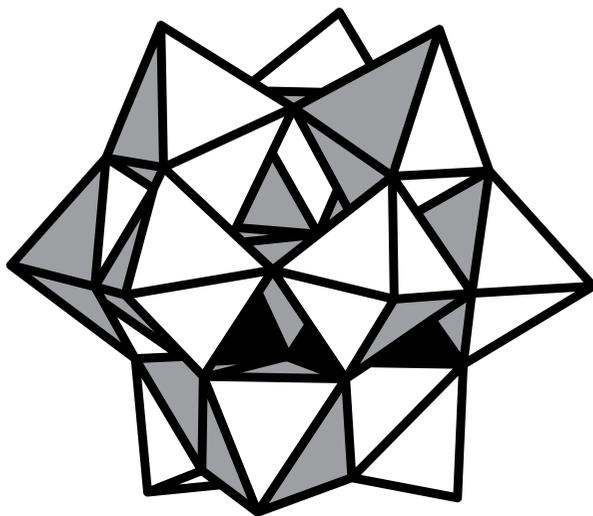


Российская Академия Наук
Отделение химии и наук о материалах РАН
Секция кристаллохимии научного совета по кинетике и реакционной способности РАН
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН
Институт проблем химической физики РАН
Российский Фонд Фундаментальных Исследований
РХО им. Д. И. Менделеева Республики Татарстан



V Национальная кристаллохимическая конференция

г. Казань,
29 ноября — 4 декабря 2009 г.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель конференции:

Академик Алдошин Сергей Михайлович
(г. Черноголовка)

Сопредседатель конференции:

Академик Синяшин Олег Герольдович
(г. Казань)

Заместитель председателя:

д.х.н. Игорь Анатольевич Литвинов
(г. Казань)

Ученый секретарь:

Хромова Елена Сергеевна
(г. Черноголовка)

Члены оргкомитета:

Член-корр. Антипин Михаил Ювенальевич
(г. Москва)

Проф. Антипов Евгений Викторович
(г. Москва)

Проф. Асланов Леонид Александрович
(г. Москва)

Проф. Бельский Виталий Константинович
(г. Москва)

Проф. Болдырева Елена Владимировна
(г. Новосибирск)

Проф. Борисов Станислав Васильевич
(г. Новосибирск)

Академик Бучаченко Анатолий Леонидович
(г. Москва)

Д.х.н. Губайдуллин Айдар Тимергалиевич
(г. Казань)

Проф. Дьяченко Олег Анатольевич
(г. Черноголовка)

Академик Еременко Игорь Леонидович
(г. Москва)

Член-корр. Ковальчук Михаил Валентинович
(г. Москва)

Д.х.н. Литвинов Игорь Анатольевич
(г. Казань)

Проф. Сергиенко Владимир Семенович
(г. Москва)

Проф. Сережкин Виктор Николаевич
(г. Самара)

Проф. Симонов Валентин Иванович
(г. Москва)

Академик Урусов Вадим Сергеевич
(г. Москва)

Проф. Филатов Станислав Константинович
(г. Санкт-Петербург)

Проф. Цирельсон Владимир Григорьевич
(г. Москва)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель

Проф. Антипов Евгений Викторович

Секретарь программного комитета

К.х.н. Добрынин Алексей Борисович

Члены программного комитета

Член-корр. Антипин Михаил Ювенальевич

Д.х.н. Губайдуллин Айдар Тимергалиевич

Д.х.н. Литвинов Игорь Анатольевич

Проф. Цирельсон Владимир Григорьевич

Секретарь конференции

Литвинов И.А.

Рабочая группа

Никонова В.Ю.

Михайлов Ю.Б.

Наумова О.Е.

Минзанова С.Т.

Кешнер Т.Д.

Криволапов Д.Б.

Вандюков А.Е.

Харламов С.В.

Татаринов Д.А.

Богданов А.В.

Андреева О.В.

СОДЕРЖАНИЕ

Программа конференции	5
Пленарные доклады	17
Устные доклады	31
Стендовые доклады	83
Авторский указатель	207



ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ



30 НОЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

8.00 – 9.00

Завтрак

9.00 – 9.30

Размещение стендовых докладов

9.30 – 10.00

Открытие конференции

10.00 – 11.55

Председатель – академик РАН О.Г. Синяшин

10.00 – 10.40

Академик С.М. Алдошин (Черноголовка) (П-1): «На пути к фотопереключаемым магнитам: фотоуправляемый магнетизм комплексов металлических и биметаллических оксалатов»

10.40 – 11.10

Член-корр. РАН М.Ю. Антипин (Москва) (П-2): «Топология электронного распределения и природа химической связи в комплексах металлов и кластерах по рентгенодифракционным данным»

11.10 – 11.30

Гатилов Ю.В. (Новосибирск) (У-1): «Энергия взаимодействия молекулярных пар и супрамолекулярная архитектура кристаллов ароматических полифторированных енаминоиминов и енаминокетонов и их сокристаллов с растворителями»

11.30 – 11.50

Кофе-брейк

11.50 – 13.00

Стендовая сессия

11.50 – 12.20

Председатель – академик РАН С.М. Алдошин

11.50 – 12.20

Гринёва О.В. (Москва) (У-2)
«Строение гетеромолекулярных органических кристаллов, состоящих из нейтральных молекул»

12.20 – 12.40

Пересыпкина Е.В. (Новосибирск) (У-3): «Гигантские квазисферические комплексы на основе галогенидов меди(I) и пентафосфоферроцена: стерео- и кристаллохимия»

12.40 – 13.00

Глухов И.В. (Москва) (У-4): «Исследование межмолекулярных взаимодействий в кристалле: квантово-химический и рентгеноструктурный подходы»

13.00 – 13.30

Обед

14.00 – 16.30

Председатель – член-корр. РАН М.Ю. Антипин

14.00 – 14.30

Цирельсон В.Г. (Москва) (П-3): «Кристаллохимия-XXI: сменится ли парадигма?»

14.30 – 14.50

Вилков Л.В. (Москва) (У-5): «Геометрия молекул и аномерный эффект. Дополнительные данные»

14.50 – 15.10

Бушмаринов И.С. (Москва) (У-6): «Изучение стереоэлектронных взаимодействий в органических соединениях при помощи анализа экспериментального распределения электронной плотности»

15.10 – 15.30

Щербаков К.Г. (Москва) (У-7): «Многофункциональные высокоточные рентгеновские дифрактометры корпорации SHIMADZU»

15.30 – 15.50

Фукин Г.К. (Н. Новгород) (У-8): «Внутримолекулярные O...N взаимодействия и строение 3,6-ди-трет-бутил-орто-бензохинонов».

15.50 – 16.10

Воротников А.П. (Москва) (У-9): «ЭПР исследования полиморфизма смектических и реентрантных жидких кристаллов. Аномальные магнитные эффекты»

16.10 – 16.30

Алейникова К.Б. (Воронеж) (У-10): «Исследование атомной структуры аморфных материалов с позиций классического структурного анализа»

16.30 – 16.50

M. Adam (Bruker AXS) (У-11): «The APEX DUO family: Exceptional versatility»

16.50 – 17.10

Marcus J. Winter (У-12): “Oxford Diffraction: Advances in Crystallography”

17.10 – 18.30

Кофе-брейк

19.00 – 21.00

Стендовая сессия I (продолжение)

21.00

Приветственный фуршет

Дискотека

1 ДЕКАБРЯ, ВТОРНИК

- 8.00 – 9.00 Завтрак
- 9.00 – 9.30 **Размещение стендовых докладов**
- 9.30 – 11.40 **Председатель – проф. Л.В. Вилков**
- 9.30 – 10.00 Литвинов И.А. (Казань) **(П-4):** «Изучение строения органических веществ и материалов комплексом дифракционных методов»
- 10.00 – 10.30 Шишкин О.В. (Харьков) **(П-5):** «Влияние ароматичности на таутомерию и резонансно усиленные водородные связи в гетероциклических системах»
- 10.30 – 10.50 Дзябченко А.В. (Москва) **(У-13):** «Применение супервычислений для предсказания кристаллической структуры и твердотельных свойств органических веществ».
- 10.50 – 11.10 Добровольский Ю.А. (Черноголовка) **(У-14):** «Закономерности протонного переноса в органических сульфокислотах»
- 11.10 – 11.30 Банару А.М. (Москва) **(У-15)** «Водные мотивы в кристаллогидратах органических соединений»
- 11.30 – 11.50 Кофе-брейк
- Стендовая сессия II**
- 11.50 – 13.00 **Председатель – проф. В.Г. Цирельсон**
- 11.50 – 12.20 Романенко Г.В. (Новосибирск) **(П-6):** «Структурные трансформации в гетероспиновых системах»
- 12.20 – 12.40 Ю.Л. Словохотов (Москва) **(У-16):** «Модельная оценка напряжений углеродного каркаса и стереохимия полигалогенфуллеренов»
- 12.40 – 13.00 Пучков А.В. (Москва) **(У-17):** «Спектрометрическое и дифрактометрическое оборудование компании Ригаку (Япония)»
- 13.00 – 13.30 Обед
- 14.00 – 16.10 **Председатель – проф. Ю.Л. Словохотов**
- 14.00 – 14.20 Багрянская И.Ю. (Новосибирск) **(У-18):** «Супрамолекулярная архитектура кристаллов азакалькогенов с ароматическими заместителями»
- 14.20 – 14.40 Дребушак Т.Н. (Новосибирск) **(У-19):** «Полиморфные превращения в кристаллах с конформационно гибкими молекулами (на примере лекарственного препарата хлорпропамида)»
- 14.40 – 15.00 Корсунский Б.Л. (Черноголовка) **(У-20):** «Новая модификация 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-октагидротетразоцина: кристаллическая структура и свойства»
- 15.00 – 15.20 Юрьева Е.А. (Черноголовка) **(У-21):** «Соли спиропиранов: галогениды и металлооксалаты. Синтез, строение и свойства»
- 15.20 – 15.40 Силкин Н.И. (Казань) **(У-22):** «Стационарная и импульсная высокочастотная ЭПР-спектроскопия неорганических кристаллов и биоминералов»
- 15.40 – 16.00 Талис А.Л. (Москва) **(У-23)**
«Симметричные закономерности строения упорядоченных супрамолекулярных структур. Пример газогидратов.»
- 16.00 – 16.20 Кофе-брейк
- Стендовая сессия II (продолжение)**
- 16.20 – 17.40 **Председатель – д.х.н. Г.В. Романенко**
- 16.20 – 16.40 Воронина Ю.К. (Казань) **(У-24):** «Межмолекулярные взаимодействия в кристаллах изоциануратов»
- 16.40 – 17.00 Сайфина (Казань) А.Ф. **(У-25):** «Супрамолекулярная структура в кристаллах органических производных фуллерена C₆₀»
- 17.00 – 17.20 Щebetовская Н.В. (Донецк) **(У-26):** «Особенности кристаллизации

17.20 – 17.40	некоторых ароматических углеводов» Д.Г.Голованов (Москва) (У-27) «Рентгенодифракционное и спектрометрическое оборудование Bruker AXS»
17.40 – 18.30	Стендовая сессия II (продолжение) Ужин
19.00 – 19.30	

2 ДЕКАБРЯ, СРЕДА

8.00 – 9.00	Завтрак
9.30 – 11.20	Председатель – проф. С.В. Борисов
9.30 – 10.00	Антипов Е.В. (Москва) (П-7): «Новые направления структурной химии оксидов»
10.00 – 10.20	Асланов Л.А. (Москва) (У-28): «Нанокремний: метод ограничения размеров кристаллов».
10.20 – 10.40	Григорьев М.С. (Москва) (У-29): «Кристаллические структуры новых перхлоратных соединений пяти- и шестивалентных актинидов»
10.40 – 11.00	Вировец А.В. (Новосибирск) (У-30): «Топология каркасов в структурах моно-, полиядерных и кластерных цианокомплексов переходных металлов и лантаноидов»
11.00 – 11.20	Чаркин Д.О. (Москва) (У-31): «Новые перспективы модульного подхода в синтезе слоистых неорганических соединений»
11.20 – 11.40	Кофе-брейк
11.40 – 13.00	Председатель – проф. Л.А. Асланов
11.40 – 12.00	Громалова Н.А. (Москва) (У-32): «Локальная структура изоморфных систем на основе хризоберилла по данным атомистического моделирования»
12.00 – 12.20	Фирсов Д.В. (Нижний Новгород) (У-33): «Новые разноанионные ортосоединения со структурой минерала коснарита»
12.20 – 12.40	Подберёзская Н.В. (Новосибирск) (У-34): «Многоликость перовскита и перовскитоподобного мультиферроика ViFeO_3 »
12.40 – 13.00	Налбандян В.Б. (Ростов-на Дону) (У-35): «Классификация координационных групп по максиминным углам и редкие КЧ»
13.00 – 13.30	Обед
14.15 – 19.00	Экскурсия в ЦКП САЦ Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, с обзорной экскурсией по Казани.
19.00 – 19.30	Ужин (для тех, кто не участвует в банкете)
19.30	Банкет

3 ДЕКАБРЯ, ЧЕТВЕРГ

8.00 – 9.00	Завтрак
9.30 – 11.30	Председатель – проф. Е.В. Антипов
9.30 – 10.10	Blanton T.N. (Rochester, USA) (П-8): «Advanced Materials Analyses Using the Powder Diffraction File»
10.30 - 11.00	Цибуля С.В. (Новосибирск) (П-9): «Возможности рентгеновских дифракционных исследований нанокристаллических систем»
10.10 - 10.30	Шпанченко Р.В. (Москва) (У-36): « Новые возможности базы PDF4+ (демонстрация)»
11.00 – 11.20	Толочко Б.П. (Новосибирск) (У-37): «Использование синхротронного излучения в Новосибирске для исследования наноматериалов»
11.20 - 11.40	Кофе-брейк
	Стендовая сессия III
	Председатель – проф. Б.П. Толочко
11.40 – 12.00	Антипов Е.В. (Москва) (П-10): «ICDD – проекты и программы».

12.00 – 12.20	Шмаков А.Н. (Новосибирск) (У-38): «Рентгеноструктурные исследования материалов в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения»
12.20 – 12.40	Левин Э.В. (Москва) (У-39): «Возможности современного программного обеспечения для анализа микроструктуры с использованием рентгеновской дифракции»
12.40 – 13.00	Бакакин В.В. (Новосибирск) (У-40): «Кристаллохимический дизайн слоистых карбонатов и боратов.»
13.00 – 13.30	Обед
14.00 – 16.00	Председатель – проф. С.В. Цыбуля.
14.00 – 14.30	Якимов И.С. (Красноярск) (П-11): «Методы рентгеноструктурного анализа поликристаллов в реальном пространстве»
14.30 – 14.50	Петрова С.А. (Екатеринбург) (У-41): «Структурные превращения в оксидах ванадия (V) и висмута (III) вблизи линии солидус»
14.50 – 15.20	Кирик С.Д. (Красноярск) (У-42): «Структурные дифракционные исследования аморфных наноструктурированных силикатов»
15.20 – 15.40	Герасимов Е.Ю. (Новосибирск) (У-43): «Исследование микроструктурных особенностей в перовскитоподобных оксидах $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ »
15.40 – 16.00	Blanton T.N. (Rochester, USA) (У-44): «X-ray diffraction characterization of nanomaterials used in imaging applications »
16.00 – 16.20	Кофе-брейк
	Стендовая сессия III (продолжение)
16.20 – 17.50	Председатель – проф. С.Д. Кирик
16.20 – 16.50	Nicolopoulos S. (NanoMEGAS SPRL Brussels) (У-45): «Precession electron diffraction and 3d electron diffraction tomography: new techniques from ab-initio structure analysis of nanocrystals to TEM phase and orientation maps for any material»
16.50 – 17.10	Наумкина Н.И. (Казань) (У-46): «Отражение лабильности структуры природных слоистых алюмосиликатов на дифрактограммах»
17.10 – 17.30	Косачев И.П. (Казань) (У-47): Кристаллохимические аспекты синтеза углеводов на природных катализаторах
17.30 – 17.50	Борисов С.В. (Новосибирск) (У-48): «Кристаллографический анализ структур»
17.50 – 18.45	Стендовая сессия III (продолжение)
19.00 – 20.00	Ужин

4 ДЕКАБРЯ, ПЯТНИЦА

8.00 – 9.00	Завтрак
9.30 – 11.30	Председатель – д.х.н. И.А. Литвинов
9.30 – 9.50	Иванов В.В. (Ростов-на-Дону) (У-49): «Комбинаторный модулярный дизайн кристаллов»
9.50 – 10.10	Перекопайко Н.А. («ТермоТехно») (У-50): Необычные магнитные свойства и их перспективные приложения»
10.10 – 12.00	Семинар пользователей приборами фирмы «Брукер»
10.10 – 10.30	Прибора В.Н. («Брукер») (У-51): «Современное рентгенодифракционное оборудование фирмы Брукер»
11.30	Заккрытие конференции
13.30 – 14.00	Обед (по желанию)
14.30	Отъезд участников конференции

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

- C-1. Алиев З.Г. (Черноголовка) «Строение соединений нового ряда N-спиранов»
- C-2. Альтова Е.П. (Москва) «Исследование аномального эффекта в N-азидометилпирролидине методами газовой электронографии и квантовой химии»
- C-3. Балужева А.С. (Казань) «Молекулярная и кристаллическая структура диастереомерных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанао с хиральными группами при всех гетероатомах»
- C-4. Богданов А.В. (Казань) «Кристаллическая и молекулярная структура производных изоиндиго»
- C-5. Воротников А.П. (Москва) «ЭПР исследования полиморфизма смектических и реентрантных жидких кристаллов. Аномальные магнитные эффекты»
- C-6. Глотов А.В. (Воронеж) «Structure and optical properties of low temperature $Al_xGa_{1-x}As/GaAs(100)$ heterostructures obtained by MOCVD»
- C-7. Ившина Н.Н. (Екатеринбург) «Теоретическое исследование характеристик водородных связей в супрамолекулярных системах «реагент – субстрат» в кристаллах и растворах»
- C-8. Игнатъева С.Н. (Казань) «Молекулярная и кристаллическая структура платинового комплекса первого представителя Р-1-ментилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов»
- C-9. Корчагин Д.В. (Черноголовка) «Исследование селективности в образовании квинтетных 2,4- и 2,6-динитренов в кристаллах 2,4,6-триазидопиридинов»
- C-10. Курбанов А.В. (Баку) «Перегруппировка Вагнера-Меервейна эпоксибициклопептена, аннелированного оксазиновым фрагментом»
- C-11. Курбанова М.М. (Баку) «Кристаллическая структура этил 1-метил-15-оксо-2-окса-14,16-дiazатетрацикло[11.3.1.03.12.06.11]гептадека-3,5,7,9,11-пентаен-17-карбоксилата»
- C-12. Курбанова М.М. (Баку) «Кристаллическая структура этил 4-(5-бром-2-гидроксифенил)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата»
- C-13. Лодочникова О.А. (Казань) «Рацематоподобная кристаллизация диастереомерной смеси сульфоксидов, а также энантиочистого сульфона на основе природного (-)-b-пинена»
- C-14. Лодочникова О.А. (Казань) «Полиморфные кристаллы тозилата 1,5-дигидро-3,3,8-триметил-6-гидроксиметил-[1,3]-диоксепино-[5,6-с]-пиридиний-9-ола»
- C-15. Лодочникова О.А. (Казань) «4-Арилсульфонил(сульфинил)-2(5H)-фураноны: кристаллизация «хиральная» и «рацемическая»
- C-16. Минзанова С.Т. (Казань) «Исследование комплексов пектиновых полисахаридов с дикарбоновыми кислотами»
- C-17. Миньков В.С. (Новосибирск) «Методы получения и исследование различных смешанных кристаллов на основе L- и DL-цистеина и щавелевой кислоты»
- C-18. Миньков В.С. (Новосибирск) «Расшифровка структуры метастабильной полиморфной модификации DL-цистеина методами порошковой и монокристаллической рентгеновской дифракции»
- C-19. Петров С.Б. (Москва) «Особенности картины рассеяния на супрамолекулярных кристаллах»
- C-20. Тореева Н.А. (Челябинск) «Моделирование структуры ко-кристаллов супрамолекулярных комплексов реверсивной транскриптазы ВИЧ-1 с лекарственными средствами»
- C-21. Чырагов Ф.М. (Баку) «Синтез и рентгеноструктурное исследование азосоединения на основе ацетилацетона $[C_{11}H_{11}N_2O_2F_1]$ »
- C-22. Щебетовская Н.В. (Донецк) «Изучение предкристаллизационных переохлаждений в системе бензол – нафталин»

- C-23. Щебетовская Н.В. (Донецк) «Построение диаграммы состояния системы резорцин – пирокатехин методами термического анализа»
- C-24. Зорина Л.В. (Москва) «О полиморфизме в семействе низкоразмерных молекулярных проводников $(BEDT-TTF)_4(H_3O^+)[FeIII(C_2O_4)_3]G$ (G – растворитель)»
- C-25. Рыбалова Т.В. (Новосибирск) «Температурное исследование енаминоиминной таутомерии в сокристаллах 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтиленен)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндана с диоксаном методом РСА»
- C-26. Рыбалова Т.В. (Новосибирск) «Полиморфная модификация в сокристаллах 2-амино-1,1,4,5,6,7-гексафтор-3-трифторацетилиндена с диоксаном»
- C-27. Багрянская И.Ю. (Новосибирск) «Новые молекулярные комплексы триммера перфтор-орто-фениленртути с гетероциклическими соединениями»
- C-28. Бахарев В.В. (Самара) «Синтез и структура натриевой соли 5-диметиламиноамино-тетразоло[1,5-a]-1,3,5-триазин-7-она»
- C-29. Банару А.М. (Москва) «Молекулярные и кристаллические структуры производных индола, конденсированных с бицикло[3.2.1]октаном»
- C-30. Гатиллов Ю.В. (Новосибирск) «Сокристаллы нитратов лантанидов с функционализированным полиэфиром 18-краун-6»
- C-31. Kemelbekov U.S. (Алма-Ата) «Complex formation of analgesic Prosidol and anaesthetic Kazcaine with β -cyclodextrin»
- C-32. Самигуллина А.И. (Казань) «Молекулярная и кристаллическая структура двух полиморфных форм этилового эфира (4-(2'-этоксикарбонил-2'-оксоэтилиден)-4,5-дигидро-1H-бензо[b][1,4]дiazепин-2-овой кислоты)»
- C-33. Шунтиков В.В. (Москва) «Шестичленные N-гетероциклические карбены и их комплексы с переходными металлами.»
- C-34. Киреенко М.М. (Москва) «Кристаллическая и молекулярная структура димерного $MeN(CH_2CH_2O)_2Sn$: исследование при 120 К и 293 К»
- C-35. Бобров М.Ф. (Москва) «Квантово-топологический анализ системы межатомных взаимодействий в супрамолекулярных структурах на основе циклотрифосфазена»
- C-36. Алемасов Ю.А. (Новосибирск) «Изучение димеризации 2,6-диэтоксикарбонил 3,5-диметил-4-нитрозофенола по порошковым рентгеновским данным»
- C-37. Александров Е.В. (Самара) «Анализ топологии металл-органических каркасных соединений цинка, меди, серебра и золота»
- C-38. Архипов Д.Е. (Москва) «Влияние кристаллической упаковки на геометрию и электронное строение трех пентакоординационных силилбромидов.»
- C-39. Афонькина Е.С. (Челябинск) «Моделирование структуры ко-кристаллов супрамолекулярных комплексов туберкулоостатических лекарственных средств с рецептором»
- C-40. Аскеров Р.К. (Баку) «Синтез и структура новых органических макроциклов на основе бис(2-аминофенил)-3,4-дифенил-2,5-тиофендикарбоксамида»
- C-41. Барташевич Е.В. (Екатеринбург) «Квантово-топологический анализ электронной плотности в изучении межмолекулярных взаимодействий с участием фтора»
- C-42. Житков И.К. (Воронеж) «Моделирование распространения возмущений в молекулярных кристаллах при твердотельных фазовых переходах»
- C-43. Занин И.Е. (Воронеж) «Анализ химической связи в нормальных арсенидах цинка и кадмия по рентгенодифракционным данным»
- C-44. Горичок И.В. (Львов) «Кристаллохимия и термодинамика дефектной подсистемы в кристаллах CdTe на границе области гомогенности». Кристаллохимический аспект в материаловедении. Связь структуры со свойствами
- C-45. Григорьев М.С. (Москва) «Структура и свойства 2,2-дигидроксималонатов трехвалентных Y, Ln, Pu и Am»
- C-46. Grigoriev M.S. (Москва) «Synthesis and crystal structures of $(HIm)_3[M(PDC)_3] \cdot 3H_2O$ complexes (M = Nd, Pu, Am; Im = $C_3H_4N_2$, imidazole; $H_2PDC = C_5H_3N(COOH)_2$, pyridine-2,6-dicarboxylic acid)»

- C-47. Гургула Г.Я. (Ивано-Франковск) «Точечные дефекты, их комплексы и физико-химические свойства кристаллов халькогенидов цинка с фоновой примесью кислорода»
- C-48. Галиуллина Л.Ф. (Казань) «Исследования образцов кристаллического гидроксипатита методами ЯМР с вращением образца под магическим углом»
- C-49. Засурская Л.А. (Москва) «Строение диаминных комплексонатов железа(III) с катионами щелочноземельных металлов и магния»
- C-50. Захаров Р.Г. (Екатеринбург) «Высокотемпературные рентгенографические исследования в системе $Zn_2V_2O_7 - Cu_2V_2O_7$ »
- C-51. Змейкин А.А. (Воронеж) «Применение фрагментарной модели к анализу атомной структуры аморфных сплавов на основе алюминия»
- C-52. Иванов М.Г. (Новосибирск) «Использования синхротронного излучения для исследования связи кислородной проводимости со структурными особенностями перовскитоподобных оксидов».
- C-53. Кочетков А.В. (Самара) Топологическая систематика взаимопроникающих трёхмерных периодических металл-органических атомных сеток
- C-54. Леоненко Е.В (Москва) «Компьютерное моделирование собственных и примесных точечных дефектов в лакаргиите»
- C-55. Пирязев Д.А. (Новосибирск) «Оценка правильности среднеквадратичных отклонений в рентгеноструктурном анализе монокристаллов: аналитический подход»
- C-56. Явкин Б.В. (Казань) «ЭПР центров Pb^{3+} в нанокристаллах гидроксипатита»
- C-57. Смольяков А.Ф. (Москва) «Экспериментальное и теоретическое исследование распределения электронной плотности в производных фосфацимантрена»
- C-58. Соболев А.Ю. (Донецк) «Исследование кинетики кристаллизации в системе вода – декагидрат карбоната натрия»
- C-59. Фазлитдинова А.Г. (Челябинск) «Структурные преобразования полиакрилонитрильной нити в процессе термостабилизации»
- C-60. Шутов А.В. (Владимир) «Разбиение рози и другие самоподобные квазипериодические разбиения плоскости с фрактальными границами»
- C-61. Пушкин Д.В. (Самара) «Использование молекулярных полиэдров Вороного – Дирихле для анализа кон-формационного полиморфизма»
- C-62. Аксенов С.М. (Москва) «Кристаллохимия Zr,Nb- силиката с Ti- центрированными кольцами Si_9O_{27} – нового представителя группы эвдиалита»
- C-63. Алексеева О.А. (Москва) «Структура и фазовые переходы кристаллов $La_2Mo_2O_9$, легированных висмутом»
- C-64. Бабанлы М.Б. (Баку) «Новые теллуриды таллия с РЗЭ – структурные аналоги Tl_5Te_3 »
- C-65. Бабанлы М.Б. (Баку) «Многокомпонентные твердые растворы на основе термоэлектрика Tl_9BiTe_6 »
- C-66. Бабанлы М.Б. (Баку) «Сложные нестехиометрические фазы на основе халькогалогенидов таллия со структурой Ct_5B_3 »
- C-67. Бакакин В.В. (Новосибирск) «Вариации состава и структуры паранатролита и гоннардита»
- C-68. Бердоносков П.С. (Москва) «Рентгенографические характеристики селенатов(IV)-галогенидов редкоземельных элементов»
- C-69. Бердоносков П.С. (Москва) «Образование твердых растворов теллурит и селенит галогенидов меди (II)»
- C-70. Веревкин А.Г. (Самара) «Нейтроннографическое исследование $Rb_2UO_2(SeO_4)_2 \cdot 2D_2O$ и новый критерий выявления водородных связей в структурах кристаллов»
- C-71. Гайворонская К.А. (Владивосток) «Синтез и строение гексафтороцирконатов магния составов $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$, $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ и $MgZrF_6$ »

- C-72. Герасименко А.В. (Владивосток) «Р азупорядочение комплексного аниона $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ в центросимметричных структурах $(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2)_2[\text{NbOF}_5]$, $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2)_2[\text{NbOF}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Sb}_2\text{F}_8][\text{NbOF}_5]$ и $\text{Mn}[\text{NbOF}_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ »
- C-73. Голубев А.М. (Москва) «Моделирование строения гетерополианионов $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, статистически разупорядоченных в кристалле»
- C-74. Дребущак В.А. (Новосибирск) «Непрерывный характер структурных изменений при дегидратации минералов ряда стильбит-стеллерит»
- C-75. Занин И.Е. (Воронеж) «Полиморфизм и особенности атомной структуры нормальных фосфидов и арсенидов цинка и кадмия»
- C-76. Захарова Е.Ю. (Москва) «Новые низкоразмерные халькогениды палладия-индия»
- C-77. Зинченко Е.Н. (Воронеж) «Атомная структура тонких аморфных пленок арсенидов цинка»
- C-78. Иванов В.В. (Новочеркасск) «Принцип модулярного строения и комбинаторный модулярный дизайн кристаллов»
- C-79. Ильичёва О.М. (Казань) «Структурное разнообразие углеродистых веществ на примере ряда: графит – шунгит – асфальтен»
- C-80. Казаков С.М. (Москва) «Новые перовскитные оксохалькогениды кальция – железа – меди»
- C-81. Лебедев Д.Н. (Москва) «Поиск новых слоистых перовскитных оксогалогенидов висмута в рамках модульного подхода»
- C-82. Магарилл С.А. (Новосибирск) Природные ртутьсодержащие сульфосоли: новые данные о строении и кристаллохимических особенностях
- C-83. Марук А.Я. (Москва) «Кристаллические структуры пертехнетата и перрената анилина при комнатной и низкой температурах»
- C-84. Митина Т.Г. (Самара) «Топологический анализ координационных соединений с поликатенацией двупериодических атомных группировок»
- C-85. Михайловская З.А. (Екатер) «Структурная аттестация и характеристики твердых растворов $\text{VI}(\text{CR,FE})\text{VOX}$ »
- C-86. Неклюдова Н.А. (Самара) «Синтез и строение новых оксалатоацетатных комплексов уранила»
- C-87. Никитина С.Д. (Саратов) «Формирование наноструктурированных слоев диоксида олова»
- C-88. Налбандян В.Б. (Ростов-на-Дону) «Закономерности изменения плотности упаковки в морфотропных рядах сложных оксидов и значение объёмных соотношений в стабилизации структуры»
- C-89. Налбандян В.Б. (Ростов-на-Дону) «Полиморфизм и морфотропия сегнетоэлектрических твёрдых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ »
- C-90. Налбандян В.Б. (Ростов-на-Дону) «Новое семейство высокопроводящих твёрдых электролитов $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ – три разных сверхструктуры, производные от гексагонального слоистого типа P2»
- C-91. Наумкина Н.И. (Казань) «Возможности рентгенографии природного диоксида кремния»
- C-92. Новикова Н.Е. (Москва) «Структура и свойства монокристаллов KTiOPO_4 , легированных цинком»
- C-93. Пальчик Н.А. (Новосибирск) «Сравнительный анализ морских Mn минералов и их синтезированных аналогов»
- C-94. Налбандян В.Б. (Ростов-на-Дону) «Кристаллическая структура нового смешанновалентного соединения – $\text{LiMn}_2\text{TeO}_6$ »
- C-95. Прохорова Т.Г. (Черноголовка) Семейство слоистых магнитных молекулярных проводников b'' - $(\text{BEDT-TTF})_4(\text{H}_3\text{O}^+)[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{G}$. Синтез, структура, свойства.
- C-96. Пушилилин М.А. (Владивосток) «С труктуры комплексных хлорвисмутатов с катионами пefлoксaциния»
- C-98. Рождественская И.В. (С.-Петербург) «Распределение хрома в структуре турмалинов»

- C-99. Романов А.С. (Москва) «синтез и структуры комплексов с диборолильным лигандом»
- C-100. Руднева Т.Н. (Черноголовка) «Водорастворимый нитрозильный комплекс железа с пеницилламиновым лигандом - новый NO донор с противоопухолевыми и гипотензивными свойствами».
- C-101. Семухин Б.С. (Новосибирск) Атомные радиусы элементов в модели блочного строения кристаллов
- C-102. Симонов С.В. (Москва) «Пористая структура кристаллов, построенных из полимерных цепочек Mn-кластеров и перилена»
- C-103. Скворцов К.В. (Владимир) «Использование компьютерного наноскопа для геометрического анализа молекулярных нанокластеров кристаллической серы»
- C-104. Смирнова Н.Л. (Москва) «О сетках Кротенхердта»
- C-105. Смоленцев А.И. (Новосибирск) «Кристаллохимические принципы образования структур хлоритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов»
- C-106. Соболев О.В. (Донецк) «Исследование кинетики кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ »
- C-107. Соловьев О.И. (Москва) «Новые сложные ванадаты серебра-скандия $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$, $\text{AgBaSc}(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ »
- C-108. Сорокина Н.И. (Москва) «Синтез, свойства и структура монокристаллов KTiOPO_4 , легированных гафнием»
- C-109. Стасевич М.В. (Донецк) «Изучение тепловых эффектов полиморфных превращений KNO_3 »
- C-110. Талис Р.А. (Москва) «Локальная структура тройной изоморфной системы корунд – эсколаит – гематит по данным компьютерного моделирования»
- C-111. Таракина Н.В. (Екатеринбург) «Crystal structure of new luminescent materias $\text{Ln}_2\text{MnGe}_4\text{O}_{12}$, Ln = RARE-EARTH OR Y»
- C-112. Туровская Л. В (Львов) «Кристаллохимический анализ дефектной подсистемы и свойства кристаллов теллуридов свинца, олова и германия»
- C-113. Удовенко А.А. (Владивосток) «Порядок, беспорядок и фазовые переходы в оксофторометаллатах аммония»
- C-114. Фирсов Д.В. (Нижний Новгород) «Закономерности строения сложных фосфатов металлов в степени окисления +3, элементов IVB группы и щелочных (щелочноземельных) металлов»
- C-115. Фреик Д.М (Ивано-Франковск) «Кристаллохимический аспект полупроводникового материаловедения»
- C-116. Черная Т.С. (Москва) «Рентгеноструктурное исследование кристаллов $\text{M}_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2}$ в температурном интервале от 293 К до 475 К»
- C-117. Шевчук М.О. (Львов) «Кристаллохимический механизм образования твердых растворов PbTe-SmTe »
- C-118. Шинкарев А.А. (Казань) «Снижение интенсивности базальной дифракции в верхней части почвенного профиля: разрушение лабильной фазы, иллитизация или связывание органического вещества»
- C-119. Шпанченко Р.В. (Москва) «Order-disorder transitions in sodium vanadylphosphate $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ »
- C-120. Ситдикова Л.М. (Казань) «Обобщенно-кристаллографическая характеристика наноминеральных систем глубоких горизонтов земной коры»
- C-120. Фирсов Д.В. (Нижний Новгород) «Фазообразование и кристаллическая структура цезий-содержащих сложных фосфатов структурного типа β -тридимита»
- C-121. Савченков А. В. Сайт-симметрия комплексов AO ($\text{A} - 3d$ -металл) в структурах кристаллов.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ



НА ПУТИ К ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫМ МАГНИТАМ

С. М. Алдошин

Институт проблем химической физики, Российская академия наук, Черноголовка, Россия

Получение материалов, магнитными свойствами которых можно управлять с помощью света оптического диапазона, может быть достигнуто созданием гибридных фотохромных и магнитных соединений. Изменения атомной и электронной структур, происходящие под действием света, могут быть использованы и для обратимого изменения магнитных свойств таких гибридных соединений. В докладе рассмотрены фотохромные магнетики на основе структурных катионных блоков фотохромных спиропиранов SP^+ , совмещенных с анионными сетками биметаллических оксалатов¹⁻⁴.

Фотохромные магнетики на основе солей спиропиранов и монометаллических оксалатов

В кристаллах $SP_3[Cr(C_2O_4)_3]$ обнаружено влияние УФ-облучения на эффективный магнитный момент и константу Вейсса. Экспериментально полученную величину температуры Вейсса 25К нельзя объяснить диполь-дипольным, спин-орбитальным или обменным взаимодействиями. Существование температуры Вейсса и изменение ее знака под действием света рассмотрены как термо- или фотоиндуцированное перераспределение электронов между энергетическими уровнями Cr^{3+} , Cr^{4+} и молекулами спиропирана

В структуре $MC_3[Cr(ox)_3]$, так же как и в $SP_3(ox)_3$, все температурные изменения магнитного момента обусловлены термо- и фотоиндуцированными распределениями электронов между энергетическими уровнями ионов Cr^{3+} , Cr^{4+} и молекулами SP^+ и SP^0 . Однако имеются существенные различия в свойствах кристаллических структур $SP_3(ox)_3$ и $MC_3Cr(ox)_3$. Их исходные состояния противоположны, а именно, в исходных кристаллах $SP_3(ox)_3$ преобладают метастабильные магнитные частицы со спином $S=1$, тогда как в исходных кристаллах $MC_3Cr(ox)_3$ преобладают стабильные магнитные частицы со спином $S=3/2$. УФ облучение этих образцов вызывает противоположные изменения их свойств и состава. Систематические превышения значения $\mu_{\text{эф}}$ по сравнению с расчетным значением для не взаимодействующих частиц со спином $S=3/2$ рассмотрены с позиций заселения с ростом температуры триплетных возбужденных состояний, что приводит к появлению парамагнитных свойств. Исходя из температурной зависимости эффективного магнитного момента, были определены энергии триплетных уровней молекул.

Фотохромные магнетики на основе магнитных трис(оксалат) металлов $Mn^{II}Cr^{III}$ и фотохромных спиропиранов

Была изучена структура закрытой и открытой форм нового катионного хрома 7-метил-3,3-дифенил-3Н-пирано[3,2-f]хинолиний иодида $ChrI$, проведены квантово-химические расчеты и синтезированы первые бифункциональные соединения, содержащие моно- и биметаллические трис(оксалаты) $Chr_3[Cr(ox)_3]^-$ и $Chr[CrMn(ox)_3]^-$ с хромоновыми катионами.

Магнитный момент $Chr[CrMn(ox)_3]^-$ при высокой температуре (в парамагнитной области 3-300К) состоит из вкладов парамагнитных ионов Cr^{3+} и Mn^{2+} и вклада триплетных термоиндуцированных состояний хромонов, чувствительного к освещению. При низких температурах (2-3К) триплетный магнетизм органических молекул замораживается, и наблюдается дальний ферромагнитный порядок в двухмерной подрешетке оксалатов металла. Температура Кюри T_c составляет 3К в нулевом магнитном поле. Ферромагнитное упорядочение в этом соединении не чувствительно к освещению образцов УФ или белым светом.

Полученные результаты указывают на возможные пути усовершенствования синтеза фотохромных магнетиков. Для эффективного управления ферромагнитной подсистемой спинов металлов необходимо, чтобы термоиндуцированные спины фотохромной подсистемы не вымораживались при температурах ферромагнитного упорядочения. Этого можно достичь либо повышением T_c для анионной подсистемы, либо уменьшением энергии активации триплетных состояний E^T в катионной подсистеме. Пересечение температурных областей существования ферромагнитного упорядочения и триплетных термоиндуцированных состояний приведет к включению спинов фотохромных молекул в ферромагнитные взаимодействия. В этом случае ожидается, что фотостимулированные преобразования структуры фотохромных молекул будут эффективно влиять на ферромагнитное упорядочение.

Литература.

1. S. Benard, E. Riviere, and P. Yu, "A Photochromic Molecule-Based Magnet". *Chem. Mater.*, 2001 13 (1) 159-62.
2. S. M. Aldoshin, "Heading to Photoswitchable Magnets". *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2008 200 (1) 19-33.
3. С. М. Алдошин, Н. А. Санина, Е. А. Юрьева, Г. В. Шилов, Е. В. Курганова, Р. Б. Моргунов, Б. С. Лукьянов, В. И. Минкин. Фотомагнитный эффект в кристаллах трис(оксалато)хромат(III)спиро(1,3,3,7'-тетраметил-индолино-2,3'-3H-пирано[3,2-f]хинолиния). *Изв. АН, сер. хим.*, 2008 (12) 2445-52.
4. R. B. Morgunov, F. B. Mushenok, S. M. Aldoshin, A. Yur'eva, G. V. Shilov, V. V. Tkachev, "Thermally-induced paramagnetism of spiropyran iodides". *New Journal of Chemistry*, 2009 33 (6) 1374-79.

ТОПОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ И КЛАСТЕРАХ ПО РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

М. Ю. Антипин

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова (ИНЭОС)
Российской Академии наук, 119991, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, 28*

В докладе, на основании собственных и литературных данных, будет рассмотрен сравнительно новый подход в изучении природы химической связи в комплексах металлов и кластерах, основанный на анализе топологических характеристик экспериментальной функции распределения полной электронной плотности кристалла $\rho(r)$, восстанавливаемой с высокой точностью из рентгенодифракционных данных высокого разрешения. В основе рассматриваемого подхода лежит использование теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах», которая в настоящее время активно используется при описании природы химических связей, их энергетики и характеристики разных типов межатомных взаимодействий в молекулах и кристаллах. Примечательно, что функция электронной плотности (и ее характеристики) является экспериментально наблюдаемой величиной, и это делает данный подход complementary к молекулярно-орбитальному описанию характера химического связывания. В докладе будут рассмотрены различные дескрипторы химической связи, основанные на анализе функции $\rho(r)$ в кристаллах ряда комплексов переходных и непереходных металлов, многоядерных комплексах и кластерах металлов. Полученные данные, как будет показано, позволили описать природу химического взаимодействия в рассматриваемых системах на основании экспериментально наблюдаемых величин.

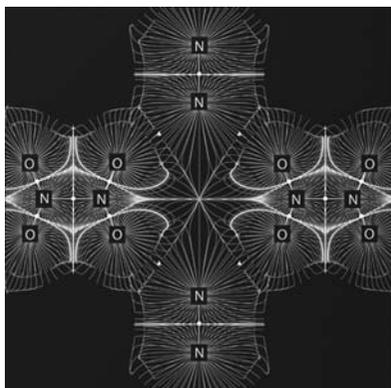
КРИСТАЛЛОХИМИЯ-XXI: СМЕНИТСЯ ЛИ ПАРАДИГМА?

В. Г. Цирельсон

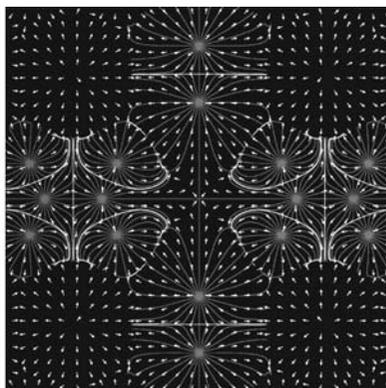
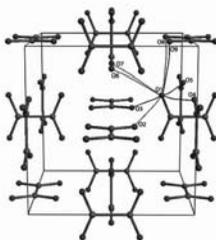
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

В течение XX-го века основные понятия кристаллохимии были надежно вписаны в систему научного знания. Кристаллохимия изучает пространственное расположение атомов в кристаллах, химическую связь между ними, а также зависимость физических и химических свойств кристаллов от их состава и строения. В силу этого, важнейшими элементами классической кристаллохимической парадигмы являются теория симметрии, понятие атома как структурной единицы и теория химической связи и межмолекулярных взаимодействий. Мы проанализируем существующие в кристаллохимии представления о природе электростатической компоненты атомных и молекулярных взаимодействий в кристаллах и сопоставим их с новыми данными о структуре внутрикристаллического поля, порожденного распределенным электронным зарядом (плюс ядерные вклады), которые стали доступными, благодаря развитию прецизионного рентгеноструктурного анализа, квантово-химических расчетных методов и методов трактовки получаемых результатов. Основной вывод работы, который не основан на модельных представлениях, состоит в том, что электростатические взаимодействия реализуются в кристалле за счет взаимного проникновения атомных бассейнов соседних атомов, один из которых ограничен поверхностью нулевого потока градиента электронной плотности, а другой - электростатического потенциала. Этот механизм, отличный от классического, является универсальным и объясняет, почему электростатические атомные/молекулярные взаимодействия не являются направленными, хотя и носят атом-атомный характер.

Работа поддержана РФФИ, грант 07-03-00702.



Кристаллическое поле в α - N_2O_4



ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ КОМПЛЕКСОМ ДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ

И. А. Литвинов, А. Т. Губайдуллин

*Учреждение РАН Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова казанского научного центра РАН
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, 8, тел.: (843) 272-75-73, факс (843) 273-22-53
litvinov@iopc.knc.ru*

Установление строения химических соединений является одной из основных задач современной физической химии. Одним из самых информативных методов установления молекулярной и кристаллической структуры органических соединений является рентгеноструктурный анализ монокристаллов. С целью развития этого метода в ИОФХ КазНЦ РАН в последние 5 лет была проведена смена приборного парка на современные высокопроизводительные автоматические дифрактометры с координатными детекторами. Для более полного охвата круга исследуемых объектов и решения различных задач на одном приборе используется излучение трубки с молибденовым анодом, на другом – с медным. Это позволяет успешно работать со слабо отражающими кристаллами, устанавливать абсолютную структуру (и таким образом, абсолютную конфигурацию хиральных молекул) соединений, не содержащих тяжёлые атомы.

Задачи исследования строения новых веществ и материалов, в том числе наноматериалов и наночастиц, привели к необходимости использования методов рентгендифракционных методов, в том числе порошковой дифрактометрии. Этот метод позволяет установить фазовый состав поликристаллических веществ, структуру поликристаллических материалов, изучать структуру и строение аморфных и полимерных материалов. Применение координатных детекторов позволяет изучать относительно медленные процессы, такие как кристаллизацию или разрушение кристаллов. Проблема изучения строения супрамолекулярных соединений, наночастиц и наноструктурированных веществ и материалов привели к необходимости развития метода малоуглового рентгеновского рассеяния. Этот метод позволяет изучать надмолекулярную структуру различных веществ как в твёрдой фазе (кристаллических и аморфных), так и в жидкой фазе или в растворе. Использование координатного детектора на этом приборе также позволяет изучать не только строение веществ и материалов в статике, но и в динамике относительно медленно протекающих процессов.

Строение поверхности веществ и материалов в области размеров свыше 100 нм проводится методом сканирующей электронной микроскопии.

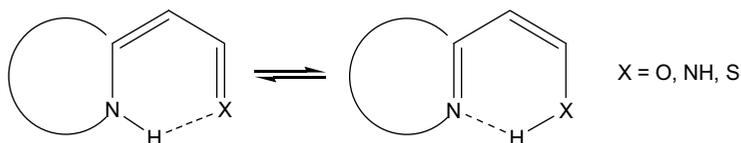
Таким образом, комплексное использование дифракционных методов исследования в ИОФХ КазНЦ РАН позволило расширить круг исследуемых веществ и материалов, повысить информативность отдельных методов и перейти от изучения молекулярной и кристаллической структуры соединений к изучению структуры и строения материалов, включая наночастицы и наноматериалы.

ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЧНОСТИ НА ТАУТОМЕРИЮ И РЕЗОНАНСНО УСИЛЕННЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

О. В. Шишкин, Р. И. Зубатюк

*НТК «Институт монокристаллов» Национальной Академии наук Украины,
Пр. Ленина, 60, г. Харьков 61001, Украина
shishkin@xray.isc.kharkov.com*

Внутримолекулярные водородные связи, ароматичность и таутомерия тесно связаны между собой, особенно в гетероциклических системах.



Серии таутомеров различных азотсодержащих гетероциклов были изучены с помощью рентгеноструктурного метода и теоретических расчетов методом MP2/AUG-cc-pVDZ. Ключевым фактором, определяющим положение таутомерного равновесия является различие в ароматичности гетероциклов в разных таутомерах.

Показано, что водородные связи в таких системах являются резонансно усиленными. Их сила зависит от эффективности резонанса в спейсере, которая, в обусловлена π -донорными/акцепторными свойствами гетероцикла. Предложен механизм усиления внутримолекулярных водородных связей за счет резонанса. Анализ резонансно усиленных водородных связей на основе их геометрических, энергетических характеристик, а также с использованием теорий AIM и NBO показал, что гомоядерная связь N...H-N существенно слабее, чем гетероядерные связи N...H-O и N...H-S в XH таутомерах.

Установлено, что наличие π -акцепторных заместителей, а также полярного окружения в кристалле может резко изменять относительную стабильность таутомеров. При этом характеристики внутримолекулярной водородной связи практически не изменяются.

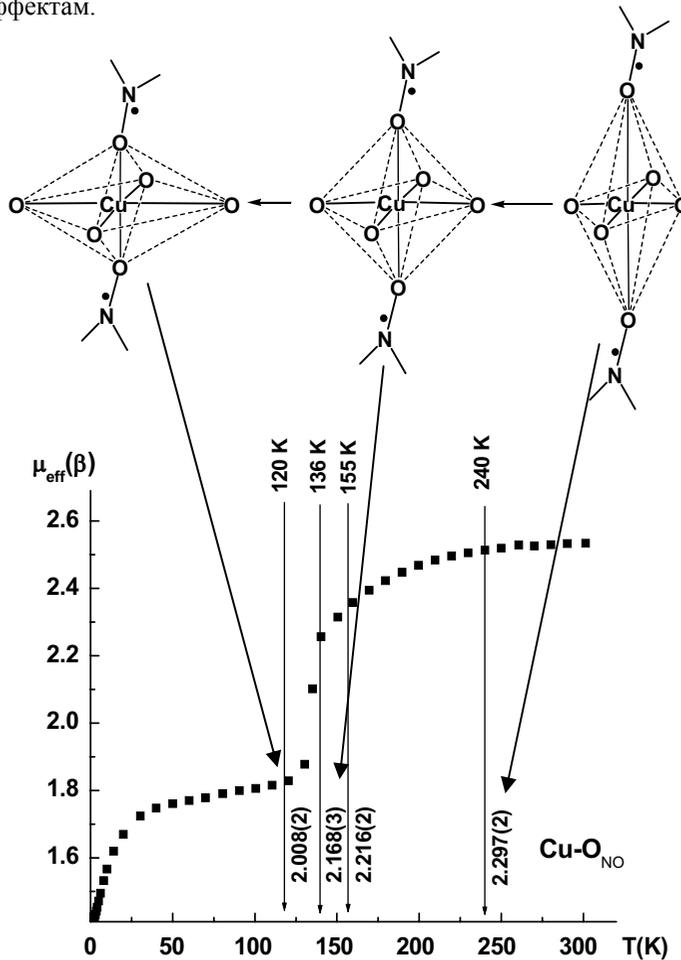
СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В ГЕТЕРОСПИНОВЫХ СИСТЕМАХ

Г. В. Романенко

*Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения
Российской академии наук, 630090 г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а,
romanenko@tomo.nsc.ru*

В докладе обобщены результаты исследований по синтезу и изучению магнитно-структурных корреляций, присущих природе «дышащих» кристаллов - специфической группе цепочечно-полимерных комплексов на основе гексафторацетилацетоната Cu(II) со стабильными нитроксильными радикалами, обладающими высокой механической устойчивостью в широком температурном диапазоне.

