(3)$  Å<sup>3</sup>, изучен методом монокристалльного рентгеноструктурного

анализа при нормальных условиях, а также при сжати в проникающей (водосодержащей) и непроникающей (жидкий парафин) средах.

Структура югаваралита при нормальных условиях показана на Рис. 1а. Топологическая симметрия каркаса *C2/m* уменьшена до *Pc* из-за упорядоченного распределения (Si,Al) [1]. Каркас имеет субслоистый мотив; слои, образованные 4-членными кольцами, параллельны (*xz*). Двумерная система каналов из 8-членных колец ( $8mR[100]$  и  $8mR[001]$ ) образуется на стыке двух соседних слоев. Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  занимают одну позицию на пересечении каналов. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  занимают пять независимых позиций, четыре из которых входят в координацию катиона, образуя совместно с четырьмя О-атомами каркаса искаженную тригональную двухшапочную призму. Пятая водная позиция, как правило, слабо заселенная, не входит в координационное окружение катиона и расположена между двумя соседними водно-катионными ассоциатами (ВКА)  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4$ .

В водосодержащей среде сжимаемость югаваралита в интервале давления 0,0001–2 ГПа существенно ниже сжимаемости в

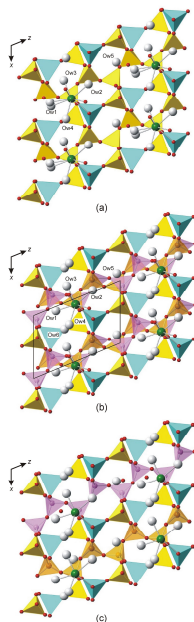


Рис. 1. Структура югаваралита при нормальных условиях (а) и при 2,05 ГПа (б). Последовательность расщепленных пачек в структуре с удвоенным параметром  $a'=2a$  (с).

парафине (Рис. 2): модуль объемного сжатия в первом случае составил  $96 \pm 8$  ГПа, во втором –  $38.4 \pm 1.1$  ГПа. Причина таких различий – эффект индицированной давлением гидратации (ИДГ). Интеркалированные в структуру молекулы  $H_2O$  заселяют две исходно вакантные позиции, не входящие в координационное окружение катионов. В результате при 2-х ГПа содержание  $H_2O$  увеличено на 4 молекулы на э.я.

Реконструкция обратного пространства при давлении выше 2-х

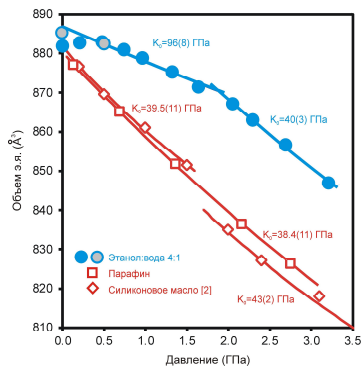


Рис. 2. Изменение объема э.я. югаваралита в зависимости от сжимающей среды.

в исходной «субъчейке» (Рис. 1b). Наличие неупорядоченных цепочек, перекрывающихся в приближенном решении, объясняет удвоенную периодичность вдоль оси  $a$ , возникающую в результате чередования цепочек в реальной структуре (Рис. 1с).

По окончании сверхгидратации (выше 2-х ГПа) сжимаемость югаваралита увеличивается (Рис. 2) и становится сравнимой со сжимаемостью в непроникающих средах:  $K_0 = 40 \pm 3$  ГПа.

Сжатие югаваралита в непроникающей среде носит регулярный характер и не приводит к радикальным структурным изменениям.

Обсуждается влияние реконфигурации водородных связей при ИДГ на переход «порядок–беспорядок» в структуре югаваралита.

Работа поддержана программой «Приоритет- 2023» НГУ.

[1] Kerr I.S., Williams D.J., 1967, Z. Kristallogr. **125**: 220

[2] R. Arletti R. et al., 2003, Amer. Mineral. **88**: 1416

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАННЫХ БОРАТОВ

### $\text{SmFe}_{3-x}\text{Sc}_x(\text{BO}_3)_4$ ПРИ 295 И 90 К

Смирнова Е.С.<sup>1,\*</sup>, Сидорова Е.В.<sup>1</sup>, Сорокин Т.А.<sup>1</sup>, Фролов К.В.<sup>1</sup>,  
Алексеева О.А.<sup>1</sup>, Гудим И.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, КККиФ НИЦ  
«Курчатовский институт»*

<sup>2</sup>*Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КИЦ СО РАН  
\* esmi@ns.crys.ras.ru*

Редкоземельные ферробораты  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  с двумя подсистемами магнитных ионов ( $R$  и  $\text{Fe}$ ) относятся к мультиферроидным материалам и интересны для теоретического описания условий формирования мультиферроизма и поиска новых материалов для лазеров, нелинейной оптики, спинтроники и фотоники. Частичное замещение ионов железа ионами  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Sc}$  в  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  интересно при исследовании фазовых переходов, для анализа структурных закономерностей, влияющих на усиление магнитоэлектрических эффектов.

Ранее в температурном интервале 25–500 К было изучено строение монокристаллов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{3-y}\text{Al}_y(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0.05\text{--}0.07$ ,  $y = 0, 0.07, 0.17, 0.25, 0.28$ ). Показано, что изменение содержания алюминия в структуре влияет на межатомные расстояния сильнее, чем понижение температуры с 293 К до 25 К [1].

В настоящей работе при 295 К и 90 К исследовалось строение монокристаллов  $\text{SmFe}_{3-x}\text{Sc}_x(\text{BO}_3)_4$  с частичным замещением атомов железа атомами скандия. Атомы скандия имеют больший эффективный ионный радиус ( $r_{\text{ion}}=0.745 \text{ \AA}$ ), чем атомы железа ( $r_{\text{ion}}=0.645 \text{ \AA}$ ), в отличие от атомов алюминия ( $r_{\text{ion}}=0.535 \text{ \AA}$ ). Такое замещение представляет особый интерес для выявления влияния состава на особенности строения и мультиферроидные свойства редкоземельных ферроборатов.

Монокристаллы  $\text{SmFe}_{3-x}\text{Sc}_x(\text{BO}_3)_4$  выращены в стехиометрическом соотношении  $x = 0.1, 0.2$  методом из раствора в расплаве на основе растворителя  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [2].

Химический состав кристаллов определен методом рентгенофлуоресцентного элементного анализа на спектрометре EDAX Orbis Vision. Во всех исследованных образцах обнаружены примесные атомы висмута в соотношении  $\text{Sm} : \text{Bi} = 0.95(1) : 0.05(1)$ . Вхождение висмута в структуру обусловлено условиями роста и наблюдалось ранее для других монокристаллов редкоземельных



ферроборатов. Содержание атомов Sc по результатам элементного анализа составило  $x = 0.11, 0.13, 0.17$  в случае исходного стехиометрического соотношения  $x = 0.1$  и  $x = 0.45$  в случае стехиометрического соотношения  $x = 0.2$ . Распределение висмута и скандия равномерно по объему образцов.

Для рентгеноструктурного анализа на монокристаллах были отобраны образцы  $\text{Sm}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_{3-x}\text{Sc}_x(\text{BO}_3)_4$  с  $x = 0.13, 0.17, 0.45$ . Полные массивы рентгенодифракционных данных получены при 295 К на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-DW с детектором Rigaku HyPix Arc 150°, AgK $\alpha$ -излучение, а также при 295 К и 90 К на дифрактометре Xcalibur EOS S2 (Rigaku Oxford Diffraction), MoK $\alpha$ -излучение.

Структура исследованных монокристаллов при комнатной температуре уточнена в тригональной пространственной группе  $R\bar{3}2$ ,  $Z = 3$  и аналогична структуре  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [3]. Атомы Bi частично замещают атомы Sm, атомы Sc частично замещают атомы Fe в их позициях.

С увеличением содержания скандия увеличиваются параметры элементарной ячейки  $\text{Sm}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_{3-x}\text{Sc}_x(\text{BO}_3)_4$ :  $a = 9.5857(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.6168(1) \text{ \AA}$  для  $x = 0.13$ ,  $a = 9.5879(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.6158(1) \text{ \AA}$  для  $x = 0.17$ ,  $a = 9.6103(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.6553(1) \text{ \AA}$  для  $x = 0.45$ . С увеличением содержания скандия от  $x = 0.13$  до 0.45 расстояния (Fe,Sc)–(Fe,Sc) в геликоидальных цепочках, направленных вдоль кристаллографической оси  $c$ , заметно увеличиваются на  $\approx 0.028 \text{ \AA}$ . Кратчайшие расстояния между атомами (Fe,Sc) в соседних цепочках увеличиваются на  $\approx 0.009 \text{ \AA}$ . Расстояния (Fe,Sc)–O в искаженных октаэдрах (Fe,Sc)O<sub>6</sub> увеличиваются на  $\approx 0.009\text{--}0.011 \text{ \AA}$ . Заметно увеличиваются на  $\approx 0.015 \text{ \AA}$  кратчайшие расстояния между атомами (Sm,Bi) и (Fe,Sc). Расстояния в искаженных тригональных призмах (Sm,Bi)O<sub>6</sub> меняются слабо (увеличиваются на  $\approx 0.004 \text{ \AA}$ ), а расстояния в треугольниках BO<sub>3</sub> меняются менее чем на  $\approx 0.005 \text{ \AA}$ . Наблюдаемые изменения межатомных расстояний согласуются с разницей эффективных ионных радиусов Fe и Sc и могут влиять на величину обменного и суперобменного взаимодействий в ряду соединений  $\text{Sm}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_{3-x}\text{Sc}_x(\text{BO}_3)_4$ .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00286).

[1] Smirnova E.S., 2023, Crystals. **13**. 1128.

[2] Гудим И.А., 2020, Кристаллография. **65**. 311-313.

[3] Smirnova E.S., 2022, Acta Crystallogr. B. **78**. 546-556.

## ВЫСОКО- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФАЗЫ МЕТАБОРАТА БАРИЯ: ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ В ТГЦ ДИАПАЗОНЕ СПЕКТРА ПРИ НАГРЕВЕ КРИСТАЛЛОВ

Симонова Е.А.<sup>1</sup>, Кузнецов А.Б.<sup>1</sup>, Ежов Д.М.<sup>2</sup>, Светличный В.А.<sup>2</sup>,  
Кох Д.А.<sup>1</sup>, Горяевчева А.А.<sup>1</sup>, Бикбашева Р.И.<sup>1</sup>, Кох А.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИГМ СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> НИТГУ, просп. Ленина, 36, Томск, Россия

simonovaea@igm.nsc.ru

К настоящему времени исследованы и уточнены структуры около двухсот природных и тысячи синтетических боратов. Главными минералообразующими катионами боратов являются:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , тогда как  $\text{Ba}^{2+}$  не входит в их число. Большой интерес исследователей привлекают бораты, в структуре которых присутствуют плоские кольцевые боросильные группы  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ , поскольку именно они характеризуются наиболее высокими значениями квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости [1]. К настоящему времени природных аналогов метаборатов не обнаружено.

Известны две полиморфные модификации метабората бария ( $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ): низкотемпературная нецентросимметричная  $\beta$ -форма и высокотемпературная центросимметричная  $\alpha$ -форма, фазовый переход между которыми происходит при  $925 \pm 5$  °С. Физические, химические и термические свойства  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций весьма близки. Однако, центросимметричная  $\alpha$ -фаза не проявляет нелинейных оптических свойств.

Кристаллическая структура  $\alpha$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  расшифрована [2], фаза характеризуется тригональной сингонией, пространственная группа  $R\bar{3}c$ , что отвечает планаксиальному виду симметрии тригональной сингонии, параметры элементарной ячейки,  $a = 7.235(1)$  Å,  $c = 39.192(4)$  Å,  $Z = 18$ . Кристаллы характеризуются небольшими температурно-дисперсионными коэффициентами и малыми коэффициентами температурного расширения, высоким двулучепреломлением, широким диапазоном оптической прозрачности от УФ до среднего ИК диапазона, а также обладают хорошими механическими свойствами и высоким порогом лазерного повреждения, что позволяет использовать  $\alpha$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  в качестве поляризатора излучения, особенно, при работе с излучением высокой

интенсивности. Свойства кристаллов  $\alpha$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  в ТГц диапазоне спектра были изучены [3], в исследуемом диапазоне кристаллы нашли свое применение в качестве оптических компенсаторов групповой задержки [4]. Однако, к настоящему моменту не представлено работ, демонстрирующих температурную стабильность оптических свойств  $\alpha$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  в ТГц диапазоне спектра.

Низкотемпературная модификация кристаллизуется в пространственной группе  $R3c$ , что отвечает планальному виду симметрии тригональной сингонии, параметры элементарной ячейки:  $a = 12.519 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.723 \text{ \AA}$ ,  $Z = 18$ .  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  считается одним из самых востребованных нелинейно-оптических кристаллов видимого и УФ диапазона [5].

В настоящей работе выращены кристаллы  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций в системе  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ , исследовано тепловое расширение кристаллов методом высокотемпературного рентгенофазового анализа для расчета главных значений тензора теплового расширения, определено влияние температуры на показатели преломления и коэффициенты поглощения в диапазоне от 0.2 до 1.5 ТГц при нагреве от 20 до 250 °С.

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-10031 и гранта Новосибирской области № р-64».

[1] Chen C. et al., 2012, Nonlinear Optical Borate Crystals, Principles and Applications. Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[2] Mighell A.D. et al., 1966, Acta Crystallogr, 20, 819.

[3] Liu J. and Zhang X.C., 2009, J. Appl. Phys. 106, 023107.

[4] Dai J. et al., 2009, 34th Int. Conf. on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves.

[5] P.P. Fedorov et al., 2002, Rus. Chem. Rev., 71, 651.

## СТРУКТУРНЫЙ И МАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В



Смирнова Е.С.<sup>1, @</sup>, Фролов К.В.<sup>1</sup>, Сорокин Т.А.<sup>1</sup>, Артемов В.В.<sup>1</sup>,  
Сидорова Е.В.<sup>1</sup>, Алексеева О.А.<sup>1</sup>, Гудим И.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, КККиФ НИЦ  
«Курчатовский институт»

<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН  
@ esmi@ns.crys.ras.ru

Редкоземельные ферробораты  $R\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$  обладают мультиферроидными свойствами и привлекают особое внимание, поскольку в них существует две магнитных подсистемы: ионы железа и ионы редкоземельных элементов. В соединениях  $R\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$  наблюдается ряд фазовых переходов: структурный, магнитный, спин-переориентационный. Замещение катионов в ряду твердых растворов  $R_{1-x}R'_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$  приводит к изменению температуры  $T_S$  структурного фазового перехода  $R32 \rightarrow P3_121$ , в том числе, к смещению  $T_S$  в область магнитного упорядочения ниже температуры Нееля ( $T_S < T_N$ ) [1].

В настоящей работе методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и мёссбауэровской спектроскопии исследованы монокристаллы  $\text{EuFe}_3(\text{VO}_3)_4$ , а также  $\text{EuFe}_3(\text{VO}_3)_4$ , легированные La. Кристаллы были выращены методом из раствора в расплаве [2,3].

Химический состав кристаллов определен методом рентгенофлуоресцентного элементного анализа (РФА) на спектрометре EDAX Orbis Vision и методом энергодисперсионного элементного анализа (ЭДС) с использованием сканирующего электронного микроскопа Scios FEI. По результатам РФА, соотношение Eu : La в легированных лантаном кристалле составило 0.89 : 0.11, распределение атомов La по объему кристалла равномерно.

Рентгеноструктурный анализ исследуемых монокристаллов выполнен на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-DW (MoK $\alpha$ -излучение). Итоговая формула  $\text{Eu}_{0.83}\text{La}_{0.17}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$  для уточнения кристаллической структуры легированного кристалла была получена пошаговым сканированием заселенности смешанной позиции (Eu,La).

Параметры элементарной ячейки монокристаллов  $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $x = 0, 0.17$ ) измерены в температурном диапазоне 25–500 К. Вхождение атомов La в структуру приводит к увеличению параметров элементарной ячейки.

Параметры элементарной ячейки  $\text{Eu}_{0.83}\text{La}_{0.17}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  плавно меняются с изменением температуры. В  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  на температурной зависимости параметра  $a$  элементарной ячейки вблизи 89 К наблюдается скачок, связанный со структурным фазовым переходом. Параметр элементарной ячейки  $c$  растет при уменьшении температуры ниже 80 К для обоих кристаллов, что наблюдалось ранее для других кристаллов семейства  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Y}$ ).

Структура  $\text{Eu}_{0.83}\text{La}_{0.17}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при температурах 25–293 К и  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в диапазоне 110–293 К уточнена в тригональной пространственной группе  $R32$ . Структура  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в диапазоне 25–80 К уточнена в тригональной пространственной группе  $P3_121$ . При переходе  $R32 \rightarrow P3_121$  в структуре вместо одной кристаллографической позиции, занятой атомами Fe, появляются две независимых позиции. Для обеих структур проанализировано координационное окружение атомов, температурная зависимость характерных межатомных расстояний и углов и анизотропных параметров атомных смещений.

Мёссбауэровские спектры поглощения на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  порошковых образцов, приготовленных из монокристаллов  $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0, 0.17$ ) измерены в интервале температур 3.8 – 298 К в режиме постоянных ускорений на стандартном мёссбауэровском спектрометре МС-1104Ем, оснащённом специализированным безжидкостным гелиевым криостатом замкнутого цикла. Мёссбауэровские спектры для обоих соединений при температурах ниже  $T \approx 35$  К демонстрируют характерное зеемановское расщепление, соответствующее магнитному упорядочению ионов железа. Частичное замещение ионов Eu ионами La приводит к уменьшению температуры Нееля  $T_N$  с  $\approx 34.5$  К для  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  до  $\approx 32.4$  К для  $\text{Eu}_{0.83}\text{La}_{0.17}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Для  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при анализе мёссбауэровских спектров в интервале температур 34.5–89 К не удаётся разделить вклады от ионов железа, занимающих две неэквивалентные структурные позиции Fe1 и Fe2. Подобная особенность парамагнитных мёссбауэровских спектров характерна для ферроборатов  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ), в которых наблюдается структурный фазовый переход.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00286).