Особое внимание уделено рентгеноструктурным экспериментам при низкой температуре (28–240 К), позволяющим зафиксировать структурные фазовые переходы, приводящие к изменению сопряженных с ними магнитных свойств, и дать объяснение наблюдаемым магнитным эффектам.



Работа поддержана грантами РФФИ (08-03-00025, 09-03-00091), Советом по грантам Президента РФ (НШ-1213.2008.3), Президиумом РАН и СО РАН.

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ ОКСИДОВ

Е. В. Антипов, А. М. Абакумов

Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, 119992, Россия

Установление новых закономерностей строения химических соединений открывает ранее неизвестные возможности для прогнозирования синтеза новых соединений. Эти кристаллохимические подходы в сочетании с известными взаимосвязями между химическим составом, кристаллической структурой и физическими свойствами определяют новые пути для создания перспективных материалов.

В настоящем докладе будут рассматриваться как развитие традиционных подходов к прогнозированию структур с важными физическими свойствами, так и необычные возможности конструирования более сложных структур на основе простых структурных типов. Концепция структур когерентного срастания будет проиллюстрирована на примере гомологических рядов сложных медьсодержащих оксидов, особенностью строения которых является чередование различных структурных блоков вдоль одного из кристаллографических направлений. Представления о структурах срастания будут расширены на соединения с чередованием одномерных фрагментов, таких как фрагменты структуры хлорида натрия в каналах октаэдрического каркаса туннельных манганитов. Для таких соединений геометрическая соразмерность не является необходимым условием устойчивости, и образуются одномерные аналоги бесконечно адаптируемых слоистых структур. Применение катионов с анизотропным координационным окружением для модификации кристаллических структур будет рассмотрено на примере двойных перовскитов, содержащих катионы свинца. Сочетание стерической активности неподеленной электронной пары у катионов свинца с возможностью образования сильно ковалентных ванадильных связей у катионов ванадия приводит к стабилизации сегнетоэлектрически искаженного перовскита. Для аниондефицитных перовскитов присутствие катионов с неподеленной электронной парой и большая концентрация анионных вакансий приводят к возникновению плоскостей кристаллографического сдвига, что является необычным структурным явлением в перовскитоподобных оксидах.

ADVANCED MATERIALS ANALYSES USING THE POWDER DIFFRACTION FILE

T. G. Fawcett¹, F. Needham¹, C. Crowder¹, S. Kabekkodu¹, T. N. Blanton²

¹International Centre for Diffraction Data

²Eastman Kodak Company

The Powder Diffraction File (PDF) contains over 650,000 entries in two major databases. Release 2009 PDF-4+ contains predominately inorganic materials and has 291,440 material data sets and PDF-4/Organics containing organic and pharmaceutical materials and has 370,844 material data sets. Nearly 50,000 material analyses are currently being edited and reviewed on an annual basis providing a constant source of new high quality data. The higher quality is a result of recent global advances in instrumentation and data analysis software, applied prior to publication, as well as a vigorous editing and statistical review of compiled data after publication, and before inclusion in the PDF. These developments means that materials can be identified, characterized and analyzed with an array of new data mining tools backed by an extensive classified and standardized database. The database itself can be data-mined to provide insights into the materials state of matter, crystallinity, solid solution behavior, polymorph composition and multi-phase composition.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ ДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

С. В. Цыбуля

*Институт катализа им. Г. К. Борескова, г. Новосибирск, пр. Лаврентева, 5
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
tsybulya@catalysis.ru*

Нанокристаллические порошки, состоящие из агрегатов наноразмерных частиц, и наноструктурированные материалы с нанометровыми размерами кристаллических блоков, представляют собой специфические объекты для рентгеноструктурного анализа. Существующие рентгенографические методики способны дать информацию об атомной структуре, форме и размерах наночастиц (наноблоков), а в ряде случаев и о характере их взаимного расположения, т.е. о наноструктуре.

Метод радиального распределения атомов традиционно применяется для исследования ближнего порядка в аморфных и нанокристаллических материалах. Он позволяет определить набор кратчайших межатомных расстояний (от 1 до 10-ти координационных сфер). Метод эффективно используется в течение многих лет для исследования высокодисперсных катализаторов [1].

Метод Ритвельда в настоящее время является основным методом установления и уточнения кристаллических структур по порошковым дифракционным данным. Он может успешно применяться для нанокристаллических объектов вплоть до размеров 5 нм, когда на рентгенограммах еще можно фиксировать выраженные дифракционные пики в области брэгговских максимумов. Этот алгоритм (как и многочисленные его модификации, в основу которых положена модель бесконечно большого кристалла) не учитывает диффузной части рассеяния рентгеновских лучей, возникающего вследствие краевых эффектов, большой доли поверхностных атомов, а также когерентных способов стыковки кристаллических частиц (кристаллических блоков) друг с другом.

Для 1D наноструктурированных материалов эффективным является алгоритм расчета дифракции от модели одномерно разупорядоченного кристалла, который позволяет рассчитывать дифракционные картины с учетом диффузного рассеяния на планарных дефектах [2].

В последнее время в связи с возросшими возможностями вычислительной техники начинают активно развиваться алгоритмы, основанные на первых принципах, которые длительное время оставались мало востребованными из-за значительного времени расчетов на компьютерах предыдущих поколений. К такого рода *ab initio* алгоритмам относятся метод Дебая и недавно реализованный нами алгоритм прямого интегрирования интенсивности по сферам отражения [3].

В докладе приводятся многочисленные примеры конкретных исследований наноструктурированных систем.

Работа поддержана грантом РФФИ 08-03-00964а.

Литература.

1. Мороз Э. М. Рентгенографическое исследование носителей и нанесенных металлических катализаторов // Успехи химии.-1992.-Т.61, вып.2.-Р.356-383.
2. Cherepanova S. V., Tsybulya S. V. Simulation of X-ray powder diffraction patterns for one-dimensionally disordered crystals //Materials Science Forum.-2004.-V.443(4).-P.87-90.
3. Яценко Д. А., Цыбуля С. В. Метод моделирования дифракционных картин для наноразмерных кристаллических систем // Вестник НГУ. Серия физ., 2008, №4. С.45-50.

МЕТОДЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ В РЕАЛЬНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

И. С. Якимов, Е. С. Семенкин, Я. И. Якимов

*Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
I-S-Yakimov@yandex.ru*

В последнее время для решения структур поликристаллов развивается ряд методов глобальной оптимизации в реальном пространстве, таких как Монте-Карло, «симуляции отжига», «генетические алгоритмы» и др. Конкурс Structure Determination by Powder Diffraction Round Robin – 2008 (<http://www.cristal.org/SDPDRR3/results/>), по мнению организаторов, продемонстрировал «триумф» методов глобальной оптимизации.

В докладе производится обзор ряда методов и программ глобальной оптимизации решения структур в реальном пространстве. Сообщается о разработке нового гибридного двухуровневого метода глобальной оптимизации GA_DDM, основанного на интеграции генетического алгоритма и метода дифференциально-разностной минимизации DDM (аналог метода Ритвельда). Приводятся примеры структурных решений, охватывающих определение и уточнение профильных и структурных параметров, включая локализацию атомов водорода, а также количественный рентгенофазовый анализ «по Ритвельду».

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

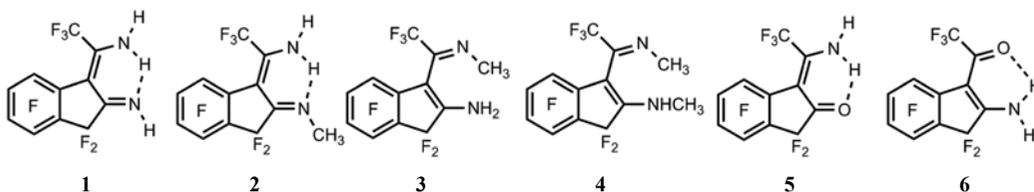


ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАР И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА КРИСТАЛЛОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ЕНАМИНОИМИНОВ И ЕНАМИНОКЕТОНОВ И ИХ СОКРИСТАЛЛОВ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Ю. В. Гатилов, Т. В. Рыбалова

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

При анализе супрамолекулярной архитектуры кристаллов сложных органических соединений с различными функциональными группами, участвующими в межмолекулярных взаимодействиях, недостаточно только геометрических критериев для установления иерархии супрамолекулярных мотивов в рамках одного кристалла. Нами предложено дополнить их энергетическими критериями. Рассчитанные методом DFT (PBE 3z) по экспериментальным кристаллическим координатам атомов энергии взаимодействия молекулярных пар используются для анализа упаковки кристаллов соединений **1-6** и сокристаллов соединений **1, 5 и 6** с диоксаном, пиазином и пиридином, РСА которых было сделано ранее [1-3].



Выявлены следующие закономерности: энергии взаимодействия молекулярных пар падают при переходе от структурных элементов меньшей размерности к элементам большей размерности, а именно в цепочках (лентах) и супермолекулах выше, чем в стопках, в стопках выше, чем в слоях, межслоевые энергии взаимодействия молекулярных пар наиболее слабые и часто даже незначительны (~0.3-0.5 ккал/моль). В случае трехмерных сеток нельзя ранжировать по величине энергии внутрислоевых и межслоевых молекулярных пар. Энергия молекулярных пар, связанных водородными связями N-H...O и N-H...N лежит в интервале ~4.0-10.0 ккал/моль, это димеры (супермолекулы) и цепи (ленты)-(0D и 1D-ансамбли). В слоях (2D)- не выше 5 ккал/моль, для межслоевых взаимодействий и в 3D-сетках получена энергия ниже ~2 ккал/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00361).

Литература.

1. Карпов В. М., Платонов В. Е., Рыбалова Т. В., Гатилов Ю. В. // ЖСХ, 2006, 47(3), 532-539.
2. Рыбалова Т. В., Карпов В. М., Платонов В. Е., Гатилов Ю. В. // ЖСХ, 2007, 48(2), 318-324.
3. Рыбалова Т. В., Карпов В. М., Гатилов Ю. В., Шакиров М. М. // ЖСХ, 2008, 49(3), 520-527.

СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

О. В. Гринева

*Химический факультет Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова*

Согласно данным CSD (ver. 5.30 + 1 update November 2008), 42 % исследованных дифракционными методами органических кристаллических структур построены из химически разных частиц. Среди кристаллов, содержащих только нейтральные молекулы (в том числе цвиттер-ионы), доля гетеромолекулярных кристаллов ниже, однако значительна. Так, среди неполимерных органических кристаллов (отнесены в CSD к группе Organics и, кроме того, не имеют в своем составе атомов металлов IA и IIA групп) с определенными хотя бы для части атомов координатами и без пометок CSD об ошибках или неупорядоченности гетеромолекулярными являются 12%.

Дальнейшее подразделение гетеромолекулярных кристаллов при анализе их строения зависит от задач исследования. Часто в отдельные группы выделяют гидраты (к ним относится 1/3 бинарных, 2/3 тернарных и от 80 до 100% гетеромолекулярных кристаллов с большим числом различных частиц) и кристаллы, содержащие молекулы наиболее распространенных растворителей. В настоящей работе с использованием геометрических и энергетических параметров наиболее подробно проанализировано (на основе данных CSD и оригинальных статей) строение кристаллов, построенных из 1) молекул с аналогичным углеродным скелетом, различающихся заместителями; 2) молекул, не очень сильно (как правило, не более чем в 2 раза) отличающихся по числу атомов углерода, при этом их форма могла быть как очень похожей, так и существенно различной. Обобщены сведения о полиморфизме гетеромолекулярных кристаллов.

Следует иметь в виду, что значительная часть рассмотренных кристаллов была получена в результате исследования определенных супрамолекулярных мотивов ([1-3] и многие другие работы), поэтому удельный вес этих мотивов среди изученных кристаллов не является в целом статистически достоверным, однако наличие (а иногда и отсутствие, например, хлоруглеводородов с близкими по размеру углеводородами или между собой), некоторых сочетаний молекул представляет несомненный интерес.

Литература.

1. J. C. Collings, K. P. Roscoe, E. G. Robins et al. *New J. Chem.*, 2002, 26(12), 1740-1746.
2. J. A. Bis, M. J. Zaworotko. *Cryst. Growth Des.*, 2005, 5(3), 1169-1179.
3. C. B. Aakeröy, D. J. Salmon. *CrystEngComm*, 2005, 7(72), 439-448.

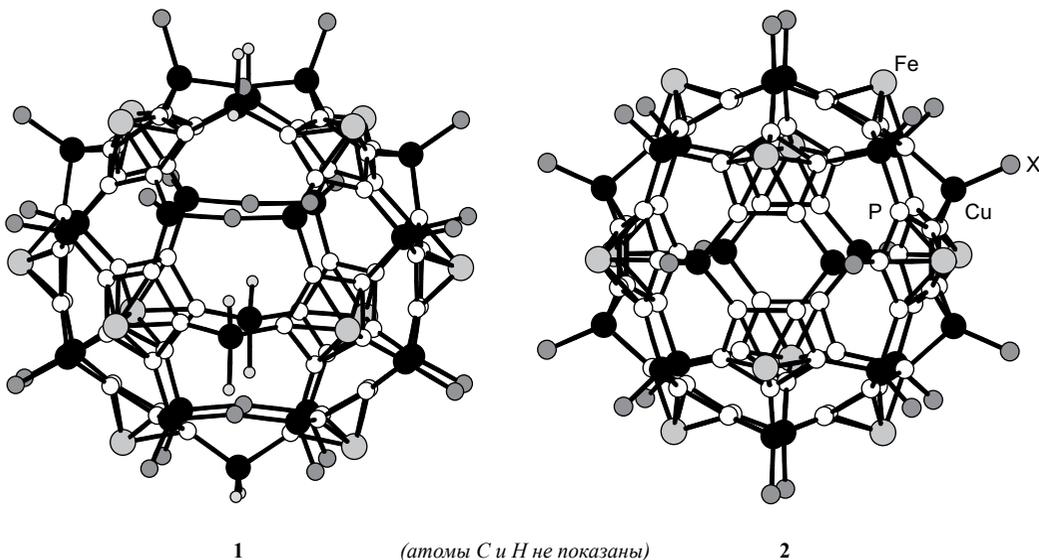
ГИГАНТСКИЕ КВАЗИСФЕРИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(I) И ПЕНТАФОСФОФЕРРОЦЕНА: СТЕРЕО- И КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Е. В. Пересыпкина¹, А. В. Вировец¹, А. Шиндлер², М. Шеер²

¹Учреждение РАН Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева, г. Новосибирск, Россия, peresyp@che.nsk.su

²Университет Регенсбурга, г. Регенсбург, Германия

Пентафосфоферроцен, $[\text{Cr}^x\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$, где Cr^x = замещенный циклопентадиенил, вступает в реакции с CuX ($X=\text{Cl}, \text{Br}$), координируя атомы меди к атомам фосфора плоского пятичленного цикла P_5 . При этом образуются как полимерные продукты^[1], так и квазисферические молекулы^[2-3] двух основных типов с общей формулой $[\{\text{Cr}^x\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuX}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}]$ (**1**) и $[\{\text{Cr}^x\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuX}\}_{20}]$ (**2**) соответственно. При внешнем диаметре ~ 22 и 20\AA молекулы **1** и **2** имеют внутреннюю полость $\varnothing \sim 13.0$ и 11.8\AA соответственно, которая включает в себя гостевую молекулу $[\text{Cr}^x\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1**) или $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (**2**).



Несмотря на присутствие разупорядоченных сольватных молекул (ТГФ, MeCN, CH_2Cl_2 и др.), реализацию специфических невалентных взаимодействий различного типа (π - π , $X \dots \pi$), приводящих к частичной агрегации, квазисферические молекулы **1** в 13 структурах упакованы по искаженному закону ГЦК, ГПУ или ОЦК. Впервые обнаружено взаимодействие между системами P_5 -колец квазисферической и гостевой молекул с расстоянием между плоскостями $3.84\text{-}4.03\text{\AA}$.

Литература.

1. Junfeng Bai, A. V. Virovets, M. Scheer // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, 41 1737
2. J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer // *Science*. 2003, 300, 781
3. M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, in press, doi:10.1002/anie.200900342

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛЕ: СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПОДХОДОВ

И. В. Глухов, Ю. В. Нелюбина, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской Академии Наук, г. Москва, 119991, ул. Вавилова, 28, факс: (7)(499) 135-50-85,
ivglukh@gmail.com*

Исследование природы и роли различных типов межатомных взаимодействий в кристаллах – задача, важная не только для кристаллохимии, но и для более прикладных областей, таких как супрамолекулярная химия и инженерия кристаллов. Однако до сих пор основным подходом к получению информации о различных типах связывания в супрамолекулярных ассоциатах и кристаллах и об их влиянии на геометрические и энергетические характеристики молекул и, как результат, физико-химические свойства материалов является анализ геометрических параметров, получаемых из рутинных рентгенодифракционных данных (длины связей, параметры межмолекулярных контактов и т.п.). Очевидно, что выделить все типы взаимодействий, обеспечивающих «самосборку» молекул, особенно в случае слабых взаимодействий, на основе геометрических критериев невозможно. Использование квантовохимических расчетов изолированных молекул или кластеров также не дает возможности корректной оценки энергии из-за недоучета влияния кристаллического окружения.

При оценке прочности соответствующих взаимодействий анализ геометрии дает только качественное описание и, следовательно, не позволяет оценить вклад межмолекулярных взаимодействий. Привлечение методов квантовой химии также не является решением данной проблемы. Использование теории функционала плотности не всегда дает удовлетворительные результаты в случае слабых взаимодействий, а пост-хартрифовские методы при наличии большого числа частиц в кластере, необходимого для их корректного описания, требуют чрезмерных временных затрат. То же самое касается оценки прочности взаимодействий. Применение периодических расчетов в базе плоских волн также ограничено системами, образованными взаимодействиями одинаковой природы и взаимодействующими частицами одного типа. Описание кооперативных эффектов, т.е. взаимного влияния межмолекулярных взаимодействий, также оказывается трудновыполнимой задачей.

В докладе будет проведен анализ основных подходов, описанных в литературе и используемых на настоящем этапе развития науки. Будут показаны их преимущества и недостатки на примере анализа слабых межмолекулярных взаимодействий различного типа, исследованных нами в рамках систематического изучения супрамолекулярного строения веществ.

ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ И АНОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ (АЭ). ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Л. В. Вилков

*Химический факультет, Московский Государственный Университет
им. М. В. Ломоносова, г. Москва 119991, Россия*

Аномерный эффект (АЭ) является важным фактором, обуславливающим геометрию молекул. Он в основном, проявляется в молекулах, содержащих атомы с неподеленными электронными парами. Благодаря АЭ появляется дополнительное связывание пар атомов. Правда одновременно это вызывает ослабление других связей. В течение ряда лет мы исследовали структуру молекул, особенности которых адекватно объясняются АЭ.

В производных аминов неподеленная электронная пара на основе АЭ позволяет объяснить ортогональную конформацию молекулы – связи С – Cl ортогональны плоскости $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$ в молекуле $\text{O}_2\text{N-}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ и расположены по разные стороны этой плоскости. При этом увеличивается длина связи С–Cl до 1,803(4) Å.

В метоксиметилазиридине (ММА) эксперимент согласуется со сложным конформационным составом – 70% и 30%. Первый конформер соответствует взаимодействию $n(\text{N})\rightarrow\sigma^*(\text{C}-\text{O})$. Конформация соответствует АЭ.

N-азидометилпирролидин – см. стэнд Е. Альтовой et cetera.

Шестичленный цикл диазабициклогексана имеет конформацию ванны, что может быть объяснено АЭ. Используя АЭ, удается интерпретировать конформацию целого класса соединений 1,3,2 – фосфоленна и его производных, в которых найдена конформация конверт и аксиальная связь Р–Х, и атом Р в клапане конверта. При этом установлено значительное удлинение связи Р–Cl. Последнее особенно проявляется в молекуле 1,3-диметил-2-хлоро-2,3-дигидро-1Н-1,3,2-бензодиазофосфола. Показано, что в производных бензола типа трифторметоксибензол и орто-фтортрифторметоксибензол ортогональная конформация около связи С–О согласуется с АЭ.

К сожалению, не во всех молекулах удается однозначно использовать АЭ для объяснения конформации.

В докладе использованы структурные данные, полученные в.н.с., д.х.н. И.Ф. Шишковым, в.н.с., д.х.н. Л.С. Хайкиным, проф., д.х.н. А.В. Беляковым, в.н.с., д.х.н. В.П. Новиковым, проф., д.х.н. Е.Г. Атавиным, в.н.с., д.х.н. О.В. Дорофеевой, к.х.н. Ю.В. Вишневым, асп. Е. Альтовой.

Концепция АЭ полезна, однако в некоторых случаях не имеет однозначного применения.

Литература.

1. F. Weinhold and C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor – Acceptor Perspective*. Cambridge, 2007.
2. E. Juaristi, G. Cuevas, *The Anomeric Effect*. CRC Press, 1993.
3. P. P. Graczyk and M. Mikolajczyk, *Anomeric Effect: Origin and Consequences*. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
4. Э. Кёрби, *Аномерный эффект кислородсодержащих соединений*. Изд. «Мир», М., 1985.

ИЗУЧЕНИЕ СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ПРИ ПОМОЩИ АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

И. С. Бушмаринов, К. А. Лысенко

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской Академии Наук, Российская Федерация, 119991 г. Москва, ул. Вавилова, 28,
факс (495) 135-50-85; bush-i@yandex.ru*

Стереoeлектронные взаимодействия (СВ) в органических соединениях являются одним из важных факторов, определяющих их конформационные предпочтения, реакционную способность и спектральные свойства. Также СВ могут быть выявлены в кристалле на основании характерных изменений длин связей. Однако изменение длин связей различных типов, одинаковое с точки зрения геометрии, может отвечать совершенно несопоставимым изменениям энергии молекулы, что делает геометрический критерий пригодным только для качественной оценки силы СВ. В то же время, в теоретических исследованиях основным и фактически единственным инструментом исследования СВ долгое время являлась локализация орбиталей по схеме NBO – метод, неприменимый для кристаллических структур. Однако недавно было показано [1], что СВ также могут быть рассмотрены путем анализа функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в Молекулах» (АМ) [2]. Поскольку использование мультипольной модели позволяет получить из прецизионных рентгеноструктурных исследований (РСИ) функцию $\rho(\mathbf{r})$ в аналитическом виде, представлялось интересным использовать этот подход для изучения СВ в кристалле.

В качестве объектов исследования выбраны несколько классов органических соединений: насыщенные тиадиазольные гетероциклы (СВ N–C–S), замещенные азиридины (СВ «банановая» связь C–Cl) и цианиды (СВ N–C–N и N–C–C). Для всех рассмотренных соединений проведены прецизионные рентгеноструктурные исследования и квантовохимические (MP2 и/или DFT) расчеты различных конформеров.

На основе полученных результатов выработана схема интерпретации силы СВ на основе теории АМ. Показано, что анализ экспериментального распределения электронной плотности позволяет получить существенную дополнительную информацию о стереoeлектронных взаимодействиях по сравнению с рутинным анализом длин связей. Более того, анализ в рамках теории АМ позволяет выделить даже более тонкие эффекты, чем традиционно применяемый метод NBO.

Литература.

1. K. Eskandari, A. Vila, R.A. Mosquera, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 8491-8499
2. Р. Бейдер, *Атомы в Молекулах. Квантовая теория*, Мир, 2001. [R.F.W. Bader, *Atoms In molecules. A Quantum Theory*, Clarendron Press, Oxford, 1990].

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВЫСОКОТОЧНЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКТОМЕТРЫ КОРПОРАЦИИ SHIMADZU

К. Г. Щербakov

Shimadzu Europa GmbH

*121059, г. Москва, площадь Европы, 2, гостиница «Славянская», бизнес-центр, офис 716
shcherbakov@shimadzu.ru*

Дифрактометры Shimadzu моделей XRD-6000/7000 интегрируют основополагающие результаты фундаментальных и прикладных исследований в области дифрактометрии с новейшими достижениями научного приборостроения и открывают возможность широкого применения рентгеновской дифракции как для решения исследовательских задач, так и для выполнения обычных анализов в любой области приложений. Это достигается, с одной стороны, концепцией их многофункциональности, позволяющей путем комбинирования аппаратных и программных средств получать готовое решение для конкретной аналитической задачи и, с другой стороны, лучшими на сегодняшний день характеристиками «качество/цена», включая аналитические возможности, технические и эргономические характеристики, а также требования безопасности.

В приборах применяются рентгеновские трубки европейских производителей с высокостабильными источниками питания и системой формирования параллельного рентгеновского пучка высокой интенсивности, высокоточные быстро позиционируемые вертикальные гониометры с независимыми приводами по осям θ - θ/θ - 2θ и минимальным шагом $0,0001 - 0,001^\circ$, а также широкий набор приставок для качественного и количественного анализов, программируемого нагрева/охлаждения образцов, измерений тонких пленок, микрообъектов, волокон, аэрозолей, макронапряжений, текстурного анализа с построением прямых и обратных полюсных фигур, автоматизации выполнения анализов и др.

Комплексное программное обеспечение, помимо стандартных функций управления приборами и измерениями (юстировка, сканирование, учет фона, калибровка, обработка результатов, поддержка баз данных PDF-2 и PDF-4 и др.), позволяет автоматизировать процедуры определения типа кристаллической решетки, прецизионного расчёта параметров решетки, разделения налагающихся пиков, расчета степени кристалличности, размеров кристаллитов и микронапряжений, измерения остаточного аустенита, кристаллографического анализа по методу Ритвельда.

Дифрактометры XRD-6000/7000 прекрасно зарекомендовали себя в работе в институтах Российской Академии Наук, университетах и институтах Минвуза, отраслевых научных учреждениях.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ О...Н ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТРОЕНИЕ 3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-ОРТО-БЕНЗО-ХИНОНОВ

Г. К. Фукин

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии
им. Г. А. Разуваева РАН, 603950, г. Н. Новгород, ул. Троицкая, 49, факс: (831) 462-74-97
gera@iomc.ras.ru

Систематическое исследование строения 4,5-ди-замещённых 3,6-ди-*трет*-бутил-орто-бензохинонов (**3,6-Q**) показало, что циклогексадиендионовые фрагменты в **3,6-Q** являются конформационно гибкими. Найдены четыре варианта расположения Me-групп относительно карбонильных атомов кислорода (Рис.1), которые определяют возможные конформации циклогексадиендионовых фрагментов в **3,6-Q**. Проведены соответствующие квантово-химические расчеты и прецизионный рентгеноструктурный эксперимент. Определены энергии внутримолекулярных О...Н взаимодействий (1.89-4.25 ккал/моль).¹ На основе критериев введенных Попельером², эти взаимодействия можно интерпретировать как внутримолекулярные водородные связи.

Работа поддержана НШ-1396.2008.3

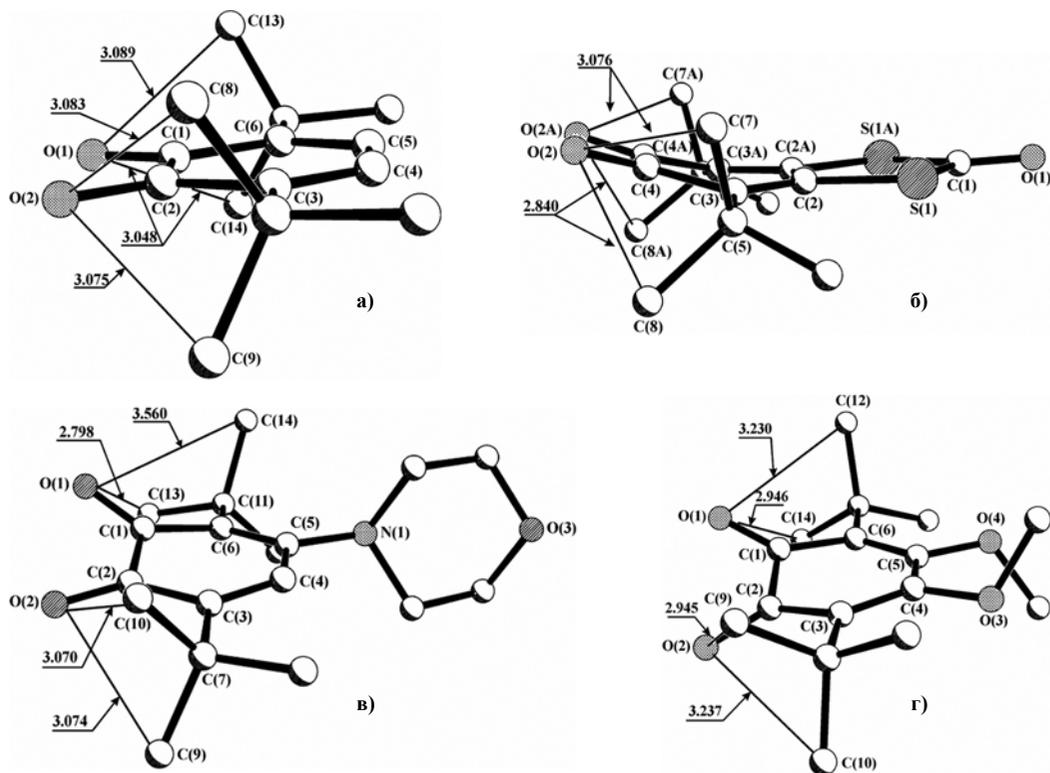


Рис. 1. Основные варианты расположения метильных групп трет-бутильных заместителей относительно карбонильных атомов кислорода.

Литература.

1. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 285, 170-173.
2. P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 1873-1878.

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМОРФИЗМА СМЕКТИЧЕСКИХ И РЕЕНТРАНТНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ. АНОМАЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ

А. П. Воротников

*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, г. Москва
lqc@sky.chph.ras.ru*

Предложен новый подход к исследованию структурного и фазового полиморфизма смектических S_A-N 8СВ и реентрантных $geN-S_A-N$ 6/8 ОСВ жидких кристаллов ЖК методом ЭПР, основанный на переориентации директора \mathbf{n} ЖК в магнитном поле $\mathbf{n} \perp \mathbf{H} \rightarrow \mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$ в области фазовых переходов смектик- нематик N. Высокая точность термостатирования 0,1 К ЭПР спектрометра Bruker позволила установить сосуществование обоих S_A-N мезофаз вблизи T_{S-N} . Увеличение магнитного поля с 0,3 до 0,8 Тл способствует переходу S_A-N , что связано с действием поля на тонкие слои нематика в метастабильной текстуре ЖК вблизи T_{S-N} . Переориентация смектика S_A 8СВ происходит в магнитном поле 5 Тл ЯМР спектрометра и идентифицирована по явному изменению вида спектров ЭПР спинового зонда.

ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ АМОΡФНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОЗИЦИЙ КЛАССИЧЕСКОГО СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

К. Б. Алейникова, Е. Н. Зинченко

Воронежский Государственный Университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1

С точки зрения классического структурного анализа экспериментальная функция радиального распределения атомов (ФРРА) представляет собой функцию межатомных расстояний, в которой удален первый тривиальный максимум в нуле, и которая вследствие идеальной изотропии аморфного вещества обладает сферической симметрией. Для изотропного вещества, содержащего M формульных единиц, каждая из которых включает n атомов, справедлива формула Дебая,

$$I = F^2 = \sum_i^{Mn} \sum_j^{Mn} f_i f_j \frac{\sin(Sr_{ij})}{Sr_{ij}},$$

из которой после несложных преобразований нами было получено равенство:

$$4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{S_{\max}} S \cdot i(S) \sin(Sr) dS = \frac{2r}{\pi M} \sum_i^{Mn} \sum_{i \neq j}^{Mn} \frac{1}{r_{ij}} K_i K_j \int_0^{S_{\max}} \sin(Sr_{ij}) \sin(Sr) dS,$$

левая часть которого представляет собой стандартную формулу для расчета экспериментальной ФРРА [1], а правая может быть использована для расчета любой модели. Мы используем правую часть для расчета модельной ФРРА в рамках фрагментарной модели. Модель в этом случае строится по полным кристаллоструктурным данным кристалла-аналога и представляет собой радиальное сечение его функции межатомных расстояний, каждому из которых придана сферическая симметрия. Дискретная функция Патерсона, построенная по дифракционному эксперименту монокристалла, позволяет однозначно определить его атомную структуру. Сферически симметричная функция Патерсона позволяет идентифицировать тот же кристалл, но в нанодисперсном дифракционноаморфном состоянии. При построении модели параметры экспериментальной ФРРА не используются. Если при сравнении все максимумы модели совпадают с максимумами экспериментальной ФРРА, то аморфное вещество является нанодисперсным аналогом кристалла, по структурным данным которого построена модельная ФРРА. Фрагментарная модель позволяет не только идентифицировать дифракционноаморфное вещество, но и проводить своеобразный фазовый анализ и находить в структуре кристалла те «слабые» места, по которым идет его преимущественное разрушение. В докладе будут приведены примеры идентификации и фазового анализа аморфных веществ с помощью фрагментарной модели.

Литература.

1. Вайнштейн Б.К. // Кристаллография. 1957. Т. 2. № 1. С. 29-35.

THE APEX DUO FAMILY: EXCEPTIONAL VERSATILITY

Martin Adam¹, Holger Ott¹, Michael Ruf²

¹*Bruker AXS GmbH, Oestliche Rheinbrueckenstrasse 49, D 76181 Karlsruhe, Germany
info@bruker-axs.de*

²*Bruker AXS Inc., E. Cheryl Parkway 5, MADISON, WI 53711-5373, United States of America
info@bruker-axs.com*

Recent developments in the generation of X-rays as well as in the detector technology allow the crystallographer for an investigation of smallest and/or weakly diffracting crystals. In addition to that a larger number of chemists get interested in the determination of the absolute configuration of newly synthesized organic or metal organic samples. In many cases these samples are difficult to crystallize or crystals can be obtained which are of extremely poor quality. The APEX DUO is a dual wavelength system using the latest available X-ray source technology combined with most sensitive detectors. This system addresses the increased demand from the scientific community:

- Standard measurements can be carried out using Mo-radiation on a conventional sealed tube generator. The intensity of this setup can be increased by a factor of more than three using the latest monochromator technology. For even weaker diffracting, smallest crystals a sealed tube Microfocus source is available, which comes with high precision multilayer optics.
- The interaction between material and Cu X-ray photons is eight times stronger compared to Mo-X-ray photons. This is why the APEX DUO is equipped with a second X-ray source. The Cu source is an extremely stable Microfocus tube with a very low energy consumption and available for all configuration of the DUO.

The excellent hardware is controlled by an easy-to-use software package. Bruker's APEX2 software is comprehensive package which enables the user to investigate the sample in great detail. The user can start taking a quick shot to investigate the crystal quality. The software guides the user through the subsequent steps of data collection, data integration and scaling. The world most famous structure solution and refinement package is embedded in APEX2 which allows for a smooth progress towards the final report which can be generated within the APEX2 software package. Of course: Switching wavelength never has been easier.

The APEX DUO comes with the APEX II detector – a state-of-the-art CCD detector with a high dynamic range. A choice between a fixed-chi and Kappa sample stage helps the scientist to use an instrument, which fulfils his requirements to the highest possible extend.

The presentation will focus on some daily live application of APEX DUO. Advantages of a number of DUO configurations will be discussed.

OXFORD DIFFRACTION: ADVANCES IN CRYSTALLOGRAPHY

Marcus J. Winter

Oxford Diffraction Ltd., 10 Mead Road, Oxford Industrial Park, Yarnton, Oxfordshire

Since its emergence in 2000 – from the earlier KUMA Diffraction (Wroclaw, Poland), Oxford Diffraction has become the market-leading company in chemical (or “small molecule”) crystallography in Europe. This success has been founded on excellent data-quality and high reliability through a number of innovations: most especially in the development of novel X-ray sources and CCD (charge coupled device) area detector systems. As one example, Oxford Diffraction was the first company to match focussing / monochromating X-ray multilayer optics to a sealed-tube source: to achieve the Enhance Ultra (Cu) source. The Enhance Ultra source is at the heart of the Xcalibur PX Ultra system. This instrument secured a prestigious “R&D 100” award in 2005.

Around 5 years ago, Oxford Diffraction introduced the Gemini system. This is was a revolutionary concept: with permanently co-mounted ‘twin’ X-ray sources – and providing true “just software”, entirely automated switching the Mo K α and Cu K α wavelengths. Gemini was awarded an “R&D” 100’ award in 2005.

Most recently, Oxford Diffraction has introduced the SuperNova range of systems – these with the novel Mova and Nova sources (and, like Gemini, with the Dual Source option.). The Mova and Nova sources are based on microfocus X-ray source technology and include custom-designed proprietary optics. Through the efficiency of this design (and despite running at just 50W power) X-ray brilliances comparable to the latest high power rotating anode systems are achieved. With these advantages, the Nova (Mo) source is powerful for the smallest samples – and, for instance, high pressure crystallography using diamond-anvil cells. Similarly, with the exceptional brilliance of Cu K α available from the Nova source, applications both in chemical and biological crystallography can be addressed. Most particularly, the smallest and most weakly-diffracting crystals are made amenable to study. As one recent example: using the Nova X-ray source / Atlas CCD detector combination we recently collected data from a Cholestane single crystal sample (C₂₇H₄₈) and – using the Bayesian statistical figure of merit method, the absolute configuration was determined absolutely definitively. This is a most impressive result – from a “C/H – only” containing material.

In the Xcalibur, Gemini and SuperNova diffractometer systems, the high performance sources are complemented by a kappa 4-circle diffractometer and the latest CCD area detectors developed by Oxford Diffraction: the Eos, Atlas and Titan. These share features of rapid read-out (less than 0.5 secs. in the typical 1k x 1k pixel mode), 18-bit dynamic range and extremely high sensitivities: thus, Eos has the highest sensitivity of any commercially-available CCD detector – with a gain of 330 electrons per Mo photon.

A number of examples of the use of the Xcalibur, Gemini and SuperNova systems to address some most challenging examples in chemical, physical and biological crystallography will be described.

ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРВЫЧИСЛЕНИЙ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А. В. Дзябченко

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Прогресс в разработке новых молекулярных систем и материалов на их основе с уникальными свойствами требует опережающего развития методов численного моделирования твердотельных структур, которые в молекулярных исследованиях выполняют же роль, что и инструменты инженера-конструктора в проектировании механизмов или объектов строительства. В расчетах сложных молекулярных систем задаче предсказания структур органических кристаллов принадлежит особая роль, поскольку ее решение на конкретных примерах является весьма действенным способом проверки адекватности эмпирических моделей межмолекулярного взаимодействия и эффективности компьютерных программ [1,2]. Дальнейшее развитие существующих методов и программ видится в приложении к проблеме реальной структуры твердых веществ, в том числе содержащей точечные и размерные дефекты упаковки, микрокристаллические домены, а также нанокристаллического и аморфного состояния. Успех реализации этой задачи связан с внедрением технологий супервычислений, позволяющих увеличить скорость вычислений на порядки. Особый интерес вызывают недорогие решения на базе графических процессоров с многоядерной архитектурой, адаптированных для проведения математических расчетов обычного типа (технология Nvidia CUDA).

В докладе рассмотрен подход к предсказанию структур органических молекулярных кристаллов путем глобальной минимизации потенциальной энергии, вычисляемой с эмпирическими атом-атомными потенциалами. Рассмотрены варианты реализации параллельного алгоритма расчета, их достоинства или недостатки в зависимости от архитектуры вычислительных устройств.

Один из вариантов («асинхронный») предназначен для параллельных устройств типа MIMD (Multiple Instruction Multiple Data), действующих как независимые однопроцессорные машины. Это позволяет организовать параллельный процесс на уровне распределения стартовых моделей, когда каждый процессор выбирает из общей памяти очередную стартовую модель, оптимизирует полностью, передает результат в общую память, затем снова обращается за новой стартовой моделью, и т.д. Эффективность такого параллельного кода в идеале близка к ста процентам.

В случае SIMD устройства (Single Instruction Multiple Data), к которым относится Nvidia CUDA, предыдущий вариант не проходит, так как параллельные процессоры обязаны синхронно выполнять одинаковые действия, завершая их одновременно. Здесь эффективен синхронный процесс на уровне вычисления вкладов парных атом-атомных взаимодействий, а также узлов обратного пространства в полную энергию и аналитический градиент системы. Данный алгоритм особенно эффективен в сочетании с т. н. «методом списков» пар атомов и узлов обратного пространства, которые используются для обеспечения гладкости функции энергии.

Работа выполнялась в рамках проекта РФФИ 08-03-00996.

Литература.

1. Дзябченко А. В. *От молекулы к твердому телу: предсказание структур органических кристаллов.* // Журн. физической химии, т. 82, с. 1861 (2008).
2. Day G.M. и др. (всего 31 соавтор). *Significant progress in predicting the crystal structures of small organic molecules – a report on the fourth blind test.* // Acta Cryst. m. B65, с. 107 (2009).

СТРОЕНИЕ, ЭНЕРГЕТИКА И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ

Ю. А. Добровольский

ИПХФ РАН 142432 Московская обл., г. Черноголовка, пр-т Семенова, 1

Проблемы взаимосвязи структуры и энергетики системы водородных связей с параметрами протонного переноса привлекает огромное внимание исследователей как с точки зрения понимания фундаментальных особенностей ионного транспорта в твердом теле, так и в связи с большими потенциальными возможностями их применения в различных твердотельных электрохимических устройствах (топливные элементы, ионисторы, сенсоры и т.д.). Ароматические сульфокислоты представляют собой интерес из-за наличия протонной проводимости в их кристаллогидратах, которая экстремально быстро увеличивается при повышении влажности окружающей среды (без изменения их фазового состава). Кроме того, они являются удобными модельными системами, в которых путем введения заместителей различной природы и варьированием их положения и количества удастся достаточно тонко влиять на систему водородных связей в соединениях.

В ходе данной работы выделены в монокристаллическом состоянии и изучены структура и электротранспортные параметры более 20 алкил-, гидрокси-, карбокси-, нитро- и аминопроизводных ароматических кислот. Для всех соединений установлена молекулярная структура, с использованием квантовохимических расчетов оценена энергия водородных связей и изучены параметры протонного переноса при варьировании температуры и влажности окружающей среды. Для некоторых соединений удалось провести прецизионные рентгенодифракционные исследования с последующим топологическим анализом полученной электронной плотности, оценить перенос заряда между катионом и анионом посредством водородных связей и их энергии взаимодействий.

Обнаружено, что все изученные соединения являются ионными и содержат в своем составе гидратированные формы протона (H_3O^+ , H_5O_2^+ или H_7O_3^+), связанных между собой непрерывной (как правило, двумерной) сеткой водородных связей. Энергия водородных связей составляет 20-30 ккал/моль и близка к энергии активации протонной проводимости в этих соединениях в сухой среде. При этом абсолютная величина проводимости достаточно низка и составляет 10^{-7} - 10^{-9} См/см при 25°C. Появление даже небольшого количества влаги в окружающей среде приводит к экспоненциальному росту проводимости (в некоторых случаях на 6-7 порядков) и резкому падению энергии активации проводимости (до 0,1 – 0,3 эВ) при неизменном фазовом составе. Показано, что подобное поведение может быть связано с хаотическим внедрением небольшого количества сверхстехиометрической воды в кристаллическую решетку соединений. Обнаружено возмущающее действие заместителей на сетку водородных связей, приводящее к изменению энергетики водородных связей и параметров протонного транспорта.

ВОДНЫЕ МОТИВЫ В КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. М. Банару, Ю. Л. Словохотов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет
banaru@mail.ru

В кристаллогидратах органических соединений $RH \cdot nH_2O$ с $n > 1$ молекулы кристаллизационной воды способны формировать Н-связанные агрегаты (мотивы) различной размерности: кольца, цепи, ленты, слои и каркасы. Расположение молекул воды в таких мотивах в ряде примеров соответствует фрагментам структуры льдов высокого давления и аморфных льдов. Преобладающие конфигурации $(H_2O)_m$ в окружении важнейших биоорганических функциональных групп являются вероятными элементами структурирования водных монослоев *in vivo*.

Каждому водному мотиву можно сопоставить граф, вершины которого отвечают местоположению атомов О, а ребра – атомам Н. Такой граф может быть охарактеризован разностью между общим числом атомов Н и числом ребер, в расчете на одну молекулу воды, – величиной, названной Н-избыточностью водного мотива p .

На основании статистического анализа структурных данных Кембриджского банка [1] установлено, что образование водного мотива в кристаллогидрате, как правило, сопровождается взаимодействием всех избыточных атомов Н с Н-акцепторными группами органической молекулы, откуда следует $p \cdot n = k$, где n – число молекул воды в формульной единице, k – число Н-акцепторов, стабилизирующих водный мотив. Подстановка в это выражение наиболее распространенных значений n и k позволяет вычислить наиболее вероятные значения p и с их помощью вывести возможные комбинаторно-различимые графы.

Прогноз вероятных графов, последовательно выполненный для цепей, лент и слоев, подтверждается реальной картиной распределения кристаллогидратов по мотивам. Таким образом, показано и исследовано влияние химической природы органической молекулы на геометрию водного мотива.

Литература.

1. Allen, F. H. // *Acta Cryst.* 2002. V. B58. P. 380–388.
2. Infantes, L., Motherwell, S. // *Cryst. Eng. Comm.* 2002. V. 4. P. 454–461.

МОДЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА НАПРЯЖЕНИЙ УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА И СТЕРЕОХИМИЯ ПОЛИГАЛОГЕНФУЛЛЕРЕНОВ

Ю. Л. Словохотов, И. С. Неретин, С. И. Троянов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет

Для количественного анализа искажений неклассических углеродных остовов в полигалогенфуллеренах C_nX_m предложена простая модель, основанная на гармоническом приближении молекулярной механики и формализме простого метода Хюккеля (ПМХ). В рамках этой модели энергия атомизации молекул C_nX_m в газовой фазе равна:

$$E_{ат} = NE_{C-C} + E_{\pi} + mE_{C-X} - E_{стер},$$

где E_{C-C} – модельная энергия ненапряженной одинарной связи C–C, N – число связей в фуллереновом остове (90 в C_{60} , 108 в C_{70} и т.д.), E_{π} – энергия π -сопряжения в приближении ПМХ, E_{C-X} – энергия экзополлиэдрической связи углерод–галоген, и

$$E_{стер} \approx K_1 \sum (I - I_0)_i^2 + K_2 \sum (\theta - \theta_0)_i^2 = K_1 \sum d_i^2 + K_2 \sum \delta_i^2$$

– энергия стерических напряжений, оцениваемая по отклонениям экспериментальных длин связей C–C (I) и валентных углов CCC (θ) в углеродном каркасе от их стандартных значений (I_0 , θ_0). При разумном выборе параметров E_{C-C} , E_{C-X} , I_0 , θ_0 и резонансного интеграла β в ПМХ модель хорошо воспроизводит экспериментальные энтальпии образования большинства галогенфуллеренов, позволяя сравнивать вклады π -сопряжения и искажения геометрии для серии каркасов C_n неклассического строения. Разброс рассчитанных значений $E_{стер}$, вносимый погрешностями экспериментальных геометрических параметров, для надежно определенных кристаллических структур (50–70 кДж/моль) примерно соответствует точности термодимических измерений.

Предложенная модель использована в обсуждении строения молекул галогенфуллеренов C_nX_m , включая недавно синтезированные производные высших фуллеренов с $n > 70$. Сделаны выводы о наличии единой схемы присоединения атомов F, Cl и Br к остову C_{60} , определены предпочтительные положения изолированных двойных связей и π -сопряженных ареноподобных фрагментов в каркасе молекул C_nX_m с $n > 60$, обсуждаются механизм «диссоциации» областей π -сопряжения при изомеризации галогенфуллеренов и другие стереохимически значимые эффекты. Предсказана возможность ковалентного присоединения иодид-аддендов к молекулам высших фуллеренов, термодинамически запрещенного в случае C_{60} и C_{70} .

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА КРИСТАЛЛОВ АЗАХАЛЬКОГЕНЕНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

И. Ю. Багрянская

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Проведено структурное исследование кристаллических упаковок 97 азахалькогененов с ароматическими заместителями, в том числе полифторированными. В последние годы химия азахалькогененов получила большое внимание вследствие своего фундаментального и практического значения. Причем, если раньше основное внимание уделялось молекулярному строению этих соединений, то сейчас на первый план выходят кристаллохимические аспекты в целом из-за востребованности азахалькогененов в материаловедении, в частности в связи с перспективами создания на их основе молекулярных проводников и/или молекулярных магнетиков. Молекулы азахалькогененов с ароматическими заместителями в кристаллах чаще всего предпочитают супрамолекулярные мотивы стопочного характера, образуя за счет π -стекинг взаимодействий либо 1D супрамолекулярный мотив (бесконечная стопка), либо 0D (димерная пара), либо 2D и 3D супрамолекулярные мотивы, когда стопки или пары дополнительно связаны между собой сокращенными в.-д.-в. контактами. В π -стопках в основном наблюдается геометрическая укладка молекул по типу «грань-к-границы» со сдвигом. Наряду с π -стекинг взаимодействием $Ag...Ag_F$, в кристаллах этих соединений наблюдаются $\pi... \pi$ взаимодействия других типов: $Ag...гетероAg$, $гетероAg...гетероAg$ и наиболее редко встречающееся $Ag_F...Ag_F$. Межплоскостные расстояния для всех типов $\pi... \pi$ взаимодействий варьируются от 3.26 до 3.59 Å, межцентроидные расстояния – от 3.41 до 3.85 Å (в комплексе бензол – гексафторбензол: межплоскостное расстояние 3.40 Å, межцентроидное – 3.76 Å). Также этим соединениям присущи супрамолекулярные мотивы за счет межмолекулярных контактов отдельных атомов и π -систем соседних молекул, в первую очередь это C-H... π взаимодействие с расстояниями H...Cg (центроид соседней π -системы) от 2.47 до 3.38 Å. Наблюдается также C-F... π взаимодействие (расстояния F...Cg находятся в диапазоне от 3.01 до 3.71 Å). Во многих кристаллических упаковках азахалькогененов наблюдаются сокращенные в.-д.-в. контакты Hal...Hal, Hal...N, Hal...H. Для полифторированных соединений, помимо взаимодействий F...H и F...Hal, отметим наличие сокращенных F...F контактов в диапазоне от 2.72 до 2.91 Å. Выявлены новые уникальные супрамолекулярные мотивы для ациклических азахалькогененов, в которых существенно непланарные (пинцето-подобные) молекулы участвуют в π -стекинг взаимодействиях разных типов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – проект № 09-03-00361.

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ С КОНФОРМАЦИОННО ГИБКИМИ МОЛЕКУЛАМИ (НА ПРИМЕРЕ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ХЛОРПРОПАМИДА)

Т. Н. Дребущак^{1,2}, В. А. Дребущак^{2,3}, Е. В. Болдырева^{1,2}

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, НОЦ МДЭБТ*

³*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск*

В структурах молекулярных кристаллов, состоящих из конформационно гибких молекул, важным фактором образования той или иной кристаллической структуры является то, какая именно конформация молекулы будет реализована. Если соединения образуют несколько полиморфных модификаций, между которыми при определенных условиях существуют переходы, рентгеноструктурные исследования таких твердофазных превращений дают важную информацию о подвижности отдельных фрагментов молекулы, что позволяет глубже понять природу полиморфизма. Из-за практической значимости особый интерес представляет изучение полиморфизма лекарственных препаратов. Ранее нами уже были проанализированы структуры четырех полиморфных модификаций сульфатаизола при разных температурах. В данном исследовании проведена серия монокристалльных и порошковых рентгеновских экспериментов с разными полиморфными модификациями антидиабетического лекарственного препарата хлорпропамида при охлаждении до 100 К. Те же образцы были исследованы и методом ДСК. Проведен сравнительный анализ полученных результатов.

Полиморфизм характерен и для сульфатаизола, и для хлорпропамида. Но роль конформационной гибкости молекулы в них разная. И если в сульфатаизоле меняется сетка водородных связей, то в хлорпропамиде при сохранении системы водородных связей меняется конформация молекулы. При твердофазных полиморфных превращениях хлорпропамида наблюдается разворот отдельных фрагментов молекулы на 180°. Найдена корреляция конформации молекулы и плотности полиморфной модификации. Впервые обнаружен низкотемпературный обратимый изосимметрический фазовый переход метастабильной при комнатной температуре ϵ -формы хлорпропамида в новую полиморфную модификацию. Монокристалльный эксперимент позволил определить структуру новой модификации. При сохранении симметрии изменилась конформация молекулы, что привело к скачку параметров элементарной ячейки. Кроме того, оказалось, что эта форма по структурным характеристикам близка к стабильной α -форме. Проанализированы сходства и различия разных полиморфных модификаций.

Работа поддержана грантом CRDF по программе BRHE (RUX0-008NO-06), интеграционным проектом № 109 СО РАН.

НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ 1,3,5,7-ТЕТРАНИТРО-1,3,5,7-ОКТАГИДРОТЕТРАЗОЦИНА: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

С. М. Алдошин, Л. Н. Блинова, С. А. Возчикова, **Н. И. Головина**, Б. Л. Корсунский,
Н. В. Чуканов, Г. В. Шилов

Получена новая полиморфная модификация 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-октагидротетразоцина (ϵ -октоген) и изучена её кристаллическая структура. Монокристалльный рентгенодифракционный эксперимент проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Bruker P-4» (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, температура 200 К, $\theta/2\theta$ -сканирования, в диапазоне θ от 2.66 до 24.99°). Общее число полученных отражений составило 3144, число независимых отражений ($I > 2\sigma(I)$) равно 676. Структура расшифрована прямым методом. Позиции и тепловые параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК, до $R = 0.0659$. Атомы водорода определены геометрически.

ϵ -Октоген – моноклинный, пространственная группа $P2_1/c$, параметры элементарной ячейки: $a = 21.799(5) \text{ \AA}$, $b = 10.913(2) \text{ \AA}$, $c = 10.819 \text{ \AA}$, $\beta = 97.43^\circ$; $V = 2552.15 \text{ \AA}^3$. Элементарная ячейка содержит 10 молекул, три типа неэквивалентных молекул, имеющих конформацию в форме кресла, присутствуют в отношении 4:4:2. Восьмичленные кольца расположены таким образом, что их просветы образуют систему параллельных каналов.

Новая модификация метастабильна в условиях, при которых она кристаллизуется. В результате нагревания до 160°C, а также при растирании в агатовой ступке (при комнатной температуре) ϵ -октоген переходит в β -модификацию. По калориметрическим данным, тепловой эффект этого перехода незначителен и составляет величину порядка –1 Дж/г (точное определение величины теплового эффекта невозможно из-за наложения процесса $\beta \rightarrow \gamma$). На отдельных кристаллах ϵ -октогена удаётся осуществить переход в монокристалл β -модификации. В отсутствие механических воздействий кристаллы ϵ -октогена при комнатной температуре сохраняют стабильность в течение многих суток.

Кристаллы новой модификации имеют гексагонально-призматический или ромбоэдрический габитус. Характерны также уплощённые двойники срастания. Порошковая рентгенограмма хорошо индицируется в ячейке, определённой по монокристалльным данным. Изучены оптические свойства ϵ -октогена. Рентгеновская плотность новой модификации составляет 1.927 г/см³ при 200 К и 1.919 г/см³ при 297 К.

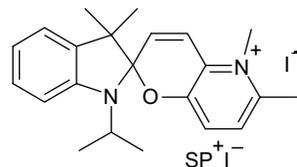
СОЛИ СПИРОПИРАНОВ: ГАЛОГЕНИДЫ И МЕТАЛЛООКСАЛАТЫ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Е. А. Юрьева, Г. В. Шилов, Л. А. Никонова, В. А. Надточенко, С. М. Алдошин

*Институт проблем химической физики РАН, РФ, 142432 Черноголовка Московской обл.,
просп. акад. Семенова, 1, факс: (496) 524-96-76
yurieva@icp.ac.ru*

В настоящее время одно из приоритетных направлений исследований – создание полифункциональных материалов, сочетающих в одной кристаллической решетке несколько физических свойств (механические, оптические, магнитные, электрические), которые трудно или невозможно объединить в традиционных неорганических веществах. Наличие двух физических явлений в таких гибридах позволяет взаимно контролировать и модифицировать эти свойства, добиваясь синергетических эффектов. С этой точки зрения представляется перспективным получение гибридных фотомагнетиков, объединяющих фотохромную и магнитную подрешетки в одной кристаллической структуре.

Катионы спиропиранов (SP^+), способные к фотопревращениям в твердой фазе [1, 2], могут быть строительными блоками для получения таких материалов. Так, на основе двух типов катионов спиропиранов индолинового ряда были получены фотохромные ферромагнетики $SP^+[MnCr(C_2O_4)_3]^-$ [2, 3].



В докладе приводятся данные систематического рентгеноструктурного и фотохимического исследования ряда иодидов и хромоксалатов спиро[индолин-пиранопиридиния], результаты которого объяснили необычную фотохимию этих соединений в кристаллах. Изученные иодиды имеют специфическую кристаллическую структуру – пиранопиридиниевые фрагменты располагаются в рыхлоупакованной части кристалла, которая создает достаточный объем для их обратимой фотоизомеризации после разрыва $C_{\text{спиро}}-O$ связи пиранового цикла, что делает их перспективными фотохромными блоками для синтеза бифункциональных гибридов.

Литература.

1. Bénard S., Yu P., *Adv. Mater.*, 2000, 12, 48.
2. Bénard S., Rivière E., Yu P., Nakatani K., Delouis J.F., *Chem. Mater.*, 2001, 13, 159.
3. Aldoshin S.M., Sanina N.A., Minkin V.I., Voloshin N.A., Ikorskii V.N., Ovcharenko V.I., Smirnov V.A., Nagaeva N.K., *J. Mol. Struct.*, 2007, 826, 69.

СТАЦИОНАРНАЯ И ИМПУЛЬСНАЯ ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ И БИОМИНЕРАЛОВ

В. Г. Изотов¹, Е. С. Ковалева², Г. В. Мамин¹, С. Б. Орлинский¹, В. И. Путляев²,
А. А. Родионов¹, Н. И. Силкин¹, Л. М. Ситдикова¹, Явкин Б. В.¹,
Ю. Д. Третьяков², М. Х. Салахов¹

¹Казанский государственный университет,
Федеральный центр коллективного пользования физико-химических измерений
²Московский государственный университет, Факультет наук о материалах
Nikolai.Silkin@ksu.ru

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) эффективно применяется в геологии, минералогии, кристаллохимии, биоминералогии, он дает ценную информацию при исследованию углеводородов и продуктов их природного и технологического преобразования.

За последние два десятилетия произошли существенные изменения в развитии методологии ЭПР, по-новому раскрывающие возможности этого метода:

- во-первых, сконструированы спектрометры ЭПР работающие в высокочастотном диапазоне (90–300 ГГц), что позволило существенно расширить круг задач решаемых методом ЭПР и дало возможность получать большую информацию по сравнению с традиционной ЭПР спектроскопией (9 ГГц).

- во-вторых, в практике высокочастотного ЭПР стали широко использовать двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР).

- и наконец, развитие получили импульсные методики для высокочастотного ЭПР.

В работе проведено исследование неорганических кристаллов и биоминералов, выполненное на спектрометр ЭПР W-диапазона (95 ГГц) ELEXSYS–680), с возможностью работы как в стационарном, так и в импульсном режимах.

Были изучены следующие объекты: кристаллы шеелитов, активированные ионами гадолиния, природные и искусственные наноалмазы, порошки наногидроксиапатита, полупроводники ZnO, органоминеральный матрикс биологических объектов.

Исследования показали значительные преимущества перехода на более высокую частоту, такие как высокое разрешение, чувствительность, малый объем изучаемого образца (0.3x0.3x3мм).

Результаты проведенных исследований демонстрируют, что использование современной высокочастотной ЭПР-спектроскопии позволяют выявить кристаллохимические особенности многих природных и синтетических объектов.

Работа выполнялась при поддержке гранта РНП–6183.

СИММЕТРИЙНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР. ПРИМЕР ГАЗОГИДРАТОВ

А. Л. Талис, Г. Ф. Терещенко, И. А. Ронова, А. А. Реу

*Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва
talishome@mail.ru*

Образованные молекулами воды полиэдры-полости газогидратов обладают некристаллографической симметрией, поэтому определение структурных закономерностей их строения требует аппарата, выходящего за рамки классической кристаллографии [1]. Например, объединяемые в кристалл клатрата-IX геликоиды с кристаллографическими винтовыми осями 4_1 (вращение на 90°) из слегка деформированных додекаэдров [2] являются аппроксимантами геликоидов с некристаллографическими осями $15/4$ (вращение на $(360/15) \cdot 4 = 96^\circ$) из идеальных додекаэдров.

Показано, что 3-мерная евклидова реализация системы конструкций алгебраической геометрии определяет трехуровневую (кластер – геликоид – объединение геликоидов) схему сборки упорядоченных тетракоординированных структур. В частности, 8-мерная решетка E_8 , поле Галуа GF(11) и группа Матье M_{12} задают единственную последовательность конструкций, которая выделяет уникальный класс 24-вершинных, 14-гранных, простых полиэдров с 4, 5 и 6-угольными гранями. В качестве примера априори выведены графы 10 стереоэдров из этого класса, включая параллелоэдр Федорова. Вторая координационная сфера E_8 использована для вывода упорядоченной некристаллической алмазоподобной структуры, которая представляет собой геликоидальное объединение конечных трубок (из допустимо деформированных $\langle 110 \rangle$ – цепочек алмаза) с поперечными 5-, 6-, 7-циклами и нецелочисленными винтовыми осями.

Развиваемый подход [3] позволил получить структурную модель образования газогидрата и выхода молекул газа из него. В частности, фазовое превращение газогидрат I – лед рассматривается как результат трансформации стержней из 24-вершинных тетракадекаэдров в стержни из усеченных 24-вершинных октаэдров с трансформацией последних в стержни льда. Из усеченного октаэдра молекула-гость «выталкивается» через боковой декацикл для снижения энергии системы. Оставшийся пустым, усеченный октаэдр «схлопывается» в 24-вершинный кластер льда. В масштабе всего стержня его трансформации реализуются шарнирным прокручиванием цепочек водородных связей, которые обеспечивают выход молекул-гостей при минимальных энергетических затратах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00740а), программ ОХНМ РАН ОХ-06 и Президиума РАН П-20.

Литература.

1. Самойлович М. И., Талис А. Л. // Кристаллография. 2007. Т.52. №4. С.599.
2. Шевельков А. В. // Соросовский образовательный журнал. 2004, Т.8. №2. С. 44.
3. Самойлович М. И., Талис А. Л., Терещенко Г. Ф. // ДАН. 2009. Т.425. №4 С.471.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ ИЗОЦИАНУРАТОВ

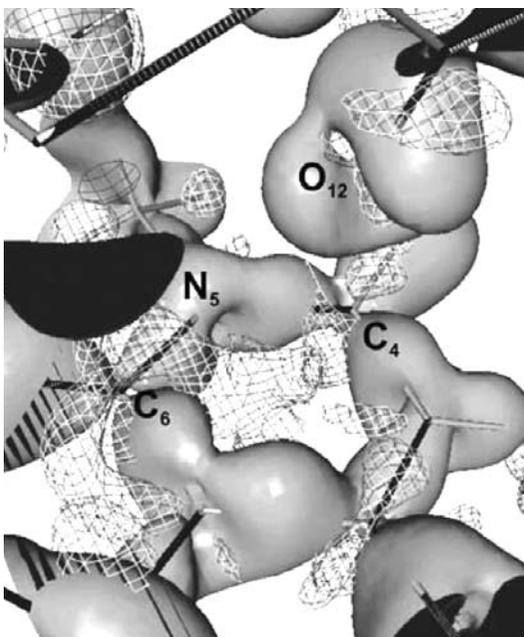
Ю.К. Воронина¹, И. А. Литвинов¹, К. А. Лысенко²

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

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

С целью изучения межмолекулярных взаимодействий в кристаллах производных изоциануратов был проведен их рентгеноструктурный анализ, который показал, что основными типами межмолекулярных взаимодействий, присутствующих в кристаллах изоциануратов, являются взаимодействия $\pi \dots \pi$ и НЭП... π типов со значительным преобладанием последних.

Анализ НЭП... π взаимодействий в рамках геометрического и топологического подходов показал их связывающий характер и позволил оценить энергию взаимодействий этого типа в сравнении с энергией взаимодействий $\pi \dots \pi$ и СН...О типов.



Проведенный топологический анализ функции распределения электронной плотности в рамках теории Р. Бейдера, полученной по данным прецизионного рентгеноструктурного исследования и квантово-химических расчетов методом DFT для 1[1-(метоксикарбонилметилтио)метил]-3,5-диметилизоцианурата, показал, что энергия межмолекулярных взаимодействий СН...О и НЭП... π типов в кристаллах изоциануратов составляет 1.27 ккал/моль и 2.05 ккал/моль; в свободном состоянии – 1.5 ккал/моль и 1.4 ккал/моль соответственно. Анализ карты распределения деформационной электронной плотности в области НЭП... π взаимодействия показывает, что НЭП(О)... π взаимодействие обусловлено переносом заряда с неподеленной пары электронов атома кислорода на разрыхляющую орбиталь π -системы изоциануратного цикла

Кроме того, с целью оценки энергии различных типов межмолекулярных взаимодействий в свободном состоянии, был проведен ряд квантово-химических расчетов для изолированных молекул и ассоциатов, образованных за счет различных межмолекулярных взаимодействий с последующим топологическим анализом функции распределения электронной плотности, которые показали, что СН...О, $\pi \dots \pi$ и НЭП... π взаимодействия в изученных системах носят связывающий характер и их энергия составляет 2.89 ккал/моль, 1.28 ккал/моль и 0.5-0.9 ккал/моль соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-00696-а).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА В КРИСТАЛЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

А. Ф. Сайфина, А. Т. Губайдуллин, В. П. Губская, И. А. Нуретдинов

*Учреждение Российской Академии наук Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,
420008, г. Казань, ул. Арбузова, 8*

Органические производные фуллера C₆₀ привлекают внимание исследователей в связи с возможностью применения их в качестве биологически активных соединений и созданием новых наноматериалов на их основе.

В данной работе приведены результаты исследований серий органических производных фуллера C₆₀, их супрамолекулярной структуры и роли различных типов межмолекулярных взаимодействий в ее формировании. Интересной особенностью соединений фуллера является их активное участие в π-электронных взаимодействиях как между собой, так и с другими ароматическими соединениями. В связи с этим определен акцент был сделан на анализ кристаллической упаковки, образующейся за счет взаимодействий фуллерен...фуллерен.

Установлена молекулярная структура и выполнен анализ супрамолекулярной организации в кристаллах фосфорилированных производных фуллера C₆₀, сведения о которых на сегодняшний день отсутствуют в кристаллографических базах данных. Показано, что взаимодействия фуллерен...фуллерен происходят преимущественно между пятичленными циклами (по типу 5/5).

На примере производных с тиофеновыми заместителями – 61-бис-(3-тиофенметилкарбоксо)метано-[60]-фуллеренов – было изучено влияние растворителя на образование супрамолекулярной структуры, образующейся в кристаллах за счет взаимодействий фуллерен...фуллерен, обнаружены полиморфные и псевдополиморфные кристаллические формы данного соединения. Показаны возможности дизайна кристаллической упаковки путем целенаправленной перекристаллизации и смены типа растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты №09-03-00931 и №08-03-01006) и Программ фундаментальных исследований №27 и №18 Президиума РАН.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Н. В. Щебетовская

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
Донецкая обл., Украина, 86123, ул. Державина, 2, г. Макеевка,
cluck@mail.ru*

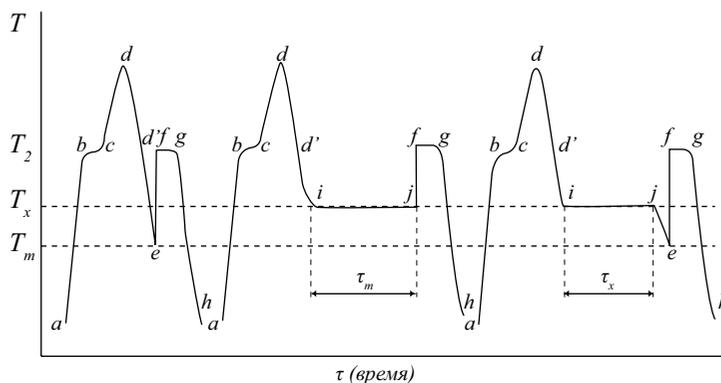
В работе проведены экспериментальные исследования влияния термической предыстории жидкой фазы на характер кристаллизации дифенила (д-Ф), дибензила (д-Б) и антрацена (А) методом циклического термического анализа. Исследования проводили на образцах массами 0,1 г при скоростях охлаждения $\sim 0,10$ К/с.

В зависимости от величины перегрева наблюдалось 2 вида кристаллизации: квазиравновесная (КРК) и неравновесно – взрывная (НРВК).

Переход от КРК к НРВК для этих веществ зависело от времени предварительного прогрева жидкой фазы относительно температуры плавления T_L . При слабых перегревах выше T_L и дальнейшем охлаждении, предкристаллизационное переохлаждение было близко к нулю, а при дальнейшем прогреве кристаллизация происходила с переохлаждением (для д-Ф $\Delta T \approx 12$ К, д-Б - ≈ 23 К, А - ≈ 8 К). Дальнейшее увеличение перегрева и число термочиклов не влияли на величину переохлаждения.

Установлено также, что изотермическая выдержка расплава А в области переохлаждения $\Delta T = 7$ К в течение 10 мин приводила к самопроизвольной взрывной кристаллизации. Для д-Ф и д-Б при изотермической выдержке в течение длительного времени самопроизвольной кристаллизации не наблюдалось. Кристаллизация в этом случае происходила лишь при понижении температуры до T_m .

Особенности кристаллизации ароматических углеводородов показаны на рисунке (1 – кристаллизация с переохлаждением, 2 – самопроизвольная кристаллизация для А, 3 – кристаллизация для д-Ф и д-Б).



РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ И СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ BRUKER AXS

Д. Г. Голованов, В. Н. Прибора, Н. В. Яковлев

*ООО «Брукер», 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, тел: +7(495) 502-90-06
dg@bruker.ru*

Метод рентгеновской дифракции является незаменимым для анализа фазового состава материалов и определения кристаллической структуры монокристаллов, а также для контроля на всех стадиях производства. Фактически, соотношение и структурная организация кристаллических фаз определяют механические, прочностные и иные свойства материала. Анализ напряжений и текстурирования позволяет быстро и надежно определить изношенность, усталость и прочностные характеристики конструкции, а также изучить свойства поверхности для адаптации технологии производства. Для исследования микровключений или свойств материала в малой области, незаменимым средством является рентгеновский микроанализ. Широкий спектр областей применения рентгенодифракционных методов исследования позволяет получить исчерпывающую информацию об анализируемом объекте и использовать полученные данные для контроля качества предприятия.

В России пользователями оборудования BRUKER являются ведущие университеты и институты Российской академии наук, крупнейший российский производитель утеплительных материалов – корпорация ТехноНИКОЛЬ, а также крупные производители и поставщики стекла: Glaverbel (в том числе Клин-Glaverbel), PPG, Guardian, SaintGobain, Sibelco (включая Раменский ГОК), ГомельСтекло, Вишневогорский ГОК, Сергиево-Посадский Стекольный Завод и многих других.

Фирма имеет большой опыт применения аналитических приборов в промышленности, что позволяет нашим специалистам помогать пользователям отрабатывать методики конкретных аналитических задач, включающих вопросы пробоподготовки и калибровки аналитических систем.

НАНОКРЕМНИЙ: МЕТОД ОГРАНИЧЕНИЯ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛОВ

Л. А. Асланов¹, В. Н. Захаров¹, М. А. Захаров¹, А. Л. Камышный², Ш. Магдаси²

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

²*Институт прикладной химии, Иерусалимский университет, г. Иерусалим, Израиль.*

Как электрохимическое травление крупных кристаллов кремния, так и синтез мелкодисперсного кремния посредством восстановления галогенидов и алкилгалогенидов кремния приводят к очень широким распределениям частиц кремния по размерам, причем основная их масса (до 95%) имеет размеры много большие, чем 1-3 нм, т.е. не представляет интереса для фото-, катодо- и электролюминесценции, а также для применения в оптоэлектронных приборах.

Для ограничения размеров кристаллов кремния тремя нанометрами и менее использовались карбены, получавшиеся восстановлением 1,3-диалкилимидазолия в процессе восстановления тетрабромсилана натрием или цинком. При восстановлении магнием нанокристаллы кремния не образовывались. Для изучения нанокристаллов кремния были использованы трансмиссионная электронная микроскопия, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, фотолюминесценция. Кристалличность наночастиц кремния доказана методом электронной дифракции. В докладе обсуждаются условия получения наночастиц кремния.

Исследования выполнены при поддержке грантом РФФИ – МНТИ №06-03-72009.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ПЕРХЛОРАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИ- И ШЕСТИВАЛЕНТНЫХ АКТИНИДОВ

М. С. Григорьев, Н. Н. Крот

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

Разработаны методы синтеза перхлоратных комплексов актинилов, впервые получены, в том числе в виде монокристаллов, 7 перхлоратных комплексов актинилов. Проведено рентгеноструктурное исследование (автодифрактометр Bruker KAPPA APEX II) полученных монокристаллов, а также низкотемпературной модификации известного ранее $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_2$.

Обнаружено, что низкотемпературные модификации (100 К) $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_2$, отличаются от известной структуры $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_2$, изученной при комнатной температуре [1], причем низкотемпературные структуры соединений U(VI) и Np(VI) при близких параметрах ячейки и одинаковой пространственной группе отличаются друг от друга ориентацией одного из анионов ClO_4^- и системой Н-связей. При комнатной температуре $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_2$ имеет ту же структуру, что и $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_2$ – с разупорядоченными перхлорат-ионами. $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_2$ как при комнатной температуре, так и при 100 К имеет структуру, существенно отличающуюся от структур пентагидратов перхлоратов U(VI) и Np(VI).

Впервые получено рентгеноструктурное подтверждение координационного взаимодействия между катионами NpO_2^{2+} , NpO_2^+ и перхлорат-ионами. В $[\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, изоструктурном известному $[\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ [1], перхлорат-ионы играют роль монодентатных лигандов, в $[(\text{NpO}_2)_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5]$ – бидентатно-мостиковых. Для нескольких перхлоратных соединений Np(V) обнаружено образование катион-катионных связей, играющих принципиально важную роль в формировании кристаллической структуры.

Впервые получены рентгеноструктурные данные для катион-катионных взаимодействий ионов $\text{NpO}_2^+ - \text{UO}_2^{2+}$, в перхлоратных растворах которых около 50 лет назад было открыто такое взаимодействие [2].

Литература.

1. Fischer A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003. V. 629. P. 1012.
2. Sullivan J.C., Hindman J.C., Zielen A.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. V. 83. P. 3373.

ТОПОЛОГИЯ КАРКАСОВ В СТРУКТУРАХ МОНО-, ПОЛИЯДЕРНЫХ И КЛАСТЕРНЫХ ЦИАНОКОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЛАНТАНОИДОВ

А. В. Вировец, Е. В. Пересыпкина

*Учреждение РАН Институт неорганической химии СО РАН
им. А. В. Николаева, г. Новосибирск, Россия
vir@che.nsk.su*

Большое разнообразие цианидных соединений обусловлено амбидентным характером CN⁻-лиганда, способного координировать катионы металлов атомами С и N. Особый интерес представляют каркасные (с трехмерной сеткой связей) цианиды, зачастую обладающие интересными магнитными и сорбционными свойствами, в связи с чем систематическое исследование их структуры имеет высокую практическую значимость. В данной работе нами проведен анализ более семисот комплексных цианидов, в которых атомы металлов связаны в каркас только посредством CN-групп. С помощью программ комплекса TOPOS при содействии проф. В. А. Блатова (Самарский госуниверситет) было проведено топологическое упрощение структур путем «стягивания в точку» фрагментов, связанных между собой цианидными мостиками, и построения таким образом упрощенного графа связности. Далее все рассмотренные структуры были классифицированы путем сравнения их упрощенных графов связности с известными на данный момент 67931 графами, хранящимися в 13 топологических базах данных TOPOS.

Показано, что наиболее типичными из 176 топологических типов цианидов являются тип алмазной решетки (**dia** по терминологии О'Киффи) и примитивной кубической решетки (**pcu**). При этом первый более характерен для органических веществ, тогда как тип **pcu** в основном составляют сложные неорганические (в том числе кластерные) комплексы. Сюда же входят и структуры типа берлинских лазурей, многочисленность которых обусловлена большим практическим значением этих соединений. Рассмотрено влияние геометрии координационного узла на топологию получающегося каркаса. Кроме того, впервые систематически проанализированы каркасные структуры 37 кластерных цианокомплексов, таких как $[M_6X_8(CN)_6]^{n-}$, $[M_4X_4(CN)_{12}]^{n-}$ (M = Mo, W, Re, X = халькоген, n=3-8), $[Nb_4OX_4(CN)_{12}]^{6-}$ и др. в сравнении с моноядерными аналогами. Показано, что в большинстве случаев усложнение координационного узла приводит к радикальной смене топологии получающегося каркаса, в том числе к реализации уникальных каркасов, таких как **soc** в $Cs_2M[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$, M = Co, Mn.

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ МОДУЛЬНОГО ПОДХОДА В СИНТЕЗЕ СЛОИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. О. Чаркин

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

Благодаря уникальному набору важных в прикладном отношении свойств и богатству кристаллохимии интерес к неорганическим и гибридным органо-неорганическим соединениям со слоистыми структурами возрастает в течение многих десятилетий. Слоистые флюориты, антифлюориты и перовскиты представляют собой наиболее интенсивно изучаемый подкласс, в котором широко представлены сверхпроводники, сегнетоэлектрики, суперионные проводники, катализаторы фотоокисления органических загрязнителей и селективного окисления метана, ловушки токсичных и радиоактивных ионов и т.д. Очень велика вероятность получения в этом классе мультиферроиков – сегнетоэлектриков-ферромагнетиков. Для этого класса соединений очень типичны реакции «самосборки» сложных структур из более простых предшественников (реакции метатезиса), приводящие к уникальным наборам метастабильных соединений. Возрастающая потребность в новых представителях, свойствах, ужесточение требований к химическому составу ставят вопрос о создании подходов к априорной оценке возможностей существования, методов синтеза и величин проявляемых свойств. К настоящему времени такие подходы разработаны лишь на эмпирическом уровне в пределах узких групп структурно-родственных соединений.

Одним из наиболее общих и перспективных решений поставленной проблемы является модульный подход, рассматривающий отдельные слои как строительные блоки (модули) кристаллических структур. Этот подход во многом аналогичен подходу к синтезу органических соединений, основанному на рассмотрении функциональных групп. Специфика модульного подхода к классификации, прогнозу и синтезу слоистых неорганических структур состоит в двумерно-бесконечном характере строительных модулей, широких возможностях варьирования химического состава, образовании сложных «многослойных» структур и т.д.

Имеющийся на текущий момент экспериментальный материал достаточно разрознен и не позволяет провести обобщения, необходимые для разработки более общего количественного подхода. Поэтому нами были проведены систематические исследования трех обширных групп слоистых флюоритов и перовскитов: оксогалогенидов и оксохалькогенидов висмута, оксогалогенидов свинца и оксохалькогенидов и оксопниктидов РЗЭ. На основании полученных данных удалось сформулировать эмпирические полуколичественные критерии оценки существования, с помощью которых удалось предсказать несколько десятков новых структурных типов и более 200 их новых представителей.

Спецификой кристаллохимии слоистых соединений, в особенности соединений висмута, является возможность образования «многослойных» структур, содержащих слои трех и более типов. Анализ полученных нами результатов свидетельствует, что критерии совместимости модулей, разработанные для наиболее простых (двухслойных) структур, могут быть применены и к более сложным, при этом в качестве строительных модулей выступают уже не отдельные слои, а их сочетания (т.е. сами двухслойные структуры). При этом возникают дополнительные условия устойчивости, связанные с возможностью распада на более простые электронейтральные фрагменты. Таким образом, модульный подход в применении к слоистым структурам дополняется иерархическим подходом к описанию и анализу кристаллических структур.

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ИЗОМОРФНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ХРИЗОБЕРИЛЛА ПО ДАННЫМ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Н. А. Громалова, А. М. Горяева, Н. Н. Еремин, В. С. Урусов

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова,
Геологический факультет*

С использованием разработанного в [1] набора межатомных потенциалов для атомистического моделирования простых и сложных оксидов бериллия, который отлично воспроизвел их структурные, упругие и термодинамические свойства, был проведен анализ локальной структуры твердых растворов в системе: BeAl_2O_4 - BeCr_2O_4 - BeFe_2O_4 . Расчеты велись в сверхячейке $4 \times 2 \times 2$ структурного типа оливина в пр.гр. $P1$ со снятой нетрансляционной симметрией, что обусловлено реальной структурой твердого раствора. Расчеты оптимальной атомной геометрии проводились по программе GULP 3.0, а анализ локальной структуры твердых растворов для различных катионных соотношений - по пакету компьютерных программ ODSS [2]. Были построены гистограммы межатомных расстояний Me-Me, Me-O и O-O, объемов октаэдров MeO_6 , а также оценены значения податливостей катионных позиций и определены группы наиболее сдвигаемых из идеальных позиций атомов.

Проведенный анализ показал, что две различные катионные позиции в структуре типа хризоберилла исключительно чувствительны к своему атомному наполнению: наблюдается резкое предпочтение вхождения атомов Al в позицию M1, а более крупных атомов Cr (Fe) в позицию M2. «Сдвигаемость» ω кислородной подрешетки оказалась сопоставима с соответствующими значениями ω для катионов, в то время как для изоморфных систем на основе корунда $\omega(\text{O})$ примерно вдвое больше чем у катионов [3]. Это связано с наличием в кристаллической структуре хризобериллов более жестких, чем MeO_6 -октаэдров структурных фрагментов – тетраэдров BeO_4 , которые сильно ограничивают возможности анионов к смещениям. Рассчитанные степени релаксации λ октаэдров в твердом растворе сопоставимы с ограниченными литературными экспериментальными данными. При этом наблюдается четко выраженная корреляция зависимости λ от величины общей структурной единицы в изоморфной смеси, что является хорошей иллюстрацией правила содействия изоморфизма.

Работа получила финансирование грантов НШ-1880.2008.5 и РФФИ 09-05-00403-а.

Литература.

1. Громалова Н. А., Еремин Н. Н., Урусов В. С. // Всероссийская конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Миасс, 2009, Сборник тезисов, Стр. 124-126.
2. Еремин Н. Н., Деянов Р. З., Урусов В. С. // Физика и химия стекла, Т34, №1, 2008, С.11-23.
3. Талис Р. А. и др. // Всероссийская конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Миасс, 2009, Сборник тезисов, Стр. 270-272.

НОВЫЕ РАЗНОАНИОННЫЕ ОРТОСОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА КОСНАРИТА

Д. В. Фирсов, М. В. Суханов, В. И. Петьков

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, 603950 Россия
petkov@uic.nnov.ru*

Работы по изучению изоморфных замещений в орто-группировках структуры минерала коснарита $KZr_2(PO_4)_3$ (синтетический аналог $NaZr_2(PO_4)_3$, **NZP**) ограничены сведениями о полной или частичной замене фосфора кремнием, мышьяком или серой, часто не содержат информации о строении промежуточных членов, не отличаются систематичностью. Актуальными остаются вопросы кристаллохимического моделирования, синтеза и изучения структуры новых разноанионных NZP-соединений.

В работе синтезированы осадительным методом и изучены с применением рентгенографического, ИК-спектроскопического и микрозондового анализов разноанионные соединения со структурой NZP в системах $NaZr_2(TO_4)_{3-x}(T'O_4)_x$ (Т, Т' – Р, As, V).

Зависимости параметров ячейки синтезированных ортосоединений от состава имеют монотонный характер и свидетельствуют об образовании непрерывных (Т, Т' – Р, As) и ограниченных ($0 \leq x \leq 1.5$, Т – As, Т' – V; $0 \leq x \leq 0.4$, Т – Р, Т' – V) твердых растворов. Образование твердых растворов в системе арсенат-фосфатов во всей области составов, несмотря на значительные различия длин связей As–O и P–O (1.53 и 1.69 Å), свидетельствует о высокой изоморфной емкости NZP-структуры. Верхний предел температурной устойчивости твердых растворов составляет 1173 К. Образование ограниченных твердых растворов ванадат-фосфатов обусловлено не только большим различием длин связей V–O и P–O (1.71 и 1.53 Å), но и электроотрицательностей замещаемых атомов. Малое различие длин связей As–O и V–O (1.69 и 1.71 Å) позволяло надеяться на образование непрерывных твердых растворов в ряду арсенат-ванадатов, однако высокая температура синтеза, превышающая верхний предел температурной стабильности арсенат-ванадатов (~1223 К) с $x > 1.5$, позволила получить твердые растворы лишь в ограниченной области составов.

Методом Ритвельда изучена кристаллическая структура ванадат-фосфата $NaZr_2(VO_4)_{0.4}(PO_4)_{2.6}$ и арсенат-фосфата $NaZr_2(AsO_4)_{1.5}(PO_4)_{1.5}$. Оба соединения имеют структуру NZP и тригональную симметрию (пространственная группа $R\bar{3}c$). Их смешанный каркас $\{[Zr_2(TO_4)_{3-x}(PO_4)_x]^{-}\}_{3\infty}$ построен из изолированных ZrO_6 -октаэдров и (Т,Р) O_4 -тетраэдров (Т – V, As). Атомы натрия занимают позиции в полостях каркаса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00082).

МНОГОЛИКОСТЬ ПЕРОВСКИТА И ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО МУЛЬТИФЕРРОИКА BiFeO_3

Н. В. Подберезская, А. И. Смоленцев, Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, В. Е. Федоров

Учреждение РАН Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
podberesz@che.nsk.su

О структурной неоднозначности перовскита CaTiO_3 свидетельствуют данные классических минералогических учебников, основанные на конкретных определениях кристаллических структур этого минерала. Первоначальные определения (1926, 1946 гг.) дают кубическую структуру (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $a = 3,795 \text{ \AA}$), дальнейшие исследования показывают, что структура его либо моноклинная псевдокубическая с удвоенными параметрами (пр. гр. $P12_1/m1$), либо ромбическая (пр. гр. $Pbnm$, $a \approx 5,38$, $b \approx 5,44$, $c \approx 7,65$) и ее вариации с перестановкой осей. Считают, что его структура относится к структурному типу GdFeO_3 . Поскольку кристаллы перовскита имеют форму, свойственную минералам кубической сингонии, его считают псевдокубическим.

Соединение BiFeO_3 известно более 50 лет, и было много работ по поиску условий получения этого уникального по своим свойствам материала. В настоящее время исследования часто проводятся на порошках, основным недостатком которых является нарушение однофазности. Нами изучены условия кристаллизации феррита висмута из нестехиометрического расплава системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (избыток Bi_2O_3) и получены кристаллы разных морфологических типов, охарактеризованные комплексом физических и химических методов: рентгеновской дифрактометрии РФА (PhilipsPW-1700, CuK_α), ИК-спектроскопии «SCIMITAR FTS 2000», оптической микроскопии (Olimpus BX60), микрозондирования (Jeol JXA-8100) дифференциально-термического анализа (STA 449 C Jupiter, скорость нагревания 10 град./мин на воздухе) и РСА (автоматический дифрактометр Bruker-Nonius X8APEX с двухкоординатным CCD детектором, MoK_α -излучение ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), графитовый монохроматор, $\theta_{\text{max}} = 36,27^\circ$, кристалл размерами $0,10 \times 0,10 \times 0,20 \text{ мм}^3$).

Структурные исследования монокристалла BiFeO_3 проведены в несколько этапов. Экспериментальный материал получен в полной сфере обратного пространства и использован в структурных расчетах для трех вариантов выбора элементарных ячеек: 1) в гексагональной установке тригонально-ромбоэдрической пр. гр. $R\bar{3}$ - с параметрами $a = 5,5809(2)$, $c = 6,9362(6) \text{ \AA}$; 2) используя слабые рефлексы, позволяющие удвоить период вдоль оси c , уточнили структуру BiFeO_3 в пр. гр. $R\bar{3}cH$ ($a = 5,5809$, $c = 13,8728 \text{ \AA}$); 3) на последнем этапе проведен анализ исходного массива экспериментальных данных на основе удвоения всех параметров исходной ромбоэдрической ячейки ($a_R = b_R = c_R = 3,966 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 89,44^\circ$), но в триклинной системе. Проведен сравнительный анализ полученных результатов и сделаны выводы относительно влияния структурных особенностей на необычность свойств соединения.

КЛАССИФИКАЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ГРУПП ПО МАКСИМИННЫМ УГЛАМ И РЕДКИЕ КЧ

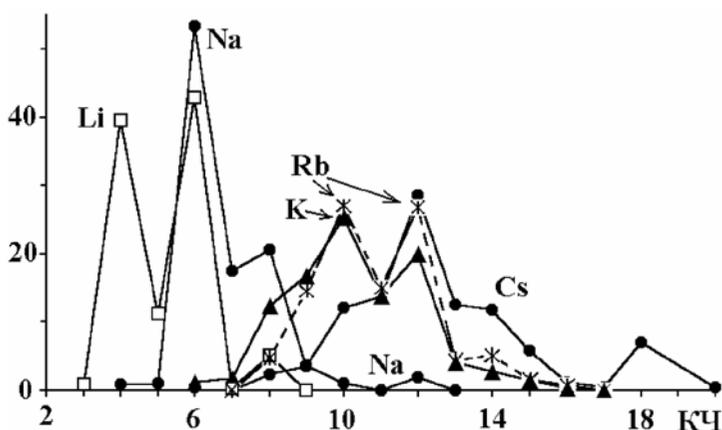
В. Б. Налбандян

*Южный федеральный университет, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7
vbn@sfnedu.ru*

Общепринято представление о критических соотношениях радиусов, ограничивающих координационные числа (КЧ), хотя оно опирается на необоснованное предположение, что размер атома или иона в направлении связи – такой же, как и в направлении, где нет связи. Сама концепция ионных радиусов тоже подвергалась критике, т.к. их абсолютные значения не поддаются однозначному определению. В данной работе предлагается иная интерпретация того же правила, основанная на представлении о максиминном валентном угле - максимально возможном значении наименьшего из валентных углов в данной координационной группе (КГ). Валентные углы определяются экспериментально, а их максиминные значения вычисляются теоретически. Они табулированы для 24 КГ до КЧ 12.

Квадрат, квадратная пирамида, тригональная бипирамида и октаэдр имеют одно и то же значение максиминного угла: 90° . Если существует группа AX_5 , значит, соотношение размеров А и Х позволяет иметь валентный угол $XAX = 90^\circ$. Но тогда для А возможна и октаэдрическая координация, а шесть связей - лучше, чем пять. Так просто объясняется редкость КЧ 5 по сравнению с КЧ 4 и 6, по крайней мере, в структурах с одинаковыми лигандами, – даже там, где оно ожидается на основе валентности, как в твёрдых пентагалогенидах. Аналогично, максиминные углы одинаковы для КЧ 11 и 12 и почти одинаковы для КЧ 7 и 8. Это объясняет редкость КЧ 7 и 11. Все эти факты иллюстрируются огромным статистическим материалом. Пример:

Процент разных КЧ в кислородных соединениях (V. A. Blatov, L. V. Pogilyakova, V. N. Serezhkin):



Это, конечно, не относится к случаям, где атомы окружения связаны друг с другом. Например, в пероксогруппах расстояние О-О гораздо короче, чем между несвязанными анионами кислорода, поэтому в пероксокомплексах КЧ катиона может быть больше, чем в оксосоединениях, а расстояния О-О и углы О-М-О резко неравноценны.

КЧ 5 становится предпочтительным лишь в редких специфических случаях, например, из-за особенностей электронной структуры (неподелённая пара, эффект Яна–Теллера и др.).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В НОВОСИБИРСКЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Б. П. Толочко

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск
Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения, г. Новосибирск*

Основные преимущества синхротронного излучения (СИ) по сравнению с другими источниками: высокая яркость, короткая длина импульса излучения, управляемая временная структура, непрерывный спектр, поляризованное излучение.

Для исследования нанобъектов и нанотехнологий используются станции синхротронного излучения: 1) рентгеновского малоуглового рассеяния; 2) EXAFS спектроскопии; 3) дифрактометрии с высоким разрешением; 4) экстремальных состояний вещества «ВЗРЫВ»; 5) рентгенофлуоресцентного анализа; 6) дифракционное кино; 7) LIGA технологий.

При исследовании синтеза детонационных наноалмазов методом скоростного малоуглового рентгеновского рассеяния (временное разрешение 125 нс, экспозиция 1 нс) впервые получена информация о кинетике зарождения алмазов и динамике их роста. Обнаружено, что алмазы образуются не сразу за фронтом детонации, как считалось раньше, а в области разгрузки, на расстоянии сравнимом с диаметром взрывчатки.

Проведена серия экспериментов по исследованию поведения наноматериалов в экстремальных условиях. В частности получена информация о поведении аэросила при ударноволновом воздействии. В этом эксперименте получена уникальная информация, необходимая для определения параметров уравнения состояния аэросила. Обнаружено, что при скоростях ударника меньше 2,8 км/с в аэросиле не происходят структурные изменения, а при превышении этого предела структура разрушается.

Квантовые точки – это технологический прорыв в создании новых электронных устройств. СИ позволяет исследовать их электронную и атомную структуру методами NEXAFS, EXAFS.

Мезопористые структуры типа MCM41 – новый перспективный наноматериал для катализа. СИ позволяет исследовать *in situ* динамику самосборки мезопористых структур и определять их характеристики.

Механохимические технологии позволяют получать принципиально новые наноматериалы, обладающие уникальными свойствами. На пучках СИ исследовался процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в механохимическом композите Ni/Al. Эта классическая для СВС система после механохимической обработки приобрела принципиально новые свойства: сменился механизм реакции, снизился энергетический порог инициализации реакции, на порядок возросла скорость реакции.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ

А. Н. Шмаков

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

Для проведения эффективных исследований структуры материалов необходимым условием является наличие высококачественного источника рентгеновского излучения. Такой источник должен обладать: 1) высокой интенсивностью, для того чтобы получать экспериментальные данные с требуемой точностью за разумные времена, работать с сильно разбавленными системами или следить за динамикой процесса во времени; 2) высокой естественной коллимацией, чтобы обеспечивать достаточное энергетическое и пространственное разрешение аппаратуры; 3) непрерывным гладким спектром в широком интервале энергий фотонов, чтобы в каждом конкретном эксперименте выбирать наиболее удобную рабочую энергию излучения; 4) определенными хорошо известными поляризационными характеристиками. При этом все перечисленные требования должны выполняться одновременно. Соответствующими параметрами обладает излучение, испускаемое ультрарелятивистской заряженной частицей при ее движении по криволинейной траектории – синхротронное излучение (СИ).

В настоящее время в мире насчитывается более трех десятков специализированных накопителей электронов – источников СИ. В каждом таком центре СИ ведутся работы по исследованию структуры материалов различными рентгенодифракционными и рентгено-спектральными методами. Ежегодно количество публикаций по этим тематикам исчисляется сотнями. В России имеется два таких исследовательских центра – Курчатовский Центр Синхротронного Излучения и Нанотехнологий в Институте атомной энергии им. И. В. Курчатова РАН, Москва, и Сибирский Центр Синхротронного и Терагерцового Излучения в Институте ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск.

Сибирский Центр СТИ располагает тремя специализированными экспериментальными станциями, на которых выполняются рентгенодифракционные исследования материалов: 1) станция «Дифрактометрия Высокого Разрешения и Аномальное Рассеяние», предназначенная для прецизионного изучения структуры поликристаллических материалов; 2) станция «Дифракционное Кино» для выяснения характера структурных превращений под действием высоких температур в условиях реакционной среды; 3) станция «Дифрактометрия с энергией фотонов 30–34 кэВ» для исследования изменений структуры при высоких давлениях. На станциях реализованы различные экспериментальные методики, позволяющие получать результаты, которые чрезвычайно трудно, а иногда и принципиально невозможно получить на традиционной рентгенодифракционной аппаратуре. Кроме того, на станции «EXAFS-спектроскопия» проводятся рентгеноспектральные эксперименты по исследованию локальной структуры химических соединений.

В докладе кратко представлены основные характеристики экспериментальных станций, системы монохроматизации излучения, системы детектирования. Описаны используемые методики, приведены наиболее интересные экспериментальные результаты, полученные на станциях в Сибирском Центре СТИ за последние несколько лет. Изложены также основные перспективы развития Сибирского Центра СТИ.

ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Э. Е. Левин

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет
119992, Россия, г. Москва, Воробьевы горы, 1, стр. 3*

В связи с огромным интересом, существующим в настоящее время в отношении наноструктурированных или сильно дефектных материалов существует проблема анализа их структурных несовершенств, таких как средние размеры областей когерентного рассеяния, концентрации дислокаций, наличия дефектов упаковки и других дефектов. Традиционным методом исследования кристаллических веществ, с помощью которого можно получить интегральную информацию об исследуемом объекте, является рентгеновская дифракция. В последнее время достигнут значительный прогресс в этой области; разработаны методы, позволяющие, например, в ряде случаев одновременно анализировать искажения дифракционного профиля вызванные размерным эффектом и присутствием дислокаций.

В настоящее время существует очень широкий круг бесплатного программного обеспечения, предназначенного для извлечения микроструктурной информации об исследуемом объекте из его дифрактограмм (рентгеновских или нейтронных). В докладе приведена классификация программ по интегрированным методам и кругу объектов, а также представлены примеры работы таких программ как PM2K и MAUD на различных объектах: нанодисперсной платине на углеродном носителе, электролитических осадках палладия на золотой подложке, оксвольфраматных пленках на платиновой подложке.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН СЛОИСТЫХ КАРБОНАТОВ И БОРАТОВ

В. В. Бакакин, Ю. В. Серёткин

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск
Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск*

В карбонатах и орто-(3)-боратах первичными строительными единицами служат треугольные анионные группы $(\text{CO}_3)^{2-}$ и $(\text{BO}_3)^{3-}$. Для них характерно встраивание в двухмерные тригонные сетки и образование слоистых структур как последовательности таких слоёв-сеток. Компонентами-напарниками являются катионы с зарядом от 1+ до 6+ и координацией от 3 до 12, а также F^- , O^{2-} , H_2O . В работе несколько десятков представителей слоистых структур систематизированы с учётом следующих факторов.

а. *Типы сеток.* Анионные сетки $[(\text{tO}_3)]$, где $\text{t} = \text{C}^{4+}$, B^{3+} ; выделение элементарных ab -ячеек: 3-узельных, 6-узельных (ортогональных с $b = a\sqrt{3}$) и 9-узельных ($a' = b' = a\sqrt{3}$). Анионно-катионные сетки $[\text{A}(\text{tO}_3)]$, где А крупный катион; выделение ab -ячеек: 4-узельных, 8-узельных и 12-узельных. Исключения: хантит $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, бенстонит $\text{Ba}_6\text{Ca}_6\text{Mg}(\text{CO}_3)_{13}$.

б. *Рельеф сеток.* Слои-сетки гладкие или гофрированные – с наклоном (tO_3) групп или их смещением по высоте («клавишные») до 1 Å. Корреляция с размерами катионов.

в. *Типы позиций и координации катионов.* Мелкие катионы t – в треугольной петле (или около); среднеразмерные (реже и крупные) М – между двумя петлями как межсеточные связи; крупные А – с к.ч. 6, 6+3, 6+6 или 6+3+3 в одной, в двух смежных или в трёх сетках.

г. *Вставные сетки.* В карбонатах и боратах с дополнительными анионами (F^- , $(\text{UO}_2)^{2-}$, O^{2-} , $(\text{SO}_4)^{2-}$ и др.) основные слои-сетки перекладываются «вставными»: 3-узельные $[(\text{tO}_3)]$ – сетками $[\text{X}_3]$, где X – анион, катион или вакансия; 4-узельные $[\text{A}(\text{tO}_3)]$ – также 3-узельными смешанными $[\text{X}_3]'$ с петлями большего размера и другой ориентации.

г. *Количество слоёв.* В зависимости от состава и симметрии: 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 15, 18 слоёв с периодом c от 4.46 Å – $\text{KCa}(\text{CO}_3)\text{F}$ – до 47.78 Å – $\text{SrAl}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$.

д. *Симметрия.* Характерная – ромбоэдрическая (6 разных пространственных групп) или гексагональная (8 пр. гр.). Для ряда структур с сетками $[\text{A}(\text{tO}_3)]$ симметрия понижена до ромбической или моноклинной.