- [1] Boldyrev K.N., 2021, Phys. Rev. Mater. **5**. 094414.
- [2] Gudim I.A., 2010, J. Cryst. Growth. **312**. 2427-2430
- [3] Popova M.N., 2016, Phys. Rev. B. **94**. 184418.

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И СТРУКТУРНАЯ РОЛЬ КРЕМНИЕВЫХ КАРКАСОВ В СИЛИЦИДАХ МЕТАЛЛОВ

Солодовникова М.А.<sup>@</sup>, Медриш И.В., Кабанов А.А., Блатов В.А.

*Самарский государственный технический университет*

<sup>@</sup> maria.sll@yandex.ru

Проведена топологическая классификация одно-, двух- и трехпериодических каркасов атомов кремния в 1464 экспериментально определенных структур неорганических силицидов металлов. Для проведения топологического анализа использовали две модели – атомной сетки и тайлинга, реализованные в программном комплексе ToposPro (<https://topospro.com>). Обнаружено топологическое сходство между силицидами различного состава, а также установлены иерархические взаимосвязи для атомных мотивов различной сложности и периодичности.

Проведена оценка размеров атомов металла в силицидах при помощи расчета атомных полиэдров Вороного и проанализированы расстояния между атомами Si в кремниевых подструктурах. С учетом выявленных закономерностей выработаны геометрико-топологические критерии устойчивости клатратных силицидов металлов, с помощью которых осуществлен анализ всех 264 топологически различных цеолитных каркасов из базы данных IZA. На основе полученных данных, с использованием методов DFT, были смоделированы новые гипотетические клатратные силициды KSi<sub>9</sub> (на основе каркаса цеолита FER) и KSi<sub>15</sub> (на основе каркаса цеолита PCR), в которых атомы металла занимают клетки в цеолитоподобном каркасе, образованном атомами кремния. Найдено, что включение атомов калия в Si-каркасы энергетически выгодно согласно реакциям:



Разработанные критерии и методы прогнозирования использованы для моделирования гипотетических силицидов других щелочных и щелочноземельных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 22-13-00062).

## КОМБИНАТОРНЫЙ ВЗГЛЯД НА ТРАНСФОРМАЦИЮ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

Степенщиков Д.Г.  
*ГИ КНЦ РАН, Анатумы, Россия*  
*d.stepenschikov@ksc.ru*

Несмотря на простое строение фуллеренов, в которых разрешены только пента- и гексагональные циклы, сходящиеся по три в каждом атоме, их теоретическое многообразие ставит вопрос о возможности взаимных переходов между структурами в результате перераспределения связей. На сегодня разработано несколько механизмов изменения структуры фуллеренов – трансформации [1–8], каждый из которых обладает как преимуществами, так и ограничениями. Автором предлагается способ трансформации, основанный на перемещении искусственно создаваемого возле пентагона локального дефекта углеродной решетки, представляющего собой восьмичленный цикл с одним двухвалентным томом (см. рисунок). Результат трансформации в общем случае зависит от траектории движения дефекта относительно пентагонов. Наличие подобных дефектов и их движения в решетке фуллереноподобных структур подтверждаются прямыми наблюдениями. Данный способ трансформации объединяет некоторые из ранее предлагаемых механизмов, предоставляя широкие возможности изменения структуры фуллеренов. За исключением 4 молекул он применим ко всем остальным разновидностям и особенно эффективен для гигантских фуллеренов, позволяя переносить структурные изменения решетки от одного пентагона до другого. Цепочки таких последовательных преобразований могут составить основу структурной классификации фуллеренов, подобно ранее рассмотренным задачам изомеризации и распределения фуллеренов по классам эквивалентности. Предлагаемый способ дает возможность объединить все фуллерены в один класс, т. е. показать принципиальную возможность получения одного фуллерена из другого за конечное число локальных структурных изменений.

Предлагаемый метод применим также к нанотрубкам и графену, если рассматривать пентагоны как дефекты гексагональной решетки. Он обладает потенциалом для расширения на фуллереноподобные структуры с тетра-, гепта- и т.д. циклами.

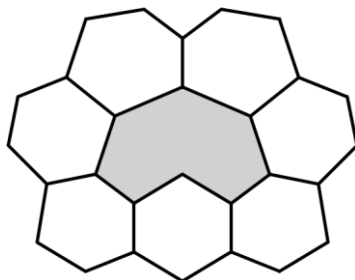


Рисунок. Восьмиугольный дефект решетки фуллерена

- [1] Wallace P.R., 1947, Phys. Rev. **71**. 622-34
- [2] Endo M., Kroto H.W., 1992, J. Phys. Chem. **96**. 6941-44.
- [3] Fowler P.W., 1992, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2**. 145-46.
- [4] Babić D., Trinajstić N., 1993, Comp. Chem. **17**. 271-75
- [5] Austin S.J., Fowler P.W., Manolopoulos D.E. et al., 1995, Chem. Phys. Lett. **235**. 146-51
- [6] Babić D., Bassoli S., Casartelli M. et al., 1995, Molecular Simulation. **14**. 395-401
- [7] Balaban A.T., Schmalz T.G., Zhu H., Klein D.J., 1996, Journal of Molecular Structure (Theochem). **363**. 291-301
- [8] Brinkmann G., Fowler P.W., Justus C., 2003, J. Chem. Inf. Comput. Sci. **43**. 917-27



**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
ОСНОВАНИЙ ШИФФА НА ПЛАТФОРМЕ  
(ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ НА МОТИВ И СПИНОВЫЕ  
СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ Fe (III)**

Стрельникова Ю.В.<sup>1</sup>, Овсянников А.С.<sup>1,2</sup>, Пятаев А.В.<sup>2</sup>, Литвинов  
И.А.<sup>1</sup>, Губайдуллин А.Т.<sup>1</sup>, Исламов Д.Р.<sup>2</sup>, Герасимова Т.П.<sup>1</sup>,  
Хаматгалимов А.Р.<sup>1</sup>, Дороватовский П.В.<sup>3</sup>,  
Соловьева С.Е.<sup>1,2</sup>, Антипин И.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е.  
Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия*

<sup>2</sup> *Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия*

<sup>3</sup> *Национальный Исследовательский центр «Курчатовский  
институт», г. Москва, Россия*

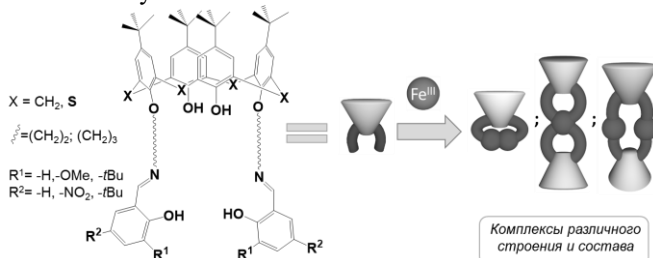
*JStrelnikova@yandex.ru*

Достижение контроля над спиновыми состояниями координационных соединений на основе Fe(III) является актуальной задачей, так как способно принести пользу в области разработки новых функциональных материалов для хранения и обработки информации, сенсоров и прочее [1]. Одним из способов решения данной задачи является использование подходов супрамолекулярной химии, нацеленных на образование комплексов с высоко специфичными межмолекулярными взаимодействиями между лигандом и ионами металлов. Настройка свойств металл-органической системы в данном случае может осуществляться за счёт контролируемого искажения в координационной сфере ионов Fe(III), достигаемого путём целенаправленной модификации органических лигандов [2].

Благодаря широким возможностям варьирования природы и гибкости заместителей верхнего/нижнего ободов, а также самих макроциклов (X=-CH<sub>2</sub>-, -S-) [3], производные (тия)каликс[4]арена являются привлекательными лигандами для получения комплексов с настраиваемыми свойствами.

В данной работе представлен синтез и структура серии новых полидентантных лигандов на основе дизамещённых по нижнему ободу салицилиденаминовых производных (тия)каликс[4]аренов в конфигурации конус, отличающихся между собой длиной алкильного спейсера, а также природой и размером заместителей в структуре координирующих фрагментов. На основе полученных лигандов синтезирован ряд биядерных комплексов с катионами Fe(III). С помощью рентгеноструктурных методов выявлена взаимосвязь между

строением используемого лиганда, мотивом комплекса и координационным окружением ионов металла. Методом  $^{57}\text{Fe}$  Мёссбауэровской спектроскопии продемонстрировано влияние различных структурных параметров лиганда, а именно: (а) природы макроциклической платформы, (б) длины алкильного спейсера, (в) природы заместителя в структуре салицилиденаминового фрагмента, на спиновые свойства полученных комплексов.



**Рисунок 1.** Целевые производные (тия)каликс[4]арена и структурный мотив комплексов с Fe(III).

- [1]. K. Kaushik, S. Mehta, M. Das, S. Ghosh, S. Kamilya, A. Mondal. *Chem. Com.* **2023**, 59(88), 13107-13124.
- [2]. D. J. Harding, P. Harding, W. Phonsri. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 313, 38-61.
- [3]. A. Ovsyannikov, S. Solovieva, I. Antipin, S. Ferlay. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 352, 151–186.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №22-73-10139

## ФТОРООКСАЛАТОУРАНИЛАТЫ НАТРИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

М.В. Сукачева<sup>1,@</sup> Л.Б. Сережкина<sup>1</sup>, М.С. Григорьев<sup>2</sup>,  
В.Н. Сережкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Самарский национальный исследовательский  
университет им. академика С.П. Королева*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН*

@marswell@yandex.ru

Как известно, фторсодержащие соединения урана образуются на некоторых стадиях химической переработки урансодержащих руд и материалов, в частности, при растворении ТВЭЛ в смеси плавиковой и азотной кислот. Несмотря на значительный объем накопленной информации, исследование топологии структурных группировок, образованных атомами U(VI), F и O, независимо от природы, состава и строения кислородсодержащих лигандов, проведено только недавно [1]. Цель данной работы - исследование строения фторооксалатоуранилатов  $\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$  (II),  $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (III) и  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (IV).

Для синтеза фторооксалатоуранилата натрия к тригидрату оксалата уранила приливали при перемешивании водный раствор NaF в мольном соотношении 1:3. Полученный раствор подвергали медленному испарению на воздухе. Через 4 - 5 дней формировались желтые кристаллы ромбического тетрагидрата  $\text{Na}_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I). Для синтеза  $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$  (II) к предварительно полученному  $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  добавляли  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в мольном соотношении 1:10. Через 8 - 10 дней выделялись желтые пластинчатые кристаллы. Комплекс состава  $\text{K}_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (III) получен в водном растворе взаимодействием  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , взятых в мольном соотношении 1:1:1. Для синтеза  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IV) в качестве исходных веществ использовали  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и CsF в мольном соотношении 1:3. Через 3 - 4 дня из раствора формировались игольчатые желтые кристаллы.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II.

Установлено, что в структурах I и III содержится по одному, а в II и IV – по два кристаллографически независимых атома U(VI). В кристаллах I они занимают частные позиции с точечной симметрией  $C_s$ ,

а во всех остальных случаях находятся в общих позициях с симметрией  $C_1$ . По данным метода пересекающихся сфер все атомы урана имеют координационное число 7 и образуют координационные полиэдры (**КП**) в виде пентагональных бипирамид. На главной оси этих бипирамид находятся атомы кислорода ионов  $UO_2^{2+}$ , для которых  $d(U=O)$  лежат в области 1.768 - 1.810 Å. Из пяти экваториальных атомов в структурах I и II, III и IV соответственно 3, 3, 1 и 1 являются фторид-ионами, а остальные представляют собой атомы кислорода оксалат-ионов. В структурах I - IV экваториальные связи U-O (2.35 - 2.48 Å) длиннее, чем связи U-F (2.19 - 2.30 Å). Объем полиэдров Вороного-Дирихле (**ПВД**) атомов U(VI), которые имеют форму пентагональной призмы и в структурах I и II дуальны КП состава  $UO_2(O_2F_3)$ , лежит в области 8.76 - 8.80 Å<sup>3</sup> (среднее 8.77(2) Å<sup>3</sup>). Для КП  $UO_2(O_4F)$  в структурах III и IV объем ПВД атомов урана находится в диапазоне 9.02 - 9.21 Å<sup>3</sup> (в среднем 9.11(10) Å<sup>3</sup>). В пределах погрешности указанные объемы ПВД хорошо согласуются с известными средними значениями для атомов U(VI) в комплексах цис- $UO_2(O_2F_3)$  (соответственно 8.79(13) Å<sup>3</sup>) и  $UO_2(O_4F)$  - 9.01(9) Å<sup>3</sup> [1]. Данные для I - IV подтверждают, что для гетеролигандных комплексов  $UO_bF_c$  при  $b \geq 2$  и  $c \neq 0$  объем ПВД атомов U(VI) закономерно уменьшается с ростом параметра  $\lambda = c/(b + c)$  [1].

Уранилсодержащими группировками в изученных кристаллах являются одноядерные комплексы  $[UO_2(C_2O_4)F_3]^{3-}$  (I и II),  $[UO_2(C_2O_4)_2F]^{3-}$  (III) и цепи  $[UO_2(C_2O_4)F]^-$  (IV), соответственно с кристаллохимическими формулами  $A(B^{01})M^1_3$ ,  $A(B^{01})_2M^1$  и  $A(Q^{02})M^1$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01}$  или  $Q^{02} = C_2O_4^{2-}$ , а  $M^1 = F^-$  [2]. В структурах I-IV комплексные урансодержащие анионы связаны в трехмерный каркас электростатическими взаимодействиями с внешнесферными катионами R ( $R = Na^+$ ,  $K^+$  или  $Cs^+$ ), а также совокупностью координационных связей R-F или R-O, в образовании которых участвуют фторид-ионы, а также атомы кислорода ионов уранила, оксалат-ионов или молекул воды.

[1] Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Radiochemistry, 2022, **64**, 491–501.

[2] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. Acta Crystallogr., 2009, **B65**, 45–53.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УИКСИТА И ЕГО СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

Тагирова Я.Г.<sup>1</sup>®, Назарчук Е.В.<sup>1</sup>, Чаркин Д.О.<sup>2</sup>, Сийдра О.И.<sup>1</sup>,  
Дмитриев Д.Н.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>*Кафедра неорганической химии, Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 1119991, Россия.*  
@yanki.tagirova@yandex.ru

Уиксит,  $K_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 4H_2O$ , – типичный минерал зон окисления урановых месторождений, относящийся к группе силикатов уранила [1]. Кристаллическая структура минерала представляет собой микропористый каркас, построенный при объединении уранил-силикатных слоев через свободные вершины кремнекислородных тетраэдров. В каналах каркаса располагаются атомы калия и молекулы воды. Каналы имеют размер  $9.61 \times 3.32$  и  $9.63 \times 6.79$  Å. Проведенные нами эксперименты по ионному обмену показывают, что структура минерала весьма устойчива к изоморфным замещениям щелочных катионов. В рамках настоящего исследования, методом высокотемпературного синтеза из расплава получены структурные аналоги уиксита с катионами  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ .

Настоящее исследование направлено на изучение термического поведения уиксита из месторождения Anderson Mine (США) и его синтетических аналогов методами монокристаллической и порошковой терморентгенографии.

Уиксит кристаллизуется в пространственной группе  $C2/m$ ,  $a = 14.2183(8)$ ,  $b = 14.1794(6)$ ,  $c = 9.6229(6)$  Å,  $\beta = 111.445(7)^\circ$ ,  $R_1 = 0.0261$ . Полученные соединения  $K_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 4H_2O$ ,  $Rb_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 2H_2O$  и  $Cs_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 2H_2O$  кристаллизуются в той же пространственной группе с близкими параметрами элементарных ячеек.

Термическое поведение минерала и его аналогов изучено в температурном диапазоне 25–1000 °С. По данным порошковой терморентгенографии уиксит устойчив до  $760 \pm 20$  °С. В интервале 25–180 °С отмечается резкое уменьшение параметров  $b$  и  $\beta$ , свидетельствующее о дегидратации минерала [2]. В интервале 180–

760 °С все параметры элементарной ячейки линейно увеличиваются. Калиевый аналог минерала устойчив до температуры 780±20 °С, рубидиевый – до 980±20 °С, цезиевый – до 880±20 °С. Для всех четырех фаз характер изменения параметров элементарной ячейки и тензоров термического расширения при повышении температуры подобен.

Технические особенности проведения монокристалльного высокотемпературного эксперимента позволили изучить только рубидиевый аналог уиксита. Соединение  $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  устойчиво до температуры 600±25 °С, после чего плавится. В диапазоне 25–180 °С параметры  $b$  и  $\beta$  уменьшаются, термическое расширение в этом интервале отрицательно и минимально в направлении перпендикулярно уранил-силикатным слоям. Анизотропия теплового расширения объясняется шарнирными деформациями кристаллической структуры. В диапазоне от 180 °С и до температуры плавления параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  линейно увеличиваются. Коэффициенты тензора термического расширения на данном интервале:  $\alpha_{11} = -2.48$ ,  $\alpha_{22} = 1.53$ ,  $\alpha_{33} = 7.1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Температурные зависимости изменения параметров элементарной ячейки и коэффициентов тензора термического расширения при порошковом эксперименте хорошо согласуются с монокристалльными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (№ 23-27-00153). Рентгеновские исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

[1] Krivovichev S.V., Plášil J., 2013, Mineralogical Association of Canada. 43. 15-120.

[2] Fejfarová K., Plášil J., Yang H., Cejka J., Dušek M., Downs R., Barkley M., Škoda R., 2012, Am. Mineral. 97. 750-754.

# КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕРОВСКИТОВ С РАЗЛИЧНОЙ АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКОЙ В РАМКАХ ТЕОРИИ ГРУПП

Таланов М.В.<sup>1,@</sup>, Троценко Е.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт

<sup>2</sup>Южный Федеральный Университет

@ [mvtalanov@gmail.com](mailto:mvtalanov@gmail.com)

Соединения и твердые растворы со структурой типа перовскита  $ABX_3$  составляют обширное семейство многофункциональных материалов с широким спектром применения, включая сегнетоэлектричество, фотоэлектричество, пьезоэлектричество, колоссальное магнитосопротивление, ионную проводимость и др. При внешних воздействиях и/или изменении химического состава возможен структурный фазовый переход из фазы кубического перовскита в одну из низкосимметричных фаз. При этом преобладающим типом структурных искажений в перовскитах являются наклоны анионных октаэдров  $BX_6$ , которые существенно влияют на многие физические свойства [1]. Фазовые переходы, обусловленные наклонами октаэдров [2], также связаны с появлением дополнительных структурных степеней свободы за счет вторичных (несобственных) параметров порядка. Цель настоящей работы заключается в установлении кристаллохимических корреляций между проявлениями ротационных и вторичных параметров порядка в наиболее распространенном семействе кристаллов перовскитов с пространственной группой  $Pnma$ .