Как масштабированные аналоги ортоборатов с тех же позиций рассмотрены слоистые структуры триборатов с треугольными анионами $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$.

Для соединений с преобладанием крупных тяжёлых катионов интересен так называемый катионно-каркасный аспект. Пример, структура $\text{Ti}_3(\text{CO}_3)\text{F}$ как двухслойная упаковка Ti^+ с F^- в октаэдрах и $(\text{CO}_3)^{2-}$ в общей (расширенной) грани двух пустых октаэдров.

Работа финансово поддержана РФФИ (гранты 07-05-00742 и ИИД-а 08-05-91304).

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОКСИДАХ ВАНАДИЯ (V) И ВИСМУТА (III) ВБЛИЗИ ЛИНИИ СОЛИДУС

С. А. Петрова, Р. Г. Захаров, В. Л. Лисин, Н. А. Ватолин

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

Процессы плавления являются весьма распространенными и известными физическими явлениями, однако выяснение их механизмов остается одной из сложнейших и до конца еще не решенных проблем современной науки.

Методами высокотемпературной рентгенографии исследованы структурные превращения в оксидах V_2O_3 и V_2O_5 в субсолидусной области и непосредственно вблизи линии солидус при нагревании, а также в процессе кристаллизации.

Исследования проводили на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS), оснащенный высокотемпературной камерой НТК1200 (Anton Paar) с возможностью вращения образца и позиционно-чувствительным детектором VANTEC, в геометрии параллельного пучка и контролируемой атмосфере.

Оксид ванадия сохраняет орторомбическую структуру практически до плавления. Учитывая, что в большинстве случаев ближний порядок в жидкости близок к структуре соответствующего вещества в твердом состоянии, ранее структурный фактор жидкого оксида ванадия рассчитывали для комплексов на основе орторомбической кристаллической структуры, однако это не давало удовлетворительного согласия с экспериментальными данными [1]. Проведенные исследования в области предплавления (660–670°C) показали, что в пределах 1–2 градусов перед температурой плавления оксид ванадия претерпевает структурные превращения в направлении повышения симметрии кристаллической решетки. При охлаждении была получена новая полиморфная модификация оксида ванадия, стабильная до комнатной температуры.

Оксид висмута в области предплавления имеет ГЦК-структуру, поэтому основное внимание было уделено возможному переходу из ГЦК в ОЦК-структуру [1], учитывая, что последняя, как более рыхлая, способствует возрастанию амплитуды колебаний атомов, в результате чего энтропийный вклад в свободную энергию становится более существенным.

Исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования ИМЕТ УрО РАН (ЦКП «Урал-М»).

Литература.

1. Э. А. Пастухов, Н. А. Ватолин, В. Л. Лисин, В. М. Денисов, С. В. Качин. Дифракционные исследования высокотемпературных расплавов. Екатеринбург, УрО РАН, 2003, 354 с.

СТРУКТУРНЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АМОРФНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИЛИКАТОВ

С. Д. Кирик

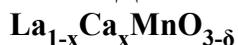
Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

К числу неорганических материалов, привлечших в последнее время интенсивное внимание, относятся наноструктурированные (мезоструктурированные) силикаты и их аналоги. Важные характеристики этих новых пористых материалов: высокая удельная поверхность, достигающая величины $1200 \text{ м}^2/\text{г}$, контролируемый, с узким распределением размер пор, располагающихся в строгом геометрическом порядке, позиционируют их как очень перспективных кандидатов в качестве носителей для катализаторов, адсорбентов, молекулярных сит, каркаса для различных композиционных материалов, темплатов для молекулярного кастинга и т.п. Упорядоченное строение мезоструктурированных силикатов задается способом их синтеза: жидкокристаллическим темплатированием. Наиболее наглядной из возможных структур является строение наподобие пчелиных сот. Гексагональные ячейки пор имеют строго повторяющийся размер, например 35 \AA для материала МСМ-41, и стенки толщиной 8 \AA , состоящие из аморфного кремнезема. Несмотря на аморфность вещества, наличие периодичности в мезомастшабе ($2\text{--}50 \text{ нм}$) позволяет наблюдать дифракцию. Именно обнаружение дифракционной картины в малоугловой области позволило Беку с авторами в 1992 году обратить внимание на эти вещества, упоминавшиеся в литературе ранее, и открыть их замечательные свойства.

Настоящее сообщение посвящено описанию методики порошкового рентгеноструктурного исследования мезоструктурированных материалов. Первые попытки количественного описания рентгеновской дифракции основывались на молекулярном моделировании и расчете дифракции от монолитных геометрически правильных блоков. Эти результаты качественно правильно описывали рентгенограмму, однако были непригодны для определения количественных характеристик структуры.

При разработке нашего подхода к описанию рентгеновской дифракции на мезоструктурированных материалах были использованы формализм метода Ритвельда и генерация структурных факторов путем фурье-трансформации непрерывной функции электронной плотности по объему ячейки. Расчет экспериментальной карты плотности производится из амплитуд, выделенных из экспериментальной рентгенограммы, процедурой ЛаБейла. Параметры аналитической функции плотности, а также профильные параметры подвергаются уточнению. Аналитическая функция структуры разрабатывается индивидуально для каждого вида материала на основании предварительных данных электронной микроскопии. В сообщении будут приведены результаты по моделированию рентгенограммы различными функциями. Методика была применена к изучению деталей строения материалов МСМ-41, МСМ-48, SBA-15 и некоторых других. Показано, что можно определить точные значения толщины стенки и форму пор, наличие и расположение дополнительного вещества в порах. Преимущества рентгеновского исследования перед электронной микроскопией состоят в том, что имеется возможность точного определения геометрических параметров, и, допустимо изучение веществ в процессе их образования «in situ». Например, прямым способом было показано, что стенки пор в материалах МСМ-41, МСМ-48 имеют одинаковую толщину примерно $8\text{--}9 \text{ \AA}$, что объясняет их родство. Адсорбционные методики, применяемые для исследования текстурных характеристик, ограничены изучением веществ с удаленным темплатом. Результаты, полученные дифракционными исследованиями, позволили понять и предложить молекулярную модель многих материалов, и объяснить некоторые их свойства.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДАХ



Е. Ю. Герасимов^{1,2}, В. И. Зайковский^{1,2}, С. В. Цыбуля^{1,2}, Л. А. Исупова¹

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

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

Твердые растворы состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ со структурой типа перовскита широко известны благодаря своим экстраординарным магнитным и электронным свойствам. Каталитические свойства этих растворов зависят от методов приготовления и степени замещения катионов Са. Как известно, увеличение содержания Ca^{2+} повышает подвижность анионов O^{2-} в системе, что положительно влияет на каталитическую активность образцов, но снижает их термическую стабильность. В определенных условиях это приводит к сегрегации кислородных вакансий, а также к распаду твердых растворов.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей микроструктуры перовскитоподобных оксидов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, методами РФА и ПЭМВР в зависимости от метода синтеза и последующих термообработок. По литературным данным, а также проведенным ранее исследованиям можно установить, что фазовый состав, микроструктура и термостабильность материала значительно зависят от метода и температуры синтеза, а также и дальнейшей термообработки образцов. Так при использовании образцов, синтезированных методом полимерно-солевых композиций, в реакции окисления метана происходит существенно изменение микроструктуры образцов, а именно наблюдается образование и последующее упорядочение планарных дефектов в плоскостях (101).

При моделировании процесса восстановления в образцах нами использовалось «in situ» прокаливание в вакууме (10^{-4} торр) в высокотемпературной рентгеновской камере до 1100°C . В ходе эксперимента по нагреву образца в образце $x = 0.8$ происходит выделение нанокристаллических частиц (~ 10 нм) фазы Mn_3O_4 эпитаксиально связанных со структурой перовскита. При прокаливании в вакууме образцов, также как и в реакционной среде, наблюдается упорядочение кислородных вакансий с образованием протяженных планарных дефектов, а также с формированием сверхструктурного упорядочения в образцах синтезированных разными методами.

Работа выполнена при поддержке проекта № 2.1.1/729 Программы Рос. Образования «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009–2010 гг.)

X-RAY DIFFRACTION CHARACTERIZATION OF NANOMATERIALS USED IN IMAGING APPLICATIONS

T. N. Blanton

*Eastman Kodak Company, Research Laboratories, Rochester,
New York, 14650-2106, USA*

Digital imaging is composed of capture, storage, and display of an image. Whether it is a digital camera, SD card, ink jet printer, or liquid crystal display, the growth of nanotechnology is having an impact on advances in imaging technology.

Nanoparticulate materials are generically defined as being smaller than 100 nm. These nano materials can demonstrate unique properties that differ significantly from the bulk state. Analytical techniques capable of characterizing the composition and micro (nano) structure of materials are critical for continued growth in the imaging industry. X-ray diffraction is one of the tools available for analyzing solids and has become an important method for evaluating nanomaterials. Examples will be presented describing an assortment of nanomaterial analyses, including phase identification, crystallite size determination, superlattice generation, and new materials development.

PRECESSION ELECTRON DIFFRACTION AND 3D ELECTRON DIFFRACTION TOMOGRAPHY : NEW TECHNIQUES FROM AB-INITIO STRUCTURE ANALYSIS OF NANOCRYSTALS TO TEM PHASE AND ORIENTATION MAPS FOR ANY MATERIAL

S. Nicolopoulos¹, M. Nickolsky²

¹*NanoMEGAS SPRL Brussels, Belgium*
www.nanomegas.com

Consultant International Union of Crystallography, Electron crystallography commission

²*IGEM RAS, Moscow, Russia*

Precession electron diffraction (PED) is a new promising technique for electron diffraction patterns collection very close to kinematical condition (like in x-ray diffraction) allowing this way to solve ab-initio crystal structures of nanocrystals. Diffraction pattern(s) are collected while the TEM electron beam is precessing on a cone surface; this way, only few reflection are simultaneously excited at the same time, therefore dynamical effects are strongly reduced. Compared to the normal selected area electron diffraction PED has the following advantages:

- Oriented ED patterns can be obtained even if the crystal is not perfectly aligned to a particular zone axis (ZA). We can then collect reliable ED patterns very quickly without need to accurately align the crystals along ZA, which is very useful when dealing with beam sensitive materials (zeolites, pharmaceutical, proteins, etc.)
- Geometry of PED patterns contain full information on the crystal symmetry (space and point group) of unknown nanocrystals (no CBED is needed for accurate SG determination).
- PED intensities are kinematical, (X-ray like), up to a thickness of 100 nm and they can be used to solve the structure of very small nanocrystals in a semi-automatic way.
- PED technique can be used in older or new TEM (100–400 kV) and is very effective tool to upgrade older instruments to modern electron diffractometry equipments.

The new developed (adaptable at every TEM) precession interface “spinning star” can also take control of the TEM beam, scanning with a small step (5-35 nm, depending on TEM source) through a sample surface (typically a net of 300x300 points in a surface of few square microns) resulting in a collection of a big number of diffraction patterns (up to 300 x 300 collected with a CCD camera). Individual diffraction patterns can be compared one by one by cross-correlation techniques with a series of generated simulated diffraction patterns (templates) of all possible orientations and (known) phases at the scanned area. Resulting high quality (nm resolution) orientation and phase maps in TEM are much superior than equivalent EBSD–SEM orientation maps; moreover there is no need for specific surface specimen preparation (like in EBSD–SEM) , as with our technique all diffracting crystals have enough signal to produce high resolution orientation maps. Such orientation and phase maps in any materials may be produced in few minutes, making the technique highly attractive for high throughput TEM structure analysis.

On the other hand another exciting development in electron crystallography is the 3dim diffraction tomography technique which consists in an automatic collection of a series of randomly oriented diffraction patterns in precession mode of the same crystal through the whole TEM angular range (usually from -45° to $+45^{\circ}$) at 1° angular intervals. The resulting 3d electron diffraction set of reflections can be visualized as clear 3d picture of the reciprocal cell of the crystal; exciting applications like direct cell determination, crystal defect (like twinning or streaking) or industrial applications like polymorph screening are possible now.

ОТРАЖЕНИЕ ЛАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНЫХ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА ДИФРАКТОГРАММАХ

Н. И. Наумкина, В. В. Власов, А. А. Шинкарев (мл.)

ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»,
naumkina-n@rambler.ru

Природные слоистые алюмосиликаты имеют широкое распространение, входя в состав глинистых минералов осадочных пород, почв. Некоторые из них, например, монтмориллонитовые или смешанослойные минералы, отличаются способностью к разбуханию, за счет подвижности слагающих их пакетов из двух Si-O-тетраэдрических слоев и одного (Al, Mg, Fe)-октаэдрического слоя, скрепленных межслоевыми катионами или водой. Кристаллохимические особенности определяют их потребительские свойства. Однако они же делают глинистые минералы одним из самых сложных объектов для изучения. Уточнение структурных параметров, диагностика фазового состава, расчет количественных соотношений методом порошковой рентгенографии требует своих методических приемов, касающихся приготовления препарата, условий регистрации, обработки полученных данных.

Наиболее чувствительным к структурным изменениям является первый базальный рефлекс d_{001} , значение которого варьируется от 1,2 нм до 3,85 нм в зависимости от минерального вида, типа межслоевых катионов (Ca, Na, NH_4 и др.) или замещения их на органические катионы (получение органо-монтмориллонитового комплекса). Если на порошковом препарате мы наблюдаем только первый базальный рефлекс d_{001} и полосы двумерной дифракции $hk = 02$ и 06 (рис. 1, а), то на обработанных препаратах возрастает интенсивность первого рефлекса, максимум сдвигается в область малых углов и проявляются базальные отражения других порядков ($002 - 003 - \dots$), образующие целочисленную серию от d_{001} (рис.1, б). После прокаливания величина d_{001} становится близкой к значению межплоскостного расстояния исходной глины (рис. 1, в).

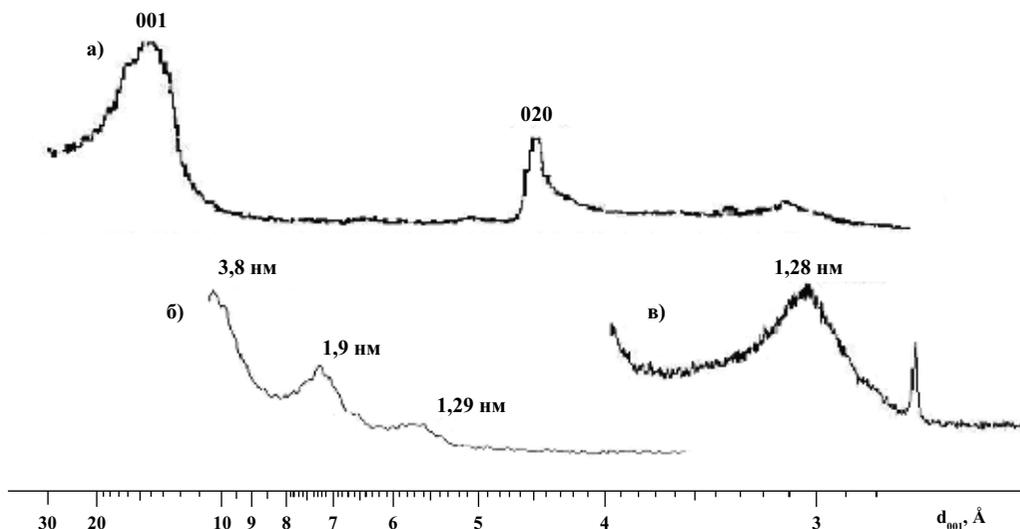


Рис. 1 Проявления лабильности слоистой структуры природного алюмосиликата на дифрактограммах: исходный образец (а), фрагменты малоугловой области дифрактограмм интеркалированного (б) и прокаленного (в) препаратов.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПРИРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

И. П. Косачев¹, Л. М. Ситдикова², В. Г. Изотов²

¹*Институт органической и физической химии КазНЦ РАН, г. Казань*

²*Казанский государственный университет*

kosachev@iopc.knc.ru

Открытие крупных месторождений нефти в условиях больших глубин вновь поднимает проблему каталитической трансформации простых углеводородных флюидов в соединения нефтяного ряда как вероятного пути формирования залежей углеводородного сырья. В роли природных катализаторов таких преобразований могут выступать слагающие земную кору породы с большой удельной поверхностью, в частности, глинистые минералы. Экспериментальная проверка возможности использования тонкодисперсных монтмориллонитовых глин в качестве катализатора синтеза углеводородов из метана была проведена на образцах ряда месторождений РТ. Результаты исследований показали, что в достаточно мягких условиях (до 3000°C) в присутствии водных минеральных растворов происходит более 60% конверсии метана с образованием новых соединений.

Изучение глинистых минералов в ходе эксперимента выявило, что каталитическая система активно меняется. Это выражается в деградации и повышении энтропии смектитовой и смешаннослойных фаз – их слюдизации, что подтверждается рентгеноструктурным контролем изменения динамики параметров кристаллической решетки исследуемых катализаторов. Наиболее активная реакционная способность каталитической смеси наблюдается при температурах около 2500°C. При более высокой температуре происходит разрушение тетраэдрических сеток структуры смектитов и появление дополнительных количеств тонкодисперсного кварца. Структурные дефекты природных глин, приводящие к возникновению наноразмерных трубок и фуллереноподобных структур, способствуют повышению их каталитической активности до уровня, достаточного для инициирования трансформации метана. Дополнительный вклад в снижение энергетического барьера вносит способность небольших по размеру молекул метана проникать в межслоевые пространства слабо связанных сеток кристаллических решеток, размеры которых могут меняться от одного до нескольких нм. Увеличение частоты взаимодействия молекул «гостя» – метана со стенками слоя «хозяина» – атомов кислорода глинистой матрицы в своеобразном «нанореакторе» способствует разрыхлению связи С–Н. Благодаря этому активация молекул метана и его конверсия происходит при значительно более низких температурах, чем в случае с другими катализаторами.

Таким образом, природные глинистые комплексы при определенных условиях способствуют генерации из метана сложных углеводородных систем нефтяного ряда на больших глубинах. Кроме того, природные глины могут служить основой для создания катализаторов, применяемых для решения проблем химической конверсии природного газа в GTL-технологиях («gas to liquid»).

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУР

С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
borisov@che.nsk.su*

Поскольку каждая кристаллическая структура представляет собой баланс локальных сил межатомных химических взаимодействий с силами, создающими дальний порядок, кристаллохимия призвана анализировать обе составляющие этого баланса. Информацией о длинах межатомных связей, валентных углах, формах координационных полиэдров и типах их связей друг с другом заполнены сейчас структурные работы. Реже обсуждаются проблемы упаковки, симметрии, величины и наборы трансляций. Многолетними исследованиями разных классов структур было доказано, что кристаллическое состояние образуется путем упорядочения позиций атомов (и центров их «жестких» атомных группировок) системами параллельных равноудаленных плоскостей (Борисов, 1992). На этом построен предлагаемый алгоритм кристаллографического анализа.

Так, определяющими основной облик большинства структур неорганических соединений (фторидов, оксидов, сульфидов и т.д.) служат плотнозаполненные атомами системы кристаллографических плоскостей в области $2 \text{ \AA} < d_{hkl} < 4 \text{ \AA}$. Возникнув независимо друг от друга, они образуют псевдотрансляционные подрешетки, которые, сопрягаясь между собой, приводят структуры вещества в кристаллическое состояние с истинной трансляционной решеткой. Фундаментальную информацию о строении получаем при переходе к элементарным ячейкам, построенным на основании плотнозаполненных кристаллографических плоскостей, в результате чего любая сложная многослойная структура предстает в двумерном аспекте в один - два атомных слоя толщиной. Атомные позиции приближены к точкам пересечений взятой за основание плоскости с другими плотнозаполненными плоскостями и образуют характерные плоские сетки разных конфигураций. Небольшие кластерные группировки, компактные комплексные анионы или катионы могут наравне с другими атомами занимать узлы этих сеток. Крупные «строительные блоки» при кристаллизации упаковываются так, что их собственные плотнозаполненные атомами сечения выстраиваются в общие для всей структуры кристаллографические плоскости (Борисов и др., 2002, 2009). Таким образом, кристаллографический анализ структуры – это нахождение кристаллографических плоскостей, наиболее заполненных разными сортами атомов (как совместно, так и отдельно), исследование их взаимных пересечений, вариантов заполнения атомами образующихся точек пересечения (узлов подрешеток).

Поддержано РФФИ, грант № 08-05-00087.

ПРИНЦИП МОДУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ И КОМБИНАТОРНЫЙ МОДУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КРИСТАЛЛОВ

В. В. Иванов, В. М. Таланов

Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ), г. Новочеркасск, Россия

В каждом структурном типе веществ может быть выбран модуль – компактная структурная единица вещества с определенной кристаллохимической топологией и составом, соответствующим одной формульной единице. Комбинаторный перебор возможных с точки зрения структурной и энергетической кристаллохимии вариантов стыковки этих модулей в трехмерном пространстве, а также перебор возможных вариантов объединения этих модулей в модульные блоки с последующей их укладкой в слои и упаковкой этих блочных слоев приводит к образованию совокупности новых модификаций исходного структурного типа. Эффективность подобного комбинаторного модулярного дизайна существенно зависит от топологических характеристик выбранного модуля.

В данной работе сформулирован принцип модулярного строения кристаллов и обсуждается возможность целенаправленного выбора модуля заданного структурного типа веществ для последующего модулярного дизайна. На примере некоторых структурных типов, основанных на кубической плотнейшей упаковке атомов, проведено описание их модулярных характеристик – фундаментального и базовых модулей, а также модуля, с помощью которого может быть получено определенное многообразие модулярных структур, родственных исходному «материнскому» типу. Приведены описания возможных способов получения и алгоритм выбора подобного модуля.

В соответствии с методикой комбинаторного модулярного дизайна получены расчетные структурные данные о вероятных модификациях шпинелоидов (одномерных и двумерных, упорядоченных твердых растворов, политапах и гомологах), а также данные о гибридных шпинелоидах, структуры которых описываются модулями двух структурных типов, одним из которых является шпинель. Полученные расчетные данные (составы, симметрия, относительные параметры элементарной ячейки и количество формульных единиц) удовлетворительно согласуются с экспериментальными структурными данными по известным шпинелеподобным фазам.

СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ КОМПАНИИ «ТЕРМО ТЕХНО» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, МИКРОСТРУКТУРЫ И ЛОКАЛЬНЫХ УПОРЯДОЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

П. С. Чижов, Н. А. Перекопайко

ООО «Термо Техно»

Современные исследования природных минералов и искусственных объектов требуют привлечения широкого спектра аналитических методов и подходов. Внедрение современных технических решений, представленных в оборудовании компании «Термо Техно», позволяет повысить точность и экспрессность анализа, применение новейших методов обработки данных – определить ранее недоступные для изучения характеристики образцов. Так, рентгенофлуоресцентные спектрометры «Thermo ARL» позволяют определять содержание практически всех элементов Периодической системы (от Be до трансурановых элементов) в диапазоне 0.1 ppm – 100%. Применение эффективного порошкового дифрактометра X'tra дает возможность быстро и с высокой точностью определить фазовый состав минералов, уточнить кристаллическую структуру отдельных соединений и исследовать текстурирование фаз. При этом использование уникального энегродисперсионного детектора позволяет отказаться от применения β -фильтров и монохроматоров и перейти к электронной дискриминации К β -излучения, белой части спектра и флуоресцентного шума. Для прецизионного анализа кристаллических структур минералов (включая композитные и модулированные структуры) «Термо Техно» предлагает монокристалльный дифрактометр STOE IPDS II с 2D Image Plate детектором.

Анализ минералов невозможен без подробного исследования микроструктуры проб. Для этих целей мы рекомендуем использовать сканирующие электронные микроскопы Jeol, возможности которых лежат в широчайшем диапазоне: от рутинного анализа морфологии и локального химического состава до исследования наночастиц (на микроскопах с катодами с полевой эмиссией) и кристаллической структуры отдельных включений (методами EBSD). Применение просвечивающих микроскопов Jeol позволяет методами ED и HREM изучать локальную структуру микроскопических участков, а применение новейших электронно-оптических устройств (гексаполей для Cs и Cc коррекции, энергетических Ω -фильтров) дает возможность исследовать образцы с разрешением, меньшим 1Å, как в TEM, так и в STEM режимах.

Дополнительно микроструктура образцов может быть охарактеризована методами эталонной порозиметрии («Porotech») и малоуглового рентгеновского рассеяния (Anton Paar SAXSess).

Локальные упорядочения в минералах, особенно аморфных, могут быть изучены с помощью спектральных методов анализа: ЯМР и ЭПР-спектроскопии. Компания Термо Техно поставляет соответствующие спектрометры Jeol для исследования как жидких, так и твердых проб.

Наша компания обеспечивает всестороннюю техническую и аналитическую поддержку пользователей, активно развивает новые формы сотрудничества в части совместной разработки новых аналитических методов, создания и утверждения методик анализа, подготовки соответствующего программного обеспечения.

СОВРЕМЕННОЕ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ФИРМЫ «BRUKER AXS»

В. Н. Прибора

ООО «Брукер»

С тех пор как более ста лет назад Вильгельм Конрад Рентген открыл неизвестные лучи рентгеновские аналитические методы приобретают все большее значение. В рентгеновском анализе мы принципиально различаем структурный и фазовый анализ посредством рентгеновской дифракции (XRD) от элементного, рентгенофлуоресцентного анализа (XRF).

Минимальные затраты на пробоподготовку, короткое время измерения, аналитическая гибкость, высокая воспроизводимость и полная интеграция в автоматизированные системы управления - основные преимущества современных рентгеновских аналитических систем для контроля качества и управления техпроцессами в цементной промышленности.

В течение последних десятилетий благодаря множеству новаторских идей современный рентгеновский анализ стал более эффективным и универсальным.

Рентгеновская дифракция.

Если рассматривать контроль качества и управление технологическим процессом с помощью современного рентгеновского анализа, очень важно принимать во внимание также дифракционный анализ (XRD) для надежного качественного и количественного определения содержания кристаллических фаз в поступающем сырье или клинкере.

Рентгеновская спектрометрия.

Рентгеновская спектрометрия – это неразрушающий пробу и экологически безопасный аналитический метод. Все элементы периодической системы от бериллия до урана могут быть определены качественно, полуколичественно и количественно в твердых образцах, порошках и жидкостях. Решение всех современных аналитических задач возможно с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров фирмы Bruker AXS. Приборы позволяют анализировать широкий спектр веществ в различных областях применения: от анализа природного добытого сырья до исследования новых, неизвестных ранее веществ, и, конечно, традиционный рутинный анализ в современных научных институтах. Для анализа каждого элемента достаточно нескольких секунд и весь процесс измерения протекает полностью автоматически.

Заключение.

Современные рентгеновские системы Bruker AXS обеспечивают очень гибкие аналитические возможности во всем диапазоне многоэлементных и фазовых измерений в исследовательских и заводских лабораториях. Недорогая и быстрая пробоподготовка и низкие затраты на анализ пробы/элемента компенсируют вложения в рентгеновские аналитические системы. При этом нельзя забывать экологическую безопасность, высокую скорость и удобство в эксплуатации таких аналитических систем.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



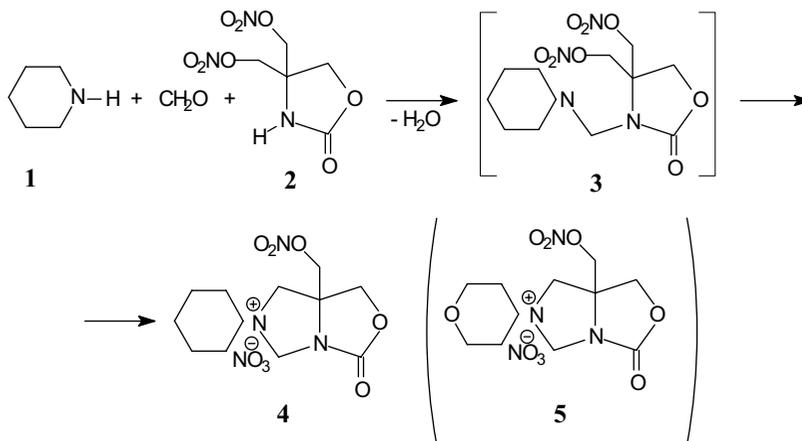
СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НОВОГО РЯДА N-СПИРАНОВ

З. Г. Алиев, А. Г. Корепин, Л. Б. Романова, Н. М. Глушакова, Л. Т. Еременко, С. М. Алдошин

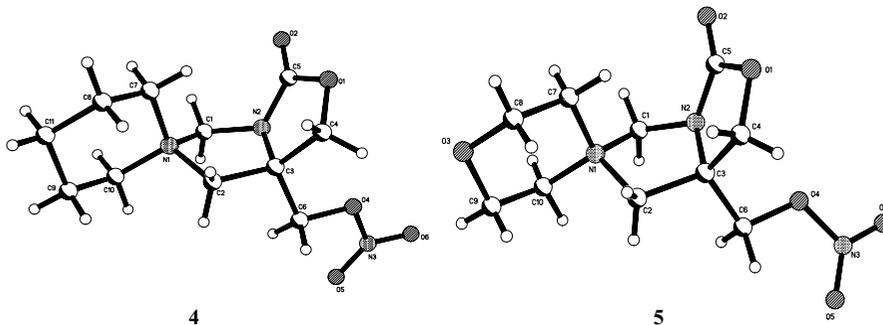
*Институт проблем химической физики Российской академии наук
aliev@icp.ac.ru*

В рядах соединений класса N-спиранов обнаружено значительное количество веществ, обладающих выраженной биоктивностью. Так, на основе N,N'-диспирановой структуры созданы эффективные отечественные противоопухолевые препараты проспидин и спиробромин [1].

Нами синтезированы представители нового ряда N-спиранов, молекулы которых содержат конденсированные гетероциклы и нитроксиалкильный заместитель [2].



Проведено рентгеноструктурное исследование производных пиперидина **4** и морфолина **5**.



Катионы **4** и **5** имеют практически одинаковое строение, с равными (в пределах погрешностей) длинами связей и валентными углами. Имидазолидиновое кольцо не плоское. Перегиб по линии N1...N2 составляет 32.4 и 36.2°, а отклонение атома C1 от плоскости четырех атомов 0.49 и 0.55 Å, соответственно для катионов **4** и **5**. Угол между плоскостями имидазолидинового и оксазольного колец составляет 122.5° в **4** и 121.3° в **5**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00192.

Литература.

1. А.Т. Солдатенков, Н.М. Колядина, И.В. Шендрик. Основы органической химии лекарственных веществ, Москва, «Химия», 2001, с. 157.
2. А.Г. Корепин, П. В. Галкин, Н. М. Глушакова, В. С. Малыгина, Е. К. Перепелкина, Г. В. Лагодзинская, Л. Т. Еременко. Подход к новому пути синтеза N-спиранов и родственных соединений. Изв. АН. Сер. хим., 2008 г., в печати.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМЕРНОГО ЭФФЕКТА В N-АЗИДОМЕТИЛПИРРОЛИДИНЕ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Е. П. Альтова¹, О. В. Дорофеева¹, Н. М. Карасев, Л. В. Вилков¹,
Р. Г. Костяновский², Х. Оберхаммер³

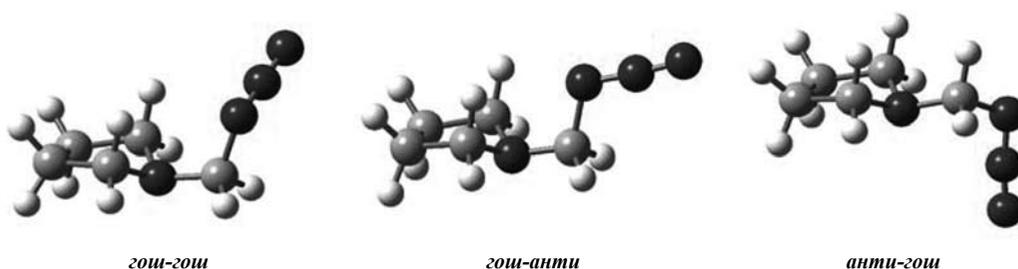
¹Химический факультет Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова,

²Институт химической физики им. Н. Н. Семенова, г. Москва

³Институт физической и теоретической химии, Тюбинген, Германия

Органические азиды относятся к энергетическим материалами и этим обусловлен большой интерес к исследованию их структурных и термодинамических свойств. В настоящей работе представлено исследование структуры N-азидометилпирролидина, $C_4H_8N-CH_2-N_3$, (АМП) методом газовой электрографии с привлечением результатов квантово-химических расчетов.

Конформационные свойства молекулы АМП определяются псевдоповоротом пирролидинового кольца, внутренним вращением вокруг двух связей C–N, а также аномерным эффектом, согласно которому можно ожидать *гош* ориентацию азидометильной группы. Квантово-химические расчеты дают неоднозначные результаты относительно конформационного состава этой молекулы. Электронографические данные, полученные при комнатной температуре, были интерпретированы для смеси трех конформеров: *гош-гош* (означает *гош* ориентацию как азидометильной, так и азидной групп), *гош-анти* и *анти-гош* с относительным содержанием 69, 14 и 17%, соответственно.



Таким образом, конформация наиболее стабильной формы АМП определяется аномерным эффектом. Влияние этого эффекта также отражается на величинах длин связей и валентных углов. Так, наблюдается укорочение C–N_{пирр}-связи у АМП (1.400 Å) по сравнению с N-метилпирролидином (1.446 Å) и удлинение C–N_{азидо}-связи у АМП (1.509 Å) в сравнении с другими азидами (1.312 Å – 1.483 Å). Пирролидиновое кольцо имеет форму конверта во всех этих конформерах. Однако, широкие минимумы в области *гош-гош* и *гош-анти* конформеров на двумерной поверхности потенциальной энергии, рассчитанной в приближении MP2/6-311+G(d,p) для вращения вокруг двух связей C–N, позволяют предположить также наличие конформеров с твист формой пирролидинового кольца, которые легко переходят в формы конверт благодаря небольшому барьеру для псевдоповорота.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ 1,5-ДИАЗА-3,7-ДИФОСФАЦИКЛООКТАНОВ С ХИРАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ПРИ ВСЕХ ГЕТЕРОАТОМАХ

А. С. Балужева¹, Д. Б. Криволапов¹, П. Леннекке², И. А. Литвинов¹, С. Н. Игнатьева¹,
 А. А. Карасик¹, Е. Хей-Хокинс², О. Г. Синяшин¹

¹Учреждение РАН Институт органической и физической химии
 им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, 8
 anna@iopc.knc.ru

²Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, Johannisallee 29,
 04103 Leipzig, Germany, fax: (+49) 341-973-93-19; tel: (0049) 341-97-36-151;
 hey@rz.uni-leipzig.de

Диастереомерные 1,5-ди-*R*- α -метилбензил- (**1**) и 1,5-ди-*S*- α -метилбензил-3,7-ди-*l*-ментил-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан (**2**) с хиральными заместителями при всех гетероатомах, несмотря на аномальные спектральные свойства (хим. сдвиги ядер фосфора –86.4 и –83.9 м.д.), имеют сходную молекулярную структуру, типичную для данных гетероциклов: они находятся в конформации кресло-кресло, а НЭП атомов фосфора, заместители при азоте и изопропильные группы ментильных заместителей при атомах фосфора направлены в одну сторону (рис. 1).

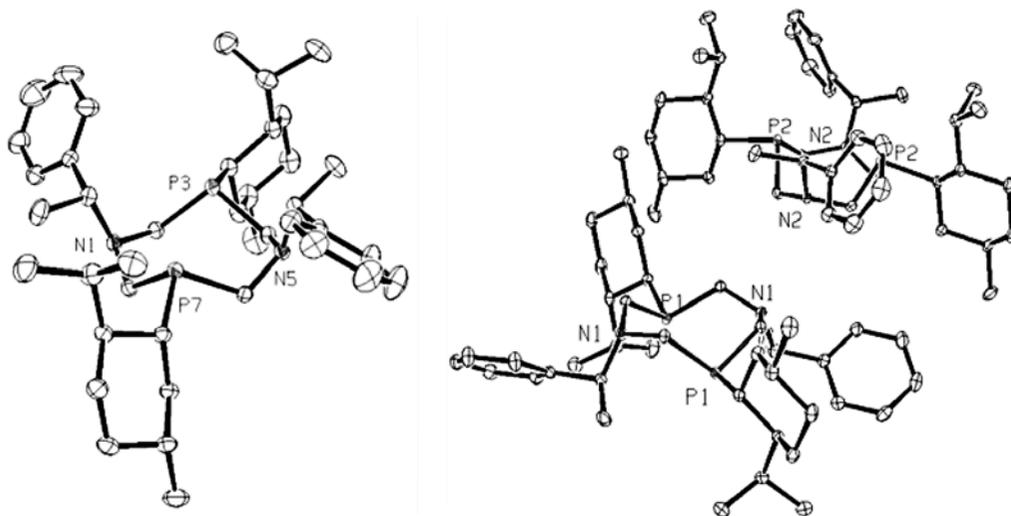


Рис.1 Молекулярные структуры **1** (слева) и **2** (две независимые молекулы)(справа).

Тем не менее **1** и **2** имеют различную симметрию молекул (отсутствие элементов симметрии для **1** и симметрия C_2 для обеих независимых молекул **2**) и количество независимых молекул в ячейке; их физические свойства, в особенности величины удельного оптического вращения, также заметно отличаются, составляя –195 и –109 град · см² · г⁻¹.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ННИО (грант № 09-03-91338-ННИО_а) и гранта для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (№ 3774.2008.03).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОИНДИГО

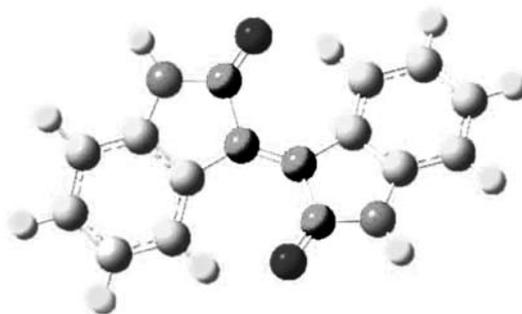
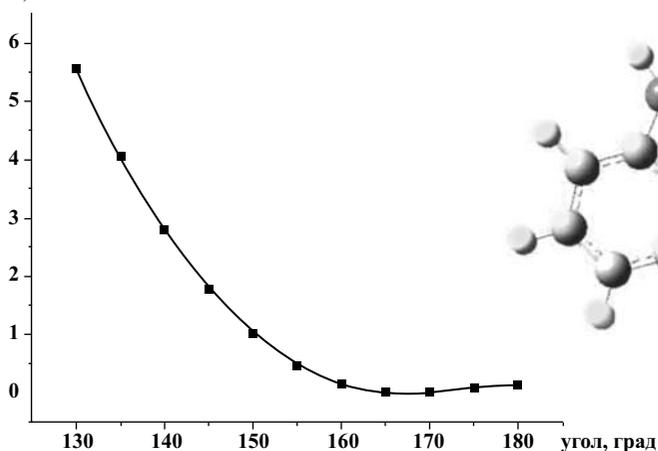
Д. Б. Криволапов, Б. Р. Фаттахов, Ю. К. Воронина, А. В. Богданов,
Л. И. Мусин, И. А. Литвинов

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

Проведено рентгеноструктурное исследование трех N,N' -диалкил-производных изоиндиго и показано, что молекулы N,N' -диметилзамещенного изоиндиго, в отличие от N,N' -диаллил и N,N' -дипропилзамещенных аналогов, в кристалле имеют неплоскую конформацию. Плоские бициклические фрагменты развёрнуты вокруг формально двойной связи (торсионный угол $C2B-C3B-C3-C2$ 162.1°), тогда как молекулы N,N' -диаллил- и N,N' -дипропилзамещенных производных полностью плоские. Следует отметить, что в этих кристаллах реализуются $C-H...O$ взаимодействия, но система взаимодействий различная.

Проведенный в рамках теории функционала плотности квантово-химический расчет для незамещенного изоиндиго показал, что энергетический минимум соответствует неплоской конформации, в которой величина торсионного угла составляет 163° . При этом различие в энергиях между плоской и неплоской конформацией составляет примерно 0.2 ккал / моль. В кристалле незамещенный изоиндиго (ISOIND) плоский, что, по видимому, обусловлено наличием классических водородных связей $N-H...O$ типа.

Е, ккал/моль



Таким образом, на основании проведенных исследований можно предположить, что для молекул N,N' -диалкил производных изоиндиго в свободном состоянии характерна неплоская геометрия, а в кристаллах, в результате наличия сложных межмолекулярных взаимодействий и эффектов кристаллического поля молекулы принимают плоскую конформацию.

Работа выполнена при поддержке ОНХМ РАН (программа № 1).

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМОРФИЗМА СМЕКТИЧЕСКИХ И РЕЕНТРАНТНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ. АНОМАЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ

А. П. Воротников

*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, г. Москва
lqc@sky.chph.ras.ru*

Предложен новый подход к исследованию структурного и фазового полиморфизма смектических S_A-N 8СВ и реентрантных $geN-S_A-N$ 6/8 ОСВ жидких кристаллов ЖК методом ЭПР, основанный на переориентации директора \mathbf{n} ЖК в магнитном поле $\mathbf{n} \perp \mathbf{H} \rightarrow \mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$ в области фазовых переходов смектик- нематик N. Высокая точность термостатирования 0,1 К ЭПР спектрометра Bruker позволила установить сосуществование обоих S_A-N мезофаз вблизи T_{S-N} . Увеличение магнитного поля с 0,3 до 0,8 Тл способствует переходу S_A-N , что связано с действием поля на тонкие слои нематика в метастабильной текстуре ЖК вблизи T_{S-N} . Переориентация смектика S_A 8СВ происходит в магнитном поле 5 Тл ЯМР спектрометра и идентифицирована по явному изменению вида спектров ЭПР спинового зонда.

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF LOW TEMPERATURE $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(100)$ HETEROSTRUCTURES OBTAINED BY MOCVD

P. V. Seredin^{1,*}, A. V. Glotov¹, E. P. Domashevskaya¹, I. N. Arsenyev²,
D. A. Vinokurov², A. L. Stankevich², I. S. Tarasov²

¹*Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1 394006, Voronezh, Russia
ftt@phys.vsu.ru*

²*Ioffe Physical and Technical Institute, Polytekhnicheskaya, 26, 194021, St-Petersburg, Russia*

**Corresponding author (paul@phys.vsu.ru)*

The tested samples produced in Ioffe Physical Technical Institute Saint-Petersburg represent $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(100)$ heterostructures grown with a research objective of processes of autodoping for reaching of the peak concentration of a carbon acceptor. Therefore given experiments were provided at lower temperature (LT) and a minimum relation of 5 and 3 groups depending on a composition of a solid solution. Samples were grown by MOCVD in vertical reactor with high speed rotation of substrate holder. Structural quality of samples and definition of lattice parameters of solid solutions were studied with the use of X-ray diffractometer ARL X'TRA with the high angular resolution. IR-reflection spectra have been received with use IR-Fourier spectrometer Vertex-70 (Bruker).

Analyzing the data gathered using methods of X-ray diffraction, SEM and IR-spectroscopy, it is possible to make the important deductions about structure of the LT $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ solid solutions. LT $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ films, as well as disordered homomorphous solid solutions, have sphalerite structure, that is well enough tracked in case of growth of homoepitaxial $\text{GaAs}/\text{GaAs}(100)$ structures – as from X-ray diffraction results follows, that lattices of solid solution and a substrate are perfectly matched.

However, essential difference is that the lattice parameter of an LT film though is increased with growth of concentration of Al atoms in a metal sublattice, but it is still has less value, than at GaAs and this fact contradict to well known Vegard's law. This data, gained at first from the analysis of effects of X-ray diffraction, is also proved by the IR-spectroscopy method, proceeding from data about frequencies and intensities of TO and LO phonons of the basic modes. Thereby in LT $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ making subtraction solid solutions.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ «РЕАГЕНТ – СУБСТРАТ» В КРИСТАЛЛАХ И РАСТВОРАХ

Н. Н. Ившина¹, В. А. Потемкин³, М. А. Гришина³, Е. С. Афонькина²,
Г. Л. Русинов¹, В. Н. Чарушин¹

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург

²ГОУ ВПО ЧелГУ, г. Челябинск

³ГОУ ВПО ЧелГМА Росздрава, г. Челябинск

Моделирование комплексов ко-кристаллов «тетразин – бензотриазол» в приближении РМЗ показало хорошее соответствие расчетных геометрических и спектральных характеристик экспериментальным данным РСА и ИК-спектроскопии. При рассмотрении изменения колебательных характеристик определена взаимосвязь частот валентного колебания NH с межмолекулярным расстоянием, а также значения энергии ВЗМО и НСМО с длиной контакта NH...N. Высокая точность моделирования комплексов ко-кристаллов позволяет использовать методы моделирования и выявленные закономерности для изучения межмолекулярных взаимодействий (водородных связей) в системах «реагент – субстрат».

Проведено теоретическое исследование водородной связи в системах «реагент – субстрат». В качестве объектов исследования выступают комплексы несимметрично замещенных 1,2,4,5-тетразинов с различными аминами [1]. Минимизация энергии по геометрическим параметрам полученных комплексов и расчет спектральных характеристик проводился в рамках метода РМЗ. Показано, что энергия ВЗМО данных комплексов взаимосвязана с интенсивностью валентного ассиметричного колебания NH, участвующей в образовании водородной связи NH...N. Определена взаимосвязь энтальпии образования комплекса и частоты валентного симметричного колебания NH с частотой валентного колебания связи диметилпиразолил – тетразин. Исследован характер изменения частот и интенсивностей колебаний связей от межмолекулярного расстояния NH...N в комплексе.

Работа выполнена при поддержке грантов «СКИФ-ГРИД» Союзного Государства России и Белоруссии, грантов 07-03-96112-р_урал_a, 07-03-96113-р_урал_a, 07-03-96041, 07-04-96053, 07-03-12112-офи.

Литература.

1. Латош Н. И., Русинов Г. Л., Ганебных И. Н., Чупахин О. Н. // Журн. орг. химии. – 1999. – 35, № 9. – С. 1392–1400.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЛАТИНОВОГО КОМПЛЕКСА ПЕРВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ P-L-МЕНТИЛЗАМЕЩЕННЫХ 1,5-ДИАЗА-3,7-ДИФОСФАЦИКЛООКТАНОВ

С. Н. Игнатъева¹, А. С. Балужева¹, П. Леннекке², А. А. Карасик¹,
Е. Хей-Хокинс², О. Г. Сняшин¹

¹Учреждение РАН Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Россия, Казань, ул. Арбузова, 8
anna@iopc.knc.ru

²Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, Johannisallee 29, 04103 Leipzig,
Germany. Fax: (+49) 341-973-93-19; Tel: (0049)341-97-36-151
hey@rz.uni-leipzig.de

Оптически активный комплекс 1,5-ди-*p*-толил-3,7-ди-*l*-ментил-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана с дихлоридом платины (II) (**1**) имеет P,P-хелатную *cis*-структуру с лигандом, находящимся в конформации кресло-ванна (рис. 1); дополнительную асимметрию в молекулу вносит различная ориентация ментильных заместителей при атомах фосфора по отношению к иону платины. Особенностью структуры **1** является короткий контакт между платиной и

изопропильной группой одного из них: расстояния Pt(1)...C(28) и Pt(1)...H(28) равны 4.044(2) and 3.138(2) Å. Для ранее изученных металлокомплексов 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов со стерически загруженными арильными заместителями при атомах фосфора подобных коротких контактов не наблюдалось, поскольку они способны были занять положение, практически перпендикулярное плоскости PtP₂Cl₂ [1]. Судя по значительному уширению линий в ЯМР-спектрах комплекса **1**, сближение центрального иона и изопропильной группы сохраняется и в растворах, резко замедляя конформационный обмен, в том числе и вращение вокруг экзоциклических связей P-C. По-видимому, введение стерически загруженного и неплоского заместителя стабилизирует асимметричную структуру комплекса.

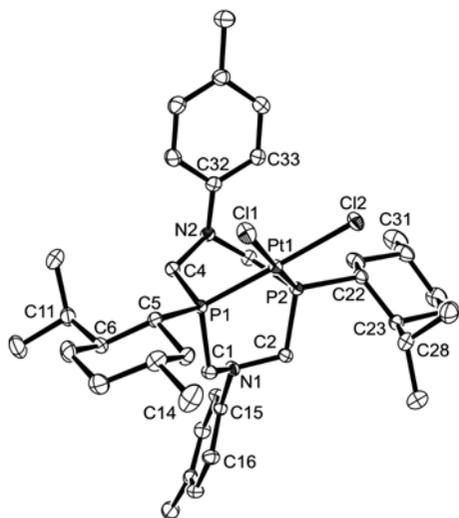


Рис. 1. Молекулярная структура **1**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ННИО (грант № 09-03-91338-ННИО_а) и гранта для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (№ НШ 3774.2008.03).

Литература.

1. A. A. Karasik, R. N. Naumov, A. S. Balueva et al. *Heteroatom. Chem.*, 2006, 17, 499

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ В ОБРАЗОВАНИИ КВИНТЕТНЫХ 2,4- И 2,6-ДИНИТРЕНОВ В КРИСТАЛЛАХ 2,4,6-ТРИАЗИДОПИРИДИНОВ

К. А. Лысенко¹, Д. В. Корчагин², С. М. Алдошин², Г. В. Шилов², С. В. Чапышев²

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва),

²Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, Россия
korden@icp.ac.ru

Ранее с помощью спектроскопии ЭПР было обнаружено, что постадийный фотолиз и γ -радиолиз неэквивалентных α - и γ -азидогрупп 2,4,6-триазидопиридинов **1** протекает с высокой степенью селективности и приводит к образованию триплетного нитрена **2** и квинтетного динитрена **3** в качестве основных промежуточных продуктов. Поскольку причина селективности не была однозначно установлена, то исследователи объясняли обнаруженные факты либо различием геометрии и сопряжения азидогрупп, либо стерическим и электронным влиянием заместителей.

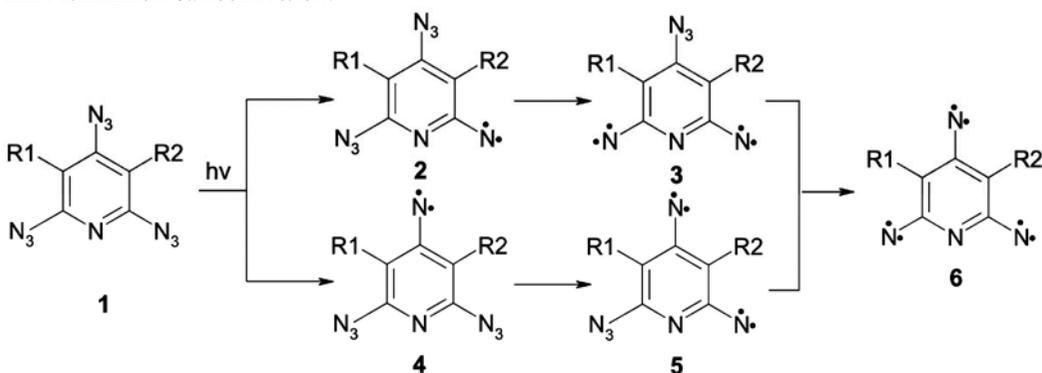
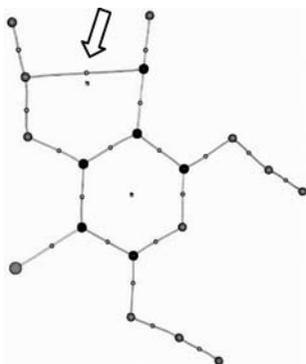


Схема 1. (1a R1=Cl, R2=CN; 1b R1=F, R2=CN; 1c R1=Cl, R2=Cl; 1d R1=CN, R2=CN)

Для выявления причин приводящих к селективности и дополнительной стабильности γ -N₃ групп по отношению действию возбуждающего излучения были проведены прецизионные рентгенодифракционные исследования в совокупности с квантовохимическими расчетами в приближениях B3LYP/6-311*G и MP2/6-311*G с последующим топологическим анализом (Р. Бейдер «Атомы в молекулах») функции электронной плотности (ЭП) ряда 2,4,6-триазидопиридинов.

Анализ карт ДЭП, зарядов на атомах и топологических характеристик связей показал,



что все три азидогруппы одной молекулы, несмотря на геометрические различия, в равной мере вовлечены в сопряжение с ароматическим циклом и имеют одинаковое распределение электронной плотности. Согласно топологическому анализу ЭП в кристалле **1a** межмолекулярные взаимодействия всех азидогрупп практически одинаковы и не оказывают существенного влияния на различие их реакционной способности. Таким образом, наблюдаемую селективность процесса диссоциации азидогрупп нельзя объяснить особенностями их сопряжения и электронного строения и единственным различием является обнаруженное внутримолекулярное взаимодействие (~2.6 ккал/моль) γ -азидогруппы с заместителем в син-ориентации к ней, которое может приводить к дополнительной стабилизации γ -азидогруппы.

ПЕРЕГРУППИРОВКА ВАГНЕРА–МЕЕРВЕЙНА ЭПОКСИБИЦИКЛОГЕПТЕНА, АННЕЛИРОВАННОГО ОКСАЗИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

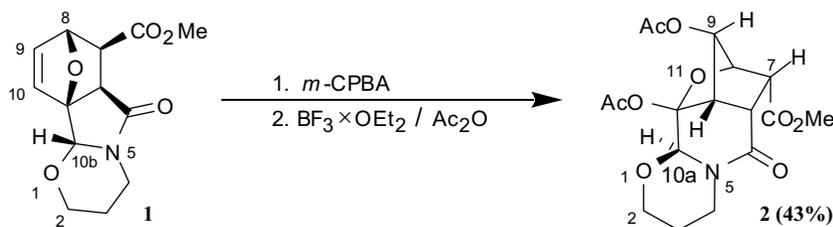
А. В. Курбанов¹, Т. Р. Галеев², И. В. Лазенкова², Е. В. Никитина², Ф. И. Зубков²,
В. Н. Хрусталеv³, А. М. Маггерамов¹

¹Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
organik10@hotmail.com

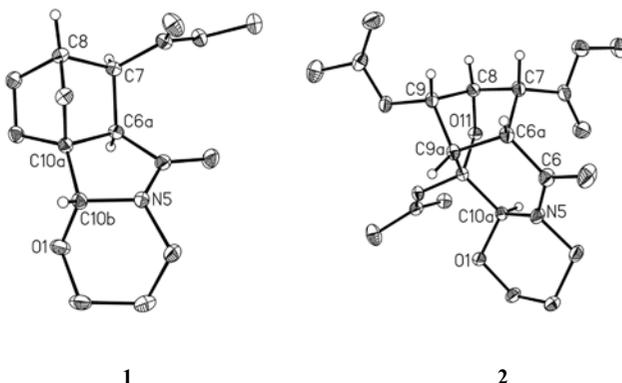
²Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
fzubkov@sci.pfu.edu.ru

³Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва, Россия
vkh@xray.ineos.ac.ru

Скелетные перегруппировки бициклических систем типа Вагнера–Меервейна привлекают внимание синтетиков благодаря необычному строению образующихся продуктов. Нами систематически изучаются кислотно-катализуемые процессы в 7-оксабицикло[2.2.1]гептенах, аннелированных с азотсодержащими гетероциклами [1, 2]. В настоящей работе впервые изучена перегруппировка эпоксибициклогептена, аннелированного оксазиновым фрагментом – 2,9b эпокси[1,3]оксазино[2,3-а]оксирено[g]изоиндола.



Исходный аннелированный оксазин **1** был синтезирован по методике, аналогичной [2, 3]. Перегруппировку промежуточного диэпоксида осуществляли при комнатной температуре в избытке уксусного ангидрида [1]. При этом установлено, что сигматропная перегруппировка протекает регио- и стереоселективно по синхронному механизму с обращением конфигурации узлового атома углерода C10b (C10a в продукте **2**).



Строение исходного оксазина **1** и продукта перегруппировки **2** изучено методом РСА.

Литература.

1. F. I. Zubkov, E. V. Nikitina, K. F. Turchin, G. G. Aleksandrov, A. A. Safronova, R. S. Borisov, A. V. Varlamov, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 432-438.
2. F. I. Zubkov, J. D. Ershova, A. A. Orlova, V. P. Zaytsev, E. V. Nikitina, A. S. Peregodov, A. V. Gurbanov, R. S. Borisov, V. N. Khrustalev, A. M. Maharramov, A. V. Varlamov, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 3789-3803.
3. C. Andres, J. Nieto, R. Pedrosa, M. Vicente, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 8570-8573.

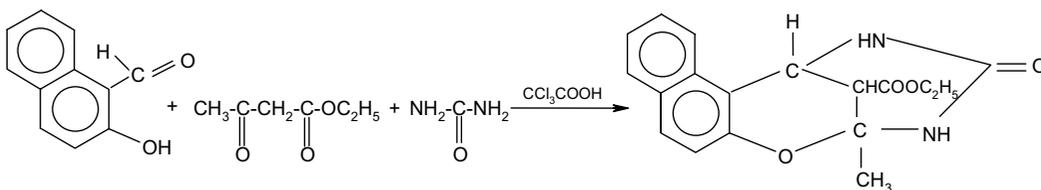
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭТИЛ 1-МЕТИЛ-15-ОКСО-2-ОКСА-14,16-ДИАЗАТЕТРАЦИКЛО[11.3.1.0^{3.12}.0^{6.11}]ГЕПТАДЕКА-3,5,7,9,11-ПЕНТАЕН-17-КАРБОКСИЛАТА

М. М. Курбанова¹, А. В. Курбанов¹, А. Б. Новрузова¹,
В. Н. Хрусталеv², А. М. Магеррамов¹

¹Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
tkurbanova72@mail.ru

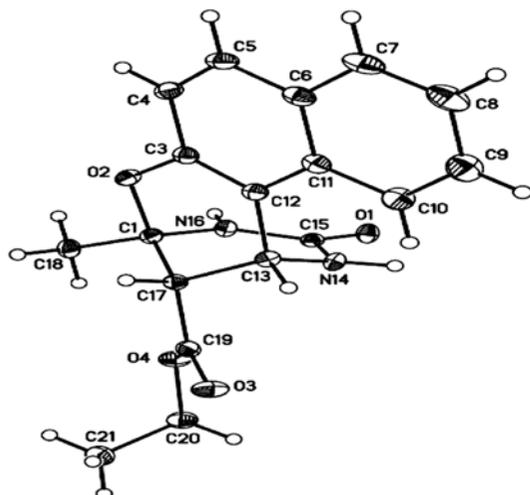
²Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва, Россия
vkh@xray.ineos.ac.ru

Этил 1-метил-15-оксо-2-окса-14,16-дiazатетрацикло[11.3.1.0^{3.12}.0^{6.11}]гептадека-3,5,7,9,11-пентаен-17-карбоксилат синтезирован на основе трехкомпонентной конденсации 2-гидрокси-1-нафталальдегида, ацетоуксусного эфира и карбамида в присутствии трихлоруксусной кислоты:



Кристалл ($C_{18}H_{18}N_2O_4$, $M_r = 326.34$) бесцветный, размер 0.30 x 0.30 x 0.30 мм³, моноклинный: $a = 10.2937(7)$, $b = 16.8895(11)$, $c = 9.6065(7)$ Å, $\beta = 112.2820(10)^\circ$, $V = 1545.43(18)$ Å³, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$, $d_c = 1,403$ г/см³, $\mu = 0.100$ мм⁻¹, $R_{int} = 0.016$. Структура депонирована в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 694408).

Строение этил 1-метил-15-оксо-2-окса-14,16-дiazатетрацикло[11.3.1.0^{3.12}.0^{6.11}]гептадека-3,5,7,9,11-пентаен-17-карбоксилата изучено методом РСА.



Молекула содержит полициклическую систему с жесткой геометрией. Положение нафтильного заместителя фиксировано в биоактивной конформации, т.е., практически перпендикулярно к плоскости пиримидинового цикла (угол между соответствующими плоскостями равен 79.5°), мостиковым атомом кислорода. При этом оба шестичленных цикла в образующемся бициклическом фрагменте принимают конформации уплощенных несимметричных полукресел. Вследствие отталкивающих стерических взаимодействий карбоксильный заместитель тетрагидропиримидинового цикла занимает аксиальное положение в *транс*-ориентации карбонильной группы к связи C(1)-C(17). Атомы азота тетрагидропиримидинового цикла имеют плоско-тригональную конфигурацию (суммы валентных углов при атомах N(14) и N(16) равны 356.8 и 359.9° , соответственно). Незначительное отклонение от планарности атома азота N(16) также объясняется образованием жесткого бициклического каркаса при циклизации через атом кислорода.

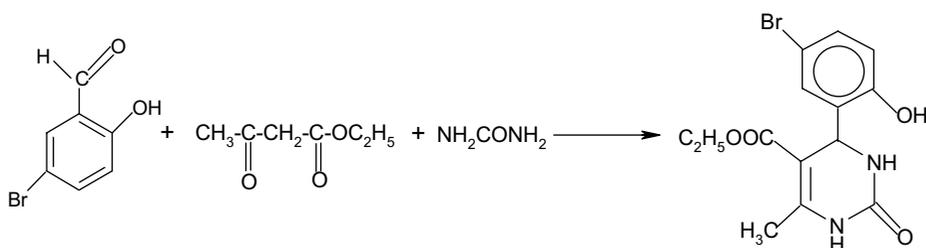
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭТИЛ 4-(5-БРОМ-2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-6-МЕТИЛ-2-ОКСО- 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИН-5-КАРБОКСИЛАТА

М. М. Курбанова¹, А. В. Курбанов¹, А. Б. Новрузова¹,
В. Н. Хрусталева², А. М. Маггеррамов¹

¹Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
tkurbanova72@mail.ru

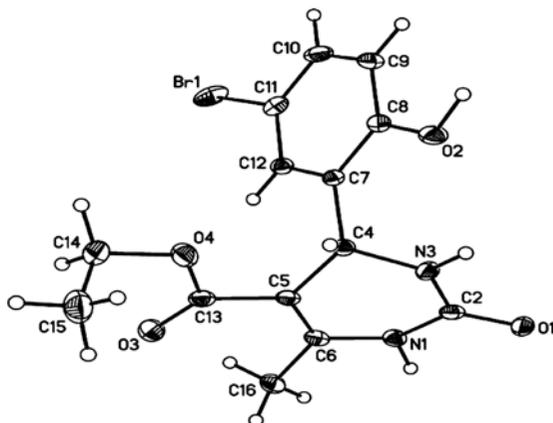
²Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва, Россия
vkh@xray.ineos.ac.ru

Этил 4-(5-бром-2-гидроксифенил)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат был синтезирован на основе трехкомпонентной конденсации карбамида, ацетоуксусного эфира и 5-бром-салицилового альдегида:



Кристалл ($C_{14}H_{15}BrN_2O_4$, $M_r = 355.19$), желтые, размер $0.20 \times 0.20 \times 0.20$ мм³, моноклинные: $a = 9.3207(2)$, $b = 16.841(2)$, $c = 10.0908(13)$ Å, $\beta = 116.678(1)^\circ$, $V = 1415.3(3)$ Å³, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$, $d_c = 1.667$ г/см³, $\mu = 2.922$ мм⁻¹. $R_{int} = 0.037$. Структура депонирована в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 694407). Строение этил 4-(5-бром-2-гидроксифенил)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата изучено методом РСА.

Атомы азота дигидропиримидинового цикла имеют плоско-тригональную конфигурацию соответствующую sp^2 -гибризованному состоянию. Легкое искажение плоской конфигурации для атома азота N(3) объясняется наличием в молекуле слабой внутримолекулярной водородной связи N(3)-H...O(2) [N...O 2,841(2), H...O 2.38 Å, угол N-H...O 112°]. Благодаря описанному сопряжению тетрагидропиримидиновый цикл имеет конформацию уплощенной ванны с выходом атомов C(4) и N(1) из плоскости остальных атомов цикла на -0.287 и -0.161 Å, соответственно. Как следствие наличия сопряжения карбоксильная группа расположена практически в плоскости C(5)C(6)C(2)N(3) пиримидинового цикла (торсионный угол O(3)-C(13)-C(5)-C(6) равен $-6.0(3)^\circ$). Фенильный цикл занимает биологически активное аксиальное положение с углом по отношению к плоскости пиримидинового цикла 108.3° . Его угол разворота (торсионный угол N(3)-C(4)-C(7)-C(8) равен $-60.1(2)^\circ$) определяется влиянием отмеченной выше внутримолекулярной водородной связи.



РАЦЕМАТОПОДОБНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДИАСТЕРЕОМЕРНОЙ СМЕСИ СУЛЬФОКСИДОВ, А ТАКЖЕ ЭНАНТИОЧИСТОГО СУЛЬФОНА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО (-)- β -ПИНЕНА

О. А. Лодочникова¹, В. А. Старцева², Е. Н. Климовицкий³, И. А. Литвинов¹

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН, г. Казань;

²Казанский государственный медицинский университет, г. Казань;

³Химический институт им. А. М. Бутлерова КГУ, г. Казань;

olga@iopc.knc.ru

Окислением метаклорпероксибензойной кислотой энантиоцистого сульфида на основе (-)- β -пинена получены смесь сульфоксидов (Ia + Ib) в соотношении 4:5, терпеновый остов в которых остается незатронутым, а конфигурация атома серы противоположна, и энантиоцистый (гомохиральный) сульфен (II).

Установлен «рацематоподобный» тип кристаллизации диастереомерной смеси (Ia+Ib) из различных растворителей: изомерные молекулы в кристаллах находятся в виде димеров (a), образованных водородными связями S=O...H-O, что типично для энантиомерных смесей β -гидроксисульфоксидов. Обнаружены 2 полиморфные модификации псевдорацемического димера молекул сульфоксида: триклинная и моноклинная.

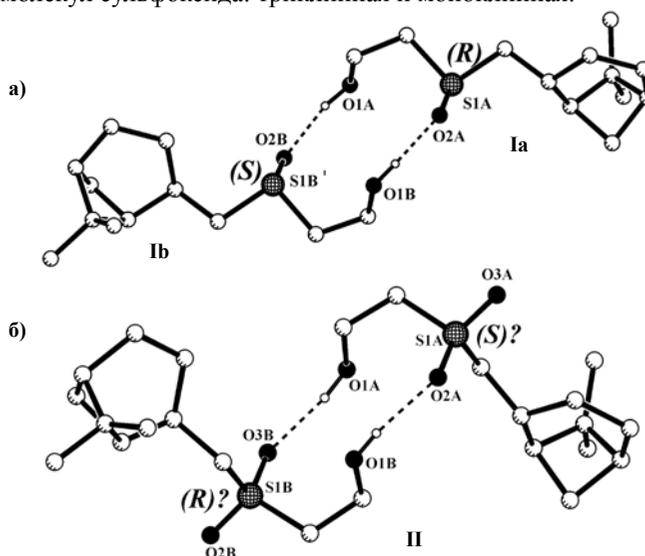


Рис. а) Димер молекул Ia и Ib, б) Димер молекул II; атомы водорода при углеродных атомах не показаны

Энантиоцистый сульфен (II) кристаллизуется также «по рацемическому типу», что неожиданно для гомохирального образца. В кристалле он представлен двумя независимыми молекулами А и В, также образующими циклический димер (б) посредством взаимодействий S=O...H-O. Молекула А предоставляет для водородного связывания атом кислорода O² (*pro-S*), а молекула В – O³ (*pro-R*), что указывает на также гетерохиральный характер димера молекул сульфена.

По-видимому, «рацематоподобный» тип кристаллизации диастереомерной смеси сульфоксидов (Ia+Ib), а также сульфена (II), обусловлен выраженной «энантиофильностью» фрагмента $-SO(O)_{n=0,1}-CH_2-CH_2-OH$ (т. е. предпочтительностью парных взаимодействий с таким же по типу, но зеркально-симметричным фрагментом).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00696-а).

ПОЛИМОРФНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ТОЗИЛАТА 1,5-ДИГИДРО-3,3,8-ТРИМЕТИЛ-6-ГИДРОКСИМЕТИЛ-[1,3]-ДИОКСЕПИНО-[5,6-С]-ПИРИДИНИЙ-9-ОЛА

О. А. Лодочникова², Н. В. Штырлин¹, Ю. Г. Штырлин¹, И. А. Литвинов²

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ, г. Казань;

²Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН, г. Казань;
nikitashyrlin@rambler.ru

Изучено кристаллическое строение тозилата 1,5-дигидро-3,3,8-триметил-6-гидроксиметил-[1,3]-диоксепино-[5,6-с]-пиридиний-9-ола (I), кристаллизующегося в виде двух полиморфных модификаций: триклинной (а) и моноклинной (б). У полученных полиморфов оказались различными кристаллическая упаковка, цвет, форма кристаллов и температура плавления.

Геометрия катионного фрагмента полиморфов различается конформацией гидроксиметильного заместителя: так, в кристалле (а) вдоль связи C²-C¹³ наблюдается скрещенная конформация, а в кристалле (б) конформация соответствующего фрагмента заклоненная. Различна также конформация гидроксигруппы при атоме C¹⁰.

Наблюдаются отличия и в системе водородных связей. В кристалле (а) катионсодержащие фрагменты образуют бесконечные цепочки за счет водородной связи O¹⁰-H¹⁰...O¹³. Тозилат-анион формирует водородные связи с двумя катионными фрагментами: O²...H¹-N¹ и O¹...H¹³-O¹³, за счет чего цепочки объединяются в слои. В кристалле (б) катионные фрагменты объединены попарно посредством водородной связи N¹-H¹...O¹³. Тозилат-анионы за счет взаимодействий O²...H¹³-C¹³ и O³...H¹⁰-O¹⁰ связывают вдвоенные катионные фрагменты в зигзагообразные слои.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00696-а).

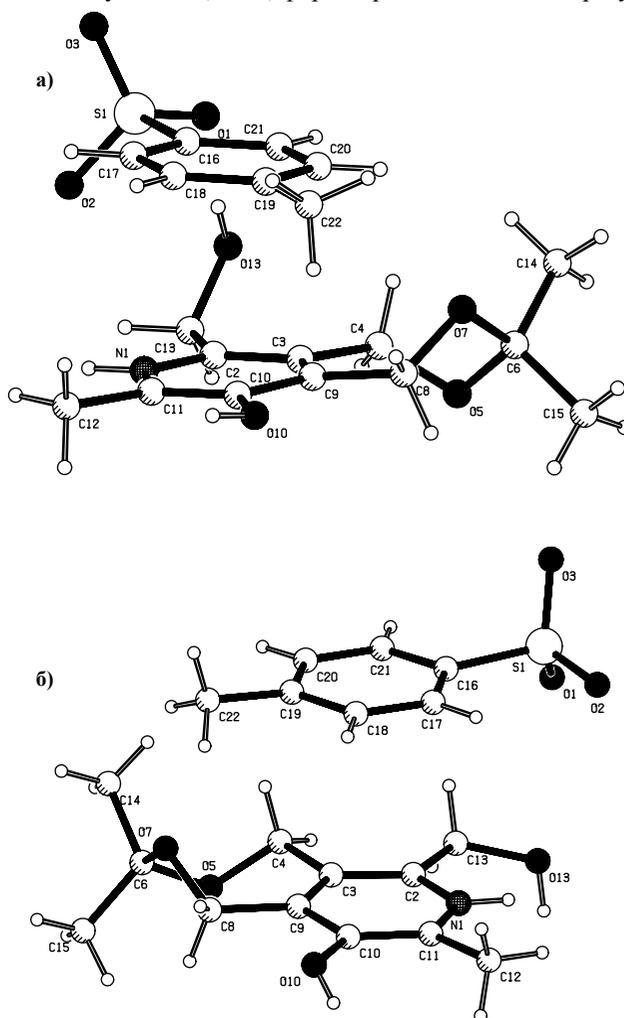


Рис. Геометрия катион-анионной пары соединения (I) в триклинной (а) и моноклинной (б) модификациях.

4-АРИЛСУЛЬФОНИЛ(СУЛЬФИНИЛ)-2(5*H*)-ФУРАНОНЫ: КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ «ХИРАЛЬНАЯ» И «РАЦЕМИЧЕСКАЯ»

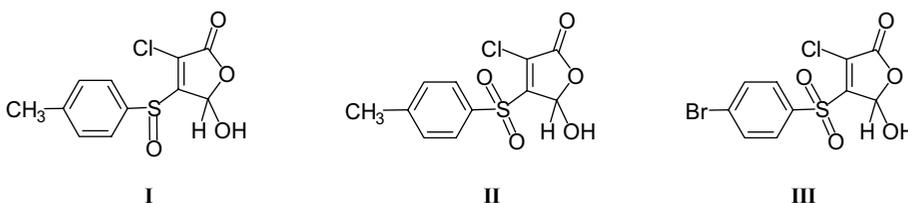
О. А. Лодочникова¹, Л. З. Латыпова², А. Р. Курбангалиева², И. А. Литвинов¹

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН, г. Казань;

²Химический институт им. А. М. Бутлерова КГУ, г. Казань;

olga@iopc.knc.r

Изучено кристаллическое строение трех новых серосодержащих производных 2(5*H*)-фуранонового ряда: сульфоксида (I) и сульфонов (II), (III). Несмотря на близкое структурное родство, кристаллизуются эти соединения различным образом.



По данным РСА, сульфоксид (I) хотя и кристаллизуется в полярной пространственной группе $P2_1$, однако представлен при этом двумя независимыми молекулами А и В, составляющими энантиомерную пару; таким образом, кристаллы сульфоксида являются рацемическими. В кристалле антиподные молекулы сульфоксида связаны в димеры посредством водородных связей с участием сульфинильной и гидроксильной групп.

Сульфон (II) кристаллизуется в пространственной группе $P2_1$ с одной независимой молекулой, т.е. в исследованном кристалле сульфон представлен одним энантиомером, что указывает на факт конгломератной кристаллизации. Соответственно система взаимодействий принципиально другая: посредством водородной связи $S=O \dots H-O$ молекулы одинаковой хиральности объединяются в бесконечные цепочки. Цепочки объединяются посредством $C=O \dots C=O$ и $S=O \dots Cl-C$ ($n \rightarrow \sigma^*$) взаимодействий.

В кристалле сульфона (III) посредством водородных связей $S=O \dots H-O$ также образуются бесконечные гомохиральные цепочки, однако разделения энантиомеров не происходит. Сульфон (III) кристаллизуется как истинный рацемат в centrosymmetricной группе $P2_1/n$. При этом цепочки одинаковой хиральности связаны посредством $C=O \dots C=O$ взаимодействий, цепочки противоположной хиральности – взаимодействиями $S=O \dots Cl-C$ ($n \rightarrow \sigma^*$) типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00696-а) и Академии наук Республики Татарстан (молодежный грант № 03-13/2009 (Г)).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

С. Т. Минзанова, О. В. Цепасева, А. Т. Губайдуллин, А. З. Миндубаев,
А. Б. Выштакалюк, Л. Г. Миронова, В. Ф. Мионов, В. В. Зобов, А. И. Коновалов

*Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, 420088, ул. Арбузова, 8
minzanova@iopc.knc.ru*

На основе пектиновых полисахаридов созданы перспективные для фармакологии, пищевой промышленности и ветеринарии продукты – нетоксичные водорастворимые комплексы с дикарбонowymi кислотами. Янтарная и fumarовая кислоты – естественные продукты обмена веществ, обладающие высокой биологической активностью. Однако они могут проявлять побочный эффект, выражающийся в раздражении стенок желудка, поэтому актуальными являются исследования, направленные на снижение их ульцерогенного действия.

Разработан способ получения комплексов пектина (переосажденный пектин марки «Classic С-401» производства фирмы «Herbstreith & Fox») с дикарбонowymi кислотами, заключающийся в том, что нагретый до температуры 55–60°C водный раствор пектина подвергают взаимодействию при нагревании с дикарбоновой кислотой, а образовавшийся комплекс осаждают этанолом и высушивают. В работе были использованы соотношения пектин: янтарная кислота от значения 10:1 до значения 2:1. Для подтверждения присутствия янтарной кислоты в комплексе целевой продукт подвергают разложению 1 %-ным раствором NaOH (pH 8) при 55–60°C. Пектин осаждают, промывают этиловым спиртом и сушат. Из фильтрата получают натриевую соль янтарной кислоты. Весовое соотношение пектина и янтарной кислоты в комплексе составляет от 8:1 до 3:1. Комплексообразование подтверждено методом порошковой дифрактографии (рис. 1).

Работа выполнена при поддержке программы № 5 ОХНМ РАН.

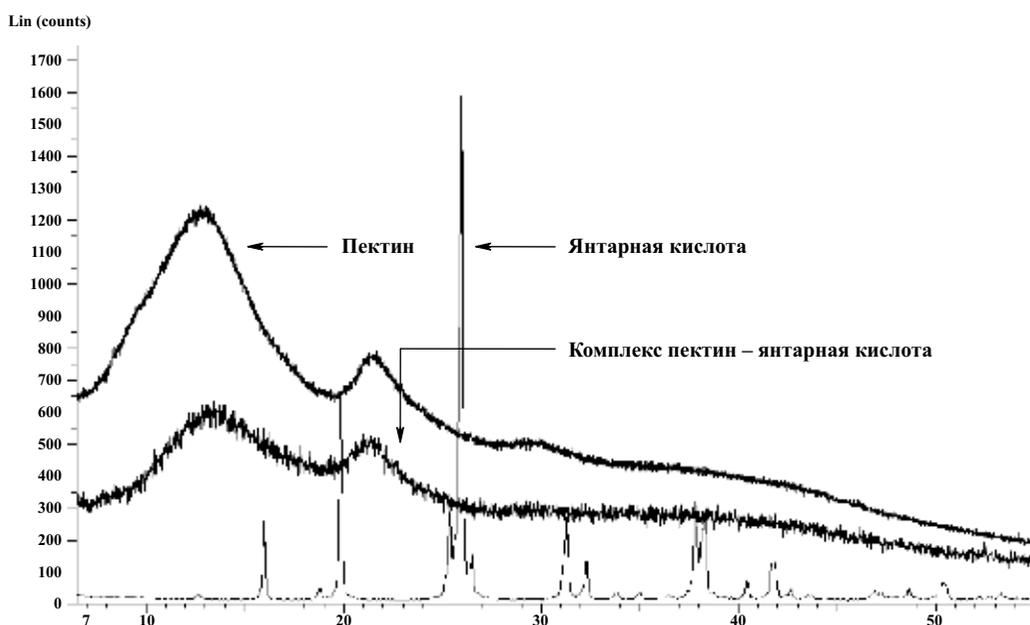


Рис. 1. Данные порошковой дифрактографии комплекса пектина с янтарной кислотой

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СМЕШАНЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ L- И DL-ЦИСТЕИНА И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

В. С. Миньков¹, Т. Н. Дребушак^{1,2}, Е. В. Болдырева^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

В последние годы резко возрос интерес к получению смешанных кристаллов и изучению их физико-химических свойств. Исследованию смешанных кристаллов на основе аминокислот и малых пептидов придают особое значение. С одной стороны, исследование смешанных кристаллов на основе аминокислот дает ценную информацию о конформационной лабильности самой аминокислоты. С другой стороны смешанные кристаллы аминокислот обладают рядом свойств, которые позволяют использовать данные системы в качестве материалов с физическими свойствами – пьезоэлектрики, сегнетоэлектрики, нелинейные оптические материалы. Изучение образования смешанных кристаллов из рацемических DL-аминокислот и оптически неактивных органических дикарбоновых кислот дает важную информацию о характере самоорганизации оптически активных L- и D- изомеров аминокислоты. Подобные исследования важны для понимания рацемического разделения соединений, обладающих оптической изомерией.

При исследовании влияния различных методов кристаллизации и использования различных растворителей было выявлено образование различных продуктов, даже если начальные реагенты были взяты в других, по сравнению с кристаллическим продуктом, соотношениях. Были получены четыре различных продукта на основе серусодержащей аминокислоты цистеина и щавелевой кислоты: оксалаты L- и DL-цистеина, в которых оксалат анион депротонирован полностью или частично. Все смешанные кристаллы были охарактеризованы методом монокристалльной рентгеновской дифракции.

Результаты анализа структурных данных показывают, что различие кристаллических структур в этих смешанных кристаллах обусловлено не только разным способом организации цистеина и щавелевой кислоты и соответствующими изменениями в водородных связях, но также в конформациях самого оксалата (скрученность относительно связи СС) и бокового радикала аминокислоты цистеина $-\text{CH}_2\text{SH}$. В зависимости от структуры боковой радикал может находиться в конформации как *gauche*⁻ (торсионный угол NCCS $\approx -60^\circ$), так и в *gauche*⁺ (торсионный угол NCCS $\approx +60^\circ$).

Работа выполнена при поддержке Интеграционных проектов СО РАН №13, №109 и №27.44, грантов BRHE, CRDF и РФФИ (08-03-00143, 08-03-12130, 09-03-00451).

РАСШИФРОВКА СТРУКТУРЫ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ DL-ЦИСТЕИНА МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ И МОНОКРИСТАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

В. С. Миньков¹, Н. А. Туманов¹, Е. В. Болдырева^{1,2}

¹*Новосибирский государственный университет*

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН*

Кристаллические аминокислоты используются в качестве биоимитационных систем и могут служить простыми моделями сложных супрамолекулярных систем, в частности белков и пептидов. В кристаллах аминокислот присутствуют бесконечные цепочки типа «голова к хвосту», построенные на водородных связях N-H...O, которые имитируют полипептидные цепочки с пептидными связями, слои имитируют β-складки в белках. Кристаллические аминокислоты также являются лекарственными препаратами, изучение которых представляется ценным для фармацевтической промышленности. Помимо своей биологической значимости кристаллы аминокислот обладают рядом не менее интересных физических свойств, которые позволяют рассматривать данные объекты как системы с сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими, нелинейными оптическими свойствами.

DL-цистеин является первой рацемической аминокислотой, для которой обнаружены фазовые переходы не только при сильном внешнем воздействии, каковым является повышение давления, но также и при более слабом – при охлаждении. Нами было отмечено, что при охлаждении DL-цистеин претерпевает обратимый фазовый переход с большим гистерезисом по температуре и разрушением монокристалла. Причем температура фазового перехода зависит от начальной температуры образца и скорости изменения температуры.

При медленном охлаждении фазовый переход происходит при 206 К с разрушением монокристалла вдоль плоскости перпендикулярной кристаллографической оси *c* кристалла. Обратный переход при последующем нагревании происходит при 300 К. От разрушенного кристалла получены порошковые дифрактограммы, по которым впервые расшифрована структура низкотемпературной фазы DL-цистеина. Кроме этого, по оригинальной методике был впервые выращен монокристалл метастабильной низкотемпературной модификации DL-цистеина и получена модель его структуры по данным монокристалльной рентгеновской дифракции, которая совпала с ранее расшифрованной по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Работа выполнена при поддержке Интеграционных проектов СО РАН №13, №109 и №27.44, грантов BRHE, CRDF и РФФИ (09-03-00451-а).

ОСОБЕННОСТИ КАРТИНЫ РАССЕЙНИЯ НА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

С. Б. Петров

Российский государственный профессионально-педагогический университет

Структуры супрамолекулярных кристаллов отличаются большой сложностью. В их примитивных ячейках могут содержаться многие сотни и даже тысячи атомов. Причем атомы одного и того же химического элемента занимают в них, как правило, несколько позиций одинаковой симметрии, не связанных друг с другом операциями пространственной группы. Взаимное расположение таких позиций представляется с точки зрения пространственной группы случайным, хотя чаще всего оно определяется устройством супрамолекулы, составляющей кристалл. Более того, являясь достаточно обособленными частями кристалла, супрамолекулы испытывают слабое влияние кристаллической решетки и в значительной степени сохраняют то строение, которое они имели в свободном состоянии. Поэтому их симметрия не всегда согласуется с пространственной группой. В частности она может быть некристаллографической. Таким образом, пространственные группы не полностью описывают закономерности строения супрамолекулярного кристалла, и их следует дополнить операциями симметрии, учитывающими строение супрамолекул. Попытка такого расширения и описывается в докладе. Предлагается метод построения дополненных пространственных групп супрамолекулярных кристаллов. Полезность предложенных дополненных пространственных групп иллюстрируется на примере анализа симметрии картины рассеяния. При этом показано, как дополненные пространственные группы связаны с симметрией дифракционной картины, полученной для супрамолекулярного кристалла. Использование такой связи позволяет на основе симметрии картины дифракции легко установить группу симметрии супрамолекулы, слагающей кристалл.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КО-КРИСТАЛЛОВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕВЕРСИВНОЙ ТРАНСКРИПТАЗЫ ВИЧ-1 С ЛЕКАРСТВЕННЫМИ СРЕДСТВАМИ

Н. А. Тореева, В. А. Потемкин, М. А. Гришина, Е. С. Афонькина

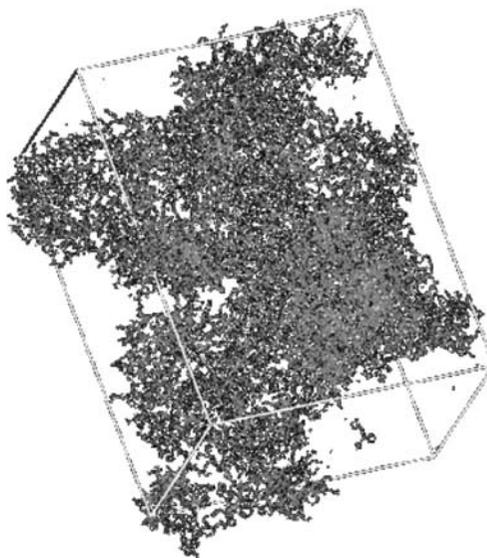
*ГОУ ВПО Челябинский государственный университет,
ГОУ ВПО Челябинская медицинская академия*

Исследованы данные РСА для выборки из 14 ко-кристаллов белка реверсивной транскриптазы ВИЧ-1 с лекарственными средствами. Все кристаллические ячейки выбранных ко-кристаллов относятся к пространственной группе $P2_12_12_1$.

Анализ закономерностей зависимости параметров кристаллической ячейки белка от энергетических, геометрических, орбитальных, зарядовых характеристик структур лекарственных средств, находящихся в комплексе с данным белком, показал, что увеличение инерционных радиусов молекулы лекарственного средства, то есть ее увеличение, по направлению осей a и c приводит к уменьшению вдоль оси b . Как следствие – уменьшение и увеличение кристаллической ячейки вдоль этих осей. Таким образом, поверхность свойств ко-кристаллов представляет собой двуполостной гиперболоид. На параметры кристаллической ячейки также оказывают влияние напряжения молекулы лекарственного средства, возникающее при встраивании в полость фермента.

Исследовано влияние молекулярных характеристик лекарственных средств на пространственное расположение аминокислотных остатков активного сайта связывания реверсивной транскриптазы ВИЧ-1.

Работа выполнена при поддержке суперкомпьютерной программы СКИФ-ГРИД, а также РФФИ (гранты 07-03-96041, 07-04-96053)

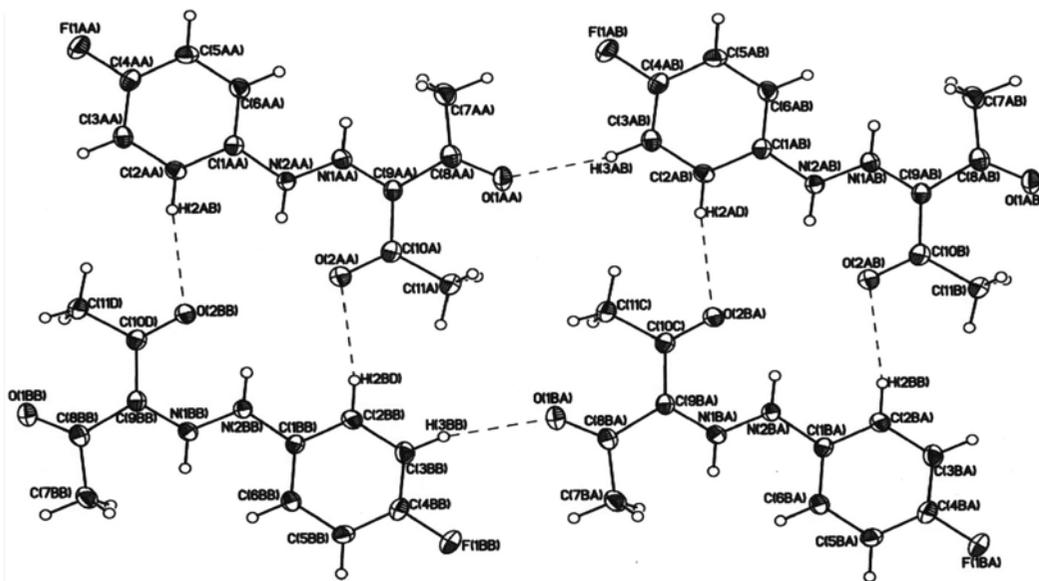


СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА [C₁₁H₁₁N₂O₂F₁]

А. М. Магеррамов, Р. А. Алиева, Р. З. Назарова, А. В. Курбанов,
Р. К. Аскеров, Ф. М. Чырагов

Бакинский государственный университет, г. Баку, ул. З. Халилова, 23.
Nazarova-roya@rambler.ru

Данная работа посвящена синтезу азосоединения на основе ацетилацетона и его рентгеноструктурному анализу. Реагент-3-[4-фторфенилазо]пентадиона-2,4 получен азосочетанием диазотированного *n*-фторанилина с ацетилацетоном в слабощелочной среде. Также известно что, азопроизводные β-дикетонов существуют в трех таутомерных формах. Метод рентгеноструктурного анализа, используемый для получения более точной информации о строении этих кристаллических соединений, является преимущественным методом оценки. Во время анализа было выявлено, что кристаллы [C₁₁H₁₁N₂O₂F₁] (рис.) собираются в моноклинически кристаллической сетке с пространственной группой C2/c. Параметры кристаллической сетки [C₁₁H₁₁N₂O₂F₁]; a = 18,827(3) Å, b = 12,839(2) Å, c = 26,475(5) Å, α = 90°, β = 104,834(2)°, γ = 90°, V = 6186,1(18) Å³, Z = 16 и d_{ввч} = 1,438 Мг/м³.



ИЗУЧЕНИЕ ПРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЙ В СИСТЕМЕ БЕНЗОЛ – НАФТАЛИН

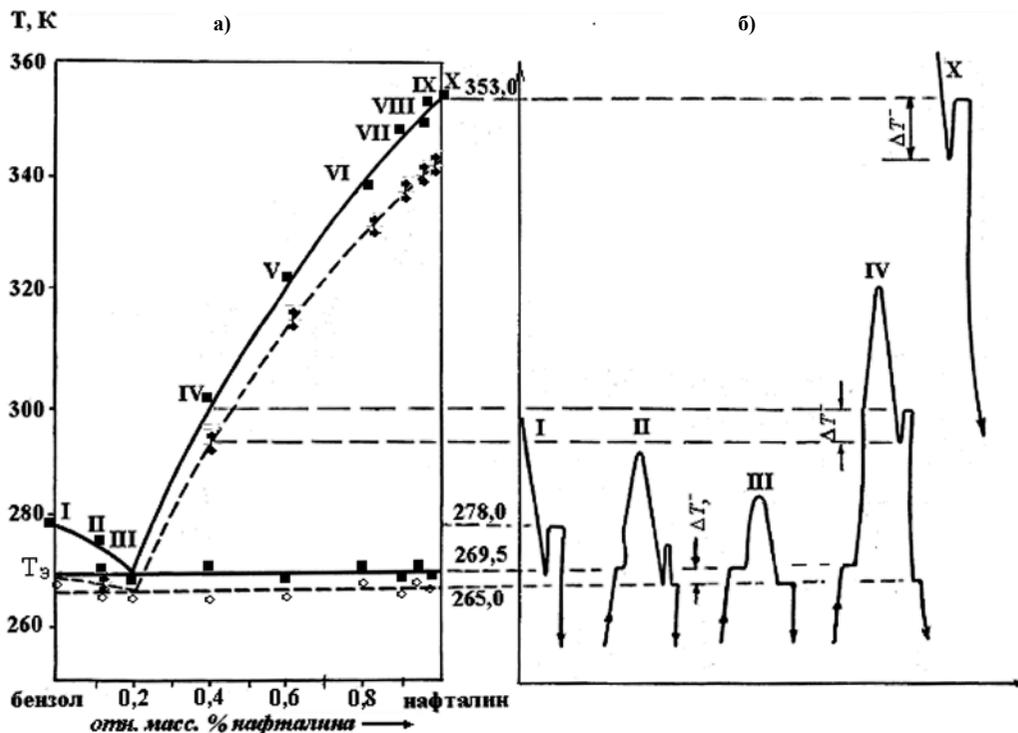
В. Д. Александров, В. А. Постников, Н. В. Щebetовская

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры
ул. Державина, 2, г. Макеевка, Донецкая обл., Украина, 86123
cluck@mail.ru*

Методом циклического термического анализа исследованы процессы плавления и кристаллизации образцов в системе бензол (1-х) – нафталин (х), где $x = 0.00; 0.10; 0.20; 0.40; 0.60; 0.80; 0.90; 0.95; 0.98; 1.00$ вес. %.

Образцы (по 5 образцов каждого состава) массой 0.5 г готовили по стандартной методике. На каждом из них записывали до 30 термоциклов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме с скоростями $0.08 \div 0.10$ К/с. На бензоле и нафталине подробно изучено влияние перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления и установлены условия перехода от изотермической кристаллизации к адиабатной.

На рисунке показана диаграмма состояния бензол – нафталин с метастабильными областями (см. рис.), а также наиболее характерные термограммы кристаллизации.



На основании полученных экспериментальных температур ликвидуса T_L и переохлаждений получены соответствующие интерполяционные функции.

На основании уравнения Шредера и экспериментальных данных T_L и ΔT выведено уравнение изменения энергии Гиббса ΔG в зависимости от T_L и ΔT и концентрации компонентов и построены соответствующие графики.

Результаты трактуются с точки зрения структуры жидкой и кристаллической фаз и кластерно – коагуляционной модели кристаллизации переохлажденных жидкостей.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ РЕЗОРЦИН – ПИРОКАТЕХИН МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В. Д. Александров, В. А. Постников, Н. В. Щebetовская

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры
ул. Державина, 2, г. Макеевка, Донецкая обл., Украина, 86123
cluck@mail.ru*

Методами циклического термического анализа (ЦТА) и дифференциально – термического анализа (ДТА) исследована кинетика кристаллизации бинарной системы резорцин (Р) – пирокатехин (П): $P_{100-x} - P_x$, где $x = 0; 10; 25; 40; 45; 50; 75; 90$ и 100 вес. % П.

Смеси готовили путем сплавления компонентов Р и П марки ОСЧ по стандартной методике. Массы всех составов были одинаковыми по 0.44 г. Изучены по 3 образца каждого состава, охлаждаемых со скоростью 0.1 град/с. Термоциклирование (по 20 циклов нагревания – охлаждения на каждом образце) проводили в интервале температур от 20 до 150°C. Данный интервал охватывал все точки фазовых превращений, включающие температуры плавления, кристаллизации и предкристаллизационные переохлаждения.

На основании точек ликвидус и солидус построена диаграмма состояния резорцин – пирокатехин. Согласно диаграмме имеются признаки промежуточного химического соединения, напоминающего одну из разновидностей оксидифенила (о-Д) с температурой плавления $\sim 63 \pm 2^\circ\text{C}$ при концентрации $\sim 55\%P + 45\%P$. Диаграмма Р – П представляет непрерывный ряд твердых растворов (НТР) с промежуточным химическим соединением (о-Д), которую можно представить в виде двух НТР: Р – о-Д и о-Д – П. Подобные диаграммы характерны смесям, имеющим однотипные кристаллические решетки. В данном случае Р, П и о-Д имеют моноклинные конфигурации.

Кроме того, изучены предкристаллизационные переохлаждения образцов в системе Р – П, которые нанесены на соответствующую диаграмму состояния относительно линии ликвидус. Ход кривых зависимости переохлаждений от концентрации компонентов подтверждают наличие промежуточного химического соединения и тип построенных диаграмм. Об этом свидетельствует также рентгеноструктурные и спектрограмметрические исследования.

О ПОЛИМОРФИЗМЕ В СЕМЕЙСТВЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОВОДНИКОВ (BEDT-TTF)₄(H₃O⁺)[Fe^{III}(C₂O₄)₃]₃·G (G – РАСТВОРИТЕЛЬ)

Л. В. Зорина¹, С. В. Симонов¹, С. С. Хасанов¹, Т. Г. Прохорова², Л. И. Буравов²,
А. В. Коробенко¹, В. Н. Зверев¹, Е. Canadell³, Р. П. Шибяева¹, Э. Б. Ягубский²

¹Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Моск. обл.

²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Моск. обл.

³Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, Campus de la UAB, Bellaterra, Spain

Кристаллы семейства (BEDT-TTF)₄(H₃O⁺)[Fe^{III}(C₂O₄)₃]₃·G отличаются комплексным составом: органические донорные молекулы BEDT-TTF формируют проводящие слои, а анионные слои кроме анионов [Fe^{III}(C₂O₄)₃]³⁻ содержат катионы гидроксония H₃O⁺ и нейтральные гостевые молекулы растворителя G. Среди соединений семейства найдены фазы разной симметрии, которые отличаются строением донорных и анионных слоев. Моноклинные (пространственная группа *C2/c*), ромбические (*Pbcn*) и триклинные (*P1*) кристаллы характеризуются, соответственно, β^{''}, псевдо-к и смешанной α-псевдо-к упаковкой слоев BEDT-TTF. В моноклинной β^{''}-фазе чередуются анионные слои из правых и левых изомеров хирального аниона [Fe(C₂O₄)₃]³⁻, а в ромбической и триклинной фазах каждый слой содержит оба изомера. Кроме того установлено, что гостевые молекулы растворителя не только стабилизируют анионный слой, заполняя пустоты гексагональной анионной сетки, но и косвенно влияют на проводящие свойства кристаллов: в зависимости от состава, размера и симметрии нейтральных молекул G свойства β^{''}-фаз меняются от полупроводниковых до металлических и сверхпроводящих, с разными T_c. В новой триклинной фазе крупный растворитель расположен ассиметрично по отношению к двум соседним проводящим BEDT-TTF слоям, вследствие чего последние неэквивалентны по структуре, зарядовому состоянию и проводимости (металлические α и полупроводниковые псевдо-к слои).

Работа поддержана грантами РФФИ 09-02-00241 и 09-02-00852.

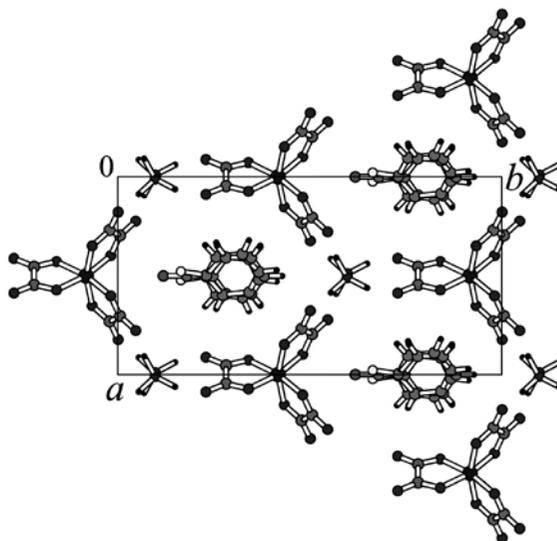


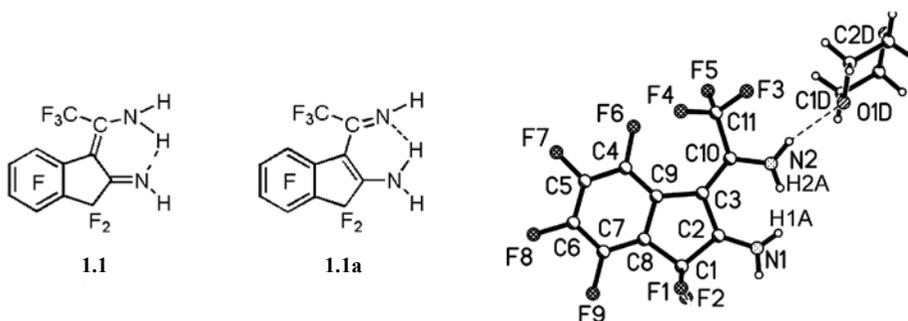
Рис. β^{''}-(BEDT-TTF)₄H₃O[Fe(C₂O₄)₃]₃·BN_{0.38}FB_{0.62}
Проекция анионного слоя вдоль оси с.

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЕНАМИНОИМИННОЙ ТАУТОМЕРИИ В СОКРИСТАЛЛАХ 3-(1-АМИНО-2,2,2-ТРИФТОРЭТИЛИДЕН)-2-ИМИНО-1,1,4,5,6,7-ГЕКСАФТОРИНДАНА С ДИОКСАНОМ МЕТОДОМ РСА

Т. В. Рыбалова, Ю. В. Гатилов

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

По данным ЯМР спектроскопии установлено, что в растворе соединение **1.1** находится в равновесии со своим таутомером – 2-амино-3-(1-имино-2,2,2-трифторэтил)-1,1,4,5,6,7-гексафторинденом (**1.1a**) [1].



Рентгеноструктурный анализ сокристаллов соединения **1.1** с диоксаном показал, что при комнатной температуре положение одного из атомов водорода при атомах N1 и N2, полученное из пиков разностного синтеза, разупорядочено с соотношением факторов занятости позиции 0.38(5):0.62(5) для атомов H1a и H2a [2]. Т.о. встал вопрос о возможности таутомерного переноса водорода в кристалле, для разрешения которого нами были проведены исследования методом РСА данных сокристаллов при температурах 100, 200, и 273К.