Нами был проведен теоретико-групповой анализ 257 экспериментально известных орторомбических перовскитов, для описания которых были определены полные наборы параметров порядка, описывающие каждую кристаллическую структуру. Показано выполнение симметрично-обусловленных взаимосвязей между ротационными и вторичными параметрами порядка во всех рассмотренных классах структур, включая оксиды, фториды, нитриды, сульфиды, галогениды и селениды. Установлено критическое влияние анионной подрешетки (тип аниона) на величину вторичных параметров порядка и, соответственно, на характер проявления атомных смещений в структуре перовскита. Таким образом, мы продемонстрировали принципиальную возможность использования параметров порядка в качестве характеристик кристаллических структур перовскитов с различной анионной подрешеткой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 22-72-10022).

[1] Woodward P.M., 1997, *Acta Cryst.* **B53**, 44

[2] Howard C.J., Stokes H.T., 1998, *Acta Cryst.* **B54**, 782



## УГЛЕВОДОРОДНАЯ ЦЕПЬ ФОСФОЛИПИДОВ БИОМЕМБРАНЫ – ОБЪЕДИНЕНИЕ ЦЕЛОГО ЧИСЛА ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫХ ТЕТРАБЛОКОВ

Талис А. Л.

*Институт элементоорганических соединений РАН, Москва*  
talishome@mail.ru

Молекулы фосфолипидов, содержащие головную группу и две углеводородные цепи, образуют основу биомембран и, вследствие этого, имеют фундаментальную значимость для всех живых объектов в природе. Углеводородные цепи не “равнозначны” по их распространенности, т.е. среди огромного количества всех теоретически возможных вариантов реализуются порядка 20-30 цепей вполне определенного строения [1]. Симметрия (в том числе и некристаллографическая) является геометрическим эквивалентом физического требования минимума свободной энергии системы, поэтому можно ожидать, что реализация именно этих углеводородных цепей фосфолипидов биомембран обусловлена их соответствием определенным симметричным конструкциям.

Согласно [2], выявленные экспериментальными методами формы мембран могут быть аппроксимированы стереографическими проекциями минимальных поверхностей из трехмерной сферы  $S^3$ , расположенной в 4-мерном евклидовом пространстве. Плодотворность подхода [2] подтверждается выводом всех топологически возможных поверхностей мембран и определением энергетических барьеров трансформации поверхностей мембран. Определяющие поверхность мембраны углеводородные цепи фосфолипидов дискретны и тетракоординированы, поэтому для их адекватного описания необходимо от непрерывной подструктуры  $S^3$  перейти к ее дискретной тетракоординированной подструктуре. Если считать связи C - C и C - H одинаковыми, а валентные углы - тетраэдрическими, то такой подструктурой является политоп 240 – объединение двух 120-вершинных копий 4-мерного аналога икосаэдра - политопа {3,3,5}, состоящего из 600 правильных тетраэдров [3]. При этом каждый тетраэдр из 2-х “углеродных” и 2-х “водородных” вершин из одного политопа {3,3,5} центрируется “углеродной” вершиной из второго политопа {3,3,5}. Политоп 240 содержит дробные винтовые оси [4], в частности, 20/9 и 40/9 с углами вращения  $162^\circ$  и  $81^\circ$

Объединение по граням 2-х пустых и 2-х центрированных правильных тетраэдров с общей вершиной содержит фрагменты

спиралей  $\{20/9\}$  и  $\{40/9\}$ , генерирующих политопа 240. Поэтому его можно рассматривать в качестве порождающего кластера политопа 240. Без 2-х центрирующих тетраэдры вершин 7-вершинное объединение по граням 4-х тетраэдров с общей вершиной представляет собой тетраблок [5] - структурную реализацию особой комбинаторной конструкции на 7 символах (матроида Фано). Законы объединения матроидов Фано (или “производных” от него матроидов) задаются самим исходным матроидом [6], что определяет самоорганизацию («кирпич является и архитектором») матроидных цепей, а значит и цепей из тетраблоков.

Строение политопа 240 приводит к определению составного 14-вершинного тетракоординированного тетраблока как объединения двойной осью двух 7-вершинных тетраблоков, которое может реализоваться в 3-х вариантах. Добавив к 9-вершинному дважды центрированному тетраблоку 2 ближайшие к его центру вершины, получим 11-вершинное объединение тетраэдра из одного политопа  $\{3,3,5\}$  с тетраблоком из второго политопа  $\{3,3,5\}$  - тетракоординированный декорированный тетраблок [1].

При последовательном объединении 3, 4, 5 составных тетраблоков по торцевым вершинам, в рамках “С” - “Н” – реализации образуются насыщенные цепи типа  $C_{12}H_{24}$ ,  $C_{16}H_{32}$ ,  $C_{20}H_{40}$ . Если два декорированных тетраблока объединить по торцевым ребрам, то их объединение после исключения  $2+2=4$ -х вершин торцевых ребер определяют двойную связь  $HC=CH$ . Т.о., симметрично-обоснованное ( $S^3 \rightarrow$  политопа 240  $\rightarrow$  тетраблок  $\rightarrow$  матроид Фано) требование сборки из целого числа составных и декорированных тетраблоков снижает число комбинаторно возможных вариантов углеводородных цепей фосфолипидов до числа экспериментально наблюдаемых вариантов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075 -00277-24-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

[1] Талис А.Л., Рабинович А.Л., 2021, Известия РАН. Серия физическая. **85**. 1116 – 21

[2] Kats E. I., Monastyrsky M. I., 2015, Phys. Scripta. **90**. 074003-10

[3] Талис А.Л., Рабинович А.Л., 2020, Кристаллография. **65**. 715-24

[4] Talis A.L., Kucherinenko Ya.V., 2023, Acta Cryst. B. **79**. 537-46

[5] Талис А.Л., Рабинович А.Л., 2019, Кристаллография. **64**. 341-50

[6] Johnson S. L., 2016. A Dual Fano and Dual Non-Fano Matroidal Network, California State University, San Bernardino.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Титков В.В., Никифоров И.В., Дейнеко Д.В., Харовская М.И.,  
Стефанович С.Ю.

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова*  
vlatitkov@yandex.ru

Соединения со структурой типа витлокита рассматриваются как перспективные матрицы для люминофоров. Возможность широкого варьирования их состава – одно из важных преимуществ данного структурного типа. Это позволяет использовать для активации люминесценции, в том числе, ионы редкоземельных элементов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ), так как они обеспечивают высокую интенсивность свечения в видимой и ближней ИК частях спектра из-за f-d переходов на их электронных оболочках.

В работе синтезированы, охарактеризованы и исследованы серии соединений  $\text{Ca}_9\text{M}^{2+}\text{A}^+(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_9\text{M}^{2+}\text{A}^+(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ , где  $\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ,  $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ). Все образцы получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза из соответствующих оксидов и карбонатов. По данным рентгеновской дифракции на порошках определены параметры элементарных ячеек ( $a$ ,  $c$ ,  $V$ ), уточнено распределение щелочных катионов и кальция по позициям структуры витлокита в рамках полярной пр.гр R3c, локализованы люминесцентные катионы  $\text{Eu}^{3+}$ . Все изученные составы имеют фазовые переходы сегнетоэлектрического типа в centrosymmetric состояние в интервале 400-900 °C, причем самые низкие температуры переходов характерны для наименее плотных кристаллических структур с  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ . Для этих же соединений обнаружена наиболее высокая люминесцентная активность. Обнаружено, что частичная замена в структуре витлокита ионов кальция на двухвалентные катионы  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$  также приводит к увеличению интенсивности люминесценции. Среди одновалентных элементов наибольшую интенсивность люминесценции показывают  $\text{Li}^+$ -содержащие соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-23-00270.

## НОВЫЕ Sc-ФОСФАТЫ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУР

Топникова А.П.<sup>1,\*</sup>, Белоконева Е.Л.<sup>1</sup>, Димитрова О.В.<sup>1</sup>, Волков А.С.<sup>2</sup>,  
Зорина Л.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,  
геологический факультет

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий

<sup>3</sup>Институт Физики Твёрдого Тела РАН

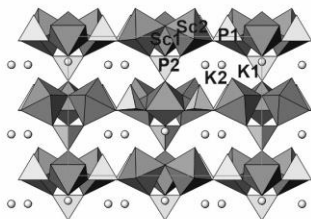
\* nastya\_zorina@rambler.ru

Кристаллы двух новых фосфатов – политипов с одинаковой химической формулой  $K_3Sc_3(P_3O_{10}F_2)F_5$  (пр. гр. *Smc2<sub>1</sub> I*, пр. гр. *11a1 II*), получены в гидротермальных условиях при температуре 280 °С и давлении 100 атм. Кристаллические структуры состоят из одинаковых слоев, составленных из троек Sc-октаэдров и соединенных с ними по вершинам  $PO_3F$ -тетраэдров, лежащих в слое. Дополнительные  $PO_4$ -тетраэдры присоединяются сверху к вершинам трех октаэдров блока  $\{Sc_3[PO_4]_6O_3[PO_4]\}$ , создавая полярность, а оставшейся свободной вершиной сочленяются с соседним слоем с образованием каркаса. Пустоты каркаса заполнены атомами К.

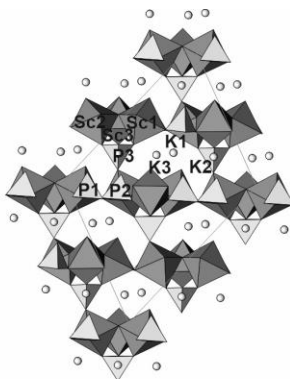
Тополого-симметричный анализ позволил выявить три способа присоединения слоев к одной из трех вершин тройки октаэдров следующего слоя. Структура **I** принадлежит структурному типу  $K_3Fe_3(P_3O_{10}F_2)F_5$  [1] и является одним из самых простых вариантов: каждый следующий слой присоединяется к октаэдру в тройке в рамках ромбической пр. группы, так что независимы два слоя. В политипе **II** сочленение происходит по закону иного тополого-симметричного варианта, что дает период повторяемости в три слоя и понижение симметрии до моноклинной.

В результате проведенного анализа были проанализированы симметричные варианты размещения пар слоев в семействе фосфатов, а также предсказаны новые гипотетические варианты, в том числе более сложные, выведены их параметры вдоль направления чередования слоев. Данные структурные разновидности могут быть обнаружены в природе или в синтетических экспериментах.

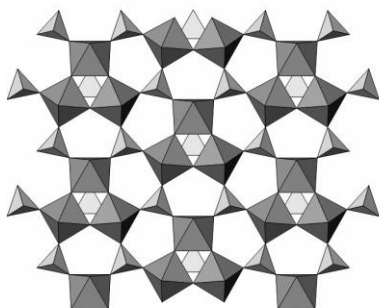
[1] Jin Y. et al., 2022, Inorg. Chem. **61(24)**. 9257-9268.



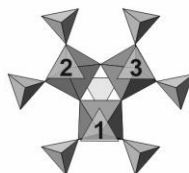
$K_3Sc_3(P_3O_{10}F_2)F_5$  (I)



$K_3Sc_3(P_3O_{10}F_2)F_5$  (II)



Слой



Три варианта  
присоединения  
второго слоя

## СИНТЕЗ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ СОСТАВА



Трухачева М.П.<sup>1,2,\*</sup>, Орлова Е.И.<sup>1,2</sup>, Харитоновна Е.П.<sup>1,2</sup>, Сорокина

Н.И.<sup>1</sup>, Алексеева О.А.<sup>1</sup>, Воронкова В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИИ «Курчатовский институт», Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
г. Москва, Россия

\* trukhacheva.mp20@physics.msu.ru

Редкоземельные молибденсодержащие соединения  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Gd}$ ) ( $\delta = 0-0.5$ ) [1] с кристаллической структурой типа флюорита являются перспективными электродными материалами для использования в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), благодаря наличию в них высокой (порядка  $10^{-2}$  См/см при  $700^\circ\text{C}$ ) смешанной кислород-ионной и электронной проводимости [2]. В ряде исследований показано, что при замещении редкоземельного катиона щелочным элементом, а кислорода фтором, эти соединения приобретают способность к абсорбции влаги из газовой фазы и, как следствие, к протонному транспорту. Представляет интерес изучить влияние совместного анионного допирования фтором и хлором на физические свойства соединения состава  $\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}_{1-x}\text{Cl}_x$ .

Синтезированные поли- и монокристаллические образцы номинального состава  $\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}_{1-x}\text{Cl}_x$  ( $x = 0-0.7$ ), изоструктурные материнскому соединению  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , были впервые охарактеризованы с помощью комплекса методов, включающих в том числе рентгенофазовый анализ, синхронный термический анализ, импеданс-спектроскопию в сухой и влажной атмосферах. Данные исследований подтверждают наличие доли протонной проводимости в фтор- и хлор-содержащих образцах при измерениях во влажной среде. Атомная структура монокристаллических образцов была впервые исследована методом прецизионного рентгеноструктурного анализа.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта РНФ 23-12-00221.

[1] Hubert P.H., 1975, Bull. Soc. Chim. Fr. **3-4**, 475-477

[2] Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H., 1989, Chem. Matter. **1**, 253-259

## Рентгенодифрактометрические исследования «искусственных руд», образующихся в области кубанита в системе Cu-Fe-S

Улыбин Д.А.<sup>1@</sup>, Комаров<sup>1</sup> В.Ю., Синякова Е.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии СО РАН

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН

@ulybin@niic.nsc.ru

Природные рудные тела системы Cu-Fe-S имеют сложную микроструктуру, формирующуюся при кристаллизации и твердофазных превращениях при охлаждении. Выводы о строении фазовой диаграммы в высокотемпературной области от различных исследователей противоречивы [1,2]. Синтетические минералы, полученные методом направленной кристаллизации [1], получены в условиях приближенных к природным. Анализ данных высокотемпературной дифракции и микроструктуры может дать информацию о высокотемпературных твердофазных процессах.

В ходе работы были проанализированы часть образца состава  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , выращенного методом направленной кристаллизацией [1]. По данным порошковой дифракции (см. рисунок), полученных в ESRF, станции ID-22, был проведен качественный РФА. Анализ микроструктурирования (взаимной ориентации кристаллических доменов) проводился по сферическим реконструкциям обратного пространства. Рентгенодифракционные данные для реконструкции были получены на дифрактометре Bruker D8 Venture.

РФА обнаружил фазы промежуточного твердого раствора (intermediate solid solution, ISS), халькопирита и 6С пирротина. При нагреве пирротин 6С переходит в высокотемпературный пирротин. При дальнейшем нагреве ISS исчезает, при этом образуется неизвестная фаза ( $\alpha$ ). При изотермической выдержке образуется фаза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  магнетит из-за окисления пробы кислородом воздуха. При охлаждении  $\alpha$  исчезает и вместо нее образуется ISS.

Ячейка Бравэ  $\alpha$  фазы индицируется в  $R\bar{3}m$ , с параметрами при  $970^\circ\text{C}$   $a=3.562$   $c=5.812$ . РФА показал изоструктурность фазы вюрциту.

Анализ сферических реконструкций показал в образцах преимущественное наличие доменов ISS с общей осью (111), и развёрнутых относительно ее на  $60^\circ$ . Такое двойникование

наблюдается при переходе кубанита в изокубанит, что вероятно, связано с образованием дефектов укладки, при перестроении анионной ГПУ в КПУ [3], что подтверждает существование вюрцитоподобной фазы в высокотемпературной области фазовой диаграммы, из которой при охлаждении образуются фаза ISS (изокубанита).

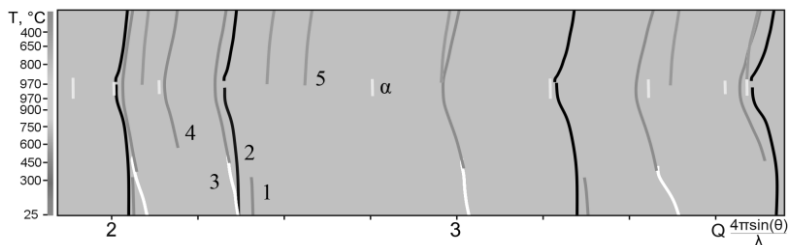


Рисунок. Схема дифрактограммы образца полученного направленной кристаллизацией. 1 – халькопирит, 2 – ISS, 3 – пирротин бС, 4 – высокотемпературный пирротин, 5 – магнетит.

Коллектив авторов благодарит за предоставление инструментального времени:

ESRF ID22, Dr. A.N. Fitch,

МК ЦКП ИНХ СО РАН.

[1] Kosyakov V.I., Sinyakova E.F., 2014, J. Therm. Anal. Calorim. 511-516

[2] Dutrizac J.E., 1976, Can. Mineral. 2. 172-181

[3] Cabri, L.J., Hall, S.R., Szymanski, J.T., Stewart, J.M. 1973, Can. Mineral. 1. 33-38



**РАСШИРЕННЫЙ ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МОЛЕКУЛЕ  
(ТРИМЕТИЛЕНМЕТАН)ТРИКАРБОНИЛЖЕЛЕЗА И В ЕГО  
КРИСТАЛЛАХ**

Федонин А.П.<sup>1,®</sup>, Карташов С.В.<sup>1</sup>, Файзуллин Р.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН*  
® anton.fedonin@mail.ru

Нашей научной группой, на основании теоретических данных, было проведено исследование межатомных взаимодействий в комплексе (триметиленметан)трикарбонилжелеза и в его кристаллах. Результаты работы позволили нам более глубоко понять природу взаимодействий и контактов между атомом железа и атомами углерода в этом соединении. При исследовании кристалла комплекса, особое внимание было уделено контакту Fe...O между центральным атомом железа и карбонильным атомом кислорода соседней молекулы, дополняющее координационную сферу атома металла. Анализ полей электронных сил показал свою применимость и эффективность в описании контактов без связевых путей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФ (грант 21-73-10191).