Полученные факторы занятости для различных температур, а также закономерности в изменениях длин связей свидетельствуют о динамическом характере процесса переноса в кристалле, а не о статистической разупорядоченности позиций атома водорода в процессе кристаллизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00361).

Литература.

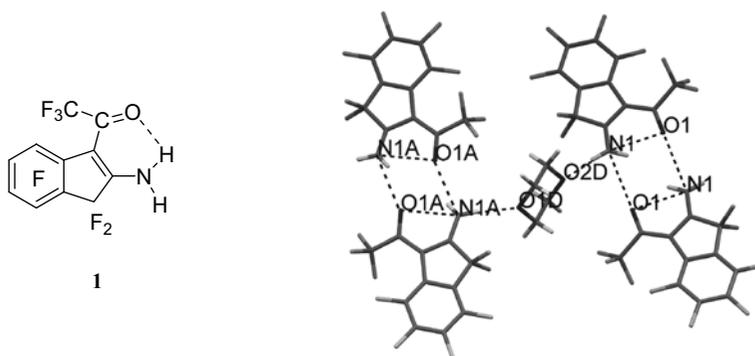
1. Карпов В. М., Платонов В. Е. Рыбалова Т. В., Гатилов Ю. В. // Журн. структур. химии 2006. – 47, № 3. С. 532-539.
2. Рыбалова Т. В., Карпов В. М., Платонов В. Е., Гатилов Ю. В. // Журн. структур. химии 2007. – 48, № 2 С. 318-324.

ПОЛИМОРФНАЯ МОДИФИКАЦИЯ В СОКРИСТАЛЛАХ 2-АМИНО-1,1,4,5,6,7-ГЕКСАФТОР-3-ТРИФТОРАЦЕТИЛИНДЕНА С ДИОКСАНОМ

Т. В. Рыбалова, Ю. В. Гатиллов

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

Ранее сообщалось о том, что не удалось получить сокристаллы соединения **1** с диоксаном [1]. Однако впоследствии такие сокристаллы были получены, и выделены монокристаллы двух типов, являющиеся по данным РСА разными полиморфными модификациями.



В обоих случаях кристаллы моноклинные, пространственная группа P-1, параметры ячейки модификации I: a 8.8029(3), b 13.0723(5), c 13.6106(5) Å, α 99.675(2), β 106.142(2), γ 102.786(2)°, в независимую часть входит две молекулы енаминокетона **1** и одна молекула диоксана; и модификации II: a 6.799(2), b 9.335(4), c 11.695(4) Å, α 103.196(9), β 91.992(9), γ 95.90(1)°, в независимую часть входит молекула енаминокетона **1** и половина молекулы диоксана.

Супрамолекулярная архитектура обеих модификаций имеет общую черту – водородно-связанные ленты (см. рис.), несколько отличающиеся параметрами водородных связей и энергией взаимодействия молекулярных пар (расчеты DFT (PBE/3z)) (см. таблицу, *значения для двух независимых молекул соединения **1** модификации I).

	Водородная связь	D-H* (Å)	H...A* (Å)	D...A* (Å)	D-H...A* (Å)	E*,(ккал/моль)
I	N1-H...O1	0.88(4)/0.72(3)	2.58(4)/2.41(3)	3.006(3)/3.071(3)	111(3)/153(3)	5.4/9.5
	N1-H...OD	0.91(4)/0.89(3)	1.87(4)/1.97(3)	2.771(3)/2.854(4)	172(3)/173(3)	7.9/7.1
II	N1-H...O1	0.84(2)	2.25(2)	2.953(2)	141(2)	8.8
	N1-H...OD	0.91(2)	1.89(2)	2.786(2)	167(2)	

Различны также способы укладки лент в кристаллах разных модификаций и соответственно наборы сокращенных контактов и энергии взаимодействия молекулярных пар.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00361).

Литература.

1. Рыбалова Т. В., Карпов В. М., Гатиллов Ю. В., Шакиров М. М. // ЖСХ, 2008, 49(3), 520-527.

НОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИМЕРА ПЕРФТОР-ОРТО-ФЕНИЛЕНРТУТИ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

И. Ю. Багрянская¹, Н. А. Семенов¹, А. В. Алексеев², Ю. В. Гатиллов¹, Е. Lork³,
R. Mews³, G.-V. Ruschenthaler³, А. В. Зибарев^{1,4}

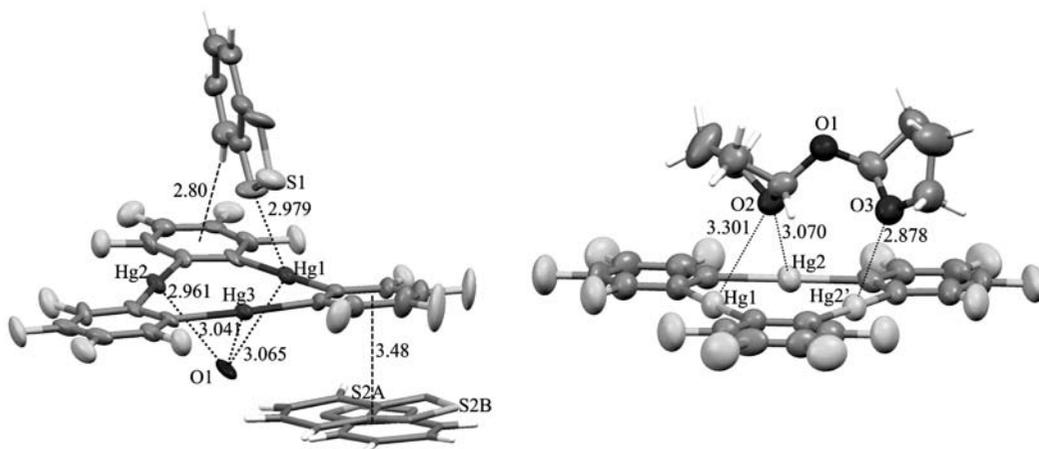
¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

³Institute for Inorganic and Physical Chemistry, University of Bremen, Bremen, Germany

⁴Физический факультет Новосибирского государственного университета

Медленным испарением на воздухе раствора циклического тримера перфтор-орто-фениленртути (**1**) и 2,1,3-бензотиадиазола (**2**) в ТГФ получен комплекс $1 \cdot 2 \cdot H_2O_{0.59}$ (**3**), в качестве примеси к которому обнаружен комплекс **1** с ди(тетрагидрофуор-2-ил)овым эфиром (**4**; вероятно продукт окисления ТГФ) состава $1 \cdot 4_2$ (**5**). Структура комплексов **3** и **5** установлена методом РСА. В комплексе **3** молекула **1** участвует во взаимодействиях Hg...N и $\pi_F \dots \pi_C$ с одной молекулой **2** и в стэкинг-взаимодействии $\pi_F \dots \pi_H$ с другой, разупорядоченной по двум положениям со статистическими весами 0.59 и 0.41. Комплекс **5** образован взаимодействиями Hg...O с участием обоих гетероциклов молекулы **4**.



Комплекс **3** – первый пример координационного соединения, образованного гетероциклом **2** с производным Hg. Одновременно наблюдаемые в комплексе **3** два типа координации молекул **2** (η - и ρ -) – явление довольно редкое. Комплекс **5** – первый пример координационного соединения эфира **4**.

Работа выполнена при поддержке DFG (проект 436 RUS 113/967/0-1R), РФФИ (проект 09-03-00361), Президиума РАН (проект 18.17) и СО РАН (проект № 105).

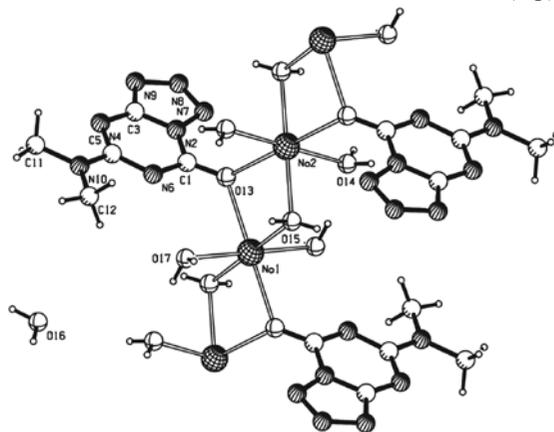
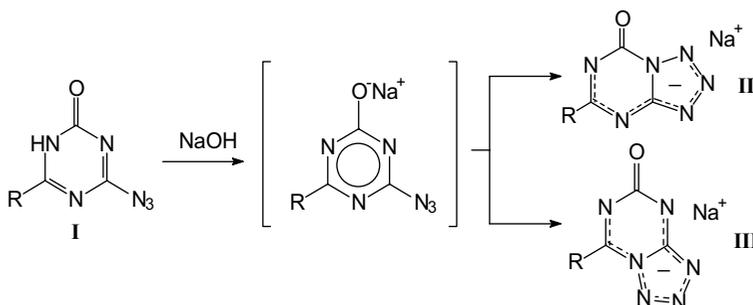
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НАТРИЕВОЙ СОЛИ 5-ДИМЕТИЛАМИНОАМИНО-ТЕТРАЗОЛО[1,5-А]- 1,3,5-ТРИАЗИН-7-ОНА

И. А. Литвинов¹, Д. Б. Криволапов¹, Е. В. Миронова¹, В. Е. Парфенов²,
А. А. Гидаспов², В. В. Бахарев²

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН,
420088, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, 8.

²Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
knil@sstu.smr.ru

Наличие в азидопроизводных 1,3,5-триазина азидоазометинового фрагмента предполагает возможность аннелирования цикла тетразола с образованием структуры тетразола [1,5-а]-1,3,5-триазина. Однако, до настоящего времени были лишь единичные примеры синтеза производных этой гетероциклической системы [1-3]. Для формирования системы тетразола[1,5-а]-1,3,5-триазина предложена новая методология, в которой ключевой является структура 4-азидо-6-*R*-1Н-1,3,5-триазин-2-она (**I**) [4]. При действии на **I** оснований образующийся анион, в результате азидо-тетразольной и лактим-лактаминной таутомерных перегруппировок, может давать соли 5-замещенных тетразола[1,5-а]-1,3,5-триазин-7-онов (**II**) и 7-замещенных тетразола[1,5-а]-1,3,5-триазин-5-онов (**III**). Оптимизация геометрии и расчет энергии структур **II** и **III** (*R* = NMe₂), выполненный методом функционала плотности DFT в базисе B3LYP6-31G(d,p), показали, что аннелирование тетразольного цикла с участием атома азота, соседнего с карбонильной группой, приводит к энергетически более выгодной структуре **II** (ΔE составляет 50 кДж/моль). РСА соединения **II** показал, что реализуется именно структура 5-диметиламинотетразоло[1,5-а]-1,3,5-триазин-7-она. Причем наблюдается достаточно хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными значениями длин связей и валентных углов.



Литература.

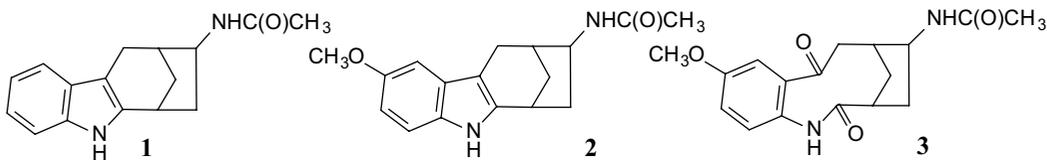
1. Kebenich E., Klapotke T.M., Knizek J., Noth H., Schulz A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998. 2013-2016.
2. Федоров Б.С., Фадеев М.А., Гидаспов А.А., Бахарев В.В. и др., *ХГС*, 2005. 582-588.
3. Bekircan O., Kuxuk M., Kahveci B., Kolayli S. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 2005. 338. 365-372.
4. Бахарев В.В., Гидаспов А.А., Литвинов И.А., Криволапов Д.Б., Миронова Е.В., *ХГС*, 2006. 1211-1219.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА, КОНДЕНСИРОВАННЫХ С БИЦИКЛО[3.2.1]ОКТАНОМ

О. Н. Зефирова¹, А. М. Банару¹, К. А. Лысенко², Т. Ю. Баранова¹,
Ю. Л. Словохотов¹, Н. С. Зефиров¹

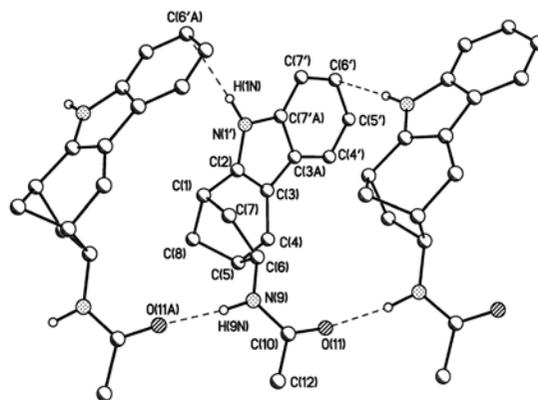
¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
²Институт элементоорганической химии им. А. Н. Несмеянова

В рамках работ по созданию «конформационно ограниченных» аналогов мелатонина и серотонина на основе индольных производных, конденсированных с бициклическими каркасами, нами были синтезированы соединения **1** и **2** [1]. Их строение было доказано с помощью данных спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, масс-спектрометрии, элементного анализа и ИК спектроскопии.



Рентгеноструктурный анализ подтвердил образование структуры **1** и показал интересные особенности ее молекулярной упаковки. Молекулы в кристалле **1**, благодаря водородным связям между амидными группами N-H...O (N(9)...O(11) [-x+ 1/2, y-1/2, z] 839(2) Å, N(9)H(N9) O(11) 169.4°), сгруппированы в цепи, в которых наблюдаются весьма необычные NH...π (.....).

В ходе исследования методом PCA структуры **2** был получен неожиданный результат: при кристаллизации из хлористого метилена произошло не характерное для подобных структур окисление по связи C²-C³ с образованием соединения **3** (мол. строение в кристалле см. на рисунке). В работе продемонстрирована воспроизводимость данной твердофазной реакции и представлены некоторые результаты ее изучения.

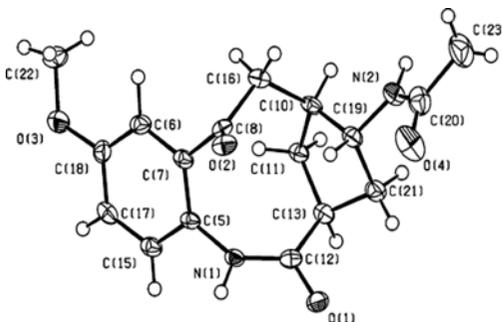


Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ и ОХНМ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ и ОХНМ РАН.

Литература.

1. Т. Ю. Баранова, Н. В. Аверина, Н. В. Зык, Н. С. Зефирова, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин и О. Н. Зефирова. *Mendeleev Commun.* 2009. 19. P. 10.



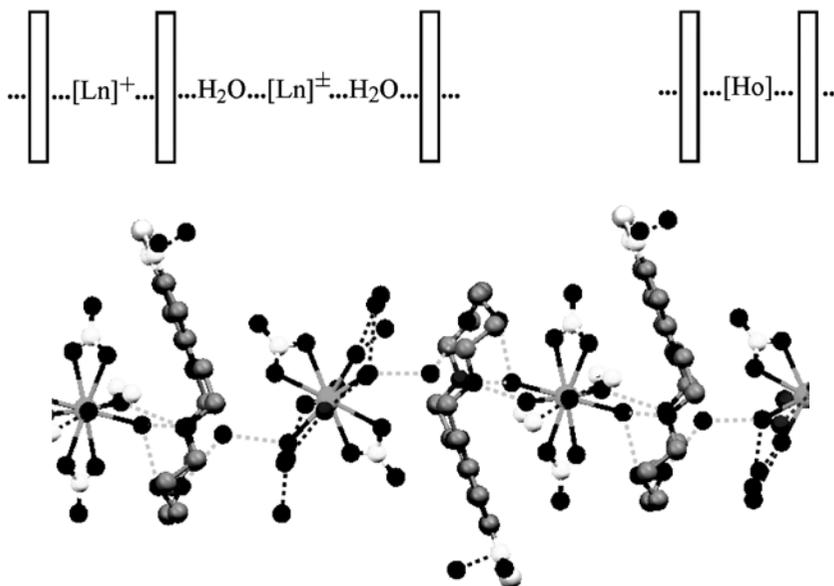
СОКРИСТАЛЛЫ НИТРАТОВ ЛАНТАНИДОВ С ФУНКЦИОНИЛИЗОВАННЫМ ПОЛИЭФИРОМ 18-КРАУН-6

Ю. В. Гатилов¹, Н. А. Семёнов¹, Е. Lork², R. Mews², А. В. Зибарев¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
²Institute for Inorganic and Physical Chemistry, University of Bremen, Bremen, Germany

В рамках дизайна и синтеза новых функциональных материалов получены и структурно охарактеризованы редокс-активные гетероциклы 2,1,3-бензохалькогенадиазоло [5,6-b]18-краун-6 (халькоген = S, Se) и их сокристаллы с водными нитратами лантанидов $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m(\text{CH}_3\text{OH})_k]$, $n = 2, 3, 4$; Ln = Ce, Nd, Eu, Gd, Ho.

В случае Ce, Nd и Eu сокристаллы содержат ионы $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ и $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_{2-m}(\text{CH}_3\text{OH})_m]^-$ ($m = 1, 2$). В сокристаллах производных Gd анионами являются NO_3^- . Для Ho сокристалл состоит из молекул краун-эфира и $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Во всех случаях, кроме Ho, в сокристаллах наблюдаются двухзвенные цепи, образованные водородными связями O-H...O между молекулами воды, координированными с катионом лантанида, и атомами кислорода краун-эфира. В случае Ho цепи однозвенные. Во всех сокристаллах отсутствует непосредственная координация иона лантанида с атомами O краун-эфира, что существенно отличается от ранее изученных комплексов водных нитратов лантанидов с 18-краун-6 [1].



Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 09-03-00361), Президиума РАН (проект 18.17), СО РАН (проект 105) и DFG (проект 436 RUS 113/967/0-1 R).

Литература.

1. R. D. Rogers, A.N. Rollins. *J. Chem. Crystallogr.* 1994, 24 (5), 321.

COMPLEX FORMATION OF ANALGESIC PROSIDOL AND ANAESTHETIC KAZCAINE WITH β -CYCLODEXTRIN

U. S. Kemelbekov¹, Zh. I. Rustembekov¹, A. Gabdulkhakov², A. Guskov²,
K. D. Praliev¹, W. Saenger², K. M. Beketov¹

¹*Institute of Chemical Sciences, A. B. Bekturova, Almaty, Kazakhstan,
Sh. Walihanov Str., 106, 050010, Almaty, Kazakhstan*

²*Institut für Chemie und Biochemie/Kristallographie, Freie Universität Berlin,
Takustr. 6, 14195 Berlin, Germany*

The hydrochloric salts of Kazcaine (1-(2-ethoxyethyl)-4-ethynyl-4-benzoyloxypiperidine) [1] and Prosidol (1-(2-ethoxyethyl)-4-phenyl-4-propionyloxypiperidine) [2] are effective anaesthetic and analgesic preparations.

The hydrochloride forms of analgesic prosidol and local anaesthetic kazcaine are water soluble whereas the base forms are only sparingly soluble in water. To render kazcaine-base soluble in water, the inclusion complex with β -cyclodextrin (β -CD) [3] was prepared and characterized structurally and pharmacologically.

Both complexes with β -CD were crystallized in the same triclinic space group *P1*, $a = 15.290(3)$ Å, $b = 15.410(3)$ Å, $c = 17.860(4)$ Å, $\alpha = 99.21(3)^\circ$, $\beta = 113.76(3)^\circ$, $\gamma = 102.13(3)^\circ$, $Z = 1$, for analgesic prosidol and $a = 15.299(4)$ Å, $b = 15.470(4)$ Å, $c = 15.590(4)$ Å, $\alpha = 104.548(6)^\circ$, $\beta = 101.025(7)^\circ$, $\gamma = 104.067(7)^\circ$, $Z = 1$, for local anaesthetic kazcaine.

The pharmaceutical trials of β -CD inclusion complexes with prosidol showed, lower effect on breathing and ECG data, and absence of depressing peristalsis compared with medication – PROSIDOL.

The complex 1:2 kazcaine: β -CD has noteworthy anaesthetic effects at infiltrational and conductive anaesthesia, which is higher compared to reference preparations, and in this connection it can be recommended for extensive clinical research with a wider range of doses.

References:

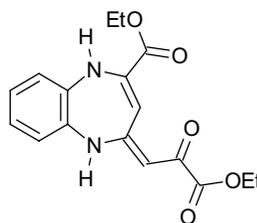
1. Praliev K. D., Yu V. K., Poplavskaya I. A. Target synthesis of pharmacologically active derivatives of 4-ethynyl-4-hydroxypiperidine. // Monograph. "Nitrogen-containing heterocycles and alkaloids", Kartsev V. G. and Tolstikov G. A., Ed.- Moscow: IBS PRESS.- 2001.- Vol. 1.- P. 454–457.
2. Praliev K. D., Yu V. K & al. Synthesis of 1-(2-ethoxyethyl)-4-phenyl-4-propionyloxypiperidine hydrochloride (Prosidol) – new high effective analgesic. Book "Biological active substances", Alma-Ata, Nauka, 1988, part 1, p. 3-10.
3. W. Saenger. Cyclodextrin Inclusion Compounds in Research and Industry Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19: 344-362 (1980).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВУХ ПОЛИМОРФНЫХ ФОРМ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА (4-(2'-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-2'-ОКСОЭТИЛИДЕН)-4,5-ДИГИДРО-1H-БЕНЗО[b][1,4]ДИАЗЕПИН-2-ОВОЙ КИСЛОТЫ

А. И. Самигуллина, А. Т. Губайдуллин, А. М. Муртазина, В. А. Мамедов

Учреждение Российской Академии наук Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, 420008, г. Казань, ул. Арбузова, 8

Методом рентгеноструктурного анализа изучены два вида кристаллов этилового эфира (4-(2'-этоксикарбонил-2'-оксоэтилиден)-4,5-дигидро-1H-бензо[b][1,4]дiazепин-2-овой кислоты. Данное соединение может иметь несколько таутомерных форм как в растворе, так и в кристаллическом состоянии.



Установлено, что два вида различающихся габитусом кристаллов (иголки и призмы) представляют собой две полиморфные формы соединения, кристаллизующиеся в разных пространственных группах: $P2_1/c$ (полиморф А) и $P-1$ (полиморф Б). Причем в кристаллах полиморфа А оба атома азота являются пирамидальными, тогда как в полиморфе Б они имеют плоскую конфигурацию. В кристаллах обеих полиморфных форм наблюдаются водородные связи, за счет которых в полиморфе А образуются слои, а в кристаллах полиморфа Б – цепочки Н-связанных молекул (рис. 1 а, б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 09-03-00931 и № 07-03-00613).

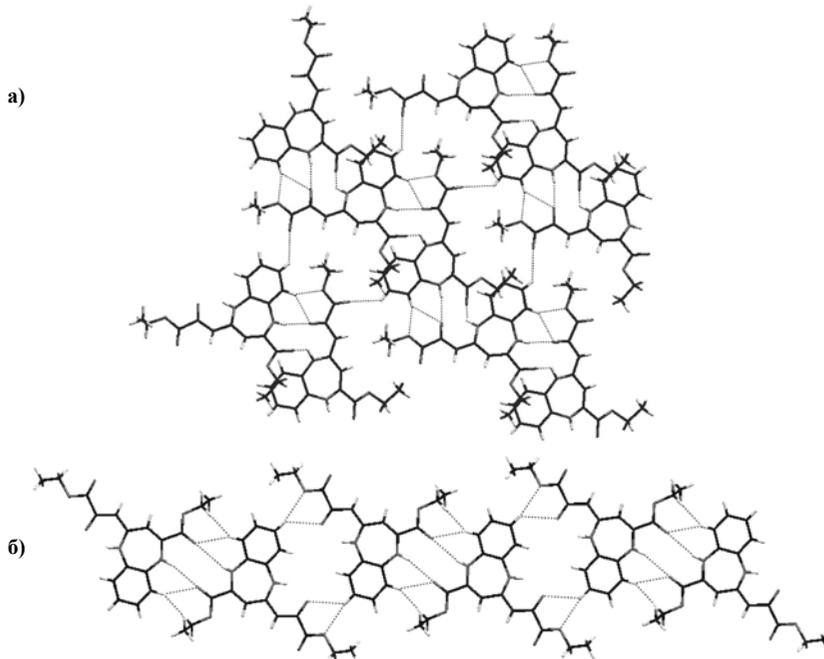


Рис 1. Образование слоевой (а) и линейной (б) супрамолекулярных структур в кристаллах полиморфов А и Б за счет Н-связей (показаны пунктиром)

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБЕНЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В. В. Шунтиков¹, Е. А. Колычев², В. Н. Хрусталеv¹, М. С. Нечаев²

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва,

²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва

Несмотря на большое разнообразие структур N-гетероциклических карбенов (ННС), наиболее широкое применение в катализе получили легкодоступные комплексы имидазол-2-илидена и имидазолин-2-илидена. Тем не менее, в настоящее время сформулированы идеи повышения донорной способности карбенов за счет изменения структуры. Так, экспериментально измерением параметра Толмана показано, что уменьшение числа атомов азота при илиденовом центре и расширение цикла приводят к увеличению донорной способности лиганда. Показано, что донорная способность у шестичленных ННС выше, чем у пятичленных и сопоставима с семичленными ННС (Рис. 1а) [1]. Расширение цикла также увеличивает конический угол Толмана в комплексах, что позволяет увеличить стерическую стабилизацию атома металла.

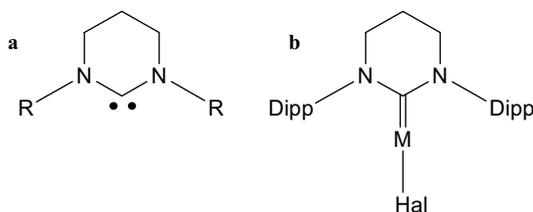


Рис. 1 а) тетрагидропиримидин-2-илиден, R = Alk, Ar; б) комплексы с переходными металлами M = Cu(I), Ag(I), Au(I).

Мы изучили методом РСА три комплекса 1,3-(диизопропилфенил)-тетрагидропиримидин-2-илиден с Cu(I) (**1**) [2], Ag(I) (**2**) [2] и Au(I) (**3**) (Рис. 1б). Рентгеноструктурным исследованием выявлено увеличение как эндоциклических углов N-C-N по сравнению со свободным карбеном и аналогичными комплексами пятичленных ННС, так и экзоциклических углов C_{Ag}-N-C_{carb} по сравнению с аналогичными комплексами семичленных ННС. Найденные структурные особенности комплексов **1-3** предполагают, что их каталитические свойства будут выше, чем у соответствующих комплексов пятичленных ННС. Действительно, комплексы **1** (Рис. 2) и **2** проявляют высокую каталитическую активность в синтезе полиуретанов, даже более высокую, чем промышленный катализатор дибутилдилауратолово.

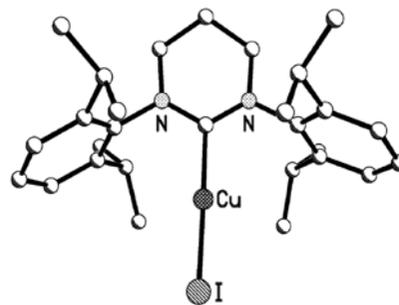


Рис. 2. Структура комплекса **1**.

Литература.

1. M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L.-L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* 27, 2008, 3279.
2. E. L. Kolychev, I. A. Portnyagin, V. V. Shuntikov, V. N. Khrustalev, M. S. Nechaev, *J. Organomet. Chem.*, 2009, 694, 2454.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ДИМЕРНОГО $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}$: ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ 120 К И 293 К

Мэнмэн Хуан¹, М. М. Киреенко¹, К. В. Зайцев¹, А. В. Чураков²

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

²ИОНХ им. Н. С. Курнакова

Одной из активно развивающихся в последнее время областей элементоорганической химии является исследование строения и свойств производных двухвалентных элементов 14 группы – силиленов, гермиленов, станиленов и плумбиленов. К настоящему времени установлены основные факторы, стабилизирующие низковалентный центр. В частности, такими факторами является присутствие в молекуле лиганда групп, способных к дополнительному донированию электронной плотности на электронно-ненасыщенный металлический центр. Одним из перспективных с такой точки зрения лигандов является N-метилдиэтаноламин. При исследовании строения и химических свойств станиленов нам удалось изучить структуру $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}$ при температурах 120 и 293 К (рис. 1, температура 293 К). В структуре (293 К) найдена разупорядоченность трех атомов углерода по двум наборам положений, которая отсутствует при температуре 120 К.

Из-за образования двух дополнительных связей между атомом кислорода одной мономерной ячейки и атомом олова другой это соединение в твердой фазе димерно. Координационный полиэдр тетракоординированного атома олова представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду с неподеленной электронной парой в вершине пирамиды. Кроме того, в кристалле обнаружено присутствие слабых контактов Sn–Sn двух типов: а) внутри димера, б) между димерами (см. рис. 1).

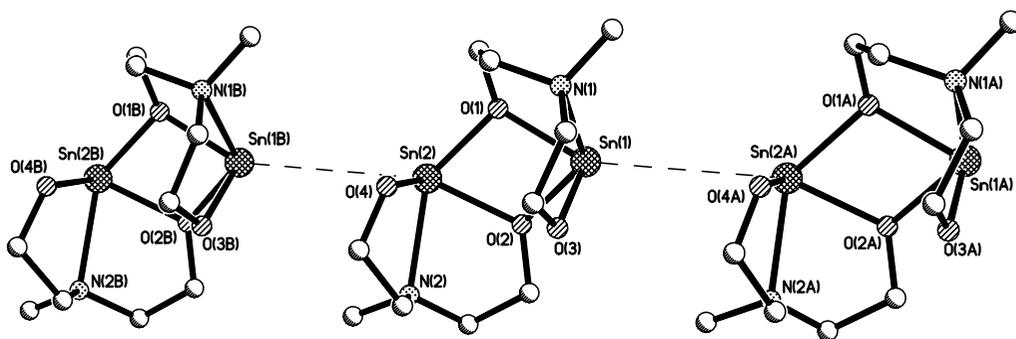


Рис. 1. Кристаллическая структура $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ (293 К).

КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА

М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва

Возможность присоединения шести функциональных групп к атомам фосфора циклотрифосфазена (ЦТФ) позволяет создавать широкий спектр веществ с заданными свойствами. В зависимости от природы заместителей могут формироваться дендроподобные структуры или структуры типа «жесткого стержня». Взаимная ориентация заместителей при фосфазеновом цикле, как и связи супрамолекулярного характера, требуют внимательного теоретического рассмотрения, поскольку именно они ответственны как за строение отдельных молекул, так и их супрамолекулярных ансамблей и кристаллов.

Методом B3LYP/6-31G (d,p) были оптимизированы структурные модели ЦТФ, фенокси-, аминифенокси-, карбоксифеноксизамещенные-ЦТФ, и аминифенокси-ЦТФ с 1, 2 и 3 молекулами L- α -глутаминовой кислоты (Glu). Квантово-топологический анализ электронной плотности распознал линии связи и критические точки (КТ) связей, как для ковалентных, так и для нековалентных межатомных взаимодействий. В КТ связей определены электронная плотность, лапласиан электронной плотности, а также плотности кинетической и потенциальной энергий электронов, которые количественно отражают характер межатомных взаимодействий. Это позволило выявить слабые нековалентные взаимодействия в изучаемых системах.

Установлено, что в изученных системах имеют место водородные связи C–H \cdots N между атомом азота фосфазенового цикла и атомом водородом бензольного кольца; взаимодействия C–H \cdots C между атомом углерода одной феноксигруппы и атомом водорода другой, а также взаимодействия между атомами азота и водорода N–H \cdots N в соседних аминогруппах и между атомами кислорода C–O \cdots O карбоксигрупп. Присоединение 2 и 3 молекул Glu к аминифеноксигруппам в цис-положении фосфазенового цикла приводит к возникновению связей C–H \cdots O–C и N–H \cdots N между Glu и феноксигруппой, и связей C–H \cdots O–C и N–H \cdots O–C между соседними молекулами Glu. Также найдены водородные связи C–H \cdots O–C в молекулах Glu.

Обнаруженная система связывающих нековалентных взаимодействий играет структурообразующую роль в молекулярных и супрамолекулярных системах на основе феноксизамещенных ЦТФ и формирует 3D-архитектуру этих соединений.

ИЗУЧЕНИЕ ДИМЕРИЗАЦИИ 2,6-ДИЭТОКСИКАРБОНИЛ-3,5-ДИМЕТИЛ-4-НИТРОЗОФЕНОЛА ПО ПОРОШКОВЫМ РЕНТГЕНОВСКИМ ДАННЫМ

Ю. А. Алемасов, М. С. Товбис, С. Д. Кирик

*Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск.
Сибирский государственный технологический университет, г. Красноярск.
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск*

Известно, что большинство С-нитрозосоединений в растворах существуют в мономерной форме, однако в твердом состоянии они часто димеризуются, образуя структуру N,N'-диоксидов азосоединений. Для нитрозоароматических соединений наряду с димеризацией в кристаллах встречается стабилизация мономерной формы за счет сопряжения π -систем нитрозогруппы и бензольного кольца. В настоящей работе показано, что в случае 2,6-диэтоксикарбонил-3,5-диметил-4-нитрозофенола (I) возникает димеризация.

Методом порошка выполнено определение структуры (I). Параметры решетки определены из порошковых данных: (I)- $a = 11.5233(7) \text{ \AA}$, $b = 12.1188(8) \text{ \AA}$, $c = 10.8041(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.035(3)^\circ$, $\beta = 93.713(3)^\circ$, $\gamma = 86.238(2)^\circ$, $V = 1470,42 \text{ \AA}^3$. $Z=2$. Пр.гр P-1, Моделирование структуры проведено в прямом пространстве методом Монте Карло с помощью программы FOX. Уточнение структуры выполнено на программном комплексе FulProf с применением «жестких» и «мягких» ограничений на структурные фрагменты молекулы. Экспериментальная и рассчитанная рентгенограммы представлены на рис. 1. Окончательные факторы достоверности составили: $R_p = 6.69\%$, $R_{wp} = 8.87\%$.

Структура представляет молекулярную укладку димеризованных молекул исходного соединения $C_{14}H_{17}NO_6$ (рис.2). Димеризация происходит через взаимодействие атомов азота нитрозильных групп, $d(N-N)=1.43 \text{ \AA}$. Фрагмент $(NO)_2$ имеет почти плоское строение. Плоскости бензольных колец образуют между собой угол 10.6° , а с плоскостью $(NO)_2$, углы составляют приблизительно 80° и 70° . Таким образом, в структуре отсутствует π -сопряжение бензольных колец как с нитрозогруппами, так и между собой. Данное обстоятельство является причиной химической активности нитрозогрупп, и, как следствие, возникающей димеризации.

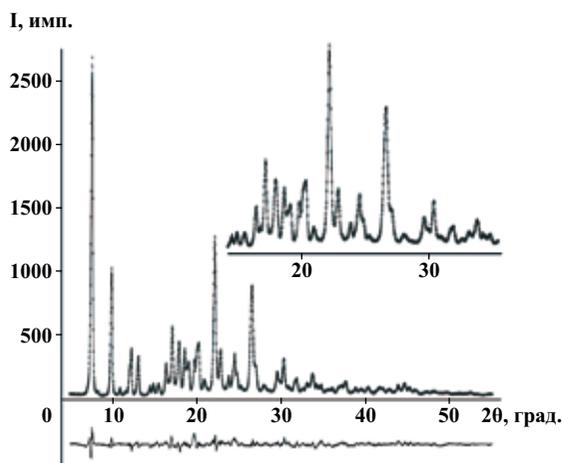


Рис.1. Рассчитанная и экспериментальная рентгенограммы и их разность.

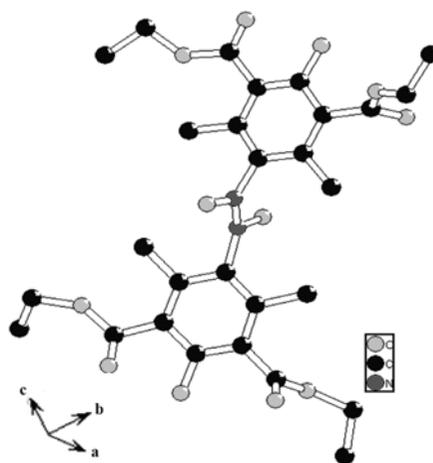


Рис.2. Строение молекулы $(C_{14}H_{17}NO_6)_2$

АНАЛИЗ ТОПОЛОГИИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА, МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА.

Е. В. Александров, В. А. Блатов

Самарский государственный университет, г. Самара, Россия

Проведен кристаллохимический анализ локальной и глобальной топологий 478 металл-органических каркасных соединений цинка, меди, серебра и золота, содержащих одну топологически независимую структурную группировку. Был использован следующий алгоритм анализа: 1) расчет матрицы смежности на основе представления кристаллического пространства в виде разбиения Вороного-Дирихле; 2) определение топологии комплексных группировок; 3) преобразование каркаса в максимально простую сетку, узлы которой соответствуют атомам-комплексообразователям, органическим лигандам и кластерным группировкам; 4) расчет основных топологических индексов полученной упрощенной сетки; 5) отнесение полученной структуры к одному из известных топологических типов. Анализ осуществлялся автоматически с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS (<http://www.ssu.samara.ru>).

Установлено, что 3.6% цинк-органических, 5.1% медь-органических, 6.7% серебро-органических и 80% золото-органических каркасных соединений имеют новые неизвестные на данный момент топологии, а остальные распределяются по известным топологическим типам.

Обнаружено, что во всех типах MOF наиболее часто встречаются связи с наиболее простой координацией бидентатно-мостиковой (B^2), монодентатно-концевой (M^1), квадридентатно-мостиковой (K^4) и монодентатно-мостиковой (M^2). Наиболее распространены топологии комплексных группировок AB^2_2 , AK^4 и AB^2_3 .

Анализ топологии MOF цинка, меди и серебра показал, что независимо от типа металла преобладают сетки с КЧ вершин 4, 6 и 3, и среди них чаще встречаются высокосимметричные сетки с топологиями алмаза (**dia**), примитивной кубической сетки (**pcu**), $SrSi_2$ (**srs**) и PtS (**pts**).

На многочисленных примерах показана взаимосвязь геометрии строительных единиц сетки, топологии комплексных группировок и топологии упрощенной сетки и возможность применения полученных данных для выработки рекомендаций по направленному синтезу металл-органических каркасных соединений.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКИ НА ГЕОМЕТРИЮ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТРЕХ ПЕНТАКООРДИНАЦИОННЫХ СИЛИЛБРОМИДОВ

Д. Е. Архипов, А. А. Корлюков, М. Ю. Антипин

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
РАН, Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28, факс: (499) 135-50-85
hiprow@rambler.ru*

Методом РСА изучено строение двух новых пентакоординационных силилбромидов: ($O \rightarrow Si$)-хелатных N -(диметилбромсилилметил)- N -метил-2-(N -тозилацетамидо)ацетамида (**a**) и N -метил-2-(N -пара-нитрофенилсульфонил)аланина (**b**). Межатомное расстояние $Si \dots Br$ (2.9704(7) и 2.7095(8) Å) в данных комплексах превышает соответствующее расстояние в соединениях тетракоординированного кремния (2.208 Å). В рамках метода структурных корреляций структуры комплексов **a** и **b** соответствуют конечной стадии S_N^2 реакции при тетракоординированном атоме кремния. Согласно литературным данным для аксиальных связей $O \rightarrow Si$ в соответствующих монохелатах характерен пологий минимум на кривой потенциальной энергии.

Представлялось необходимым изучить влияние кристаллической упаковки на прочность аксиальных связей $O \rightarrow Si$ и $Si-Br$. С этой целью были проведены квантово-химические расчеты (M05-2x/6-311G(d,p)) изолированных молекул соединений **a** и **b**. Для сравнения выполнены также квантово-химические расчеты 1-(бромодиметилсилилметил)-пиперидона-2 (**c**), структура которого была изучена ранее. Для моделирования влияния кристаллической упаковки на пространственное строение и электронную структуру соединений **a** - с изучены их димеры. Расчеты показали существенное различие геометрии изолированных молекул и молекул в кристалле исследованных силилбромидов. В изолированных молекулах связь $Si-Br$ (2.34 – 2.44 Å) короче, чем в соответствующих димерах (2.54 – 2.61 Å). Для количественной оценки энергии связей $Si-Br$ и $Si-O$, а также слабых взаимодействий $C-H \dots Br$ и $C-H \dots O$ в изолированных молекулах и димерах **a** - с был проведён топологический анализ функции распределения электронной плотности в рамках теории Р. Ф. Бейдера «Атомы в молекулах» с использованием формула Эспинозы, Моллинса и Лекомта. Было показано, что причиной удлинения связи $Si-Br$ в димерах являются слабые взаимодействия $H \dots O$ и $H \dots Br$.

Все исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00669). Авторы выражают благодарность группе проф. Баукова (РГМУ) за синтез соединений и выращивание монокристаллов.

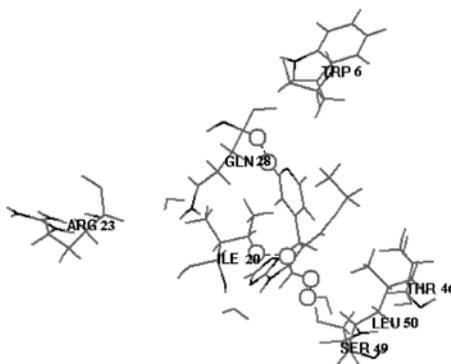
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КО-КРИСТАЛЛОВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТУБЕРКУЛОСТАТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ С РЕЦЕПТОРОМ

Е. С. Афонькина¹, Н. Н. Ившина², Н. А. Тореева¹, М. А. Гришина², В. А. Потемкин²

¹Челябинский государственный университет

²Челябинская государственная медицинская академия
elena-chelyabinsk@hotmail.com

Проведено моделирование супрамолекулярных комплексов «производное дигидропиримидина – дигидрофолатредуктаза». Анализ данных РСА ко-кристаллов комплексов показал, что лекарственное средство взаимодействует с белком посредством межмолекулярных контактов атомов туберкулоостатического соединения с Gln28, Ser49, Thr46, Trp6, Leu50, Arg23, Ile20, а также трех молекул воды:



Для молекул, проявляющих высокую биологическую активность, ароматический заместитель ориентируется перпендикулярно Gln28, а метильный и оксиацильный радикалы расположены возле Leu50, Ser49. Для низкоактивных соединений характерны более короткие контакты остатка Leu50 с атомом кислорода оксиацильной радикала, Ile20 с атомом водорода ароматического заместителя и дигидропиримидинового цикла, Ser49 с атомом водорода метильной группы, чем для молекул, проявляющих высокую активность. Малоактивные соединения взаимодействуют с Ser49 и Trp6 посредством атома водорода дигидропиримидинового кольца. Также для данных соединений наблюдается большее число контактов с Gln28 (72,7%). Напротив, для высокоактивных лекарственных средств характерным является контакт данного атома водорода с водородом молекулы воды. Установлена взаимосвязь биологической активности лекарственного средства с энергией молекул воды и белка:

$$pMIC = 8,3170 + 0,2272 E_r - 0,0148 E_w \quad R = 0,9264; \quad S = 0,051,$$

где $pMIC$ – показатель минимальной ингибирующей концентрации (MIC, ммоль/л), E_r – энергия взаимодействия активных центров рецептора со всеми атомами лекарственного средства, E_w – энергия взаимодействия активных центров молекул воды со всеми атомами лекарственного средства. Таким образом, комплекс «лекарственное средство – дигидрофолатредуктаза» стабилизируется молекулами воды, которая сольватирует лекарственное средство как на выходе из полости рецептора, так и в самой полости.

Работа выполнена при поддержке суперкомпьютерной программы СКИФ-ГРИД, а также РФФИ (гранты 07-03-96041, 07-04-96053).

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАКРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ БИС(2-АМИНОФЕНИЛ)-3,4- ДИФЕНИЛ-2,5-ТИОФЕНДИКАРБОКСАМИДА

Р. К. Аскеров¹, В. В. Рознятовский², Е. А. Катаев², В. Н. Хрусталеv², А. М. Магеррамов¹

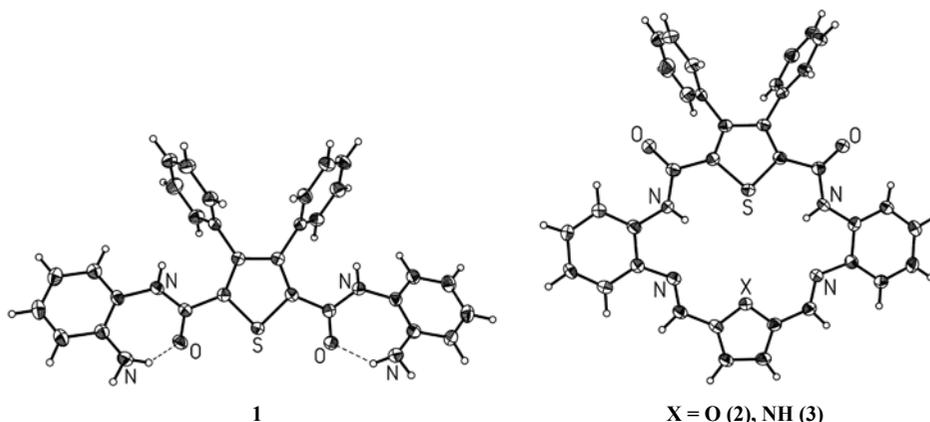
¹Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
rizvankam@bk.ru

²Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва, Россия
vkh@xray.ineos.ac.ru

Разработка полидентантных макроциклических лигандов, способных образовывать комплексы с катионами и анионами, является важным направлением в решении многих аналитических и биохимических задач.

Недавно, методом конденсации бис(2-амино-фенил)-3,4-дифенил-2,5-тиофендикарбоксамида (**1**) с диальдегидами дипирролов, мы синтезировали два представителя потенциально большой серии органических макроциклических рецепторов [1]. В сравнении с изученными ранее аналогами на основе бис(2-аминофенил)-2,5-пирролдикарбоксамида [2] макроциклы нового поколения проявляют связывающие свойства к большему числу различных анионов. При этом их селективность зависит, в основном, от размера аниона-гостя, а не от его геометрии.

В настоящей работе мы изучили методом РСА строение двух новых представителей этого класса, полученных конденсацией **1** с диальдегидами фурана (**2**) и пиррола (**3**). С целью выяснения геометрических особенностей этих соединений методом РСА было также изучено строение их основного предшественника **1**, конформация амидных заместителей которого стабилизирована внутримолекулярными водородными связями. Выявлено, что макроциклы **2** и **3** обладают достаточно жесткой плоской геометрией центрального каркаса с размером внутренней полости ~ 4.8 Å. Такое строение не позволяет им связывать оксоанионы с высокой селективностью, однако, предполагает их возможное использование в комплексообразовании с переходными металлами, подобно краун-эфирам. Это и другие свойства макроциклов **2** и **3** исследуются в настоящее время.



Литература.

1. J. L. Sessler, V. Roznyatovskiy, G. D. Pantos, N. E. Borisova, M. D. Reshetova, V. M. Lynch, V. N. Khrustalev, Yu. A. Ustyynyuk, *Org. Lett.*, 2005, 7, 5277-5280.
2. E. A. Katayev, N. V. Boev, E. Myshkovskaya, V. N. Khrustalev, Yu. A. Ustyynyuk, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 9065-9073.

КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ИЗУЧЕНИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С УЧАСТИЕМ ФТОРА

Е. В. Барташевич¹, Д. К. Никулов¹, Е. А. Шманина², А. И. Локтев², Т. В. Рыбалова³

¹Южно-Уральский государственный университет,

²Челябинский государственный университет,

³Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН.

Исследованы особенности невалентных взаимодействий F...F, F...S, F...N в кристаллах перфторированных енаминоиминоиданов, диазафлуоренов и дисульфиниламиноаренов, структура которых установлена с помощью РСА [1–4]. Частичная или полная замена атомов водорода на фтор, в том числе в арильных системах, способна принципиально изменять конформационное состояние молекул, их форму, что влечет изменение кристаллической структуры, упаковки и особенностей межмолекулярных взаимодействий. Установлены изменения в статистике межмолекулярных контактов для фрагментов N=S=O при переходе от незамещенной к перфторированной структуре дисульфиниламиноаренов. Формирование межмолекулярных взаимодействий F...O, F...S в кристалле объяснимо с позиций электронных свойств фторарильных систем. Сопоставлению причин и выяснению того, какие из них являются определяющими: внутри- или межмолекулярные эффекты – посвящена данная работа.

Рассмотрены особенности ковалентных связей C_{Ar}-F во фторарильных фрагментах. Отмечена их высокая степень ионности, что вместе с относительной стерической доступностью делает фторарильные фрагменты универсальными с позиций как орбитальных донорных, так и орбитальных акцепторных свойств в межмолекулярных взаимодействиях. На основе квантово-топологических характеристик электронной плотности сопоставлены порядки связей C–F для фторарильных, фторметиленовых и фторметильных групп. Расчеты электронных характеристик выполнены в приближении DFT B3LYP/6-31G(d,p).

При анализе межмолекулярных взаимодействий использован «димерный». Критерием выбора пары молекул явилось наличие критической точки электронной плотности в межмолекулярном пространстве. Вычислены координационные числа для атома фтора в кристалле, показано, что оно стремится к значению 5.

Литература.

1. И. Ю. Багрянская, Ю. В. Гатилов, А. Г. Макаров, А. Ю. Макаров, К. В. Шуваев, А. В. Зибарев // XIV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. 2008. Челябинск. 72.
2. В. М. Карпов, В. Е. Платонов, И. П. Чуйков, Т. В. Рыбалова, Ю. В. Гатилов, М. М. Шакиров. ЖОрХ, 2004, 40(3), 448 – 452.
3. И. Ю. Багрянская, Ю. В. Гатилов, А. Ю. Макаров, М. М. Шакиров, К. В. Шуваев, А. В. Зибарев // Журн. общей химии. 2001, 71(7) 1050-1054.
4. Карпов В. М., Платонов В. Е. Рыбалова Т. В., Гатилов Ю. В. // Журн. структур. химии. 2006. 47 (3). 532–539.