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СУЛЬФАТОВ

Филатов С.К.<sup>1,\*</sup>, Шорец О.Ю.<sup>2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

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

*\*[filatovstanislav@gmail.com](mailto:filatovstanislav@gmail.com)*

В докладе будут проанализированы классические корреляции кристаллохимии «химический состав – структура – термическое расширение (свойство)» на примере сульфатов преимущественно щелочных металлов. Обсуждается вопрос о роли остаточного заряда аниона [1] в сопоставлении с размером и зарядом катиона, а также кристаллическим строением. Для сопоставления привлекаются сульфаты с более высоким зарядом катионов.

В частности, для сульфатов щелочных металлов  $M_2SO_4$  (для фаз в системах  $Li_2SO_4-Na_2SO_4$ ,  $Li_2SO_4-K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4-K_2SO_4$ ) с увеличением размера катиона отчетливо наблюдается тренд возрастания объемного термического расширения  $\alpha_V$  независимо от кристаллического строения от  $100 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (для  $M = Li$ ) до  $200 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (для  $M = K$ ). Также оно возрастает с температурой в результате ангармонизма теплового движения атомов. Максимальная анизотропия наблюдается в гексагональных твердых растворах середины системы  $Na_2SO_4-K_2SO_4$  [2].

Примеры терморентгендифракционных съемок сульфатов, обсуждаемые в докладе, выполнены в Ресурсном Центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного Парка СПбГУ. Работа поддержана грантом РФФ № 22-13-00317.

[1] Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.

[2] Шорец О.Ю., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. 2022, Физика и химия стекла. **44**. 1–13.

## НОВЫЕ ЦИННАМАТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА

Фомина В.А.<sup>1,\*</sup>, Карасев М.О.<sup>1</sup>, Вологжанина А.В.<sup>2</sup>, Пушкин Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений  
имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\* vlad.slava.f@yandex.ru

Методом рентгеноструктурного анализа были установлены структуры кристаллов состава  $[\text{UO}_2\text{Cin}_2\text{EtOH}]_2 \cdot 2\text{EtOH}$  (**I**),  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{UO}_2\text{Cin}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**II**) и  $\text{Mn}(i\text{-PrOH})_2[\text{UO}_2\text{Cin}_3]_2$  (**III**), (где  $\text{Cin}^-$  – циннамат-ион), полученных изотермическим испарением водно-спиртовых растворов. Соединение **I** кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой  $P\bar{1}$ , а соединения **II** и **III** – в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/c$ .

Координационные числа (**КЧ**) всех атомов определялись методом пересекающихся сфер [1]. В структуре **I**, представляющей собой биядерный урансодержащий электронейтральный комплекс  $[\text{UO}_2\text{Cin}_2\text{EtOH}]_2$ , атомы U проявляют КЧ 7, реализуя координационные

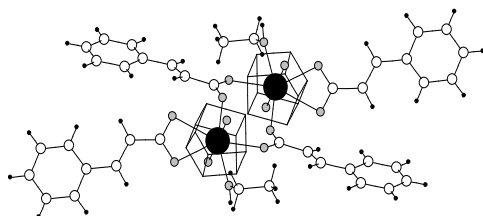


Рис. 1. Фрагмент структуры **I** и ПВД атома U. Черные большие кружки – атомы U, белые – атомы O, серые – атомы C, маленькие черные – атомы H.

полиэдр (**КП**) в виде пентагональной бипирамиды, в аксиальных позициях которой располагаются атомы O катиона  $\text{UO}_2^{2+}$ , а в экваториальной плоскости – по два атома O одного бидентатно-циклического (тип координации  $\text{B}^{01}$ ) и двух бидентатно-мостиковых (тип координации  $\text{B}^2$ )  $\text{Cin}^-$ -ионов, а также один атом O этилового спирта (тип координации  $\text{M}^1$ ). Обозначение типа координации лигандов даны в соответствии с [2]. В одноядерных комплексных группировках  $[\text{UO}_2\text{Cin}_3]^-$  (структура **II**) атомы U проявляют КЧ 8, реализуя КП в виде гексагональной бипирамиды, аксиальные позиции которой занимают атомы O катионов

$\text{UO}_2^{2+}$ , а в экваториальных позициях располагаются шесть атомов О трех  $\text{Cin}^-$ -ионов с типом координации  $\text{V}^{01}$ . В случае структуры III реализуется биядерный урансодержащий комплекс  $[\text{UO}_2\text{Cin}_3]_2^{2-}$ , строение которого аналогично комплексу в структуре I, но роль монодентатно-концевых лигандов в этом случае играют  $\text{Cin}^-$ -ионы. Полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД) атомов U представляют собой пентагональную (структура I, III) и гексагональную призмы (структура II), объемы которых варьируются в диапазоне 9.13–9.48  $\text{Å}^3$ , что соответствует [3].

Атомы Cu в структуре II имеют КЧ 6 и образуют КП в виде октаэдра, претерпевающего тетрагональное искажение, вызванное эффектом Яна-Теллера. В формировании КП атомов Cu участвуют атомы О четырех молекул воды ( $d(\text{Cu}-\text{O}) = 1.98 \text{ Å}$ ), а также два атома О двух  $\text{Cin}^-$ -ионов ( $d(\text{Cu}-\text{O}) = 2.28 \text{ Å}$ ). В обсуждаемой структуре атомы Cu занимают центросимметричные позиции и формируют ПВД в виде тетрагональной призмы, объем которой равен 9.52  $\text{Å}^3$ . В структуре III атомы Mn проявляют КЧ 6, формируя октаэдрическое окружение и занимая центросимметричные позиции. Межатомные расстояния  $d(\text{Mn}-\text{O})$  лежат в диапазоне 2.13–2.24  $\text{Å}$ . КП атомов Mn в структуре III построен за счет координации двух атомов О двух молекул изопропилового спирта и четырех атомов О четырех  $\text{Cin}^-$ -ионов.

Проведен анализ невалентных взаимодействий в структурах обсуждаемых кристаллов методом молекулярных ПВД [4].

Результаты ИК спектроскопического исследования полностью соответствуют результатам рентгеноструктурного анализа. ИК спектры соединений I–III содержат узкую интенсивную полосу в области 915–930  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающую колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ . Симметричные и антисимметричные валентные колебания карбоксильной группы циннамат-ионов лежат в диапазонах 1420–1425  $\text{cm}^{-1}$  и 1570–1580  $\text{cm}^{-1}$  соответственно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

[1] Сережкин В.Н, Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А., 1997, ЖНХ. **42**. 2036-42

[2] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., 2009, Acta Crystallogr. **65**. 45-8

[3] Serezhkin V.N., Karasev M.O., Serezhkina L.B., 2013, Radiocem. **55**. 137-146

[4] Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., 2011, Russ. J. Phys. Chem. **85**. 826-834

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ХИРАЛЬНЫХ ТИОМОЧЕВИН С ФРАГМЕНТОМ 1-ФЕНИЛЭТИЛАМИНА: ПЕРЕНОС УСТОЙЧИВЫХ МОТИВОВ ИЗ РАЦЕМИЧЕСКОГО ОКРУЖЕНИЯ В ГОМОХИРАЛЬНОЕ

Французова Л.В.<sup>1, @</sup>, Герасимова Д.П.<sup>1</sup>, Лодочникова О.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

@ lubovfrancuzova48@mail.ru

Хиральность молекулярных соединений имеет большое значение для медицинской химии. В силу хиральности среды живого организма необходимый физиологический эффект, как правило, обеспечивает только один энантиомер хирального лекарственного средства. Различное действие энантиомеров основано на различиях в гомо- и гетерохиральном типах связывания, исследовать которые удобнее всего в кристаллах, по данным РСА.

В рамках данной работы мы проводим сравнительный анализ межмолекулярных взаимодействий в рацемических и гомохиральных кристаллах производных 1-(1-фенилэтил)тиомочевины, с целью выявить коренные отличия гетеро- и гомохирального связывания.

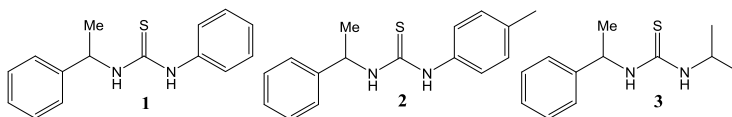


Рис.1 Структуры исследованных соединений

Исследованные тиомочевины в рацемических кристаллах формируют классические гетерохиральные ассоциаты - димер, симметричный относительно центра, или цепочку на плоскости скользящего отражения, в то время как формирование гомохиральных кристаллов происходит путем переноса устойчивых мотивов из рацемического окружения в гомохиральное. При этом элемент симметрии – центр либо плоскость – меняет статус с кристаллографического на некристаллографический, локально действующий на водородносвязанные ахиральные фрагменты молекул. Ценой такого переноса мотива является увеличение числа независимых молекул и существенные отличия в их конформациях.

Работа выполнена за счет средств гранта РФФ 22-13-00284.

## МОНОКРИСТАЛЛЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИФТОРИДОВ

### $\text{MeLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (Me = Li, Na)

Харитонов Е.П.<sup>1,2,®</sup>, Орлова Е.И.<sup>1,2</sup>, Новикова Н.Е.<sup>1</sup>, Антипин А.Н.<sup>1</sup>,  
Сорокина Н.И.<sup>1</sup>, Алексеева О.А.<sup>1</sup>, Воронкова В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
г. Москва, Россия

® harit@polly.phys.msu.ru

Соединения семейства  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  (Ln = La – Gd) привлекают внимание как перспективные кислородные и смешанные кислород-электронные проводники с анионной проводимостью интерстиционного типа. Кубическая флюоритоподобная структура соединений устойчива к введению различного рода замещений. В частности известно, что совместное допирование лантана щелочными катионами Me = Li, Na, K и кислорода фтором приводит к формированию оксифторидов с общей формулой  $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Монокристаллы  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  впервые были получены в работе [1] раствор-расплавным методом в области температур 1100 -1200 °С. Препятствием к выращиванию оксифторидов высокотемпературным методом является активное испарение фтора из образцов при температурах выше 750 °С.

В настоящей работе впервые были синтезированы монокристаллы  $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}\text{F}_x$  (Me = Li, Na) с использованием в качестве растворителя стехиометрических смесей в системах  $\text{Me}_2\text{MoO}_4$  – MeF вблизи точки эвтектики. Преимуществом данного растворителя является его низкая температура плавления 650 °С, что позволило избежать испарения фтора из образцов. Полученные в результате монокристаллы имели кубический габитус и темно-желтую окраску. Размеры кристаллов составили порядка 0.1 – 0.2 мм. Структурный анализ, проведенный на монокристаллах показал, что структура соединений  $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}\text{F}_x$  близка к  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ . Катионы Me = Li, Na занимают одну из позиций La. Анионы фтора были найдены в межузельной позиции, в интерстициях структуры.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта РНФ 23-12-00221.

[1] V.I. Voronkova, E.P. Kharitonova, D.A. Belov 2012, Solid State Ionics **225**. 654 – 657.

**КООПЕРАТИВНЫЙ ЭФФЕКТ ЯНА–ТЕЛЛЕРА И ЗАРЯДОВОЕ  
РАССЛОЕНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$   
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 30–450 К**

Хрыкина О.Н.<sup>1,2,\*</sup>, Богач А.В.<sup>2</sup>, Азаревич А.Н.<sup>2</sup>,

Болотина Н.Б.<sup>1,2</sup>, Случанко Н.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

\*[kvarkpower@gmail.com](mailto:kvarkpower@gmail.com)

Кристаллы соединений высших боридов  $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$  относятся к сильно коррелированным электронным системам с неравновесной сверхпроводимостью и аномальными магнитными характеристиками. Исследованные ранее магнитные, транспортные свойства, а также теплоемкость этих соединений показали [1], что добавление Lu в состав влияет на температуру перехода в сверхпроводящее состояние и эффект разрушения куперовских пар. Известно, что все додекабориды редкоземельных элементов проявляют ян-теллеровскую структурную неустойчивость борного каркаса, которая влияет на распределение электронной плотности в кристалле. Настоящая работа направлена на выявление закономерностей в структурных изменениях, происходящих в кристаллах  $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$  при изменении температуры и состава соединения.

Информация об атомном строении твердых растворов  $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$  ( $x = 0, 0.20, 0.46, 0.74, 1$ ) была получена в результате проведения серии рентгенодифракционных экспериментов с образцами монокристаллов в температурном диапазоне 30–450 К. Модель структуры была уточнена в пространственной группе симметрии  $Fm\bar{3}m$  и содержала атомы Zr (Lu) в позиции  $4a$  (0, 0, 0) и атомы бора в позиции  $48i$  (0.5,  $y$ ,  $y$ ). Как и ожидалось, параметры элементарной ячейки  $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$  несколько не соответствуют кубической симметрии решетки, что является результатом кооперативного эффекта Яна–Теллера. Такие отклонения были выявлены во всех исследованных образцах  $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$ , они составляют менее 0.005 Å по линейным и менее 0.03° по угловым параметрам на всем температурном диапазоне, что не требует перехода к менее

симметричной структурной модели. Однако даже столь незначительные статические искажения способны повлиять на локальное динамическое распределение электронной плотности в кристаллах и могут быть причиной структурной неустойчивости.

Анализ распределения электронной плотности проведен на основе синтезов Фурье и методом максимальной энтропии. Расчеты выполнены по полному набору экспериментальных данных, усредненных в классе  $-1$ . Анализ сечений трехмерного распределения электронной плотности различными кристаллографическими плоскостями (пример на рис. 1) показал наличие выделенных направлений в этом распределении (“динамических зарядовых страйпов”) в кристаллах с преобладанием Lu в составе, а в кристаллах с преобладанием Zr – менее выраженных двумерных сетей. Это хорошо соотносится с проявлением большого отрицательного магнетосопротивления вблизи магнитных фазовых переходов, возникающего из-за формирования пространственно неоднородного состояния с электронным фазовым расслоением.

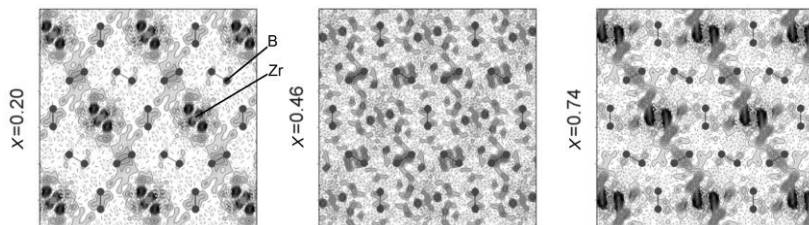


Рис. 1. Разностный синтез Фурье электронной плоскости в плоскости (111) кристаллической решетки  $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$  при 70 К. Области положительных значений выделены темно-серым (сплошные изолинии). Площадь фрагмента  $12 \times 12 \text{ \AA}^2$ . Шаг изолиний  $0.1 \text{ e/\AA}^3$ .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-22-00243.

Авторы выражают благодарность Шицеваловой Н.Ю. за предоставленные образцы и плодотворную научную дискуссию.

[1] Sluchanko N. 2017. Acta Physica Polonica A. **131**. 1036



## НОВЫЕ СЛОЖНЫЕ ТЕЛЛУРИТ-ГАЛОГЕНИДЫ ПРАЗЕОДИМА

Чегодин С.В.<sup>1,@</sup>, Чаркин Д.О.<sup>1,2</sup>, Аксёнов С.М.<sup>2</sup>, Киреев В.Е.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва,  
Россия*

<sup>2</sup>*ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209, г. Апатиты,  
Мурманская обл., Россия*

<sup>3</sup>*Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991,  
Москва, Россия*

@ [chegodinsv@my.msu.ru](mailto:chegodinsv@my.msu.ru)

Одним из достаточно многочисленных семейств, содержащим соединения со слоистой структурой, являются теллурит-галогениды (и оксогалогениды) РЗЭ, построенные чередованием тетрагональных (а у родственных селенитов – псевдотетрагональных) слоёв состава  $[(Ln,M)_{12-x}(ChO_3)_{12}]$  ( $Ch = Se$  или  $Te$ ,  $M = Ln$  или некоторые другие одно- или двухвалентные катионы) со слоями, либо образованными галогенид-анионами, либо с более сложными металл-галогенидными слоями, построенными по мотиву маккинавита  $FeS$  (катионы  $Cu^+$  или  $Zn^{2+}$  заполняют часть тетраэдрических пустот в двойном галогенном слое [1]),  $CsCl$  ([2]) или  $NaCl$  ([3]).

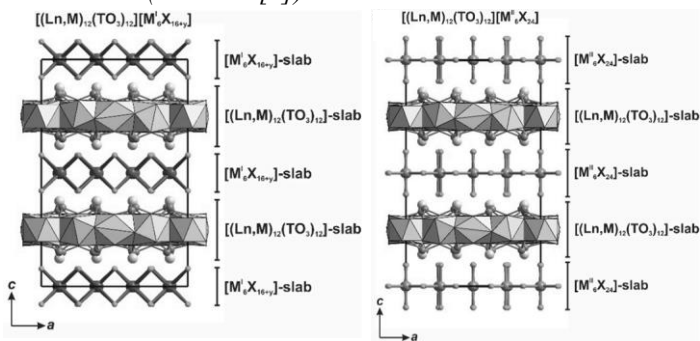
Основным методом получения таких соединений является кристаллизация из раствора в расплаве реакционных солевых флюсов, однако воспроизводимость и качество кристаллов теллуридов пока сравнительно невысоки [2, 3].

В настоящей работе получена серия теллурит-хлоридов и бромидов празеодима (Таблица 1). Увеличение соотношения флюс:шихта от 1:7 до 1:10 позволило существенно повысить воспроизводимость синтеза и качество кристаллов.

Все новые соединения относятся к двум прототипным структурам, показанным на Рис. 1. Примечательно, что при использовании в качестве флюсов смесей галогенидов двух металлов состав продукта может включать либо один, либо несколько компонентов. В частности, при использовании флюсов с  $CdX_2$  наблюдается образование только теллурит-галогенидов РЗЭ – кадмия; при использовании флюсов  $KX - CsX$ , напротив, имеет место

образование кристаллов наиболее сложного состава с упорядоченным распределением  $K^+$  и  $Cs^+$  в кристаллической структуре.

**Рис. 1.** Наиболее характерные структуры слоистых теллуриг-галогенидов РЗЭ (взято из [3]).



**Таблица 1.** Составы найденных новых соединений.

Состав	$a$ , Å	$c$ , Å	Прост. группа
$Pr_{11}(TeO_3)_{12}Cs_7Br_{16}$	16.2479(3)	26.6336(6)	I4/mcm
$Pr_{11}(TeO_3)_{12}K_7Br_{16}$	16.1472(2)	25.7068(3)	I4/mcm
$Pr_{11}(TeO_3)_{12}Rb_7Br_{16}$	16.1945(4)	26.0087(5)	I4/mcm
$Pr_{11}(TeO_3)_{12}Cs_6KBr_{16}$	16.2545(2)	26.5787(3)	I4/mcm
$Pr_{12}(TeO_3)_{12}Cd_6Cl_{24}$	16.1556(2)	13.0122(0)	P4/nbm
$Pr_{11}(TeO_3)_{12}Cs_7Cl_{16}$	16.0954(2)	25.7495(4)	I4/mcm

[1] Ben Hamida M. Ph.D. Thesis, Universität Oldenburg, Oldenburg, Germany, 2007.

[2] Charkin D.O., Volkov S.N., Dolgikh V.A., Aksenov S.M. 2022, Solid State Sci. **129**, 106895.

[3] Charkin D.O., Dolgikh V.A., Omelchenko T.A., Vaitieva Yu.A., Volkov S.N., Deyneko D.V., Aksenov S.M. 2022, Symmetry **14**, 2087.

**ВЫРАЩИВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ  $\text{In}^{3+}$  МОНОКРИСТАЛЛОВ  
ГЕКСАФЕРРИТОВ БАРИЯ  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  МЕТОДОМ  
СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРА В  
РАСПЛАВЕ**

Черкасова Н.А.<sup>1</sup>, Живулин В.Е.<sup>1,@</sup>, Винник Д.А.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Россия, г. Челябинск

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Россия, г. Долгопрудный

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Россия,  
г. Санкт-Петербург  
@ zhivulinve@mail.ru

Гексагональные ферриты со структурой магнетоплюмбита известны с середины XX века. Благодаря хорошим магнитным свойствам – высокому значению намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы – они изначально получили широкое распространение в качестве материала для производства постоянных магнитов и элементов запоминающих устройств. Благодаря высокому значению частоты естественного ферримагнитного резонанса в настоящее время ферриты со структурой магнетоплюмбита перспективны для создания СВЧ электроники [1].

Изовалентное замещение железа в структуре гексаферрита бария другими элементами (например,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^3$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) приводит к сильному изменению структуры и свойств [1]. А контролируя степень замещения, возможно плавно настраивать свойства материала под задачи конкретного приложения.

Цель данной работы – получить объёмные монокристаллы гексаферрита бария, в которых часть железа  $\text{Fe}^{3+}$  замещено  $\text{In}^{3+}$ , пригодные для изучения влияния изменения структуры на значения естественного ферримагнитного резонанса и анизотропии магнитных свойств в зависимости от степени замещения  $\text{In}^{3+}$ .

Рост кристаллов осуществляли методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве растворителя использовали оксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 26,3 молярных % [2]. Исходные компоненты для приготовления шихты: оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , оксид индия  $\text{In}_2\text{O}_3$ , карбонат бария  $\text{BaCO}_3$  и карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Исходные компоненты отмеряли в заданном стехиометрическом

отношении, перетирали в агатовой ступе и компактировали в таблетки. Тигель с шихтой помещали в шахтную печь сопротивления и нагревали до температуры 1300 °С. После плавления шихты производили изотермическую выдержку в течении 24 часов при максимальной температуре, необходимой для гомогенизации раствора. Печь охлаждали со скоростью 4,5 °С/час до температуры 1000°С.

Кристаллы отделяли от растворителя путем кипячения в водном растворе азотной кислоты.

На рисунке 1 представлены фотографии полученных кристаллов. Методом порошковой рентгеновской дифракции было показано, что полученные кристаллы имеют структуру магнетопломбита, характерную для гексаферрита бария. В таблице 1 представлены результаты изучения элементного состава.



Рис.1. Монокристаллы замещенного индием гексаферрита бария состава  $BaFe_{10.44}In_{1.56}O_{19}$  (слева) и  $BaFe_{9.14}In_{2.86}O_{19}$  (справа)

Таблица 1. Элементный состав полученных кристаллов

Заданной состав	Содержание элемента, атом. %				Брутто формула
	O	Fe	In	Ba	
$BaFe_{11}In_1O_{19}$	62,50	30,08	4,50	2,92	$BaFe_{10.44}In_{1.56}O_{19}$
$BaFe_{10}In_2O_{19}$	65,55	24,35	7,61	2,50	$BaFe_{9.14}In_{2.86}O_{19}$

Работа выполнена при частичной поддержке гранта СПбГУ 103751372.

[1] Ustinov A.B., Tatarenko A. S., Srinivasan G., Balbashov Balbashov 2009, Journal of applied physics 105, 023908.

[2] Gambino R.G., Leonard F. 1961, Journal of the American ceramic society, Vol44, No 5.

**ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ  
СОСТАВОВ  $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$  МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРА**

Черкасова Н.А.<sup>1</sup>, Живулин В.Е.<sup>1,®</sup>, Винник Д.А.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Россия, г. Челябинск

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Россия, г. Долгопрудный

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Россия,  
г. Санкт-Петербург

@ [zhivulinve@mail.ru](mailto:zhivulinve@mail.ru)

Данная работа посвящена разработке методики выращивания объемных монокристаллов гексаферрита бария, в исходной матрице которого часть атомов железа  $Fe^{3+}$  замещена атомами галлия  $Ga^{3+}$ . Было обнаружено, что магнитные свойства ферритов могут быть существенно изменены путем частичной или полной замены катионов железа легирующими добавками [1]. Таким образом, изменяя степень замещения железа, мы получаем возможность регулировать магнитные свойства материала для конкретной задачи.

Монокристаллы выращивали методом спонтанной кристаллизации из раствора. В качестве растворителя использовали оксид натрия ( $Na_2O$ ). Исходными компонентами для приготовления шихты были оксиды железа  $Fe_2O_3$ , галлия  $Ga_2O_3$  и карбонаты бария  $BaCO_3$ , натрия  $Na_2CO_3$ . Все используемые компоненты были не ниже ч.д.а. Концентрация растворителя составляла 26,3 мол. % [2]. Смесь исходных компонентов нагревали до температуры  $1300^\circ C$  и выдерживали при этой температуре в течение 24 часов для гомогенизации раствора. Печь охлаждалась со скоростью  $4,5^\circ C/час$  до температуры  $1000^\circ C$ . Далее скорость охлаждения не контролировали. Отделение кристаллов от растворителя осуществляли кипячением в водном растворе азотной кислоты. Элементный состав полученных кристаллов определяли методом энергодисперсионного анализа, результаты которого представлены в таблице 1.

Фазовый состав проверяли с помощью порошкового рентгенофазового анализа (рис. 1). Штрихами обозначены данные для

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [3]. Внешний вид выращенных кристаллов показан на рисунке 2.

Таблица 1. Элементный состав полученных монокристаллов

Химическая формула	Содержание элемента, атом. %				Брутто-формула
	O	Fe	Ga	Ba	
$\text{BaFe}_{11.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{19}$	55,96	39,47	1,19	3,39	$\text{BaFe}_{11.65}\text{Ga}_{0.35}\text{O}_{19}$
$\text{BaFe}_{11}\text{Ga}_1\text{O}_{19}$	56,87	37,18	2,46	3,50	$\text{BaFe}_{11.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_{19}$
$\text{BaFe}_9\text{Ga}_3\text{O}_{19}$	57,35	33,91	5,15	3,59	$\text{BaFe}_{10.42}\text{Ga}_{1.58}\text{O}_{19}$

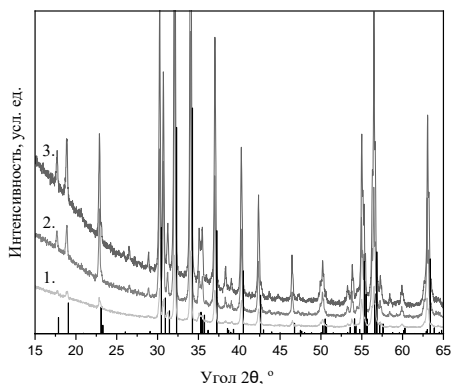


Рисунок 1. Рентгенограммы полученных образцов, где 1 -  $\text{BaFe}_{11.65}\text{Ga}_{0.35}\text{O}_{19}$ , 2 -  $\text{BaFe}_{11.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_{19}$ , 3 -  $\text{BaFe}_{10.42}\text{Ga}_{1.58}\text{O}_{19}$



Рисунок 2. Полученные кристаллы

Работа выполнена при частичной поддержке гранта СПбГУ 103751372.

- [1] Yuan Yao, V.E. Zhivulin. 2023, *Ceramics International*, Vol 49, No 19  
 [2] Gambino R.G., Leonard F. 1961, *Journal of the American ceramic society*, Vol 44, No 5.  
 [3] Collomb, A., Wolfers, P., Obradors, X., *J. Magn. Magn. Mater.*, 62, (1986), 57

**СЛОИСТЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ СО СТРУКТУРОЙ  $Mg_2Al_2Se_5$**   
**Черноухов И.В.<sup>1,2,@</sup>, Верченко В.Ю.<sup>2</sup>, Богач А.В.<sup>3</sup>, Чередниченко К.А.<sup>4</sup>,**  
**Шевельков А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, РФ*

<sup>2</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, РФ*

<sup>3</sup>*Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва, РФ*

<sup>4</sup>*Кафедра физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа им.*

*Губкина, Москва, РФ*

@chernoukhovivan@yandex.ru

Слоистые халькогениды представляют высокий интерес с точки зрения образования псевдо-двумерных систем с возможными приложениями в полупроводниковой технике, спинтронике и др. Структуру слоистых соединений можно описать чередованием блоков, на границе которых возникают Вандерваальсовы связи. В данных системах, как правило, можно активно модифицировать химический состав внутренней части блока, или производить интеркаляцию в межслоевое пространство. Каркас структуры  $Mg_2Al_2Se_5$  представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку из анионов селена с чередованием типа *ABCBC*. Между слоями внутри блока располагаются катионы  $Mg^{+2}$  и  $Al^{+3}$  в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, соответственно.

В данной работе выполнен синтез и исследование поликристаллических образцов соединений  $Mn_2Ga_2S_5$ ,  $Mn_2Al_2S_5$ ,  $Mn_2Al_2Se_5$  и твердого раствора  $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$  ( $x = 0-1$ ). Для  $Mn_2Ga_2S_5$  также получены монокристаллы методом химического транспорта через газовую фазу. Уточнение структуры проводили по данным порошковой рентгеновской дифракции. Все соединения изоструктурны  $Mg_2Al_2Se_5$ . Наблюдается смешанная заселенность катионных позиций, однако  $Mn^{+2}$  преимущественно располагается в октаэдрическом окружении. Результаты исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения согласуются с РСА. Показано, что соединение  $Mn_2Ga_2S_5$  стабильно на воздухе и для него возможна эксфолиация в плоские кристаллиты или наносвёртки. Исследование магнитных свойств  $Mn_2Ga_2S_5$  показывает наличие перехода антиферромагнитного типа при 13 К с значительной фрустрацией системы магнитных моментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 21-73-10019.

**МОДУЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ  $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ ,  $Na_4Ca(SO_4)_6$ , РЯДОВ  
 $A_2SO_4$  ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ): ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И  
НАСЛЕДОВАНИЕ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ  
РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ**

Шаблинский А.П.<sup>1,@</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>, Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>,  
Шорец О.Ю.<sup>1</sup>, Демина С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет*

@shablinskii.andrey@mail.ru

Идея образования кристаллов с помощью готовых строительных блоков в настоящее время развивается с помощью модулярного дизайна кристаллов. Модули для модулярного дизайна некоторого структурного типа можно выбрать на основе анализа структуры данного и сходных структурных типов. Обычно выбор структурного модуля бывает затруднителен, если не известны модулярные серии для сходных соединений или минералов

Ранее-кристаллические структуры ряда  $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$  и  $Ca_2SiO_4$  были рассмотрены нами как модульные [1]. Микроблок, модуль [ $M(TO_4)_6$ ], или структурная единица, состоящая из октаэдра, имеющего шесть общих углов с шестью соседними тетраэдрами, который впервые был идентифицирован в [2], рассматривался, как унаследованный фрагмент кристаллических структур из неупорядоченной родительской структуры. Описана взаимосвязь между «материнским» микроблоком и микроблоками, образующимися при охлаждении от высокой температуры. На основе этого соотношения были получены пятнадцать возможных типов модулей при сохранении тригональной симметрии микроблоков.

Результаты подтверждены экспериментальными данными: исследованы полиморфные превращения  $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ ,  $Na_4Ca(SO_4)_6$ , рядов  $A_2SO_4$  ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ) методами высокотемпературной монокристаллической и порошковой терморентгенографии.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (№23-77-10066) и с использованием оборудования СПбГУ РЦ РДМИ*

[1] Shablinskii A.P., Filatov S.K., Biryukov Y.P., 2023, Phys. Chem. Miner. **50**: 30.

[2] Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В., 1975, Кристаллография. **20**. 556–566.



**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ  
ОРГАНИЧЕСКОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА R-(3)-  
ХИНУКЛИДИНОЛА**

Шарая С.С.<sup>1@</sup>, Захаров Б.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Новосибирский государственный университет*

@ s.sharaya@g.nsu.ru

Сегнетоэлектричество, способность кристалла переключать собственную поляризацию, уже нашло широкое применение в технике. Несмотря на это, исследование сегнетоэлектриков остается важной научной задачей. При этом известно сравнительно мало однокомпонентных органических сегнетоэлектриков, способных проявлять свои свойства при комнатной температуре. Изучение таких объектов может привести к созданию более дешевых и экологически чистых альтернатив существующим материалам. Информация об их структуре и ее изменении при варьировании внешних условий является критически важной, так как позволяет оценить не только области устойчивости определенной фазы, но выявить межмолекулярные взаимодействия и структурные особенности, определяющие возникновение сегнетоэлектрических свойств.

Одним из таких перспективных сегнетоэлектриков является R-3-хинкулидинол (1-азобидикло[2.2.2]октан-3-ол) [1]. В данной работе методом РСА впервые были изучены структурные изменения сегнетоэлектрической фазы в условиях варьирования давления (до 3,4 ГПа) и температуры (90-350 К), все данные уточнены в модели атомов Хиршфельда. Анализируются механизмы барической и температурной деформации во взаимосвязи с характеристиками межмолекулярных взаимодействий. Показано, что при низких давлениях до  $\approx 0,3$  ГПа механизм барической деформации близок к механизму температурной. При дальнейшем повышении давления механизм деформации меняется. Для проверки гипотезы о фазовом переходе записаны спектры КР при давлениях до 0,5 ГПа. Так же анализируются данные ДСК: зависимость температуры Кюри от массы образца и зависимость термического эффекта фазового перехода от предыстории образца. Обсуждаются методические трудности, возникшие при проведении РСА.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00410, <https://rscf.ru/project/24-23-00410/>.

[1] Li P.F., 2019, PNAS. **13**. 5878–85.

## СТРУКТУРА R-ФЕНИЛГЛИЦИНА И ЕЕ ВЗАИМОСВЯЗЬ С ПЛАСТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Шарая С.С.<sup>1,2,@</sup>, Захаров Б.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет

<sup>2</sup>Источник синхротронного излучения СКИФ, Институт катализа им.

Г.К.Борескова СО РАН

@ s.sharaya@g.nsu.ru

Интерес к аминокислотам был и остается высоким благодаря тому, что они являются «строительными единицами» пептидов и белков, а также играют ключевую роль во многих процессах в живых организмах. Эти свойства аминокислот обусловлены, во многом, межмолекулярными взаимодействиями, в которые способны вступать их функциональные группы. Одним из способов изучения таких взаимодействий, является анализ кристаллических структур аминокислот, а также механических свойств кристалла. Для этого необходимо достоверное определение кристаллической структуры.

В ходе предварительных экспериментов было обнаружено, что представленная в базе данных CSD информация о структуре R-фенилглицина [1] является некорректной и структура требует переопределения. Фенилглицин не является одной из основных аминокислот, но, тем не менее встречается в белках некоторых бактерий. В результате дифракционного исследования удалось обнаружить ранее не замеченные слабые рефлексы, показывающие наличие «сверхструктуры». Оказалось, что фенильные радикалы, ранее описанные как разупорядоченные, образуют сверхструктуру за счёт ароматических взаимодействий. Обсуждается возможность описания структуры как соразмерно модулированной. Кроме того, его структура очень близка к структурам валина, лейцина и изолейцина, которые принадлежат к 20 протеиногенным аминокислотам, радикал боковой цепи которых тоже гидрофобен и обладает близким размером. Все перечисленные аминокислоты обладают свойствами пластической деформации. В работе анализируется связь плоскостей спайности и мотивов водородных связей с их механическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России: программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» в Новосибирском государственном университете и проекта Государственного задания для ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН (FWUR-2024-0042).

[1] Brunner H., 2020, *Symmetry*. **13** 55

## ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СБОРКА КРИСТАЛЛОВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Шевченко А.П.<sup>1,2,\*</sup>, Першин А.А.<sup>1,2</sup>, Морхова Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Самарский филиал Физического института РАН им. П.Н.Лебедева

<sup>2</sup> Самарский государственный технический университет

\* shevchenkoap@smr.lebedev.ru

Механизм сборки кристалла и ее итоговый результат определяются природой и свойствами структурных единиц, а также условиями, при которых протекает этот процесс. В частности, если для ионных соединений предпочтительно размещение катионов в кристаллах по принципу плотнейших упаковок согласно Правилу 12-соседей Белова (модель «жестких» сфер), то центры тяжести нейтральных молекул чаще размещаются в кристаллах по Правилу 14-соседей (модель «мягких» сфер). Известно, что простые сетки плотнейших упаковок характеризуются топологическими типами **hcp** и **fcc**, а оптимальной упаковке «мягких» сфер отвечает сетка **bcc**-х.