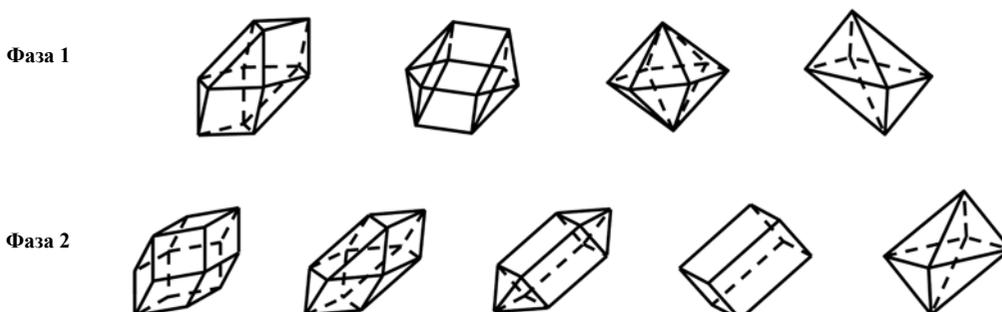
МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

И. К. Житков, А. В. Малеев, В. Г. Рау

*Владимирский государственный гуманитарный университет, г. Владимир, Россия
vzik2004@mail.ru*

Важной задачей кристаллохимии является поиск соединений, в которых могут происходить твердотельные фазовые переходы. Одним из подходов решения этой задачи является расчет возможных вариантов кристаллических структур конкретного соединения для поиска начальной и конечной фаз этих фазовых переходов. Нами предлагается использование с этой целью метода дискретного моделирования упаковок молекул в кристаллах [1-3].

Анализ молекулярных упаковок полученных фаз, выявление молекулярных агломератов в структуре [4], а также использование модели послойного радиального роста [5], позволяет определить анизотропию межмолекулярных взаимодействий, которая в свою очередь может помочь в выявлении механизма распространения возникающих возмущений при переходе структуры из одной фазы в другую. Анизотропия межмолекулярных взаимодействий является одним из решающих факторов зарождения кристаллов, их роста и стабильного существования. На рис. приведены спектры многогранников роста для двух твердых фаз одного соединения.



В докладе приведены результаты апробации предложенных алгоритмов исследования на нескольких реальных фазовых переходах в молекулярных кристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-00576).

Литература.

1. Малеев А. В. // Кристаллография. 2001. Т.46. №1. С.19-24., Т.47. №5. С.797-801.
2. Малеев А. В., Житков И. К., Рау В. Г. // Кристаллография. 2005. Т.50. №5. С.788-796.
3. Житков И. К., Малеев А. В., Рау В. Г. // Вестник ННГУ. Выпуск 1(9). 2006. С.62-69.
4. Малеев А. В., Житков И. К., Седов Б. Б., Рау В. Г. // Журнал структурной химии. 2007. Т.48. №1. С.124-128.
5. Рау В. Г., Журавлев В. Г., Рау Т. Ф., Малеев А. В. // Кристаллография. 2002. Т.47. №5. С.793.

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В НОРМАЛЬНЫХ АРСЕНИДАХ ЦИНКА И КАДМИЯ ПО РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

И. Е. Занин¹, К. Б. Алейникова¹, Е. И. Князев¹, М. Ю. Антипин²

¹Воронежский Государственный Университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1

²Институт элементоорганических соединений РАН, 117813, г. Москва, ул. Вавилова, 28

Изоморфные арсениды цинка и кадмия, подчиняющиеся правилам нормальной валентности, кристаллизующиеся в пространственной группе $I4_1cd$ с параметрами решетки $a = b = 11.751 \text{ \AA}$, $c = 23.579 \text{ \AA}$ и $a = b = 12.646 \text{ \AA}$, $c = 25.431 \text{ \AA}$ для Zn_3As_2 и Cd_3As_2 соответственно, являются низкотемпературными фазами и обладают довольно необычными свойствами. Так, соединение Cd_3As_2 всегда полупроводник n -типа, и перекомпенсировать его пока никому не удалось, какие бы примеси в него не вводили. Соединение Zn_3As_2 всегда имеет проводимость p -типа и также не поддается перекомпенсации. Обычные полупроводники очень чувствительны к введению примесей или дефектов, подвижность носителей в них при этом уменьшается, а в Cd_3As_2 при концентрации носителей 10^{18} см^{-3} подвижность $10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Изоморфный ему арсенид цинка при самой минимальной концентрации носителей имеет подвижность дырок не более $10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Некоторые примеси в этих соединениях являются нейтральными и не оказывают никакого влияния на их свойства, например, Cd_3As_2 практически нечувствителен к введению никеля до 10 ат.% [1].

Перечисленные особенности этих двух соединений должны быть связаны с особенностями химического взаимодействия в них, которые можно проследить на картах деформационной электронной плотности (ДЭП). Карты ДЭП были построены по прецизионным рентгенодифракционным данным, полученным в ЦРСИ при ИНЭОС РАН на $Mo\ K\alpha$ - излучении с графитовым монохроматором на первичном луче по полной сфере отражения. Карты ДЭП, построенные для разных независимых атомов, несколько отличаются друг от друга. Общим для карт ДЭП в арсениде кадмия является то, что они содержат значительную делокализованную электронную плотность, а атомы кадмия, находящиеся в соседних тетраэдрических пустотах и относящиеся ко второй координационной сфере, имеют на линии соединяющей эти атомы электронную плотность очень похожую на ковалентные мостики связи.

В арсениде цинка делокализованных электронов не наблюдается, «ковалентные мостики связи» на линии, соединяющей атомы цинка, отсутствуют.

Литература.

1. Nasledov D. N., Shevchenko V. Ya. // *Phys. Stat. Sol. (A)* 1973. V. 15. P. 9-38

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФЕКТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ В КРИСТАЛЛАХ CdTe НА ГРАНИЦЕ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

Д. М. Френк, И. В. Горичок, В. В. Прокопив, У. М. Писклинец

*Прикарпатский национальный университет имени Васыля Стефаныка, ул. Шевченка, 57,
г. Ивано-Франковск, 76025, Украина, тел.: (03422) 59-60-82
goritchok@rambler.ru*

Кадмия теллурид – широкозонный полупроводник группы A^2B^6 , свойства которого активно исследуются в связи с возможностью создания на его основе ряда высокоэффективных оптических и оптоэлектронных приборов. Также CdTe – единственное соединение из A^2B^6 , которое относительно легко можно получить p- и n-типа проводимости, что представляет этому материалу ряд преимуществ при создании структур с p-n-переходами.

Известно, что основные электрические и фотоэлектрические свойства полупроводниковых соединений определяются собственными и примесными точечными дефектами, которые практически всегда присутствуют в кристалле.

Используя метод, который базируется на минимизации термодинамического потенциала системы «кристалл-пар» как функции концентрации дефектов, в работе рассчитана область гомогенности кадмий теллурида со стороны избытка кадмия и теллура, а также исследовано электрические свойства монокристаллов на границе области существования соединения с целью уточнения ансамбля собственных точечных дефектов.

При расчете использовали модель, которая учитывает 15 типов собственных точечных дефектов: V_{Cd} , V_{Te} , Cd_i , Te_i , Te_{Cd} , каждый с которых может находиться в трех зарядовых состояниях (нейтральный, однократно или двукратно заряженный). Концентрации точечных дефектов непосредственно определяли из системы уравнений, которые описывают равновесие в двухфазной двухкомпонентной системе кристалл – пар:

$$\pm\mu_{D_i}^s = \mu_i^g \quad (1)$$

где $\mu_{D_i}^s$ – химический потенциал дефекта i-го компонента ($i = Cd, Te$), μ_i^g – химический потенциал i-го компонента в паре. Химический потенциал дефекта определяли путем дифференцирования энергии Гиббса кристалла по концентрации дефектов.

В результате проведенного исследования определены доминирующие типы дефектов в материале n- и p-типа проводимости. Установлены технологические условия, при которых происходит изменение доминирующего типа свободных носителей заряда в материале. Теоретически рассчитанные концентрации свободных носителей тока и степень отклонения от стехиометрии CdTe удовлетворительно согласовываются с экспериментальными данными в широком интервале давлений пара кадмия P_{Cd} и температуры отжига T .

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА 2,2-ДИГИДРОКСИМАЛОНАТОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ Y, Ln, Pu И Am

М. С. Григорьев, А. В. Гоголев, Н. А. Буданцева, А. М. Федосеев

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

Синтезирован в виде монокристаллов ряд изоструктурных соединений с общей формулой $[M_2(L)_3(H_2O)_6] \cdot xH_2O$ ($M = Y, Ce - Nd, Sm - Lu, Pu, Am$; $H_2L = C_3H_4O_6$, 2,2-дигидроксималоновая кислота). Для Y, Ln и Am кристаллы получены при выдерживании водных растворов, содержащих эквимольные количества $M(NO_3)_3$ (в некоторых случаях хлоридов или перхлоратов) и H_2L в течение 6-7 час. Кристаллы соединения Pu получены выдерживанием амальгамы Pu под водным раствором H_2L в течение 20 час.

Проведено рентгеноструктурное исследование (автодифрактометр Bruker KAPPA APEX II, 100 К) всех полученных монокристаллов. Все соединения кристаллизуются в пространственной группе $R32$ ($Z = 3$). Кристаллографические данные для соединения Am: $a = 9.6950(2)$, $c = 20.8234(6)$ Å, $V = 1695.04(11)$ Å³, $R1[I > 2\sigma(I)] = 0.0091$.

Атомы M занимают частные позиции на тройной оси. Анионы L^{2-} (их центральные атомы С) – на двойной оси. Координационный полиэдр атомов M – искаженная трехшапочная тригональная призма; одно из оснований образовано атомами O координационно связанной воды, второе – атомами O OH-групп, роль «шапок» выполняют атомы O карбоксильных групп. Мостиковый характер анионов L^{2-} приводит к образованию электронейтральных слоев, параллельных плоскости (001). Слои содержат полости, которые, в результате наложения слоев с ромбоэдрическим сдвигом, являются закрытыми. Полости частично заняты разупорядоченными молекулами воды цеолитного типа. Межатомные расстояния в исследованном ряде изоструктурных соединений могут быть использованы для проверки систем ионных радиусов.

Для части соединений Ln и для Am изучены оптические и ИК спектры (спектрофотометры Specord M80 и Shimadzu 3100). В оптических спектрах наблюдаются полосы $f-f$ переходов, подобные найденным в растворах, но расщепленные на две или три компоненты.

Результаты химического и термогравиметрического анализа соединения Nd соответствуют формуле $Nd_2L_3 \cdot 7H_2O$.

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF $(\text{Him})_3[\text{M}(\text{PDC})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
COMPLEXES ($\text{M} = \text{Nd, Pu, Am}$; $\text{Im} = \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, imidazole;
 $\text{H}_2\text{PDC} = \text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOH})_2$, pyridine-2,6-dicarboxylic acid)**

M. S. Grigoriev¹, A. M. Fedosseev¹, Ph. Moisy²

¹*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia*

²*CEA Marcoule, DEN/DRCP/SCPS, Bagnols-sur-Ceze, France*

Nd and ²⁴³Am compounds (violet and yellowish-pink, respectively) were synthesized by crystallization at room temperature from aqueous solutions containing ~1 M (Him)₂PDC and ~0.05 M of Nd or Am nitrate. ²³⁹Pu complex (black) was obtained by reaction of ~1 M aqueous solution of (Him)₂PDC with Pu amalgam (~100 mg/ml Pu/Hg) at room temperature.

X-Ray diffraction experiments were carried out on a Bruker KAPPA APEX II diffractometer at 100 K. All the three compounds are isostructural and crystallize in triclinic space group *P*-1 (*Z* = 2).

Crystal data for Am compound: *a* = 10.9585(3), *b* = 12.1768(3), *c* = 13.8215(3) Å, *α* = 89.1272(13), *β* = 85.9498(13), *γ* = 68.0141(11)°, *V* = 1705.81(7) Å³, *R*₁ = 0.0242.

The structures are constructed of [M(PDC)₃]³⁻ complex anions, imidazolium cations and crystallization water molecules. The M atoms in [M(PDC)₃]³⁻ complex anions are nine-coordinated, their coordination spheres are filled with three N atoms and six O atoms of three PDC²⁻ anions. The coordination polyhedra can be described as distorted tricapped trigonal prisms, the “caps” being N atoms. The complex anions have approximate (noncrystallographic) symmetry *C*₃. The average M-O distances are 2.474, 2.485 and 2.473 Å for Nd, Pu, and Am, respectively. The average M-N distances are 2.577, 2.572 and 2.561 Å for Nd, Pu, and Am, respectively. Thus, the Nd-O and Am-O distances are practically equal, in accordance with their ionic radii. The Pu-O distances are a little longer than Am-O ones due to actinide contraction. Both Pu-N and Am-N distances are shorter than Nd-N ones due to influence of 5*f*-electrons on An-N bonding. A similar effect was found for some other Ln and An compounds [1-2].

References.

1. J.-C. Berthet et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3265.

2. M.S. Grigoriev et al., *Proceedings of 35themes Journees des Actinides. Schloss Weikensdorf, Baden, Austria, 23rd to 26th April 2005.* P-23.

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ИХ КОМПЛЕКСЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИНКА ИЗ ФОНОВОЙ ПРИМЕСЬЮ КИСЛОРОДА

Л. И. Межиловская, Н. В. Сташко, Н. Д. Френк, Г. Я. Гургула

*Прикарпатский национальный университет имени Васыля Стефанька
ул. Шевченко, 57, г. Ивано-Франковск, Украина, 76000
freik@pu.if.ua*

Халькогениды цинка являются перспективными материалами для создания инжекционных светодиодов с голубо-синим свечением [1, 2]. Расширенные возможности в использовании данного материала нуждаются в более детальном количественном и качественном анализе природы точечных дефектов, которая на это время до конца не установлена.

Нами предложены кристаллоквазихимические модели дефектной подсистемы в халькогенидах цинка с отклонениями от стехиометрии и легированных медью при наличии фоновой примеси кислорода для случая образования комплексов SA(I) – Cu(I), SAL(II) – Cu(II), III – Cu(III) [3].

В основу метода положена суперпозиция кристаллохимической формулы исследуемого соединения (например, ZnSe) с кристаллоквазихимическим кластером, который формируется на основе антиструктуры (в данном случае $V_{Zn}^{II}V_{Se}^{II}$) [4]. Рассчитаны зависимости концентрации дефектов, холловской концентрации носителей тока от содержания легирующей примеси Cu для разных значений концентрации фонового кислорода, как в стехиометрическом цинк селениде, так и n- но p-ZnSe. Определена роль кислорода и меди в формировании электронной подсистемы кристаллов и реализации у них термодинамического p-n – перехода.

Литература.

1. Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов. Селенид цинка. Получение и оптические свойства. Наука, М. 96 с., (1992).
2. Д. Д. Недеогло, А. В. Симашкевич. Электрические и люминисцентные свойства селенида цинка. Кишинёв: Штиинца, 150 с. (1984).
3. Н. К. Морозова, И. А. Каретников. Исследование центров люминесценции, связанных присутствием меди и кислорода в ZnSe // Физика и техника полупроводников, 35(1), сс. 25-33 (2001).
4. Л. Й. Межиловська, Г. Я. Бабуцак, П. В. Жуковскі. Кристаллоквазіхімічні формули і точкові дефекти нестехіометричного цинк селеніду // Фізика і хімія твердого тіла, 7(3), сс. 618-623 (2006).

ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДАМИ ЯМР С ВРАЩЕНИЕМ ОБРАЗЦА ПОД МАГИЧЕСКИМ УГЛОМ.

Л. Ф. Галиуллина¹, Е. С. Ковалева², В. И. Путляев², М. Х. Салахов¹, Н. И. Силкин¹

¹Казанский государственный университет, физический факультет

²Московский государственный университет, химический факультет

Фосфаты кальция являются неорганической компонентой многих биологических твердых тканей, наиболее известными из которых являются кости и зубы. В случае костных и зубных тканей этот минерал состоит из кристаллов гидроксиапатита. Исследования таких образцов представляют интерес с одной стороны для понимания механизмов формирования кристаллов этого биоминерала *in vivo*, а с другой стороны для разработки материалов для восстановления или даже замены поврежденных костей, суставов и зубов. Кроме того, кристаллы гидроксиапатита участвуют в формировании атеросклеротических бляшек в организме человека. Исследования образцов гидроксиапатита могут пролить свет на механизмы образования атеросклеротических образований.

Большинство биологических и физиологических свойств является следствием способности принимать катионные и анионные замещения металлами и ионными комплексами, такими как CO_3^{2-} , F^- , Cl^- и VO_4^{3-} . Карбонатные группы легко сорбируются синтетическим гидроксиапатитом и участвуют в образовании структуры биологического апатита, замещая как группу PO_4^{3-} (гидроксиапатит В-типа), так и OH^- (гидроксиапатит А-типа). Методом ЯМР с вращением образца под магическим углом были получены спектры ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C высокого разрешения синтетического гидроксиапатита с различными степенями карбонизации. На основании данных полученных спектров сделаны выводы о зависимости структуры кристалла гидроксиапатита от степени карбонизации. Показано, что CO_3 -группа может замещать как фосфатную группу гидроксиапатита (гидроксиапатит В-типа), так и OH -группу (гидроксиапатит А-типа).

В костных тканях различают аморфный и слабо кристаллический гидроксиапатит, причем соотношение между двумя фазами ГАП меняется с возрастом кости. На основании анализа формы линии ^{31}P ЯМР спектров было показано, что с увеличением степени карбонизации увеличивается и вклад гауссовой линии в полученный резонансный сигнал, а это значит, что увеличивается и доля гидроксиапатита в образце с жесткой кристаллической решеткой, количество же аморфной фазы уменьшается, что исследованные образцы могут служить моделью для исследования процессов эволюции костных тканей, зубов и атеросклеротических образований.

СТРОЕНИЕ ДИАМИННЫХ КОМПЛЕКСОНАТОВ ЖЕЛЕЗА(III) С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ

Л. А. Засурская

*Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
larissa@phys.chem.msu.ru*

Для выявления кристаллоструктурной роли диаминокарбоксилатных лигандов и внешнесферных катионов (ВСК) в формировании различных типов кристаллических структур комплексонатов Fe(III) проведен кристаллохимический анализ собственных (**I**, **II**) и литературных данных (для **III** – **V** приведены рефкоды CSD). Исследовались следующие комплексы: Mg[FeEdta]₂ · 12H₂O (**I**), Ba[FeEdta]ClO₄ · 5H₂O (**II**), Ba[FeEdta]₂ · 6H₂O (**III**, cusdez), Ca[FeCdto]₂ · 10H₂O (**IV**, cachaf 10) и Ca[FeEdds]₂ · 8H₂O (**V**, cactij), где Edta⁴⁻, Cdto⁴⁻ и Edds⁴⁻ – ионы этилендиаминтетрауксусной, циклогександиаминтетрауксусной и этилендиаминдиянтарной кислот).

Во всех изученных структурах лиганды гексадентатны по отношению к атому Fe (2N и 4O), однако только в анионах [FeEdds]⁻ (**V**) КЧ_{Fe} = 6 (октаэдр). В остальных структурах КЧ_{Fe} = 7 за счет дополнительной молекулы воды. В случае лиганда Cdto⁴⁻ полиэдр Fe в комплексе [FeCdto(H₂O)]⁻ (**IV**) имеет форму одношапочной тригональной призмы, а лиганд Edta⁴⁻ в **I** – **III** дает пентагонально-бипирамидальные комплексы [FeEdta(H₂O)]⁻.

В островной структуре **I** (пр. гр. P2₁/c, Z = 2 (1̄; 1), 1̄ и 1 – симметрия позиции ВСК Mg²⁺ и атома Fe) присутствуют моноядерные комплексные анионы и centrosимметричные октаэдрические аквакатионы [Mg(H₂O)₆]²⁺. Структура **II** (P2₁/c, Z = 4 (1; 1)) построена из лент {Ba(H₂O)₄(ClO₄)[FeEdta(H₂O)]_{1∞}}, располагающихся по паркетному мотиву. Звеньями лент являются centrosимметричные тетраядерные фрагменты, содержащие систему из трех сопряженных четырехчленных циклов, построенных на связях Ba-O (КЧ_{Ba} = 9).

Островная структура **IV** (C2/c, Z = 4 (2; 1)) построена из гетерометаллических трехъядерных комплексов {Ca(H₂O)₅[FeCdto(H₂O)]₂}, образованных за счет координации катионов Ca²⁺ (КЧ = 7) двумя концевыми атомами кислорода соседних анионов, связанных между собой осью 2. Наложение трехъядерных комплексов приводит к формированию слоев, подобных сэндвичевым. Аналогично устроена слоистая структура **III** (C2/c, Z = 4 (2; 1)), однако за счет более крупного размера иона Ba²⁺ (КЧ = 11) в ней образуются сэндвичевые слои {Ba(H₂O)[FeEdta(H₂O)]₂}_{2∞}. В цепочечной структуре **V** (Pc, Z = 2 (1; 1, 1)) с ВСК Ca²⁺ (КЧ = 7) содержатся два симметрически независимых аниона, один из которых входит в состав полимерной цепи {Ca(H₂O)₄[Fe(1)Edds]_{1∞}}⁺, а другой является её ответвлением.

Во всех рассмотренных структурах можно выделить стопки из комплексных анионов, связанных между собой осью 2₁(Y) (**I**, **II**) или плоскостью скользящего отражения c (**III** – **V**). Стопки из анионов образуют анионные слои, между которыми располагаются ВСК и молекулы кристаллизационной воды (катион-водные слои). С учетом ВСК максимальная дентатность лиганда изменяется от 6 в случае Mg²⁺ до 8 и 11 в структурах с Ca²⁺ и Ba²⁺.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $Zn_2V_2O_7 - Cu_2V_2O_7$

Р. Г. Захаров¹, С. А. Петрова¹, Т. И. Красненко², М. В. Ротермель²

¹Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

²Институт химии твёрдого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

Методами высокотемпературной рентгенографии исследованы фазовые равновесия в системе $Zn_2V_2O_7 - Cu_2V_2O_7$. Исследования проводили на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS), оснащённом высокотемпературной камерой НТК1200 (Anton Paar) и позиционно-чувствительным детектором VÅNTEC, в геометрии параллельного пучка и контролируемой атмосфере.

Показано, что вид фазовой диаграммы определяют твёрдые растворы на основе кристаллических структур полиморфных модификаций пированадатов меди и цинка и области их сосуществования. Образование твёрдого раствора $\alpha-Zn_{2-2x}Cu_{2x}V_2O_7$, где $0 \leq x \leq 0,32$ оставляет практически неизменной температуру стабилизации структуры высокотемпературной модификации $Zn_2V_2O_7$. $\alpha-Zn_2V_2O_7$ и $\beta-Cu_2V_2O_7$ образуют непрерывный твёрдый раствор. Область гомогенности $\alpha-Cu_{2-2x}Zn_{2x}V_2O_7$ составляет 5 мол. % $Zn_2V_2O_7$. В интервале концентраций $0,050 \leq x \leq 0,09$ от комнатной температуры до $\sim 620^\circ C$ находится двухфазная область сосуществования твёрдых растворов на основе α - и β -модификаций $Cu_2V_2O_7$. При дальнейшем повышении температуры происходит фазовый переход $\beta \rightarrow \beta'-Cu_{2-2x}Zn_{2x}V_2O_7$, при этом сопутствующая фаза $\alpha-Cu_{2-2x}Zn_{2x}V_2O_7$ остаётся неизменной. Область существования твёрдого раствора на основе $\beta-Zn_2V_2O_7$ ограничена составами от 0 до 32 ± 1 мол. % $Cu_2V_2O_7$ и простирается от $610 \pm 5^\circ C$ до температуры начала плавления образцов. Область гомогенности твёрдого раствора на основе $\beta'-Cu_2V_2O_7$ простирается от 9 до 65 мол. % $Zn_2V_2O_7$ при $615 \pm 5^\circ C$, расширяясь при повышении температуры до 0 мол. % $Zn_2V_2O_7$.

Для интерпретации ранее полученных данных термогравиметрии [1] проведены прецизионные высокотемпературные рентгенографические *in situ* исследования структурных фазовых превращений в чистых пированадатах меди и цинка вблизи температуры плавления. Подтвержден перитектический характер плавления пированадата меди.

Исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования ИМЕТ УрО РАН (ЦКП «Урал-М»).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-01063).

Литература.

1. Т. И. Красненко, М. В. Ротермель, С. А. Петрова и др. *ЖНХ*, 2008, т. 53, №10, с.1755.

ПРИМЕНЕНИЕ ФРАГМЕНТАРНОЙ МОДЕЛИ К АНАЛИЗУ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

К. Б. Алейникова, А. А. Змейкин, Е. Н. Зинченко, В. М. Иевлев

Воронежский Государственный Университет, г. Воронеж

Необычные свойства аморфных сплавов вызывают особый интерес к изучению их структуры. Однако изучение атомной структуры (АС) с помощью классических методов не позволяет выявить структурные фрагменты каких-либо интерметаллических соединений.

В данном сообщении приводятся результаты анализа атомной структуры аморфных металлических сплавов $Al_{83}Ni_{10}La_7$ и $Al_{87}Ni_{10}Nd_3$ с помощью фрагментарной модели, основные положения которой изложены в работах [1-4].

(АС) были получены в соответствие с [5]. Экспериментальные данные от образцов получали на модернизированном дифрактометре ДРОН-3М согласно [5].

На кривой $I(2\theta)$, полученной с образца $Al_{83}Ni_{10}La_7$, наряду с аморфной фазой наблюдаются дифракционные линии поликристаллической фазы $Al_{11}La_3$. На рентгенограмме, снятой с образца содержащего неодим, поликристаллической фазы не обнаружено. Обработку кривых интенсивности проводили по методу, предложенному в [1].

В рамках фрагментарной модели были получены модельные (ФРРА), построенные по полным кристаллоструктурным даны известных кристаллических фаз, включающих в свой состав Al, Ni, La и Nd. Анализ экспериментальных (ФРРА) показал, что в аморфной фазе образца, содержащего лантан, наряду с нанодисперсными частицами алюминия найдены фрагменты структуры Ni_3Al и, возможно, фазы Лавеса Al_2La . В образце, содержащем неодим, фрагменты структуры Ni_3Al отсутствуют. Она состоит преимущественно из нанодисперсных частиц алюминия.

Литература.

1. Алейникова К. Б., Зинченко Е. Н., Лихач Н. И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 4. С. 27.
2. Алейникова К. Б., Зинченко Е. Н., Лесовой М. В. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 2. С. 354.
3. Набитович И. Д., Стецев Я. И., Волощук Я. В. // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 4. С. 584.
4. Вайнштейн Б. К. // Кристаллография. 1957. Т. 2. № 1. С. 29.
5. Алейникова К. Б. и др. // Тезисы докладов третьей конференции «НАНО-2009». С. 444-446.

ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЯЗИ КИСЛОРОДНОЙ ПРОВОДИМОСТИ СО СТРУКТУРНЫМИ ОСОБЕННОСТЯМИ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ

М. Г. Иванов¹, А. Н. Шмаков^{1,2}, О. Ю. Подъячева¹

¹*Институт катализа СО РАН им. Г. К. Борескова,
г. Новосибирск 630090, пр. ак. Лаврентьева, 5
mrivanov@ngs.ru*

²*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск 630090, ул. Пирогова, 2*

Благодаря широкому энергетическому спектру, узкой направленности и высокой степени поляризации, синхротронное излучение (СИ) прекрасно дополняет рентгенографию с использованием традиционных источников в структурных исследованиях. В данной работе исследовались структурные особенности оксидов со структурой перовскита ($\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$, $x = 0.1-0.3$), являющихся перспективными материалами для кислородпроницаемых мембран и топливных элементов.

Несмотря на то, что рассматриваемые образцы, согласно данным порошковой дифракции на традиционном дифрактометре, являются однофазными в интервале температур 20-1000°C [1], дифракция высокого разрешения с использованием СИ продемонстрировала, что в действительности присутствует расслоение образца на две фазы с одинаковой структурой, но с различным содержанием кислорода. Считается, что кислородный транспорт в оксидах со структурой перовскита осуществляется по прыжковому механизму между кислородными вакансиями. Но на основании полученных данных в совокупности с результатами термогравиметрии делается предположение о том, что в результате процесса расслоения образуется подвижный кислород. Таким образом, изучение такого явления поможет лучшему пониманию природы ионной проводимости в подобных соединениях.

Увеличение кислородного потока через мембрану может быть достигнуто посредством нанесения слоя перовскита на пористый носитель. Благодаря узкой коллимации пучка СИ, была использована геометрия скользящего падения, помимо геометрии Брэгга-Брентано, для исследования нанесенных мембран на пористый носитель. Показано, что в процессе синтеза нанесенного слоя на носитель на границе раздела произошло образование фаз взаимодействия. Таким образом, СИ может быть успешно использовано для исследования распределения фаз по толщине мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного Интеграционного проекта СО РАН № 82.

Литература.

1. O. Yu. Podyacheva et al. *Catalysis Today*. doi:10.1016/j.cattod.2009.01.017.

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ТРЁХМЕРНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ АТОМНЫХ СЕТОК

А. В. Кочетков, В. А. Блатов

Самарский государственный университет, г. Самара, Россия

С помощью Кембриджской базы данных и комплекса программ TOPOS (<http://www.topos.ssu.samara.ru>) проведен поиск, топологический анализ и классификация всех известных взаимопроникающих трёхмерных периодических атомных сеток в структуре металл-органических соединений. В дополнение к уже известному 301 случаю 3D взаимопроникновения [1], обнаружено 523 новых примера соединений, содержащих переплетающиеся, но валентно не связанные между собой атомные сетки.

Анализ результатов показывает, что, как и в исследованной ранее выборке [1], лидирующие позиции принадлежат топологическим типам алмазной сетки (**dia**) и примитивной кубической сетки (**pcu**) (19% и 8% соответственно). Далее следуют сетки **srs** (6%), **ths** (6%), **lvt-a** (4%).

Тенденция в распределении по степеням взаимопроникновения наблюдается достаточно чётко: наиболее распространены случаи двух и трех переплетающихся каркасов (61% и 26% соответственно). Максимальная степень взаимопроникновения составляет 12.

Наиболее часто встречающимися классами взаимопроникновения являются **Ia** (58%) и **IIa** (36%). В этих случаях все каркасы связаны одним элементом симметрии – трансляцией (класс **Ia**), простой или инверсионной осью (класс **IIa**). Гораздо менее популярны другие варианты взаимопроникновения, описываемые классами **IIIa**, **Ib** и **IIIb** (5%, 0,8% и 0,5% соответственно).

Обсуждено влияние химического состава соединения и локальной топологии комплексных группировок на топологию переплетающихся атомных сеток и способы взаимопроникновения.

Литература.

1. Blatov V. A., Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M., // CrystEngComm. 2004. V. 6 P. 377–395.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОБСТВЕННЫХ И ПРИМЕСНЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ЛАКАРГИИТЕ

Е. В. Леоненко, В. С. Урусов, Н. Н. Еремин

*Московский государственный университет, г. Москва,
egorleo@mail.ru*

Объектом исследования является новый минерал лакаргиит со структурой перовскита, представляющий собой тройной твердый раствор $\text{Ca}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, основным компонентом которого является CaZrO_3 [1].

Методом атомистических парных потенциалов проведено компьютерное моделирование структур, упругих и термодинамических свойств кристаллов крайних членов твердого раствора: CaZrO_3 , CaTiO_3 и CaSnO_3 . Моделирование осуществлено при помощи программного комплекса GULP [2], в основе которого лежит поиск минимума структурной энергии. При этом была использована чисто ионная модель с формальными зарядами ионов. Параметры потенциалов оптимизированы путем расчетов параметров a , b и c и объема элементарной ячейки V , упругих констант C_{ij} и модуля упругости K , и энтропии S_T кристаллов CaZrO_3 , CaTiO_3 и CaSnO_3 . Получено достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными.

В рамках модели Мотта-Литтлтона с использованием потенциалов ионной модели был осуществлен расчет энергий образования точечных дефектов в этих кристаллах: катионных и анионных вакансий и вхождения ионов в междоузлия. На основе этих значений были вычислены энергии образования дефектов Френкеля и Шоттки. Согласно расчетам, образование дефектов Френкеля энергетически невыгодно, т.к. при этом происходит внедрение междоузельного атома в достаточно плотную перовскитовую структуру. Для CaZrO_3 и CaSnO_3 энергетически наиболее выгодным является частичный Ca-O дефект Шоттки, в то время как для CaTiO_3 – полный дефект Шоттки.

Рассчитаны энергии вхождения одиночных примесей Sc^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , U^{4+} , U^{6+} и Th^{4+} в Ca- и Zr-позиции CaZrO_3 , которые в целом соответствуют базовым кристаллохимическим представлениям. Энергия вхождения Sn в CaZrO_3 ниже, чем Ti в CaZrO_3 , что согласуется с тем, что в лакаргиите CaSnO_3 присутствует больше, чем CaTiO_3 . Также выяснено, что энергия сопряженного вхождения трехвалентных примесей ($1/2\text{AO}_3 + 1/2\text{BO}_3 + \text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{Zr}_{\text{Zr}} = \text{A}_{\text{Ca}} + \text{B}_{\text{Zr}} + \text{CaZrO}_3$) ниже энергии их одиночного вхождения ($\text{AO}_3 + \text{Zr}_{\text{Zr}} + \text{O}_0 = \text{A}_{\text{Zr}} + \text{V}_0 + \text{ZrO}_2$).

Литература.

- I. Galuskin, E. V. Gazeev, V. M. Armbruster, Th., Zadov, A., Galuskina, I. O., Pertsev, N. N., Dziercanowski, P., Kadiyski, M., Gurbanov, A., Wrzalik, R., Winiarski, A. // American Mineralogist, 2008. V. 93., P. 1903-1910.*
2. Gale J. D., Rohl A. L. // Mol. Simul., 2003. V. 29. №5. P. 291-341.

ОЦЕНКА ПРАВИЛЬНОСТИ СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫХ ОТКЛОНЕНИЙ В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ: АНАЛИТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Д. А. Пирязев¹, А. В. Вировец²

¹Новосибирский государственный университет,
кафедра аналитической химии, г. Новосибирск, Россия

²Учреждение РАН Институт неорганической химии СО РАН
им. А. В. Николаева, г. Новосибирск, Россия
vir@che.nsk.su

Кристаллохимия и структурная химия в большой степени опирается на данные, полученные методом РСА монокристаллов. При сравнении между собой параметров элементарной ячейки (ПЭЯ), межатомных расстояний и других геометрических характеристик структуры используются величины среднеквадратичных отклонений (σ_0), рассчитанных методом нелинейного МНК. При этом обычно проводится только один эксперимент с одного монокристалла. В тоже время РСА можно рассматривать как один из методов аналитической химии, в которой традиционно проводятся многократные измерения серии образцов, по результатам которых рассчитывается величина σ_1 . Другими словами, избыточность данных в РСА имеет иную природу (избыточность дифракционной картины от одного образца), нежели в других аналитических методах (избыточность измерений от серии образцов). Целью данной работы стало сравнение σ_0 и σ_1 и оценка систематических ошибок в ПЭЯ путем проведения серии исследований одного или нескольких кристаллов на четырехкружном монокристалльном дифрактометре *Bruker X8 Apex*, с использованием «аналитического» статистического подхода.

По результатам экспериментов от 11 монокристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ произвольной формы и размеров и одного сферического монокристалла рубина при комнатной температуре установлено, что σ_0 адекватно оценивает среднеквадратичное отклонение результатов серии экспериментов, проведенных при фиксированной ориентации монокристалла, как для ПЭЯ, так и для геометрических параметров структуры. Серия экспериментов с различной ориентацией одного кристалла и от различных кристаллов показала, что σ_0 не учитывает и не может учитывать влияние их ориентации и размера на величины ПЭЯ, оказываясь заниженной в 5-10 раз по сравнению с σ_1 , хотя сферическая форма кристалла и нивелирует данный эффект. Однако, несмотря на разброс в ПЭЯ, величины σ_0 в геометрических характеристиках сопоставимы с σ_1 , рассчитанных во всех сериях экспериментов. Отсюда следует, что относительная интенсивность рефлексов не зависит от ориентации и вида кристалла, и принятая модель σ_0 в координатах атомов адекватно оценивает статистическую ошибку.

ЭПР ЦЕНТРОВ Pb^{3+} В НАНОКРИСТАЛЛАХ ГИДРОКСИАПАТИТА

Е. С. Ковалева², Г. В. Мамин¹, С. Б. Орлинский¹, В. И. Путляев², А. А. Родионов¹,
Н. И. Силкин¹, Б. В. Явкин¹, Ю. Д. Третьяков², М. Х. Салахов¹

¹Казанский государственный университет,

Федеральный центр коллективного пользования физико-химических измерений

²Московский государственный университет, Факультет наук о материалах

Одним из важных направлений современного неорганического материаловедения является разработка биоматериалов на основе фосфатов кальция. Гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГАП), благодаря фазовому и химическому подобию неорганической составляющей костной ткани, широко применяется в медицине. При активации кристаллическая структура ГАП допускает возможность широкого спектра катионных и анионных замещений. Также известно, что гидроксиапатит обладает сорбционными свойствами к целому ряду катионов и анионов, в том числе к тяжелым металлам и радионуклидам.

Объектом исследований в данной статье является порошок нанокристаллов ГАП, активированный ионами свинца с формулой $Ca_9Pb(PO_4)_6(OH)_2$. Целью работы являлось получение спектроскопических характеристик парамагнитных комплексов Pb^{3+} в нанокристаллах гидроксиапатита.

Нанокристаллы гидроксиапатита были выращены методом осаждения из пересыщенного раствора. Размеры кристаллов определялись методом рентгеноструктурного анализа.

Спектры ЭПР наблюдались на спектрометре ESP 300 фирмы Bruker в стационарном режиме в X-диапазоне. Исследования в импульсном режиме проводились на спектрометре W-диапазона (93.5 ГГц) Elexsys 680 той же фирмы. Измерения проводились в температурном диапазоне от 20 до 300К. Для создания парамагнитных комплексов Pb^{3+} образцы облучались рентгеновскими лучами при комнатной и азотной температуре на установке УРС-55 (U=55 кВ, I=16 мА, W – антикатод). Спектры ЭПР изучались до и после рентгеновского облучения. После облучения наблюдались три типа парамагнитных центров.

Результаты экспериментов, выполненных методом ДЭЯР, позволили определить локализацию одного из примесных центров свинца в позиции Ca1; два других центра предположительно локализованы на поверхности нанокристаллов гидроксиапатита.

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ 09-02-97017-Р-Поволжье-А.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФАЦИМАНТРЕНА

А. Ф. Смольяков, Ф. М. Долгушин, А. Г. Гинзбург, В. В. Башилов, М. Ю. Антипин

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
г. Москва, 119991, ул. Вавилова, 28, факс: (+7)(499) 135-50-85
rengenhik@gmail.com*

В работе основное внимание уделено электронному строению производных фосфацимантрена. Эта молекула была открыта F. Mathey в 1976 г., группа под его руководством внесла один из основных вкладов в развитие химии этого соединения. Природа химической связи металл-лиганд рассматривалась в рамках QТАИМ (Квантовая теория «Атомы в молекулах» Бейдер Р.). Рассмотрены топологические особенности распределения электронной плотности (по данным прецизионных рентгеноструктурных экспериментов и квантовохимических расчетов) в фосфацимантрена $(\text{CO})_3\text{Mn}-(\eta^5\text{-Ph}_2\text{H}_2\text{C}_4\text{P})$ и его анионном аналоге $[(\text{CO})_3\text{Mn}-(\eta^4\text{-Ph}_2\text{H}_2\text{C}_4\text{PH}(=\text{O}))^-][(\text{H})_2\text{N}(\text{Et})_2]^+$. Топологический анализ функции распределения электронной плотности в анионе показал, что в кристалле реализуется η^2 -связывание фосфолильного лиганда с Mn (хотя формально должно наблюдаться η^4 -связывание). По данным квантовохимических расчетов (функционал PBE1PBE в базисе 6-311+G*) для аниона с экспериментальной геометрией также наблюдается η^2 -связывание. Расчет конформера с противоположной ориентацией карбонильных групп по отношению к $\text{PH}(=\text{O})$ фрагменту показал, что реализуется η^4 -связывание. Для 2,5-дифенилфосфацимантрена были проведены аналогичные расчёты двух конформеров, которые показали, что проворот $\text{Mn}(\text{CO})_3$ группы в 2,5-дифенилфосфацимантрена приводит к изменению топологических характеристик взаимодействия металла с гетероциклическим фрагментом ($\eta^5 \rightarrow \eta^3$ перегруппировка) с существенным вкладом аллил-олефиновой формы строения гетероцикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №07-03-00631)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ ВОДА-ДЕКАГИДРАТ КАРБОНАТА НАТРИЯ

А. Ю. Соболев, М. В. Стасевич

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
ул. Державина, 2, г. Макеевка, Донецкая обл., Украина, 86123
cluck@mail.ru*

В данной работе исследована кинетика кристаллизации растворов в системе вода (В) – декагидрат карбоната натрия (ДКН) методом циклического термического анализа.

Образцы в данной системе V_{100-x} -ДКН $_x$, где $x = 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 32,5$ вес.% карбоната натрия готовили путём смешения соответствующих компонентов марки ОСЧ по стандартной методике. Массы всех составов были одинаковы 0,5 г. Изучено 3–4 образца каждого состава, охлаждаемых со скоростью 0,08–0,1 К/с. Термоциклирование проводили в интервале температур от -20°C до $+70^{\circ}\text{C}$.

Данный интервал охватывал все точки фазовых превращений, включающих температуры плавления, ликвидус, солидус, эвтектики и предкристаллизационных охлаждений.

В данной системе ключевой фигурой является ДКН, который часто используется в виде основного компонента при разработке теплоаккумулирующих материалов. Поэтому ДКН был тщательно изучен на предмет влияния термовременной обработки жидкой фазы на последующий характер кристаллизации.

Установлены условия разных типов кристаллизации с переохлаждением и без переохлаждения в зависимости от величины предварительного перегрева жидкой фазы.

Установлено, что кристаллизация растворов на начальном этапе носит взрывной характер, а дальнейшее затвердевание является изтермическим при температурах ниже температур плавления либо температур ликвидус.

Построена диаграмма состояния в системе вода-декагидрат карбоната натрия с указанием метастабильных областей.

Результаты трактуются с точки зрения строения жидкой и кристаллической фаз и кластерно-коагуляционной модели кристаллизации.

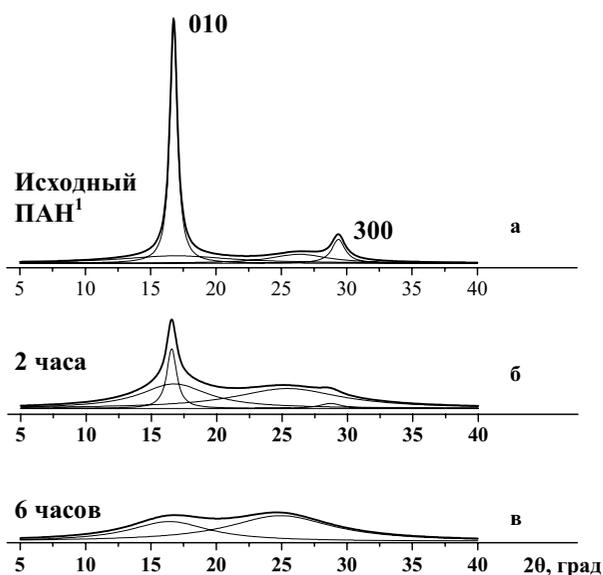
СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ НИТИ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ

А. Г. Фазлитдинова, В. А. Тюменцев

Челябинский государственный университет, 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129
fazlitdinovaag@mail.ru

Рассмотрены закономерности преобразований структуры полиакрилонитрила в структуру термостабилизированного волокна (нити изготовлены с применением диметилсульфоксида – ПАН¹ и диметилформамида – ПАН², изотермическая обработка при 245, 255, 265, 275, 285 и 290°C). Рентгеноструктурный анализ выполнен с использованием дифрактометра D8 ADVANCE Bruker.

Структура кристаллической составляющей исходных нитей представлена двумя видами областей когерентного рассеивания, отличающимися на порядок средними размерами



Разделение дифракционного максимума (010) на минимальное число максимумов, описываемых функцией Лоренца. Температура $245 \pm 1^\circ\text{C}$

Переход ПАН¹ нити в процессе термостабилизации в двухфазное состояние протекает на ~25% активнее по сравнению с таковым в ПАН². Повышение температуры термообработки приводит к ускорению процесса диспергирования кристаллической фазы ПАН (ОКР1) и образования новой фазы (ОКР3). При этом средние размеры ОКР2 и ОКР3 (высокдисперсных составляющих термостабилизированного волокна) в конце процесса оказываются ~1 нм.

на порядок средними размерами (ОКР1 ~15 и ОКР2 ~1 нм). Протекающие реакции циклизации, дегидрогенизации и окисления стимулируют в локальных микрообъемах ОКР1 ПАН волокна фазовый переход полиакрилонитрила в промежуточную высокодисперсную фазу (средний размер ОКР3 порядка 1 нм) – формирующую структуру углеродного волокна. Этот процесс сопровождается диспергированием ОКР1. Наибольшее (~70%) количество ОКР3 сформировалось при температуре 245°C в материале ПАН². При температурах термостабилизации 255 – 285°C соотношение ОКР3 : ОКР2 составляет 60% : 40%. В материале, прошедшем термообработку при 290°C, соотношение ОКР3 : ОКР2 равно 55% : 45%.

РАЗБИЕНИЕ РОЗИ И ДРУГИЕ САМОПОДОБНЫЕ КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИЕ РАЗБИЕНИЯ ПЛОСКОСТИ С ФРАКТАЛЬНЫМИ ГРАНИЦАМИ

А. В. Малеев, В. Г. Журавлев, А. В. Шутов

Владимирский государственный гуманитарный университет, г. Владимир

Одной из актуальных проблем математической кристаллографии является разработка новых методов построения и изучения квазипериодических разбиений, которые являются удобной моделью для исследования свойств квазикристаллов. В последние годы наиболее активно изучаются квазипериодические разбиения на односвязные фигуры, имеющие фрактальные границы [1]. В серии работ [2] представлены результаты исследования двумерного квазипериодического разбиения Розы, являющегося аналогом классического одномерного квазикристалла, построенного на основе золотого сечения. В настоящем докладе представлены результаты исследования большого класса разбиений, впервые обнаруженных С. Акимой [3], и в который разбиение Розы входит как частный случай.

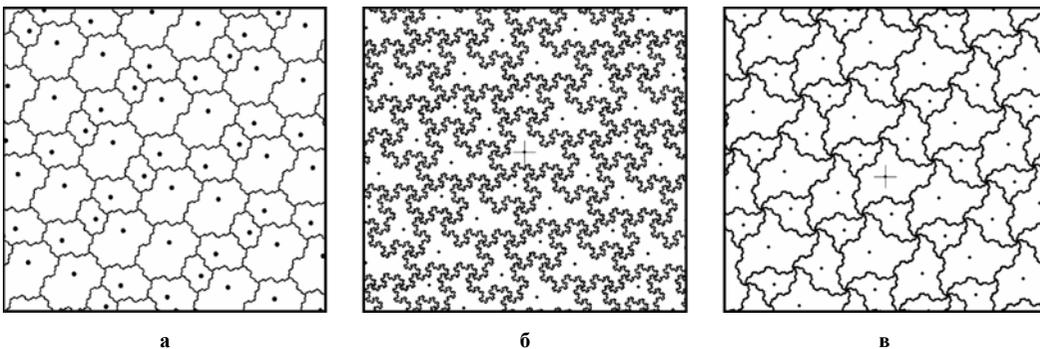


Рис.1. Примеры квазипериодических разбиений, полученных для уравнений $x^3 + x^2 + x = 1$ (а), $x^3 + x^2 = 1$ (б), $x^3 + x = 1$ (в)

Построение разбиений основано на использовании вещественного и комплексного корней кубических уравнений вида $x^3 + px^2 + qx = 1$, на коэффициенты p и q которых накладываются определенные ограничения. Для уравнения $x^3 + x^2 + x = 1$ описанный метод дает известное разбиение Розы (рис.1 а). В докладе отдельно представлены формальные определения, алгоритмы построения, и основные свойства этих разбиений такие как: слабая и сильная параметризации, особенности послойного роста, структура и параметризация фрактальных границ, симметрия подобия.

Литература.

1. Pytheas Fogg N. *Substitutions in Dynamics, Arithmetics and Combinatorics*. Berlin: Springer-Verlag. 2002. 402 p.
2. Журавлев В. Г., Малеев А. В. // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. С. 204-210., 610-616; 2008. Т.53. С. 5-12., С. 978-986.; 2009. Т.54. С.389-399., С.400-409.
3. Akiyama S. // *Number theory and its applications*. Dordrecht: Kluwer. 1999. P. 7.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИЭДРОВ ВОРОНОГО – ДИРИХЛЕ ДЛЯ АНАЛИЗА КОНФОРМАЦИОННОГО ПОЛИМОРФИЗМА

В. Н. Сержкин, Д. В. Пушкин, Л. Б. Сержкина

*Самарский государственный университет
serezhkin@ssu.samara.ru*

На примере 22 структурно охарактеризованных конформационных полиморфов состава $C_aH_bN_cO_dS_e$ (a, b, c, d, e – стехиометрические индексы), обладающих хромоизомерией, рассмотрены возможности нового метода анализа межмолекулярных контактов в структуре кристаллических веществ. В рамках этого метода на основе фундаментальных кристаллоструктурных данных веществ (пространственная группа симметрии, параметры элементарной ячейки, координаты базисных атомов) рассчитываются количественные характеристики молекулярных полиэдров Вороного – Дирихле (МПВД) в структуре кристалла, представляющих собой совокупность полиэдров Вороного – Дирихле всех атомов, которые содержатся в составе одной молекулы. Важнейшими параметрами МПВД являются общая площадь (S^m) всех граней, отвечающих межмолекулярным контактам, и суммарный объем пирамид (V^m), в основании которых лежат такие грани, а в вершинах находятся ядра атомов одной молекулы. Интегральные параметры S^m (или V^m) включают парциальные вклады Δ_{ij} , которые характеризуют интенсивность межмолекулярных взаимодействий определенной химической природы. Например, в структурах кристаллов состава $C_aH_bN_cO_dS_e$ теоретически могут существовать межмолекулярные взаимодействия только 15 типов, в том числе пять типов (C...C, C...H, C...N, C...O и C...S) с участием атомов углерода.