Чтобы выяснить причину выбора того или иного варианта сборки и классифицировать ее механизмы, мы провели топологический анализ 39 тыс. структур монолигандных координационных соединений (МКС). С помощью метода генерации представлений [1] были изучены упрощенные базовые сетки, а также катионные и анионные подрешетки. В результате, впервые определены наиболее вероятные механизмы топологической сборки кристаллов МКС и предложено обоснование частой реализации некоторых из них. Расчеты выполнены в программном комплексе ToposPro (<https://topospro.com>).

На примере структур гидроксиацетата натрия (NAHOXY) и бис(флуорен)-ди-лития (GITNEC) в программных пакетах GAUSSIAN 09 и Orca проведены квантово-химические расчеты энергии образования вторичных структурных единиц, образующихся в процессе сборки. Рассчитанные значения подтвердили, с некоторыми поправками, предлагаемые механизмы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 23-23-00387).

[1] Aman F., Asiri A.M., et al. CrystEngComm 2014, 16, 1963-70.

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АМИДОВ (L) НА ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ $UO_2(\text{mac})_2 - L - H_2O$

Шимин Н.А.<sup>1@</sup>, Сerezжкина Л.Б.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет

имени академика С.П. Королева», Самара, Российская Федерация

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина

РАН, Москва, Российская Федерация

@shimin.na@ssau.ru

К настоящему времени изучено строение шести аддуктов (табл. 1) метакрилата уранила с органическими амидами. Без учета внешнесферных молекул воды их можно разделить на две группы с одинаковым стехиометрическим составом:  $[UO_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5L]$ , где L – карбамид, метилкарбамид или диметилкарбамид (группа *H*), и  $[UO_2(\text{mac})_2 \cdot L]$  (группа *C*), где L – тетраметилкарбамид, диэтилацетамид или диметилформамид.

В структурах аддуктов группы *H* содержатся два одноядерных урансодержащих комплекса (в соотношении 1 : 1), один из которых –  $[UO_2(\text{mac})(L)_3]^+$  ( $Q^+$ ) – катионный, а второй –  $[UO_2(\text{mac})_3]^-$  ( $Q^-$ ) – анионный. Структуры аддуктов группы *C* образованы электронейтральными димерами  $[UO_2(\text{mac})_2 \cdot L]_2$ .

Нами показано, что на состав и строение рассмотренных аддуктов влияет наличие взаимодействий N–H...O в структурах.

Таблица 1. Некоторые характеристики координационных соединений

№	Соединение	КХФ*	Строение
I	$[UO_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5Dmur]$	$AB^{01}M^1_3 + AB^{01}_3$	$Q^+Q^-$
II	$[UO_2(\text{mac})_2 \cdot 1mur]$	$AB^2B^{01}M^1$	Димеры
III	$[UO_2(\text{mac})_2 \cdot 1Deaa]$	$AB^2B^{01}M^1$	Димеры
IV	$[UO_2(\text{mac})_2 \cdot 1Dmfa]$	$AB^2B^{01}M^1$	Димеры
V	$[UO_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5Meur]$ [1]	$AB^{01}M^1_3 + AB^{01}_3$	$Q^+Q^-$
VI	$[UO_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5Urea]$ [1]	$AB^{01}M^1_3 + AB^{01}_3$	$Q^+Q^-$

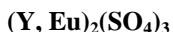
\*Кристаллохимические формулы по систематике Сerezжкина [2]

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>.

[1] Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Ignatenko E.O., Serezhkin V.N., 2018, Russ. J. Inorg. Chem. **63**. 1019-1025.

[2] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V, Serezhkina L.B. et al., 2009, Acta Crystallogr., Sect. B. **65**. 45-53.

## ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ



Шорец О.Ю.<sup>1,2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия*

© olga\_frooze@rambler.ru

При использовании материалов в условиях переменных температур требуется контроль и корректный учет теплового расширения материалов во многих современных промышленных технологиях, поскольку даже небольшое изменение материала или изделия значительно ухудшает характеристики высокоточных устройств и изделий. Чтобы удовлетворить все возрастающие требования к контролю и учету термического расширения, обусловленные бурным развитием промышленных технологий, в последнее десятилетие разработаны разнообразные материалы с объемным отрицательным тепловым расширением и предложены подходы к учету термического расширения [1-3]. Научную и практическую значимость поиска материалов с низким термическим расширением сложно переоценить – они применяются повсеместно, если их использование предполагает изменение температуры в каком-либо интервале.

По этой причине был произведен синтез из водных растворов сульфатов иттрия и европия. В результате впервые был синтезирован гомогенный двойной сульфат  $(YEu)_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ . Методом терморентгенографии было изучено его термическое расширение. Исследование проводили на воздухе с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (CuK $\alpha$ , 40 кВ / 30 мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tex Ultra) с термоприставкой. Условия съемки: 20–800 °С, шаг от 20 °С до 50 °С, средняя скорость нагревания 50 °/ч, 2 $\theta$ =5–80°. Обработку терморентгеновского эксперимента и расчет параметров тензора термического расширения проводили по программе RTT [4].

До температуры 130 °С существовал водный сульфат и уже при температурах выше 130 °С и до 740 °С мы наблюдаем безводный сульфат  $(YEu)_2(SO_4)_3$ . Для водного и безводного сульфата параметры ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объем ячейки  $V$  в функции от температуры были

аппроксимированы полиномами второй степени. Вычисленные по полиномам значения коэффициентов термического расширения при некоторых температурах  $(\text{YEu})_2(\text{SO}_4)_3$  приведены в табл. 1. Как и для ранее изученного  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ , экспериментальные данные показали то, что данная фаза проявляет отрицательное объемное термическое расширение, которое описывается в терминах покачивающихся полиэдров.

Таблица 1. Коэффициенты термического расширения  $\alpha (\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) (\text{YEu})_2(\text{SO}_4)_3$

Фаза	T, °C	$\alpha_a$	$\alpha_b$	$\alpha_c$	$\alpha_V$
$(\text{YEu})_2(\text{SO}_4)_3$	350	-1(3)	-6(3)	-7(2)	-14(3)
	450	-7(1)	-10(1)	-12(1)	-29(3)
	650	-19(3)	-20(3)	-21(2)	-60(2)
	740	-24(1)	-24(1)	-26(1)	-74(1)

Примечательно, что двойной сульфат  $(\text{YEu})_2(\text{SO}_4)_3$ , как и  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$  проявляет отрицательное термическое расширение по всем трем независимым кристаллографическим направлениям во всем интервале температур.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-13-00317).

- [1] Mary, T. A., Evans, J. S. O., Vogt, T., Sleight, A. W., 1996, *Science*. **272**. 90–92
- [2] Takenaka K., 2018, *Front. Chem.* **267**
- [3] Dang P., Li G., Yun X., Zhang Q., Liu D., Lian H., Shang M., Lin J., 2021, *Light: Sci. Appl.* **10**. 29
- [4] Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К., 2018, *Физика и химия стекла*. **44**. 33–40

## АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР КРОТОНАТО- И МЕТАКРИЛАТОУРАНИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ IA И IIА ГРУПП

Юсупова М.В.<sup>1,\*</sup>, Пирожков П.А.<sup>1</sup>, Савченков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

\*maria.yusupova03@mail.ru

К настоящему моменту было получено относительно большое количество карбоксилатных комплексов уранила, что позволяет проводить для них систематический поиск взаимосвязи состав-структура-свойства. В Кембриджском банке структурных данных содержится информация о молекулярной структуре кротонатоуранилата бария [1], однако нам удалось синтезировать близкий по составу комплекс, имеющий цепочечную структуру. Это позволяет провести более полное сравнение опубликованных структур кротонатоуранилатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также метакрилатных производных. На рис. 1 представлены графики зависимости объёма полиэдра Вороного-Дирихле атома U в урановой подрешетке ( $V_{UU}$ ) от радиуса сферического домена ( $R_{sd}$ ) катионов щелочных и щелочноземельных металлов для двух кислот.

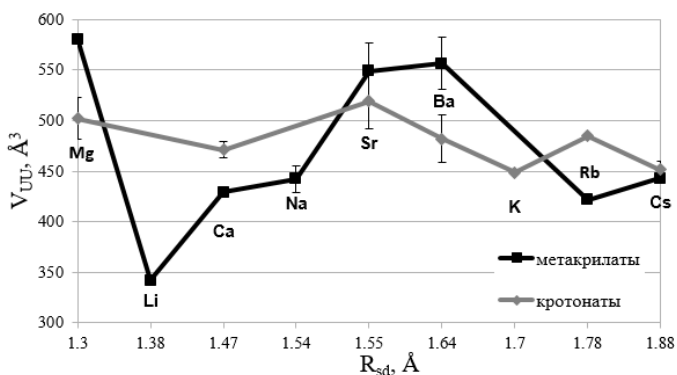


Рисунок 1. Зависимость  $V_{UU}$  от  $R_{sd}$  катионов щелочных и щелочноземельных металлов

Отсутствие монотонности на графике связано с тем, что изменение размера катиона приводит не только к удалению/приближению атомов урана, но и к более серьезным перестройкам структуры. Так, увеличение объёма ПВД в

метакрилатоуранилатах при переходе от ноль-мерного литиевого производного к цепочечному натриевому коррелирует с возрастанием  $R_{sd}$  катиона металла. Однако у рубидиевого и цезиевого комплексов в результате формирования трёхмерной структуры атомы урана оказываются ближе, чем в натриевом.

Бóльшие объёмы ПВД урана в структурах с магнием по сравнению, например, с кальциевыми, связаны с тем, что магний координирует вокруг себя молекулы воды. В итоге, вместо небольшого по размеру катиона магния в структуре находится его объёмный аквакомплекс. В свою очередь, Са помимо молекул воды координирует вокруг себя комплексные частицы трикарбоксилатоуранилатов, что приводит к сближению атомов урана в структурах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>

[1] Savchenkov A.V. et al., 2018, EurJIC. **2018**. 1869-76.



# КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С ЭНТАЛЬПИЕЙ СУБЛИМАЦИИ: ЧЕТНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Ядринцев А.В.<sup>1,\*</sup>, Савченков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет  
им. академика С.П. Королева  
\*artyadik@mail.ru

В настоящее время энтальпия сублимации определена менее чем для 3000 органических, металлоорганических и неорганических соединений, хотя число изученных кристаллических структур превышает 1 200 000. Такая разница обусловлена трудоемкостью экспериментального определения энтальпий сублимации веществ. В связи с этим перспективным направлением становится разработка теоретических методов оценки термодинамических параметров.

В работе рассматривается метод выявления зависимостей между объемами, отвечающими межмолекулярным (невалентным) контактам  $V^m$  в кристаллах алифатических линейных одноосновных карбоновых кислот и их энтальпиями сублимации ( $\Delta_{\text{sub}}H$ ) и расчет неизвестных ранее  $\Delta_{\text{sub}}H$ .

Вычисление объема  $V^m$  невалентных взаимодействий проводилось при помощи программы TOPOS (InterMol). Экспериментальные энтальпии сублимации эт-, окт-, дек-, додек-, тетрадек-, гексадек- и октадекановой кислот равны 67.2, 113.3, 129.6, 147.2, 168.6, 193.8, 204.1 кДж/моль соответственно. Получена линейная зависимость  $\Delta_{\text{sub}}H$  от объема межмолекулярных взаимодействий с квадратичным отклонением  $R^2 = 0.9883$  (Рис.1).

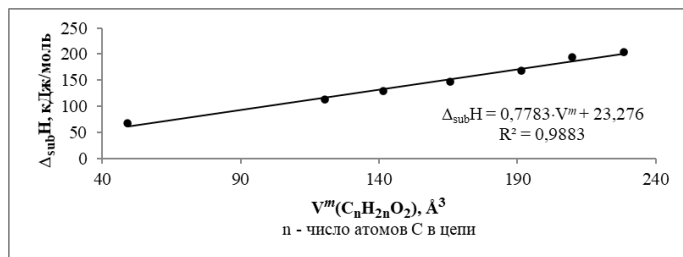


Рис.1. Зависимость  $\Delta_{\text{sub}}H$  от  $V^m$  межмолекулярных взаимодействий.

На основе полученной зависимости были уточнены энтальпии сублимации 2 карбоновых кислот, для которых известны структурные данные, а также вычислены ожидаемые  $\Delta_{\text{sub}}H$  3 кислот по калибровочному графику:

№	Название карбоновой кислоты	$V^m, \text{Å}^3$	Энтальпия сублимации $\Delta_{\text{sub}}H, \text{кДж/моль}$
1	Нонановая кислота $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	-	$\sim 125.1^*$
2	Ундекановая кислота $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	164.8	<b><math>151.5 \pm 7</math></b>
3	Тридекановая кислота $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	-	$\sim 162.2^*$
4	Пентадекановая кислота $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	198.5	<b><math>177.8 \pm 7</math></b>
5	Гептадекановая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	-	$\sim 193.8^*$

\*Ожидаемые  $\Delta_{\text{sub}}H$  кислот с отсутствующими структурными данными.

Ошибка расчета энтальпии сублимации связана с точностью определения кристаллической структуры вещества и  $\Delta_{\text{sub}}H$  кристаллов для построения калибровочной прямой. Поскольку структура кристаллов в настоящее время разрешается с высокой точностью, то  $V^m$  является объективным показателем и в основном относительная погрешность зависит от корректности определения энтальпий сублимации калибровочных точек.

- [1] Cappa D., Lovejoy R.; Ravishankara R., J. Phys. Chem. A, 2008, **112**, 3959-3964.  
 [2] Calis-Van Ginkel C.; Calis G.; Timmermans C. et al., J. Chem. Thermodyn., 1978, **10**, 1083-1088.  
 [3] Cambridge Structural Database System, Version 5/24 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2003).  
 [4] Serezhkin V., Serezhkina L., Shevchenko A. et al., J. Phys. Chem., 2005, **79**, 918-928.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРИГЛАШЕННЫЕ ЛЕКЦИИ</b>	3
<i>Бухтияров В.И.</i> ИСТОЧНИК СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЦКП «СКИФ» КАК ИНСТРУМЕНТ ПРОВЕДЕНИЯ ПЕРЕДОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ.	4
<i>Дыбцев Д.Н.</i> ДИЗАЙН МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С УЛУЧШЕННЫМИ АДсорбЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ	6
<i>Оганов А.Р.</i> ПРЕДСКАЗАНИЕ И ОБЪЯСНЕНИЕ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ЯВЛЕНИЙ	7
<i>Сийдра О.И.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ВУЛКАНЫ	9
<i>Федотов С.С.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	11
<i>Федянин И.В.</i> ДИЗАЙН МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ: МЕЖДУ ИНЖЕНЕРИЕЙ КРИСТАЛЛОВ И СЛУЧАЙНОСТЬЮ	12
<i>Цымбаренко Д.М.</i> ПОЛНОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ И ФУНКЦИЯ ПАРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ	13
<i>Шевельков А.В.</i> ПОЛЯРНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: ПОЧЕМУ СЛОЖНО СВЯЗАТЬ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА?	15
<i>Корнейчик О.Е.</i> ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ МЕТОДОВ МОНОКРИСТАЛЛЬНОЙ ДИФРАКЦИИ ОТ КОМПАНИЙ RIGAKU OXFORD DIFFRACTION.	18
<b>КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ</b>	20
<i>Абакумов А.М.</i> ПОРЯДОК И БЕСПОРЯДОК В СТРУКТУРАХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	21
<i>Аксенов С.М.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ МОДУЛЯРНЫХ МИНЕРАЛОВ И МАТЕРИАЛОВ	23
<i>Блатов В.А.</i> ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	25
<i>Вацадзе С.З.</i> РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИСХОДНЫХ, ИНТЕРМЕДИАТОВ И ПРОДУКТОВ ДЛЯ ПОНИМАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	26
<i>Дейнеко Д.В., Лазорак Б.И.</i> СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ СТРОНЦИЯ	27
<i>Еремин Н.Н., Марченко Е.И.</i> ИЗОМОРФИЗМ В ГЛУБИННЫХ ГЕОСФЕРАХ: ВСЕ ЛИ ВОПРОСЫ РЕШЕНЫ?	28
<i>Санина Н.А., Алдошин С.М.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН КОМПЛЕКСОВ С {Fe(NO) <sub>2</sub> } <sub>9</sub> ФРАГМЕНТОМ ДЛЯ ТЕРАПИИ СОЦИАЛЬНО-ЗНАЧИМЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ	30
<i>Файзуллин Р.Р., Карташов С.В., Сайфина А.Ф., Федонин А.П., Ившин К.А., Сташ А.И., Цирельсон В.Г.</i> СТРУКТУРА И ЕЕ ТРАНСФОРМАЦИЯ В ТЕРМИНАХ ПЛОТНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ СИЛ: МЕЖАТОМНЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И СОПУТСТВУЮЩИЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ОТКЛИК	31
<i>Юй С., Потанов А.С., Федин В.П.</i> ДИЗАЙН, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ	32
<i>Быков А.А.</i> РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКТОМЕТРЫ ПРОИЗВОДСТВА КОМПАНИИ TONGDA (КИТАЙ)	34
<b>УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ</b>	35
<i>Аксёнов Д.А., Буров А.С., Боев А.О., Абакумов А.М.</i> АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛОВ В МАТЕРИАЛАХ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	36
<i>Александров Е.В.</i> ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ УПАКОВКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛЕТОК, КОМПЛЕКСОВ, КАРКАСОВ	38
<i>Банару А.М.</i> ИМПЛИЦИТНАЯ ИЕРАРХИЧЕСКАЯ ГЛУБИНА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР	39
<i>Бердоносос П.С., Муртазов А.Ф., Лысенко К.А., Долгих В.А.</i> ХАЛЬКОГЕНИТ-	40

ХАЛЬКОГЕНАТЫ РЗЭ и ЦМ-Cu: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ	
<i>Бойцова О.В., Макаревич О.Н., Чендев В.Ю., Макаревич А.М.</i>	42
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ПОЛУЧЕНИИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ	
УСТРОЙСТВ ОПТИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ	
<i>Бубнова Р.С., Филатов С.К.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ	44
КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
<i>Бухтеева Е.О., Кабанов А.А., Блатов В.А.</i> ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К	45
МОДЕЛИРОВАНИЮ НОВЫХ АЛЛОТРОПОВ УГЛЕРОДА	
<i>Быков А.В., Шестимерова Т.А., Гончаренко В.Е., Лысенко К.А., Шевельков А.В.</i> ДИЗАЙН	46
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ	
ГАЛОГЕНОМЕТАЛЛАТОВ(III) ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ	
ЗОНЫ	
<i>Верченко В.Ю., Каниболоцкий А.В., Степанова А.В., Черноухов И.В., Миронов А.В., Богач</i>	48
<i>А.В., Кирсанова М.А., Чередниченко К.А., Соболева Я.С., Соболев А.В., Пресняков И.А.,</i>	
<i>Шевельков А.В.</i> ХАЛЬКОГЕНИДЫ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ВАН-	
ДЕР-ВААЛЬСОВЫМИ СВЯЗЯМИ: НОВЫЕ ДВУМЕРНЫЕ МАГНИТНЫЕ	
МАТЕРИАЛЫ	
<i>Вологжанина А.В., Корлюков А.А.</i> ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОБЩАЯ	50
ПЛОЩАДЬ МЕЖАТОМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ: ЕСТЬ ЛИ КОРРЕЛЯЦИЯ?	
<i>Гаврюшкин П.Н.</i> НЕОТЪЕМЛЕМОЕ ДВОЙНИКОВАНИЕ И ЗАГАДОЧНОЕ	52
СКРУЧИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ АРАГОНИТА	
<i>Гайдамака А.А., Болдырева Е.В., Захаров Б.А., Ращенко С.В., Смирнова Е.С., Иванова А.Г.</i>	53
СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЛЕЙ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ В	
ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ	
<i>Герасимова Д.П., Файзуллин Р.Р., Лодочкикова О.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХ	55
РАЗЛИЧНЫХ ПУТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОННЫХ	
ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОСТЕВИОЛА: ИСТИННЫЕ И ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫЕ	
ГОМОХИРАЛЬНЫЕ МОТИВЫ	
<i>Горкуша А.С., Черепанова С.В., Герасимов Е.Ю., Цыбуля С.В.</i> ДЕФЕКТЫ	56
ЧЕРЕДОВАНИЯ СЛОЕВ В СЛОИСТЫХ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ ОКСИДАХ РЯДА	
РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА $AN+1BNO_3N+1$	
<i>Гуржий В.В.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ УРАНА	58
ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИРОДНЫХ И	
АНТРОПОГЕННЫХ СИСТЕМ	
<i>Гуцев Л.Г.</i> СОВМЕСТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРАТЕГИЙ ПАССИВАЦИИ	60
ПЕРОВСКИТНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ	
<i>Илюхин А.Б., Гавриков А.В.</i> ВЛИЯНИЕ СТЕКИНГ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА	62
ПРОЦЕССЫ ДЕСОЛЬВАТАЦИИ НИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ И	
ИТТРИЯ. РАЦЕМИЗАЦИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА $[M(phen)_3]$ В	
ТВЕРДОЙ ФАЗЕ.	
<i>Кендин М.П., Шаульская М.Д., Цымбаренко Д.М.</i> НЕОБЫЧНАЯ СТРУКТУРНАЯ	64
ДИНАМИКА В АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТАХ МЕТАЛЛОВ: ФАЗОВЫЕ	
ПЕРЕХОДЫ И АНОМАЛЬНОЕ ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ	
<i>Буйкин П.А., Романенко А.Р., Володин А.Д., Корлюков А.А.</i> ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС	66
ДЛЯ СОЗДАНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ ПОЛЬЗОВАТЕЛЬСКИМИ БАЗАМИ	
СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ	
<i>Талис А. Л., Кучериненко Я. В.</i> НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДРОБНЫЕ	68
ВИНТОВЫЕ ОСИ ПОЛИМЕРОВ И ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ	
<i>Лазорьяк Б.И., Барышникова О.В., Стефанович С.Ю.</i> ВЛИЯНИЕ СОСТАВА,	70
СТРУКТУРЫ НА НЕЛИНЕЙНО- ОПТИЧЕСКИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ	
СВОЙСТВА ВИТЛОКИТОПОДОБНЫХ ВАНАДАТОВ КАЛЬЦИЯ	
<i>Лодочкикова О.А., Герасимова Д.П., Захарычев Д.В., Сайфина А.Ф.</i>	72
СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 16-S-ДИГИДРО-И 15-ЕН-СТЕВИОЛОВ ПРИ	
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	
<i>Марченко Е.И., Тарасов А.Б., Еремин Н.Н., Гудилин Е.А.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ	73
ДИЗАЙН ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА С ПРИМЕНЕНИЕМ	

ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>Маханёва А.Ю., Захарова Е.Ю., Нестеренко С.Н., Лысенко К.А., Хрусталёв В.Н., Кузнецов А.Н.</i> РАЗНООБРАЗИЕ СТРУКТУР ТРОЙНЫХ И ЧЕТВЕРНЫХ ФОСФИД-ПЛАТИНИДОВ: ОТ СТРУКТУР СРАСТАНИЯ К КАРКАСАМ	75
<i>Морозов А.В., Тимушева Н.Б., Абакумов А.М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСА МЕЖДУ ВЫСОКОЭНЕРГОЁМКИМ КАТОДОМ И ТВЁРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ GA-LLZO	77
<i>Морозова П.А., Федотов С.С., Абакумов А.М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЗАРЯДОВОЙ КОМПЕНСАЦИИ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ БЕРЛИНСКИХ ЛАЗУРЕЙ ДЛЯ КАЛИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	78
<i>Овсянников А.С., Стрельникова Ю.В., Шутилов И.Д., Исламов Д.Р., Самигуллина А.И., Губайдуллин А.Т., Дороватовский П.В., Литвинов И.А., Соловьёва С.Е., Антипин И.С.</i> РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ В ДИЗАЙНЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НАСТРАИВАЕМОЙ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ	79
<i>Палий А.В., Цукерблат Б.С.</i> ВЗАИМОСВЯЗЬ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ И РАССЕЯНИЯ МОЩНОСТИ В ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: МАГНИТНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ НЕАДИАБАТИЧЕСКОМ ВЫКЛЮЧЕНИИ ПОЛЯ	81
<i>Перлович Г.Л.</i> СУБЛИМАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ПРИЛОЖЕНИЯ	82
<i>Посыпайко Е.Е., Буйкин П.А., Корлюков А.А.</i> МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ФАВИПИРАВИРА	84
<i>Реутова О.В., Белоконева Е.Л.</i> ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ OD-АНАЛИЗ СТРУКТУР НОВЫХ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ИОДАТОВ	86
<i>Самигуллина А.И., Балахонов Р.Ю., Мекеда И.С., Ширинян В.З.</i> СПИРАЛЬНЫЕ НАФТОФУРОХИНОЛИНЫ: АСПЕКТЫ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ РАЦЕМАТОВ И КОНГЛОМЕРАТОВ	88
<i>Смирнова К.А., Голомолзина И.В., Романенко Г.В., Летягин Г.А., Богомяков А.С.</i> ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СОЛЬВАТАХ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ ПОЛИМЕРНО-ЦЕПОЧЕЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ CU(II)	89
<i>Таланов М.В.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ГРУПП В КРИСТАЛЛОХИМИИ: ОТ СТРУКТУРНОГО ГЕНЕЗИСА К ДИЗАЙНУ МАТЕРИАЛОВ	90
<i>Шаульская М.Д., Гребенюк Д.И., Цымбаренко Д.М.</i> СТРУКТУРА И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ	91
<i>Шраер С.Д., Антипов Е.В., Федотов С.С.</i> КАТИОННОЕ ДОПИРОВАНИЕ КАК ИНСТРУМЕНТ НАПРАВЛЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА KTR-NAVPO4F	93
<b>СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ</b>	95
<i>Абдульмянов А.Р.</i> ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА	96
<i>Абрамов П.А., Иванов О.И., Мотовилов К.А.</i> ПРИЗНАКИ PANCAKE-BONDING В ГИДРАТИРОВАННЫХ ЭУМЕЛАНИНАХ	97
<i>Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Мельникова Н.В.</i> АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНОГО Ag <sub>3</sub> GeAsSe <sub>3</sub>	99
<i>Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А.</i> «ФАЗОВАЯ АНАЛИЗ» АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ	101
<i>Асабина Е.А., Седов В.А., Прохин В.Д., Петьков В.И.</i> ФОСФАТЫ СТРУКТУРЫ NASICON, ВКЛЮЧАЮЩИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ	103
<i>Бананов М.В., Сагатов Д.Н., Сагатов Н.Е., Гаврюшкин П.Н.</i> СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКОБАРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ КАРБОНАТА СВИНЦА - Pb <sub>2</sub> [C <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] – P3 ml	105
<i>Банару Д.А., Аксенов С.М.</i> КОМБИНАТОРНАЯ СЛОЖНОСТЬ И КОНФИГУРАЦИОННАЯ ЭНТРОПИЯ МТ-КАРКАСОВ ЭВДИАЛИТОВОГО ТИПА	107
<i>Барабанова Е.Д., Шевченко А.П., Блатов В.А.</i> ТОПОЛОГИИ МЕТАЛЛ-	108

ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЕСКОНЕЧНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ	
<i>Барышникова О.В., Галлямов Э.М., Посохова С.М., Стефанович С.Ю., Лазорж Б.И.</i>	109
КОРРЕЛЯЦИИ СТРУКТУРА-СВОЙСТВА В ВИТЛОКИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Ca}_9\text{-xSr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7\text{:Eu}^{3+}$ и $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{In}_x(\text{VO}_4)_7\text{:Eu}^{3+}$	
<i>Бирюков Я.П., Бубнова Р.С.</i> СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$	111
<i>Бирюков Я.П., Юрьев А.А., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К.</i> ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $\text{Cs}_2\text{SO}_4$	112
<i>Блатова О.А., Славнов Т.Д., Афанасьева А.Д.</i> ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ	114
<i>Богданов Н.Е., Захаров Б.А., Болдырева Е.В.</i> ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ $\Delta$ -ХЛОРПРОПАМИДА	115
<i>Богданов Н.Е., Захаров Б.А., Чернышов Д.Ю., Болдырева Е.В.</i> СРАВНЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ СТРУКТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛОВ ФОСФИТА ГЛИЦИНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И РАДИАЦИОННОМ РАСШИРЕНИИ	117
<i>Боев А.О., Абакумов А.М., Аксенов Д.А.</i> ПРИЧИНЫ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДОПАНТОВ В $\text{LiCoO}_2$ : МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ	120
<i>Буйкин П.А., Вологжанина А.В., Корлюков А.А.</i> МЕТОД ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКЦИИ: РЕШЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	121
<i>Бурлакова М.А., Устюжанинов А.Н., Цымбаренко Д.М.</i> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТРИФТОРАЦЕТАТОВ $\text{P}_3\text{Э}$	123
<i>Вайтиева Ю.А., Чуканов Н.В., Компанченко А.А., Аксенов С.М.</i> НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ОСОБЕННОСТЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СФЕНИСЦИДИТА $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3+2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ИЗ КЕРЧЕНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО БАССЕЙНА	124
<i>А.Д. Володин, А.В. Вологжанина, Е.В. Пересыпкина, А.А. Корлюков</i> КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ЭЛЬСУЛЬФАВИРИНА	126
<i>Воробьева А.А., Болталин А.И., Морозов И.В., Волкова О.С., Цымбаренко Д.М., Лысенко К.А.</i> ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ И ОКСОГАЛОГЕНИДОВ 4d- и 5d-МЕТАЛЛОВ	127
<i>Гаврюшкин П.Н., Сагатов Д., Сагатов Н., Банаев М.</i> СИЛИКАТО-ПОДОБНАЯ И БОРАТО-ПОДОБНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ КАРБОНАТОВ	129
<i>Гажулина А.П.</i> КРИСТАЛЛЫ СЕМЕЙСТВА КТР: ПСЕВДОСИММЕТРИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОПЕРАЦИИ ИНВЕРСИИ	130
<i>Гайдамака А.А., Ращенко С.В.</i> ВЫСОКОБАРИЧЕСКАЯ НЕСОРАЗМЕРНО-МОДУЛИРОВАННАЯ СТРУКТУРА ГИДРАТА ГУАНИНАТА КАЛИЯ	132
<i>Геонджян А., Аксенов Д.</i> ЭЛЕКТРОННАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{LiNiO}_2$ .	134
<i>Гнедов А.А., Пушкин Д.В., Григорьев М.С.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА С ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ	135
<i>Говоров Д.Н., Боев А.О., Аксенов Д.А.</i> ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЛИТИЙ-ОБОГАЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ С ОКИСЛЕННОЙ АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКОЙ	137
<i>Григорьева В.Д., Бондарева А.Ф., Артемьева М.А.</i> КРИСТАЛЛ $\text{Na}_6\text{MO}_1\text{IO}_36$ : РОСТ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	139
<i>Гридина В.М., Хрыкина О.Н., Богач А.В., Азаревич А.Н., Болотина Н.Б. Случанко Н.Е.</i> ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{LaV}_6$ И $\text{CeV}_6$ В ДИАПАЗОНЕ 30–500 К	140
<i>Гришаев В.Ю., Сийдра О.И., Чаркин Д.О., Назарчук Е.В., Каюков Р.А., Дмитриев Д.Н., Омельченко Т.А.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВЫХ ГИДРАТИРОВАННЫХ СЕЛЕНИТОВ СВИНЦА	142
<i>Губайдуллин А.Т., Деркач С.Р., Зуев Ю.Ф.</i> СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ	144

БЕЛОК- ПОЛИСАХАРИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ	
<i>Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К.</i> СУЛЬФАТЫ Rb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) И Rb <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И АЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ	146
<i>Дмитриев Д.Н., Киреев В.Е., Гришаев В.Ю., Сидра О.И., Чаркин Д.О., Аксенов С.М.</i> СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ ГИДРОСЕЛЕНИТ-ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (АММОНИЯ) – КАДМИЯ	148
<i>Добрынин А.Б.</i> НОВЫЕ АМИНОСОДЕРЖАЩИЕ БИЦИКЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ: ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОХИМИИ НА УПАКОВКУ	150
<i>Дымыщиз А.М., Дорогокоутец П.И.</i> УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИКАМИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ MgSiO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ	151
<i>Желтикова Д.Я., Лосев Е.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА НА ПОЛИМОРФИЗМ КАРБАМАЗЕПИНА	153
<i>Житова Е.С., Золотарев А.А., Кривовичев С.В., Яковечук В.Н., Шенорик Р.Ю.</i> ПЕРВОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ MN В ГЕТЕРОФИЛОСИЛИКАТАХ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ ИСХОДНЫХ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФОРМ	155
<i>Жуковская Е.С., Дейнеко Д.В., Ситина Е.В., Таиров С.А.</i> НОВЫЕ ФОСФАТЫ СТРОНЦИЯ-МАРГАНЦА СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТА	157
<i>Захарычев Д.В., Лодочникова О.А.</i> ПОИСК ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ТИП КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХИРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, НА ОСНОВЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ И ИХ РАСТВОРИМОСТИ В АЛКАНАХ	158
<i>Иванов И.А., Нургулеев Д.А.</i> РАСЧЁТ ТЕМПЕРАТУРЫ БОЗЕ-КОНДЕНСАЦИИ ЭКСИТОНОВ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ E <sub>00</sub>	159
<i>Ившин К.А., Карташов С.В., Сайфина А.Ф., Файзуллин Р.Р.</i> НЕТРИВИАЛЬНЫЕ ПУТИ МЕЖАТОМНОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛАХ НЕКОТОРЫХ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНОВ	161
<i>Изатулина А.Р., Корнеев А.А., Кузьмина М.А., Гуржий В.В., Франк-Каменецкая О.В.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОКСАЛАТОВ ГРУППЫ ГУМБОЛЬДТИНА Me <sub>2</sub> +(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Me = Fe, Mn, Mg, Zn, Ni, Co)	162
<i>Ильин Г.С., Дейнеко Д.В., Панкруцина Е.А., Булатов В.А., Шендрик Р.Ю., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.</i> ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АРКТИТА BaCa <sub>7</sub> Na <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>3</sub> ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА	164
<i>Каддик П.П., Карасев М.О., Пушкин Д.В., Карасева И.Н.</i> ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ АЗОТА В СТРУКТУРАХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	166
<i>Казакова А.В., Тиунова А.В., Корчагин Д.В., Шилов Г.В., Жидков М.В., Дмитриев А.И., Ягубский Э.Б.</i> ВЛИЯНИЕ ГАЛОИДНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ, СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МОНОИОННОЕ МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ [MnIII(5-Hal-sal2323)] <sub>2</sub> [ReIVCl <sub>6</sub> ]	167
<i>Калинина П.П., Захаров Б.А.</i> ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ [CO(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ]XУ	169
<i>Каниболоцкий А.В., Верченко В.Ю., Богач А.В., Шевельков А.В.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА FeGa <sub>2-x</sub> Cr <sub>x</sub> S <sub>4</sub>	171
<i>Карноухова В.А., Федянин И.В., Вологжанина А.В.</i> САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛЬУРИЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ	173
<i>Карташов С.В., Сайфина А.Ф., Лодочникова О.А., Сташ А.И., Цирельсон В.Г., Файзуллин Р.Р.</i> НОВЫЕ ИНДИКАТОРЫ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ И ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР	174
<i>Керсновский Е.С., Барков К.А., Польшин И.В., Терехов В.А., Ивков С.А., Чукавин А.И., Ситников А.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НАНОКОМПЗИТНЫХ ПЛЕНОК CU-SI МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	175
<i>Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Сидра О.И., Аксенов С.М.</i> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ	177

СЕРИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ Rb8O7I2	
<i>Кириллов В.С., Пушкин Д.В.</i> ОСОБЕННОСТИ СТЕРЕОХИМИИ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ AsNn И SbNn	179
<i>Кондрашкин С.В., Гнедов А.А., Григорьев М.С., Пушкин Д.В.</i> АДПИНАТОУРАНИЛАТ 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА	181
<i>Г. Н. Коннова, Л. И. Боганова</i> НОВАЯ СТРУКТУРА СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И УСЛОВИЯ БЫСТРОЙ ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛЕ «ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ» (RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)	183
<i>Копотков В.А., Зорина Л.В., С.В. Симонов, Утеньшев А.Н., Боженко К.В.</i> СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Mn(III) С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА (H2SALPN) И ДИЦИАНОМЕТАЛЛАТАМИ	184
<i>Коробатова Н.М., Королева О.Н.</i> СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО СТЕКЛА КАК СПОСОБ ИНКАПСУЛЯЦИИ ЦЕЗИЯ	185
<i>Королева О.Н., Неволлина Л.А., Блинов И.А.</i> КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na2O-CS2O-B2O3-SiO2 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ Na2O/CS2O И ДОБАВКИ ХРОМА	187
<i>Кох К.А., Кузнецов А.Б., Кох А.Е.</i> Полиморфные превращения в семействе MNR(BO3)2	189
<i>Кочелавов Д.В., Викулова Е.С., Громиллов С.А.</i> ИЗУЧЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА КАЛИЯ С 18-КРАУН-6 ЭФИРОМ / МАГНИЕМ	190
<i>Кузнецов А.Б., Кох К.А., Кох А.Е.</i> СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХАНТИТОПОДОБНЫХ ОРТОБОРАТОВ СОСТАВОВ Tв(AL, GA, SC)3(BO3)4, RESC3(BO3)4	192
<i>Купорев И.В., Гуржий В.В.</i> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВТОРИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА	193
<i>Житова Е.С., Купчиненко А.Н., Шевелева Р.М., Касаткин А.В., Золотарев А.А., Бочаров В.Н., Белаковский Д.И.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МИНЕРАЛА ГРУППЫ ГИДРОТАЛЬКИТА – ДЕСОТЕЛЬСИТА, Mg6MnIII 2(OH)16(CO3)4H2O, И ВЗАИМООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ РАЗМЕРОМ КАТИОНА И ПАРАМЕТРА а ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ	194
<i>Купчиненко А.Н., Житова Е.С., Шевелева Р.М., Золотарев А.А., Пеков И.В., Нурдаев А.А., Давыдова В.О.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ВОЛЬТАИТА ИЗ ПОСТВУЛКАНИЧЕСКИХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВОК	196
<i>Кучериненко Я.В., Тимофеев А.В.</i> О ПАРКЕТОГРАФИКАХ И ИХ ПРИЛОЖЕНИЯХ	198
<i>Лавренов Д.А., Петьков В.И., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю.</i> СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ViFe2(PO4)3	199
<i>Лебедев В.Н., Харовская М.И., Дейнеко Д.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАКТИВНЫХ Sr2+, Si2+- СОДОПИРОВАННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙ ФОСФАТОВ	201
<i>Летягин Г.А., Чернавин П.А., Толстиков С.Е.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПИРИДИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛОВ В ТОМ ЧИСЛЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РСА	203
<i>Липина О.А., Чуфаров А.Ю., Попов И.С., Чванова А.В., Сурад Л.Л.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НОВОЙ ГРУППЫ КОЛЬЦЕВЫХ ГЕРМАНАТОВ Va3RE2(Ge3O9)2 (RE = La, Pr, Nd)	205
<i>Липовских С.А., Морозов А.В., Абакумов А.М.</i> ЭЛЕКТРОННАЯ ТОМОГРАФИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДИНАМИКИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ LCO В СИСТЕМАХ: КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ/ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ	208
<i>Лысова А.А., Самсоненко Д.А., Коваленко К.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.</i> МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ СЕРИИ NiC-20 ДЛЯ АДСОРБЦИИ И РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ	210
<i>Ляшенко Л.П., Тартаковский И.И., Максимов А.А., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В., Дремова Н.Н.</i> НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФЛЮОРИТПРОИЗВОДНЫХ R2TiO5 (R – Sc, Y, Er, Tm, Yb, Lu)	212
<i>Мелентьев А.В., Таланов М.В., Сташ А.И., Иванов С.А., Жукова Е.С., Горицунов Б.П., Некрасов Б.М., Козлов В.И., Гагарин С.Ю., Цветков А.Ю., Савинов М., Таланов В.М., Буш А.А.</i> СТРУКТУРНЫЕ ИСКАЖЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	214



КРИСТАЛЛОВ SrTiO <sub>3</sub> , ДОПИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ <i>Митина Д.С., Середкина Л.Б., Григорьев М.С., Савченков А.В., Серезжин В.Н.</i>	216
ИОДАЦЕТАТУРАНИЛАТЫ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>Моисеев И.А., Голубничий А.А., Павлова А.Д., Савина А.А., Абакумов А.М.</i>	218
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Mg-ЗАМЕЩЕННЫХ Ni-ОБОГАЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ. <i>Морхова Е.А., Антонюк А.В., Кабанов А.А.</i> ПОИСК НОВЫХ Na <sup>+</sup> -ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ СРЕДИ ГАЛОГЕН-ОКСО-ПОЛИАНИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Грехов И., Гришина Ю., Куренбаева Ж., Мурашова Е.</i> НОВЫЕ ГАЛЛИДЫ РУТЕНИЯ RE <sub>2</sub> Ru <sub>5</sub> Ga <sub>9</sub> (RE = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)	220
<i>Муртазов А.Ф., Лысенко К.А., Бердоносов П.С., Долгих В.А.</i> Cu <sub>4</sub> O(SeO <sub>3</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> НОВЫЙ СЕЛЕНИТ-СУЛЬФАТ МЕДИ(II)	223
<i>Неволина Л.А., Королева О.Н.</i> СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ Na <sub>2</sub> O-Cs <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	225
<i>Никаноров Н.М., Гребенюк Д.И., Цымбаренко Д.М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕРИЯ С ПОМОЩЬЮ ПОЛНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ	226
<i>Никифоров И.В., Дейнеко Д.В.</i> СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЛОЖНЫХ ТРОЙНЫХ ФОСФАТО-ВАНАДАТОВ В СТРУКТУРНОМ ТИПЕ ВИГЛОКИТ	228
<i>Новиков А.П., Волков М.А., Герман К.Э., Григорьев М.С.</i> НОВЫЕ ПОДТИПЫ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В НОВЫХ АЗОТ-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ РЕНИЯ И ТЕХНЕЦИЯ	230
<i>Олендер Л.А., Сийдра О.И.</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ВОДНЫХ СУЛЬФАТОВ УРАНИЛА И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ	232
<i>Орлова Е.И., Харитонова Е.П., Алексеева О.А., Воронкова В.И.</i> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОКЛИННЫХ МОЛИБДАТОВ САМАРИЯ Sm <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> , ДОПИРОВАННЫХ СВИНЦОМ	234
<i>Осинов В.Т., Блатов В.А.</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КАРБИДОВ ТОПОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	235
<i>Перфильева Т.И., Алексеева А.М., Миронов А.В., Гиппиус А.А., Ткачев А.В., Журенко С.В., Захаркин М.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В.</i> ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ NASICON И АНТИ-НАСИОН НА ПРИМЕРЕ (Li,Na) <sub>3</sub> V <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	236
<i>Петров И.Ю., Пахарукова В.П., Цыбуля С.В.</i> РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФОРМ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	238
<i>Пирожков П.А., Савченков А.В.</i> СРАВНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАРБОКСИЛАТОВ УРАНИЛА И НЕПТУНИЛА	240
<i>Позгалова Ю.С., Сийдра О.И., Гришаев В.Ю., Чаркин Д.О.</i> СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НОВЫХ СУЛЬФАТОВ И СЕЛЕНАТОВ ЦИНКА С БЕТА-АЛАНИНОМ	242
<i>Полевик А.О., Лысенко К.А., Соболев А.В., Пресняков И.А., Шевельков А.В.</i> ЛОКАЛЬНАЯ И ПРОТЯЖЕННАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРНОГО ОУЭНСИТА Ва <sub>6</sub> Cu <sub>25</sub> -xFexS <sub>27</sub>	244
<i>Потехин К.А., Серавкин К.Г., Банару А.М.</i> СТРУКТУРНЫЕ КЛАССЫ РАЗБИЕНИЙ ПЛОСКОСТИ НА ТЕТРАМИНО ДЛЯ Z = 1, 2 и 4	246
<i>Пушкин Д.В., Карасев М.О.</i> СТЕРЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ В УГЛЕРОДНОМ ОКРУЖЕНИИ	248
<i>Пятериков Е.А., Петьков В.И.</i> СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛИТИЕВЫХ ГРАНАТОВ	249
<i>Романенко А.Р., Корлюков А.А.</i> РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ АКТИВНЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ С БЕЛКАМИ	251
<i>Романенко Г.В., Кузнецова О.В., Богомяков А.С.</i> ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СОЛЕЙ S-	253

МЕТАЛЛОВ СО СПИН-МЕЧЕННЫМ НИТРОФЕНОЛОМ	
<i>Рыбин Н., Шапеев А.</i> УСКОРЕНИЕ РАСЧЕТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ИСПОЛЬЗУЯ МАШИННО-ОБУЧАЕМЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	254
<i>Сабитова И.А., Цымбаренко Д.М.</i> КОМПЛЕКСЫ ПИВАЛАТОВ РЭЭ С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА	255
<i>Беттельс Е.К., Савинкина Е.В., Бебех П.И., Дубовая О.А., Караваев И.А., Бузанов Г.А., Григорьев М.С.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРХЛОРАТОВ РЭЭ С АМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК ПРЕКУРСОРЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ	257
<i>Савченков А.В., Пирожков П.А., Серезжин В.Н.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИЭДРОВ ВОРОНОГО–ДИРИХЛЕ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПИСАНИЯ И ВИЗУАЛИЗАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ В СИСТЕМАХ РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ	259
<i>Сагатов Н., Гаврюшкин П.Н.</i> ДИНАМИЧЕСКОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ ВОЗ-ГРУПП В LiBa12(VO3)7F4 И NaBa12(VO3)7F4	261
<i>Сагатова Д.Н., Сагатов Н.Е., Донских К.Г., Гаврюшкин П.Н.</i> ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КАРБОНАТА БЕРИЛЛИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 0-50 ГПа И ТЕМПЕРАТУРАХ 0-1500 К	262
<i>Сайфина А.Ф., Герасимова Д.П., Хабибрахманова А.М., Хабибуллина А.М., Курбангалиева А.Р., Лодочникова О.А.</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СУЛЬФОНОВ НА ОСНОВЕ 4-АМИНОТИОФЕНОЛА И 5-МЕНТИЛОКСИ- И 5-БОРНИЛОКСИ-2(5Н)-ФУРАНОНОВ: СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ	263
<i>Седельников Д.В.</i> ВЗАИМОСВЯЗЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ТРОЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ИЗ СИСТЕМ R-RU-IN (R = PR, ND, SM, GD, ТВ, DY, NO, ER, TM, LU)	264
<i>Серавкин К.Г., Потехин К.А.</i> ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ РАЗБИЕНИЯ ПРОСТРАНСТВА ПОЛИКУБАМИ НА РЕШЕТКЕ Z3	266
<i>Серебренникова П.С., Громилов С.А.</i> РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К УТОЧНЕНИЮ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК МОНОКРИСТАЛЛОВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	267
<i>Сереткин Ю.В., Ращенко С.В., Лихачева А.Ю.</i> СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ЮГВАВРАЛИТА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ	270
<i>Смирнова Е.С., Сидорова Е.В., Сорокин Т.А., Фролов К.В., Алексеева О.А., Гудим И.А.</i> СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАННЫХ БОРАТОВ SmFe3-xScx(VO3)4 ПРИ 295 И 90 К	272
<i>Симонова Е.А., Кузнецов А.Б., Ежов Д.М., Светличный В.А., Кох Д.А., Горяевчева А.А., Бикбашева Р.И., Кох А.Е.</i> ВЫСОКО- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФАЗЫ МЕТАБОРАТА БАРИЯ: ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ В ТГЦ ДИАПАЗОНЕ СПЕКТРА ПРИ НАГРЕВЕ КРИСТАЛЛОВ	274
<i>Смирнова Е.С., Фролов К.В., Сорокин Т.А., Артемов В.В., Сидорова Е.В., Алексеева О.А., Гудим И.А.</i> СТРУКТУРНЫЙ И МАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В Eu1-xLaxFe3(VO3)4 (x = 0, 0.17)	276
<i>Солодовникова М.А., Медриш И.В., Кабанов А.А., Блатов В.А.</i> ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И СТРУКТУРНАЯ РОЛЬ КРЕМНИЕВЫХ КАРКАСОВ В СИЛИЦИДАХ МЕТАЛЛОВ	278
<i>Степеничиков Д.Г.</i> КОМБИНАТОРНЫЙ ВЗГЛЯД НА ТРАНСФОРМАЦИЮ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР	279
<i>Стрельникова Ю.В., Овсянников А.С., Пятаев А.В., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Исламов Д.Р., Герасимова Т.П., Хаматгалимов А.Р., Дороватовский П.В., Соловьева С.Е., Антипин И.С.</i> ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА НА ПЛАТФОРМЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ НА МОТИВ И СПИНОВЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ Fe (III)	281
<i>М.В. Сукачева, Л.Б. Серезжина, М.С. Григорьев, В.Н. Серезжин</i>	283

ФТОРООКСАЛАТОУРАНИЛАТЫ НАТРИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ	
<i>Тагирова Я.Г., Назарчук Е.В., Чаркин Д.О., Сийдра О.И., Дмитриев Д.Н.</i>	285
ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УИКСИТА И ЕГО СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ	
<i>Таланов М.В., Троценко Е.Г.</i> КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕРОВСКИТОВ С РАЗЛИЧНОЙ АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКОЙ В РАМКАХ ТЕОРИИ ГРУПП	287
<i>Талис А.Л.</i> УГЛЕВОДОРОДНАЯ ЦЕПЬ ФОСФОЛИПИДОВ БИОМЕМБРАНЫ – ОБЪЕДИНЕНИЕ ЦЕЛОГО ЧИСЛА ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫХ ТЕТРАБЛОКОВ	289
<i>Титков В.В., Никифоров И.В., Дейнеко Д.В., Харовская М.И., Стефанович С.Ю.</i> СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ	291
<i>Топникова А.П., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С., Зорина Л.В.</i> НОВЫЕ Sc-ФОСФАТЫ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУР	292
<i>Трухачева М.П., Орлова Е.И., Харитонова Е.П., Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Воронкова В.И.</i> СИНТЕЗ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ СОСТАВА $\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}_{1-x}\text{Cl}_x$	294
<i>Улыбин Д.А., Комаров В.Ю., Синякова Е.Ф.</i> РЕНТГЕНДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ «ИСКУССТВЕННЫХ РУД», ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ОБЛАСТИ КУБАНИТА В СИСТЕМЕ $\text{Cu-Fe-S}$	295
<i>Федонин А.П., Карташов С.В., Файзуллин Р.Р.</i> РАСШИРЕННЫЙ ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МОЛЕКУЛЕ (ТРИМЕТИЛЕНМЕТАН)ТРИКАРБОНИЛЖЕЛЕЗА И В ЕГО КРИСТАЛЛАХ	297
<i>Филатов С.К., Шорец О.Ю., Бубнова Р.С.</i> КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СУЛЬФАТОВ	298
<i>Фомина В.А., Карасев М.О., Вологжанина А.В., Пушкин Д.В.</i> НОВЫЕ ЦИННАМАТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА	299
<i>Французова Л.В., Герасимова Д.П., Лодочникова О.А.</i> КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ХИРАЛЬНЫХ ТИОМОЧЕВИН С ФРАГМЕНТОМ 1-ФЕНИЛЭТИЛАМИНА: ПЕРЕНОС УСТОЙЧИВЫХ МОТИВОВ ИЗ РАЦЕМИЧЕСКОГО ОКРУЖЕНИЯ В ГОМОХИРАЛЬНОЕ	301
<i>Харитонова Е.П., Орлова Е.И., Новикова Н.Е., Антипин А.Н., Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Воронкова В.И.</i> МОНОКРИСТАЛЛЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИФТОРИДОВ $\text{MeLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (Me = Li, Na)	302
<i>Хрыкина О.Н., Богач А.В., Азаревич А.Н., Болотина Н.Б., Случанко Н.Е.</i> КООПЕРАТИВНЫЙ ЭФФЕКТ ЯНА–ТЕЛЛЕРА И ЗАРЯДОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Zr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 30–450 К	303
<i>Чегодин С.В., Чаркин Д.О., Аксёнов С.М., Киреев В.Е.</i> НОВЫЕ СЛОЖНЫЕ ТЕЛЛУРИТ-ГАЛОГЕНИДЫ ПРАЗЕОДИМА	305
<i>Черкасова Н.А., Живулин В.Е., Винник Д.А.</i> ВЫРАЩИВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ $\text{In}^{3+}$ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАФЕРРИТОВ БАРИЯ $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ	307
<i>Черкасова Н.А., Живулин В.Е., Винник Д.А.</i> ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ СОСТАВОВ $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРА	309
<i>Черноухов И.В., Верченко В.Ю., Богач А.В., Чередниченко К.А., Шевельков А.В.</i> СЛОИСТЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ СО СТРУКТУРОЙ $\text{MG}_2\text{AL}_2\text{SE}_5$ .	311
<i>Шаблинский А.П., Филатов С.К., Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Шорец О.Ю., Демина С.В.</i> МОДУЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ $\text{K}_2\text{Na}_8\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ , $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ , РЯДОВ $\text{A}_2\text{SO}_4$ (A = Na, K, Rb, Cs): ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И НАСЛЕДОВАНИЕ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ	312
<i>Шарая С.С., Захаров Б.А.</i> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ОРГАНИЧЕСКОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА R-(3)- ХИНУКЛИДИНОЛА	313
<i>Шарая С.С., Захаров Б.А.</i> СТРУКТУРА R-ФЕНИЛГЛИЦИНА И ЕЕ ВЗАИМОСВЯЗЬ С ПЛАСТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	314
<i>Шевченко А.П., Першин А.А., Морхова Е.А.</i> ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СБОРКА КРИСТАЛЛОВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	315
<i>Шимин Н.А., Серезжина Л.Б., Григорьев М.С.</i> ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АМИДОВ (L) НА	316

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ $UO_2(\text{mac})_2 - L - H_2O$	
<i>Шорец О.Ю., Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Филатов С.К.</i> ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ $(Y, Eu)_2(SO_4)_3$	317
<i>Юсупова М.В., Пирожков П.А., Савченков А.В.</i> АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР КРОТОНАТО- И МЕТАКРИЛАТОУРАНИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ IA И IIA ГРУПП	319
<i>Ядринцев А.В., Савченков А.В.</i> КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С ЭНТАЛЬПИЕЙ СУБЛИМАЦИИ: ЧЕТНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	321