Проведенный с помощью комплекса программ TOPOS кристаллохимический анализ структуры 22 конформационных полиморфов $C_aH_bN_cO_dS_e$ показывает, что интегральные и парциальные характеристики МПВД однозначно зависят от состава и структуры молекулярных кристаллов. Существенно, что каждой полиморфной модификации отвечает строго определенное сочетание типов межмолекулярных контактов. Например, в случае полиморфов гидросульфата 9-фенилакридиния $C_{19}H_{15}NO_4S$ полиморф красного цвета {LILNAP} (в фигурных скобках – код соединения в Кембриджской базе) отличается от зеленого {LILNAP01} общим числом граней МПВД (390 и 398 соответственно для красных и зеленых кристаллов), параметрами S^m (446.8 и 437.6 Å²), V^m (229.2 и 224.4 Å³), а также числом типов реализующихся межмолекулярных контактов (10 и 8). Существенно, что в структуре красного полиморфа имеются межмолекулярные контакты C...S и N...O, которые отсутствуют у зеленого аналога. Похожая ситуация выявлена и для других изученных веществ, обладающих конформационным полиморфизмом, включая 5-метил-2-[(2-нитрофенил)амино]-3-тиофенкарбонитрил $C_{12}H_9N_3O_2S$, который в настоящее время является «чемпионом» по общему числу выявленных и структурно охарактеризованных полиморфных модификаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-00206).

КРИСТАЛЛОХИМИЯ Zr, Nb-СИЛИКАТА С Тi-ЦЕНТРИРОВАННЫМИ КОЛЬЦАМИ Si₉O₂₇ – НОВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА

Р. К. Расцветаева¹, С. М. Аксенов², Н. В. Чуканов³

¹*Институт кристаллографии РАН, г. Москва*

rast@ns.cryst.ras.ru

²*Российский Государственный Геологоразведочный Университет, г. Москва*

³*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка*

В работе обсуждаются кристаллохимические особенности нового представителя группы эвдиалита. Образец найден в гидротермально измененном канкринит-сиенитовом пегматите Ковдорского флогопитового месторождения, в котором он сформировался как трансформационный минерал по более раннему эвдиалиту. По данным ИКС минерал содержит много воды и мало кремния в позициях *M*(3) и *M*(4) центра девятерных колец. Особенностью его химического состава является также низкое содержание циркония и высокое – ниобия и титана. Монокристалльные дифракционные данные получены на дифрактометре Xcalibur CCD (MoK α -излучение) от кристалла низкого качества, состоящего из разориентированных блоков. Параметры ячейки: $a = 14.106(1)$, $c = 30.689(3)$ Å, пр. гр. $R-3m$, R -фактор изотропно-анизотропного уточнения 0.066 с использованием 667 отражений $> 4\sigma$.

Основой кристаллической структуры минералов группы эвдиалита является смешанный каркас из колец Si₃O₉ и Si₉O₂₇, объединённых изолированными Z -октаэдрами и шестерными кольцами реберно-связанных Са-октаэдров. В данной структуре Z -октаэдр статистически заселяется Zr и Nb, что для эвдиалитов необычно. Атомы Ti^{VI} в позициях *M*(3) и *M*(4) на оси расположены попарно; подпозиции *M*(3a) и *M*(3b), как и подпозиции *M*(4a) и *M*(4b), находятся на расстоянии 2.22 Å друг от друга и имеют заселенность 0.3 и 0.5 соответственно. Октаэдр с большей заселенностью развернут в межкольцевую полость, а менее заселенный TiO₆-октаэдр обращен в противоположную сторону от плоскости 9-членного кольца и статистически замещается Si-тетраэдром. Доминирование титана в центре 9-членных колец встречено впервые. Кристаллохимическая формула $(Z=3)[(Na, H_3O, K)_{5.1}Sr_{0.9}](Na_{4.5}Ca_{0.8}H_3O_{0.7})[K_{0.3}](H_3O_{4.6}K_{0.3}Ba_{0.2})Ca_6[Fe^{(3+)}IV_{0.45}Mn^V_{0.9}][(Zr_{1.5}Nb_{1.5})][Si_{24}O_{72}(Ti_{1.4}Nb_{0.2}Si_{0.4}OH_{5.2})](Cl, S^{2-})_{1.0}(CO_3, SO_4)_{0.7} \cdot 3.16H_2O$ согласуется с результатами химического анализа. Римские цифры обозначают координационные числа катионов в *M*(2)-подпозициях (плоский квадрат FeO₄, пятивершинник MnO₅), а квадратными скобками выделены ключевые позиции структуры. Присутствие атомов К отмечено в необычных для других представителей группы позициях: в центре шестерного кольца из Са-октаэдров и в межкольцевой полости на оси 3, где он находится совместно с Ва. Таким образом, исследованный образец является Ti-доминантным в *M*(3)-позиции 9-членного кольца новым представителем группы эвдиалита.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 07-05-00094, 08-05-00077-а).

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КРИСТАЛЛОВ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, ЛЕГИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ

О. А. Алексеева¹, Н. И. Сорокина¹, И. А. Верин¹, Е. П. Харитонов², В. И. Воронкова²

¹Институт кристаллографии РАН, г. Москва

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

В связи с развитием новой энергетики большое внимание уделяется поиску и исследованию материалов, которые могут быть использованы в топливных элементах в качестве кислородпроводящих твердых электролитов. Новый кислородный проводник $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LM) обладает фазовым переходом из низкотемпературной б-фазы в высокотемпературную кубическую β -фазу при температуре 580°C с возрастанием кислородной проводимости на два порядка величины (0.06 См/см при 800°C) [1]. Такая проводимость превышает проводимость широко известного оксида циркония, стабилизированного иттрием или кальцием, что и привлекло внимание к молибдату лантана.

В настоящей работе исследовалось влияние замещения La^{+3} на Bi^{+3} в определенной области составов на фазовые переходы и структуру $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Монокристаллы состава $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x = 0.04$ (2%), 0.06 (3%), 0.18 (9%)) были выращены спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при быстром охлаждении кристаллов [2]. По данным ДСК кристаллы с $x = 0.04$ существовали при комнатной температуре в метастабильной кубической фазе с примесью б-фазы, что было подтверждено их исследованием и с помощью поляризационной микроскопии. Кристаллы с $x = 0.06$ и 0.18, существующие при комнатной температуре только в метастабильной кубической фазе, переходили в высокотемпературную кубическую фазу при температуре порядка 450°C. При комнатной температуре с помощью рентгеноструктурного эксперимента (дифрактометр Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD детектором) получены данные о строении монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, легированных 2%, 3% и 9% висмута. Поиск элементарной ячейки в исследованных монокристаллах завершился выбором кубической ячейки, которая позволила проиндексировать около 90% измеренных рефлексов для монокристалла состава LM: 4%Bi; 97% рефлексов для LM: 6%Bi и 98% рефлексов для LM: 18%Bi. Следует отметить, что для чистого $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ это – 84% рефлексов. Таким образом, подтверждается тот факт, что примесь Bi стабилизирует при охлаждении кубическую фазу при комнатной температуре. В ходе расшифровки структур в рамках пр. гр. $\text{P2}_1\text{3}$ установлено, что весь имеющийся в кристалле висмут входит только в позицию лантана. Атомы La, Mo и O1 смещены относительно тройной оси, а позиции атомов O2 и O3 недозаселены.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ОФН РАН, при поддержке РФФИ (проект 07-02-00180) и ведущих научных школ (грант НШ-2192.2008.5).

Литература.

1. Lacorre Ph. et al. // Nature. 2000. V.404. 856.
2. Воронкова В. И., Яновский В. К., Харитонов Е. П. // Кристаллография. 2005. Т.50. №5. С.943.

НОВЫЕ ТЕЛЛУРИДЫ ТАЛЛИЯ С РЗЭ – СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ Tl_5Te_3

М. Б. Бабанлы, С. З. Имамалиева, Д. М. Бабанлы, С. М. Садыгов

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан
babanly_mb@rambler.ru*

Одним из рациональных путей разработки новых эффективных термоэлектрических материалов является поиск сложных структурных аналогов соединений, обладающих такими же свойствами и оптимизация их характеристик направленным легированием.

Соединение Tl_5Te_3 , обладающее термоэлектрическими свойствами, кристаллизуется в тетрагональной сингонии и образует отдельный структурный тип. В элементарную ячейку входят 4 формульные единицы. Основными элементами структурного типа Tl_5Te_3 являются октаэдры теллура, в центрах которых расположены атомы таллия -Tl (I). Эти октаэдры, связываясь с вершинами, образуют каркас состава Tl_4Te_{12} или $(TlTe_3)_4$. Остальные 16 атомов таллия – Tl (II) располагаются в пустотах этого каркаса, связывают октаэдры вдоль оси *c* и образуют элементарную ячейку с химическим составом $Tl_{16}(TlTe_3)_4$. При замещении половины атомов Tl (I), находящихся в центрах октаэдров катионами B^{3+} образуются соединения типа или $Tl_{16}[(Tl_{0,5}^{I+}B_{0,5}^{3+})Te_3]_4$. Типичными представителями соединений этого типа являются Tl_9BiTe_6 , Tl_9SbTe_6 и Tl_9InTe_6 .

Разность кристаллографических радиусов Tl^{3+} и Ln^{3+} не превышает 10%, что указывает на возможность образования тройных соединений Tl_9LnTe_6 со структурой Tl_5Te_3 .

Учитывая это, нами предпринята попытка синтеза соединений указанного типа для ряда лантаноидов (Ce, Nd, Sm, Gd, Tm) и исследования их методами ДТА и РФА.

Сплавы синтезировали прямым взаимодействием стехиометрических количеств соответствующих простых веществ высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при 1000–1100 К с последующим медленным охлаждением.

По результатам ДТА литых негомогенизированных образцов были выбраны температурные режимы отжига (700–750 К), при которых сплавы выдерживали в течение 500 ч.

Однако ДТА и РФА сплавов, отожженных при этих условиях, показали их неоднородность. Поэтому для ускорения взаимодействия на межфазных границах литые образцы были стерты в порошок, тщательно перемешены, запрессованы в таблетки и отожжены при тех же условиях. Повторные ДТА и РФА этих образцов подтвердили их однородность. Анализ порошковых рентгенограмм показал, что они имеют дифракционные картины, идентичные с Tl_5Te_3 . Рентгенограммы этих соединений индцированы в структурном типе Tl_5Te_3 и с помощью компьютерной программы Powder-2 определены параметры их тетрагональных решеток: Tl_9CeTe_6 ($a = 8,890$; $c = 13,015 \text{ \AA}$), Tl_9NdTe_6 (8,888; 13,014), Tl_9SmTe_6 (8,888; 13,013), Tl_9GdTe_6 (8,887; 13,012), Tl_9TmTe_6 (8,887; 13,011).

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИКА Tl_9BiTe_6

Ф. Н. Гусейнов, З. Э. Салимов, Г. Б. Дашдиева, М. Б. Бабанлы

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан
babanly_mb@rambler.ru*

Теллурид таллия с висмутом Tl_9BiTe_6 , кристаллизующееся в тетрагональной структуре типа Tl_5Te_3 (пр. гр. I4/mcm), считается перспективным термоэлектриком. В структуре этого соединения можно выделить перовскитоподобную последовательность октаэдров из атомов теллура, внутри которых расположены атомы таллия и висмута. Большое содержание тяжелых атомов таллия и висмута, а также их статистическое чередование в октаэдрических позициях обеспечивают низкую теплопроводность и высокую термоэлектрическую добротность Tl_9BiTe_6 .

Тройные системы $Tl-M-Te$ ($M - Cu, Pb$) характеризуются образованием тройных полупроводниковых соединений типа Tl_4MTe_3 , также относящихся к указанному структурному типу.

Учитывая изоструктурность указанных соединений, для получения твердых растворов, обладающих термоэлектрическими свойствами, нами исследованы фазовые равновесия в системах $Tl_5Te_3-Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$ (I) и $Tl_5Te_3-Tl_4CuTe_3-Tl_9BiTe_6$ (II) и $Tl_4CuTe_3-Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$ (III).

Сплавы систем (I)–(III) синтезировали из предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах и подвергали длительному термическому отжигу (500–1000 ч.) при температуре 600 К.

Исследования проводили методами ДТА и РФА. Для уточнения границ твердофазовых областей, в том числе, областей гомогенности фаз использовали микроструктурный анализ и измерения микротвердости сплавов.

На основании экспериментальных данных построены ряд вертикальных сечений, изотермические сечения при 700 и 600 К фазовых диаграмм и проекции поверхностей ликвидуса систем (I)–(III).

Установлено, что изученные системы характеризуются образованием неограниченных твердых растворов катионного замещения. Система (I) является квазитройной плоскостью соответствующей четверной системы и образует фазовую диаграмму без точек экстремума на поверхностях ликвидуса и солидуса. Системы (II) и (III) не являются квазитройными в силу инконгруэнтного плавления соединения Tl_4CuTe_3 .

На основании данных Т-х-у диаграмм и их изотермических сечений выбраны составы расплавов и определены температурные режимы их направленной кристаллизации для получения монокристаллов твердых растворов заданного состава.

СЛОЖНЫЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДОВ ТАЛЛИЯ СО СТРУКТУРОЙ Cr_5V_3

Д. М. Бабанлы, С. В. Аскерова, Т. Г. Касумова, Ю. А. Юсифов

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан
babanly_mb@rambler.ru*

Постоянно растущий интерес к полупроводникам для термоэлектрического охлаждения или производства энергии стимулирует поиск новых многокомпонентных материалов с улучшенными характеристиками. Решение этой проблемы в значительной степени связано с исследованием фазовых равновесий в сложных системах на основе изоструктурных узкозонных полупроводниковых соединений тяжелых металлов.

Исследование фазовых равновесий в системах Tl-Te-Г (Г – Cl, Br, I) показало образование в них тройных соединений типа $\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Г}$. Эти соединения плавятся инконгруэнтно по синтетическим реакциям и кристаллизуются в тетрагональной структуре типа Cr_5V_3 .

Известны также тройные соединения $\text{Tl}_9\text{Bi}(\text{Sb})\text{Te}_6$ с аналогичной кристаллической структурой, обладающие высокими термоэлектрическими показателями.

В данной работе с целью получения новых многокомпонентных термоэлектрических фаз переменного состава со структурой Cr_5V_3 изучены фазовые равновесия в системах Tl_9BiTe_6 - Tl_9SbTe_6 - $\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Г}$.

Сплавы для проведения исследований синтезировали из элементарных Tl, Bi, Sb, Te высокой степени чистоты и предварительно синтезированных соединений TlГ в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах и подвергали длительному термическому отжигу (500–1000 ч.) при температуре 650 К.

Исследования проводили методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости сплавов и ЭДС концентрационных цепей относительно таллиевого электрода.

Построены ряд вертикальных сечений, изотермические сечения при 700 К фазовых диаграмм и проекции поверхностей ликвидуса вышеуказанных систем.

Установлено, что все три изученные системы стабильны ниже солидуса и характеризуются образованием непрерывных твердых растворов. Однако эти системы, в целом, неквазибинарны в силу инконгруэнтного плавления соединений $\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Г}$.

На основании фазовых диаграмм разработаны методики и определены температурные режимы для получения монокристаллов твердых растворов заданного состава методом Бриджмена – Стокбаргера.

ВАРИАЦИИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПАРАНАТРОЛИТА И ГОННАРДИТА

Ю. В. Серёткин, В. В. Бакакин

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск*

Методом Ритвельда определены кристаллические структуры образцов паранатролита из Вишневых гор (Урал) и Кировского рудника (Хибины). Состав минералов [1], пересчитанный с введением H^+ в катионный состав, представлен в таблице.

Образец	Состав, нормализованный на $(Al, Si)_5$	Параметры э. я., пр. группа	Si/Al
Са-содержащий паранатролит Виш-844	$[Na_{1.15}Ca_{0.38}Sr_{0.04}H_{0.2}(H_2O)_{3.4} [Al_{2.19}Si_{2.81}O_{10}]$	a 19.029(1), b 19.108(1), c 6.5784(2) Э, β 91.062(3)°, V 2391.5(1) Э ³ , $F1d1$	1.28
Гоннардит Виш-844	$[Na_{1.15}Ca_{0.38}Sr_{0.04}H_{0.2}(H_2O)_{2.3} [Al_{2.19}Si_{2.81}O_{10}]$	a 13.1459(4), c 6.6322(3) Э, V 1146.14(6) Э ³ , $F42d$	1.28
Паранатролит Кир-1559	$[Na_{1.94}K_{0.08}Ca_{0.02}H_{0.2}(H_2O)_{3.4} [Al_{2.27}Si_{2.73}O_{10}]$	a 18.969(1), b 19.181(1), c 6.5770(1) Э, β 91.635(2)°, V 2392.0(1) Э ³ , $F1d1$	1.20
Тетранатролит Кир-1559	$[Na_{1.94}K_{0.08}Ca_{0.02}H_{0.2}(H_2O)_{2.3} [Al_{2.27}Si_{2.73}O_{10}]$	a 13.1525(5), c 6.6323(4) Э, V 1147.31(11) Э ³ , $F42d$	1.20
Паранатролит Кир-1536	$[Na_{2.01}K_{0.04}H_{0.04}(H_2O)_{3.3} [Al_{2.10}Si_{2.90}O_{10}]$	a 18.976(1), b 19.179(1), c 6.5820(1) Э, β 91.662(2)°, V = 2394.5(1) Э ³ , $F1d1$	1.38

В структурах выделены локальные водно-катионные ассоциаты (ВКА) [2], в том числе в Виш-844 – сколецитоподобной конфигурации, для паранатролита установленный впервые. В Кир-1536 обнаружен выход одной из позиций H_2O из окружения катионов подобно [3]. Содержание H_2O во всех образцах превышает декларированную величину 3 молекулы на ф.е.

При частичной дегидратации паранатролит переходит в гоннардит (тетранатролит). Впервые обнаружена обратимость структурного превращения Са-содержащего паранатролита в гоннардит при повышении влажности. Ранее оно считалось необратимым [1].

Предложена современная кристаллохимическая систематика группы натролита.

Авторы благодарны И.В.Пекову (МГУ) за предоставленные образцы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-05-00742).

Литература.

1. Пеков И. В., Турчкова А. Г., Ловская Е. В., Чуканов Н. В. Цеолиты щелочных массивов. М.: Ассоциация «Экоост», 2004. 168 с.
2. Seryotkin Yu. V., Bakakin V. V., Belitsky I. A. *Eur. J. Mineral.*, 2004, 16, 545-550
3. Seryotkin Yu. V., Bakakin V. V., Fursenko B. A., et al. *Eur. J. Mineral.*, 2005, 17, 305-313

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЛЕНАТОВ(IV) – ГАЛОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

П. С. Бердонос, В. А. Долгих

*Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы 1, строение 3*

Соединения, содержащие в своем составе ионы Te(IV), Se(IV), Bi(III), Pb(II), Tl(I) и т.п., привлекают к себе пристальное внимание исследователей своей богатой кристаллохимией, обусловленной стереохимической активностью неподеленной электронной пары указанных ионов, и потенциальной способностью образовывать ацентричные структуры. Отсутствие центра симметрии является необходимым условием для проявления кристаллами пьезо-, сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических свойств. Введение в состав таких соединений галогенид-иона значительно расширяет возможности кристаллохимического дизайна. С позиций последнего существенным представляется установление структурных закономерностей в семействе изоформульных фаз при варьировании одного параметра, например, радиуса катиона. Ряд редкоземельных элементов (РЗЭ) является хорошим «инструментом» для установления подобного рода корреляций.

Целью настоящей работы является получение рентгенографических характеристик фаз состава LnSeO_3Br и сопоставление полученных результатов с ранее описанными данными по фазам LnSeO_3Cl ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}$) [1-5]. Путем отжига (300°C) в вакуумированной кварцевой ампуле стехиометрической смеси LnOBr и SeO_2 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y}$) получены фазы состава LnSeO_3Br . Указанные соединения образуют два типа структур. Первый формируют $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$, второй – $\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm, Lu}$ и Y . Фазы второго типа кристаллизуются в пространственной группе P nma по типу ErSeO_3Cl [1,3]. Фазы первого типа кристаллизуются в тетрагональной сингонии. На примере LaSeO_3Br показано, что отжиг образца при температуре 700°C (48 ч) приводит к образованию ромбической фазы типа NdSeO_3Cl [1] (P nma , $Z = 8$, $a = 11.28(1) \text{ \AA}$, $b = 5.370(4) \text{ \AA}$, $c = 13.82(1) \text{ \AA}$). Это свидетельствует о наличии температурного фазового перехода у селенит бромидов легких РЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ гранты 09-03-00799-а, 08-03-00548-а.

Литература.

1. M. S. Wickleder // *Z. Naturforsch.* 57 b (2002) 1414-1418
2. D. G. Shabalin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, H. Oppermann, P. Schmidt, B. A. Popovkin // *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.*, 52(2003) 98-102,
3. P.S. Berdonosov, D.G. Shabalin, A.V. Olenev, L.N. Demianets, V.A. Dolgikh, B.A. Popovkin // *J. Solid State Chem.* 174 (2003) 111–115
4. Ch. Lipp, Th. Schleid // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633(2007) 1429-1434
5. Ch. Lipp, Th. Schleid // *Z. Naturforsch.* 63b(2008)229 – 236

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТЕЛЛУРИТ-И СЕЛЕНИТГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(II)

А. К. Паутова, А. И. Свитанько, П. С. Бердоносков, В. А. Долгих

*Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы 1, строение 3*

Ионы меди (II) с электронной конфигурацией $3d^9$ характеризуются ярко выраженным эффектом Яна – Теллера, вследствие чего они должны обладать магнитным моментом. При наличии в кристаллической структуре коротких контактов $Cu^{2+}-Cu^{2+}$ спины соседних ионов могут взаимодействовать, и фазы с такими ионами могут оказаться низкоммерными магнетиками. Одним из ярких примеров фаз, в которых наблюдается такое явление, являются теллуриит-галогениды меди (II) состава $Cu_2Te_2O_5X_2$ ($X = Cl, Br$) [1]. В этих соединениях ионы меди находятся в квадрате окружения $[CuO_3X]$. Они формируют тетраэдр Cu_4 с расстояниями $Cu-Cu$ 3.17–3.59 Å. Недавно нами была получена фаза $SrCu_2(SeO_3)_2Cl_2$ [2], в которой ионы меди находятся на расстоянии друг от друга 3.29 Å. Для варьирования расстояний $Cu-Cu$ в фазах такого типа нами предприняты попытки получения твердых растворов состава $Cu_2Te_{2-x}Se_xO_5Br_2$ и $SrCu_{2-x}M_x(SeO_3)_2Cl_2$ ($M = Co, Ni$).

Твердые растворы указанного состава получали путем отжига в вакуумированных кварцевых ампулах стехиометрических смесей CuO , $CuBr_2$, TeO_2 и SeO_2 в случае $Cu_2Te_{2-x}Se_xO_5Br_2$ (400°C), и CuO , CoO или NiO , $SrCl_2$ и SeO_2 в случае фаз $SrCu_{2-x}M_x(SeO_3)_2Cl_2$ ($M = Co, Ni$) (500°C).

Конечные продукты были охарактеризованы методом РФА. Показано, что в случае $Cu_2Te_{2-x}Se_xO_5Br_2$ твердые растворы образуются в области $x < 0.3$. Параметры тетрагональных элементарных ячеек этих фаз закономерно уменьшаются, с увеличением содержания селена. При значении $x = 0.3$ в условиях нашего эксперимента начинается окислительно-восстановительная реакция, приводящая к выделению брома. Уменьшение линейных параметров элементарных ячеек должно приводить к небольшому укорочению контактов $Cu-Cu$ в этих соединениях.

В случае замещения меди на кобальт или никель в системе $SrCu_{2-x}M_x(SeO_3)_2Cl_2$ ($M = Co, Ni$) также зафиксировано образование небольших областей твердых растворов ($x < 0.25$ для $M = Co$, $x < 0.2$ для $M = Ni$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ гранты 09-03-00799-а, 08-03-00548-а.

Литература.

1. Johansson M., Tornroos K. W., Mila F., Millet P. // *Chem. Mater.* – 12(2000) 2853-2857.
2. Berdonosov P. S., Olenev A. V., Dolgikh V. A. // *J Solid State Chem* (2009) doi:10.1016/j.jssc.2009.06.020

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ И НОВЫЙ КРИТЕРИЙ ВЫЯВЛЕНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

А. Г. Вережкин¹, В. Н. Сержкин¹, О. П. Смирнов², В. П. Плахтий²

¹Самарский государственный университет

²Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова РАН, г. Гатчина
alexandrff@mail.ru

К настоящему времени проведен рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов четырех изоструктурных представителей $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{X} = \text{S}$ или Se , а $\text{R} = \text{K}$, Rb или Cs . Одним из них является $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – именно то соединение урана, на примере которого в 1896 г. А. Беккерель обнаружил явление радиоактивности. Хотя результаты РСА в целом хорошо согласуются между собой, однако ни в одном случае не удалось установить позиции атомов водорода молекул воды из-за их слабой рассеивающей способности. Поэтому целью данной работы явилось нейтронографическое исследование одного из представителей указанной группы комплексов, а именно $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ (**I**).

Образец **I** был получен растворением эквимольной смеси безводного селената уранила и селената рубидия в тяжелой воде D_2O и последующей кристаллизацией полученного раствора при 100°C . Нейтронографическое исследование порошкообразного образца объемом 6 см^3 проводилось в ванадиевом контейнере при $T = 290 \text{ К}$. Соединение **I** кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. Pna_2_1 , параметры элементарной ячейки $a = 13.654(2)$, $b = 11.863(2)$, $c = 7.625(1) \text{ \AA}$, $Z = 4$. На заключительном этапе качество уточнения структуры характеризовалось факторами $R_F = 3.77$, $R_I = 6.12$ и $\chi^2 = 2.21$. Основными структурными единицами вещества являются слои $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}]^{2-}$, относящиеся к кристаллохимической группе AB_2M^1 ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^2 = \text{SeO}_4^{2-}$, $\text{M}^1 = \text{D}_2\text{O}$) комплексов уранила. Согласно полученным данным межатомные расстояния $\text{O}-\text{D}$ в двух кристаллографически разных молекулах воды лежат в диапазоне $0.88(4) - 0.99(3) \text{ \AA}$, а валентные углы $\text{D}-\text{O}-\text{D}$ соответственно равны $107(4)$ и $115(7)^\circ$. Атомы водорода координированной ураном молекулы воды образуют водородные связи с концевыми атомами кислорода двух селенат-ионов того же самого слоя $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}]^{2-}$. Внешнесферные молекулы воды координированы ионами рубидия, при этом атомы D внешнесферных молекул воды образуют водородные связи с атомами кислорода двух соседних слоев $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}]^{2-}$.

На примере 11 соединений (включая изученный **I**), в структуре которых атомы водорода локализованы при нейтронографическом исследовании, показана возможность использования характеристик полиэдров Вороного – Дирихле для выявления атомов кислорода, участвующих в образовании водородных связей $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$, в том случае, если позиции атомов водорода в структуре кристалла установить не удалось.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕКСАФТОРОЦИРКОНАТОВ МАГНИЯ СОСТАВОВ $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ И MgZrF_6

К. А. Гайворонская, А. В. Герасименко, Н. А. Диденко, В. Я. Кавун

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

Взаимодействием ZrO_2 и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 40% растворе HF синтезировано соединение $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При его перекристаллизации были получены крупные, прозрачные, бесцветные кристаллы $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I). Дегидратация I происходит в два этапа: при нагревании от 50 до 130°C происходит удаление трех молекул H_2O с образованием $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), и полная дегидратация при нагревании от 150 до 250°C (MgZrF_6 (III)).

При 20°C соединение I изоструктурно $\text{MnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [1] ($a = 15.511(3)$, $b = 7.475(3)$, $c = 8.849(3)$ Å, $\beta = 124.04^\circ$; пр. гр. C2; Z = 4). Построено из изолированных цепей реберно-связанных ZrF_8 -додекаэдров, армированных $\text{MgF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -октаэдрами (рис. а), и некоординированных молекул H_2O . В области температур от 0 до -80°C наблюдается обратимый фазовый переход моноклинная \leftrightarrow двух доменная триклинная фаза ($a = 7.454(3)$, $b = 8.557(3)$, $c = 8.644(3)$ Å, $\alpha = 97.110$, $\beta = 114.487$, $\gamma = 115.089^\circ$; пр. гр. P1̄, Z = 2).

Структуры II и III определены при температуре 20(2)°C по порошковым данным (Cu $K_{\alpha 1}$ -излучение, Ge монохроматор). Соединение II индицируется в ромбической сингонии с параметрами $a = 7.171(1)$, $b = 11.245(2)$, $c = 7.391(2)$ Å; пр. гр. Cccm; Z = 4. Кристаллическая структура II представляет собой трехмерный каркас, состоящий из цепей реберно-связанных ZrF_8 -додекаэдров, объединенных друг с другом $\text{MgF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -октаэдрами (рис. б). Соединение III относится к типу ReO_3 и изоструктурно кубической модификации FeZrF_6 [2] ($a = 7.933(1)$, пр. гр. Fm $\bar{3}m$; Z = 4) (рис. в).

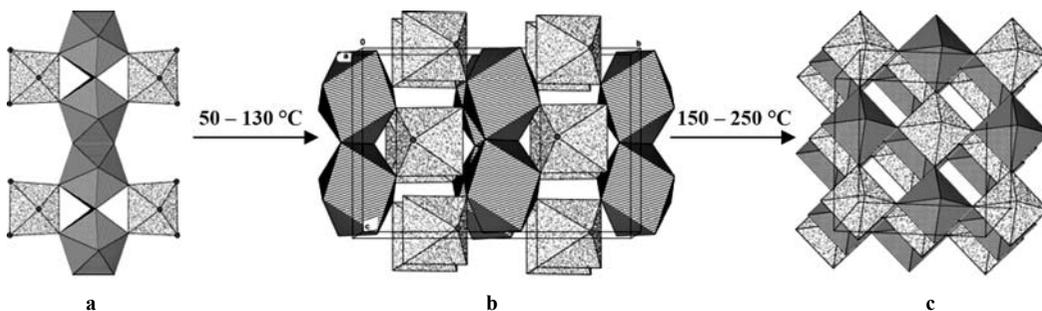


Рис. а – фрагмент структуры $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, б – структура $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в – структура MgZrF_6 . Zr-полиэдры заштрихованы; Mg-октаэдры – крап; кружки – атомы кислорода молекул H_2O .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08–03–00355).

Литература.

1. Отроценко Л. П., Давидович Р. Л., Симонов В. И. // Кристаллография. 1978. Т. 4. № 9. С. 1416.
2. Köhl P., Reinen D., Decher G., Wanklyn B. // Z. Kristallogr. 1980. V. 153. No. 3/4. S. 211.

РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО АНИОНА $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ В ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ СТРУКТУРАХ $(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2)_2[\text{NbOF}_5]$, $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2)_2[\text{NbOF}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Sb}_2\text{F}_8][\text{NbOF}_5]$ и $\text{Mn}[\text{NbOF}_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

А. В. Герасименко, И. А. Ткаченко, Р. Л. Давидович, Т. Ф. Антохина, Е. Б. Меркулов

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

Настоящее сообщение посвящено исследованию строения centrosymmetric структур соединений $(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2)_2[\text{NbOF}_5]$ (**I**), $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2)_2[\text{NbOF}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**), $\text{K}_4[\text{Sb}_2\text{F}_8][\text{NbOF}_5]$ (**III**) и $\text{Mn}[\text{NbOF}_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**IV**) и разупорядочения в них комплексного аниона $[\text{NbOF}_5]^{2-}$.

Для всех структур положения атомов Nb определяются в центрах симметрии как прямыми методами, так и по функции межатомных векторов. Поэтому первоначально структуры были решены, когда атомы Nb расположены в центрах симметрии, а атомы F1 и O1 занимают одну позицию. На этом этапе атомы ниобия имели существенные тепловые смещения вдоль связей Nb–F1/O1 (рис. а), а длины связей Nb–F1/O1 имели значения $1.91 \div 1.93 \text{ \AA}$, приблизительно равные средним значениям аксиальных длин связей Nb=O и Nb–F в упорядоченных структурах. На основе анализа анизотропных тепловых колебаний атомов и разностных синтезов электронной плотности установлено, что атомы Nb смещены из центров симметрии в сторону атомов O вдоль связей Nb–F1/O1. Дальнейшее уточнение структур привело к удовлетворительным анизотропным тепловым колебаниям атомов Nb (рис. б) и геометрическим характеристикам анионов $[\text{NbOF}_5]^{2-}$, сравнимыми с характеристиками таких анионов в упорядоченных структурах: длины связей Nb=O от 1.75 до 1.81 \AA ; Nb–F_{акс} от 2.03 до 2.09 \AA ; Nb–F_{экс} от 1.92 до 1.97 \AA .

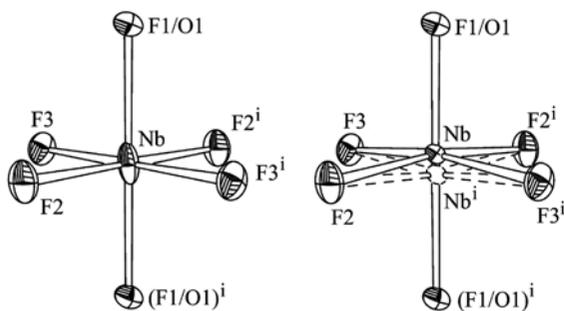


Рис. Общий вид аниона $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ в структурах **I**–**IV**:
а – атом Nb расположен в центре симметрии структуры;
б – атом Nb смещен из центра симметрии.

Кристаллы **I** (пр. гр. $P2_1/c$) и **II** (пр. гр. $P\bar{1}$) построены из изолированных октаэдрических комплексных анионов $[\text{NbOF}_5]^{2-}$, катионов $(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2)^+$, $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2)^+$ и молекул H_2O , объединенных водородными связями $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ и $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$. Соединение **III** (пр. гр. $P\bar{1}$) образовано из чередующихся катионных слоев калия и анионных слоев состава $[\text{Sb}_2\text{F}_8\text{NbOF}_5]^{4-}$. Слои образованы из объединенных по ребрам и вершинам NbOF_5 -октаэдров и centrosymmetric димерных комплексов $[\text{Sb}_2\text{F}_8]^{2-}$. Структура **IV** (пр. гр. $P2_1/c$) построена из октаэдрических комплексов $[\text{NbF}_4(\text{O}/\text{F})_{2/2}]^{0.5-}$ и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}/\text{F})_{2/2}]^{0.5+}$, объединенных мостиковыми атомами O1/F1 в бесконечные цепочки. Изолированные ниобий-марганцевые цепочки связаны друг с другом водородными связями $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08–03–00355).

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ГЕТЕРОПОЛИАНИОНОВ $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, СТАТИСТИЧЕСКИ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ В КРИСТАЛЛЕ

А. М. Голубев, И. В. Татьяна, И. И. Глотова, А. О. Литвинова

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана

Проведено моделирование строения гетерополианионов $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, статистическое разупорядочение которых в кристалле приводит к суперпозиции 12 равновероятных ориентаций, дающих в результате аналог гетерополианиона $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. При моделировании использована концепция баланса валентностей химических связей [1] с учетом межанионного отталкивания [2, 3], приводящим к лучшему согласию между экспериментальными и рассчитанными структурными параметрами. Расчет валентностей связей осуществлялся с учетом не полных заселенностей кристаллографических позиций $12i$ пр. гр. симметрии $P43m$ атомами W и O («концевые» в октаэдрах $\{\text{WO}_6\}$).

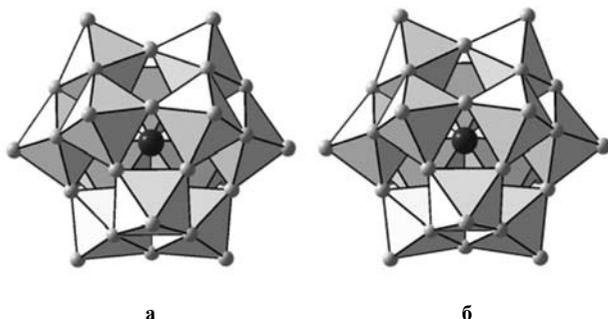


Рис. 1. Суперпозиция статистически разупорядоченных гетерополианионов $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$: а) эксперимент, б) расчет. Черные шары – атомы Si, серые шары – атомы O в вершинах октаэдров $\{\text{WO}_6\}$.

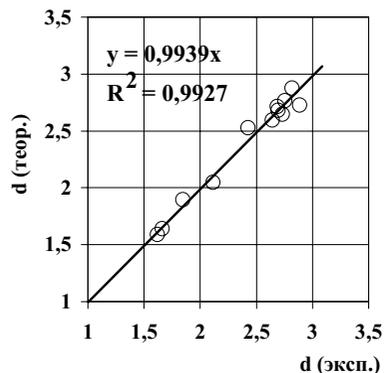


Рис. 2. Рассчитанные и экспериментальные основные межатомные расстояния (Å) в гетерополианионе $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$.

Рассчитанные теоретически строение гетерополианиона (рис. 1) и основные межатомные расстояния (Si-O, W-O, O-O в тетраэдре $\{\text{SiO}_4\}$ и в октаэдрах $\{\text{WO}_6\}$) (рис. 2) удовлетворительно совпадают с найденными экспериментально в структуре $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [4], что свидетельствует о перспективности предлагаемого подхода при моделировании структур со статистическим заселением атомами кристаллографических позиций.

Литература.

1. Урусов В. С., Орлов И. П. // Кристаллография, 1999. Т. 44. № 4. С. 736.
2. Голубев А. М., Татьяна И. В., Горячева В. Н. и др. // Современные естественно-научные и гуманитарные проблемы: Сборник трудов. – М.: Логос, 2005, С. 177.
3. Голубев А. М., Татьяна И. В., Горячева В. Н., и др. // IV Национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка. 2006. Сборник тезисов. С.195.
4. Matsumoto K., Sasaki Y. // Bull. Chem. Soc. Japan, 1976. V. 49 P. 156.

НЕПРЕРЫВНЫЙ ХАРАКТЕР СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ МИНЕРАЛОВ РЯДА СТИЛЬБИТ-СТЕЛЛЕРИТ

С. Н. Дементьев, В. А. Дребущак, С. Н. Серёткин

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН

Цеолиты стильбит-стеллеритового ряда при дегидратации переходят в сильно сжатую (примерно на 8%) фазу, называемую в литературе фазой В. Крайние члены ряда имеют примерно следующие составы: стильбит – моноклинный $F2/m$, $\text{NaCa}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, стеллерит – ромбический $Fmmm$, $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Обычно при исследовании термических свойств этих минералов основная проблема заключается в достоверном определении термической стабильности структуры (устойчивости к разрушению) на последних стадиях дегидратации. Фазовый переход в фазу В происходит на начальных этапах дегидратации. В литературе имеются данные о ступенчатом характере этого фазового перехода. Считается, что структура схлопывается скачком, при этом часть связей каркаса рвётся, и в структуре появляются неупорядоченные позиции гидроксильных групп. Такая картина фазового перехода предполагает влияние его на стабильность образующейся структуры фазы В по отношению к разрушению при дальнейшем нагревании. Дефекты структуры, возле которых расположены позиции гидроксильных групп, становятся слабыми звеньями в трёхмерном каркасе, по которым и происходит дальнейшее разрушение.

Наши исследования дегидратации и фазовых переходов в различных образцах природных минералов ряда стильбит – стеллерит методами термического анализа (термогравиметрия, ДСК и термомеханический анализ) позволили усомниться в скачкообразном характере фазового перехода на начальном этапе дегидратации. При понижении скорости нагревания и даже при переходе к ступенчатому повышению температуры с достижением равновесного содержания воды в цеолите вырисовывается картина непрерывного процесса. Скачки на зависимости массы от температуры отсутствуют. Чем меньше температурный интервал между точками, для которых определяется равновесная зависимость, тем очевиднее картина непрерывной дегидратации.

Для прямой проверки непрерывного характера дегидратации минералов ряда стильбит-стеллерит в области фазового перехода в фазу В мы воспользовались высокотемпературной порошковой рентгеновской дифрактометрией. Измерения природного образца ряда стильбит-стеллерит состава $\text{Na}_{1,10}\text{Ca}_{3,98}[\text{Al}_{9,07}\text{Si}_{26,93}\text{O}_{72}] \cdot 29,0\text{H}_2\text{O}$ проводились на рентгеновском порошковом дифрактометре STOE MP в капилляре на воздухе. Исходно моноклинный образец в ходе дегидратации претерпевает структурные изменения, в результате которых его симметрия понижается с $F2/m$ до $A2/m$. Все обнаруженные изменения носили непрерывный характер.

Результаты наших исследований однозначно свидетельствуют о непрерывном характере фазового перехода при дегидратации. Обнаруженные эффекты представляют собой аналоги эффекта масштабирования при исследовании фазовых переходов второго рода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-05-00742).

ПОЛИМОРФИЗМ И ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НОРМАЛЬНЫХ ФОСФИДОВ И АРСЕНИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

И. Е. Занин¹, К. Б. Алейникова¹, М. М. Афанасьев¹, М. Ю. Антипин²

¹Воронежский Государственный Университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1

²Институт элементоорганических соединений РАН, 117813, г. Москва, ул. Вавилова, 28

Нормальные арсениды, а также фосфиды цинка и кадмия с общей формулой $A^{II}_3B^V_2$ относятся к сложным алмазоподобным полупроводникам. Атомы металла занимают 3/4 тетраэдрических пустот в несколько искаженной кубической плотной упаковке атомов мышьяка или фосфора. Распределяются атомы металла по тетраэдрическим пустотам в соответствии с пространственной группой той или иной кристаллической модификации. Если фосфиды цинка и кадмия кристаллизуются в одной группе $P4_2/nmc$, то в арсенидах цинка и кадмия их не менее четырех ($I4_1cd$, $P4_2/nbc$, $P4_2/nmc$ и даже $Fm3m$), которые авторы [1] выстроили в цепочку фазовых переходов на диаграммах состояния $Cd-As$ и $Zn-As$. Методами классического структурного анализа расшифрованы структуры Cd_3As_2 в группах $P4_2/nmc$ и $I4_1cd$, и Zn_3As_2 по порошковой нейтронограмме в группе $I4_1cd$ ($R = 2\%$) и $P4_2/nbc$ по монокристалльному рентгендифракционному эксперименту (R -фактор во всех случаях более 14%) [2-5].

Прецизионные рентгендифракционные данные были получены в ЦРСИ РАН на дифрактометре «Siemens» (Mo $K\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор на первичном луче, θ от 2.78° до 35°). Всего было получено 2205 независимых ненулевых отражений для Cd_3As_2 и 2375 для Zn_3As_2 . При расшифровке структуры в автоматическом режиме рекомендуемой пространственной группой была $I4_1/acd$, что не соответствовало действительности из-за наложения атомов при их размножении. R -фактор по координатам работы [4] оказался равен 40% и для того, чтобы его снизить пришлось заново методом тяжелого атома расшифровывать структуру. Особенности структуры таковы, что R -фактор при расшифровке структур в любой из ранее предложенных пространственных групп оказывался менее 20%. При уточнении в группе $I4_1cd$ нами были получены R -факторы чуть более 5% для Zn_3As_2 и Cd_3As_2 , что позволило построить реальные карты деформационной электронной плотности.

Литература.

1. Изотов А. Д. и др. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 4. С. 764-767.
2. Pietraszko A., Lukaszewicz K. *Acta Cryst. B.* 1969. V. 25. P. 988-990.
3. Steigman G. A., Goodyear J. *Acta Cryst. B.* 1968. V. 24. P. 1062-1067.
4. de Vries G. C. et al. *Physica B.* 1989. V. 156. P. 321-323.
5. Pietraszko A., Lukaszewicz K. *Bul. Acad. Polon. Scien. Ser. Chim.* 1976. V. 24. № 6. P. 459-464.

НОВЫЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ ПАЛЛАДИЯ-ИНДИЯ

Е. Ю. Захарова, А. Н. Кузнецов

*Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1/3, г. Москва, Россия, 119991*

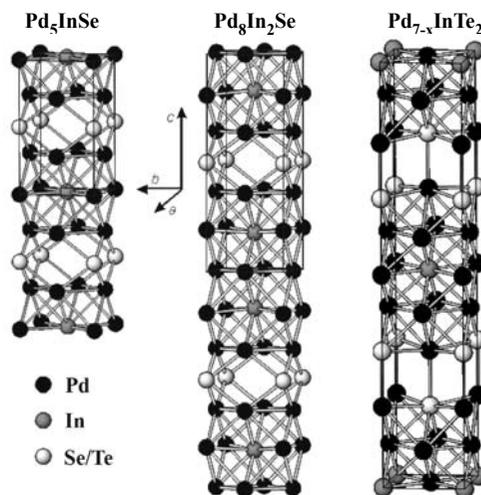
Тройные смешанные халькогениды палладия-непереходных металлов являются перспективной основой для создания новых функциональных материалов. Двумерно-бесконечные фрагменты, входящие в состав халькогенидов блочного и слоистого строения и состоящие преимущественно из палладия, могут стать основополагающими для построения нанокмозитов и гетероструктур. Комбинирование низкоразмерных фрагментов с различными физическими свойствами в одной структуре оказывается весьма привлекательным способом создания перспективных анизотропных материалов. Главной целью данной работы явилось получение основанных на палладии соединений с контролируемым размером гетерометаллических фрагментов.

Работа посвящена синтезу и исследованию низших смешанных халькогенидов палладия-индия, имеющих структуры сростания. В структурах таких соединений можно выделить гетерометаллические двумерные слои, чередующиеся вдоль одного из направлений кристаллической решетки со слоями селена или дефектных по палладию палладий-теллуридных слоев. Структуры первого типа представлены двумя селенидами, Pd_5InSe и $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$. Соединения были получены синтезом из простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 750°C в течение 7–10 дней.

Оба соединения охарактеризованы по совокупности данных рентгеноструктурного анализа (Huber G670) и электронной дифракции (Philips CM20), состав подтвержден данными локального рентгеноспектрального микроанализа кристаллов (JEOL JSM-5510, Philips CM20, Inca Energy+). Оба селенида кристаллизуются в примитивной тетрагональной ячейке, пр. гр. $P4/mmm$, $a = 4.035(1) \text{ \AA}$, $c = 7.000(1) \text{ \AA}$ для Pd_5InSe и $a = 4.012(1) \text{ \AA}$, $c = 10.979(1) \text{ \AA}$ для $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$. Структуры уточнены методом Ритвельда (Jana 2000, $R_1 = 0.06$, $R_p = 0.04$ для Pd_5InSe , $R_1 = 0.07$, $R_p = 0.04$ для $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$). Гетерометаллические фрагменты в Pd_5InSe обладают структурой интерметаллида Cu_3Au , а палладий-селенидные фрагменты – структурой искаженного Li_2O . В структуре $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$ гетерометаллический блок удвоен вдоль оси c по сравнению с блоком в Pd_5InSe .

В $\text{Pd}_{7-x}\text{InTe}_2$ ($P4/mmm$, $a = 4.003(2) \text{ \AA}$, $c = 20.742(6) \text{ \AA}$) гетерометаллический фрагмент аналогичен таковому в вышеописанных селенидах, а палладий-теллуридный блок имеет геометрию дефектного NaCl . На основании полученных структурных данных все описанные фазы можно считать представителями одного семейства с практически неизменной структурой гетерометаллического блока, при этом в селенидах наблюдается вырождение металл-халькогенидного фрагмента в слой одного халькогена.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №09-03-12296-офи_м) и Программы Президиума Российской Академии Наук.



Фрагменты кристаллических структур соединений Pd_5InSe , $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$, $\text{Pd}_{7-x}\text{InTe}_2$.

АТОМНАЯ СТРУКТУРА ТОНКИХ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК АРСЕНИДОВ ЦИНКА

К. Б. Алейникова, Е. Н. Зинченко, Ю. Н. Перин

Воронежский Государственный Университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1

Тонкие аморфные пленки были получены лазерным распылением в вакууме монокристаллов $ZnAs_2$ и Zn_3As_2 аналогично [1]. Кривые интенсивности рассеяния электронов $I(S)$ пленок, охлажденных до температур жидкого азота, регистрировались на электронографе ЭМР-100А в режиме непрерывной записи «на просвет» при ускоряющем напряжении 75 кВ с введением противоположа. Калибровку $I(S)$ проводили по золоту. Максимальное значение дифракционного вектора $S = 4\pi \sin\phi/\lambda$ составило 13.1 \AA^{-1} для кривой интенсивности пленки на основе $ZnAs_2$ и 8.2 \AA^{-1} – пленки на основе Zn_3As_2 . Обработку полученных кривых интенсивности и расчет функций радиального распределения атомов (ФРРА) проводили по методике детально изложенной в работе [1]. Полученные экспериментальные ФРРА содержали до 10 хорошо выраженных максимумов в области упорядочения ~ 1 нм.

Анализ экспериментальных ФРРА тонких аморфных пленок проводили в рамках фрагментарной модели, основные положения которой изложены в [2]. Экспериментальные ФРРА сравнивали с модельными ФРРА, построенными по полным кристаллоструктурным данным $ZnAs_2$ и Zn_3As_2 . Пленка, полученная при распылении монокристаллов Zn_3As_2 , содержала нанодисперсные частицы исходной фазы, а в пленке на основе диарсенида цинка присутствовали наночастицы чистого As с небольшой примесью $ZnAs_2$ и Zn. Согласно диаграмме состояния системы Zn–As [3] Zn_3As_2 является конгруэнтно плавящимся соединением при температуре $1015 \text{ }^\circ\text{C}$ с хорошо выраженным максимумом плавления, а соединение $ZnAs_2$ имеет очень пологий максимум плавления с $T_{\text{пл}} \sim 770 \text{ }^\circ\text{C}$, что обуславливает его неустойчивость при лазерном распылении.

Литература.

1. Алейникова К. Б., Зинченко Е. Н., Лесовой М. В. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 2. С. 354-358.
2. Алейникова К. Б., Зинченко Е. Н., Лихач Н. И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 4. С. 27-31.
3. Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Гринберг Я. Х., Соболев В. В. Полупроводниковые соединения $A^{II}B^V$. Наука, Москва. 1978. 225 с.

ПРИНЦИП МОДУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ И КОМБИНАТОРНЫЙ МОДУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КРИСТАЛЛОВ

В. В. Иванов, В. М. Таланов

Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ), г. Новочеркасск, Россия

В каждом структурном типе веществ может быть выбран модуль – компактная структурная единица вещества с определенной кристаллохимической топологией и составом, соответствующим одной формульной единице. Комбинаторный перебор возможных с точки зрения структурной и энергетической кристаллохимии вариантов стыковки этих модулей в трехмерном пространстве, а также перебор возможных вариантов объединения этих модулей в модульные блоки с последующей их укладкой в слои и упаковкой этих блочных слоев приводит к образованию совокупности новых модификаций исходного структурного типа. Эффективность подобного комбинаторного модулярного дизайна существенно зависит от топологических характеристик выбранного модуля.

В данной работе сформулирован принцип модулярного строения кристаллов и обсуждается возможность целенаправленного выбора модуля заданного структурного типа веществ для последующего модулярного дизайна. На примере некоторых структурных типов, основанных на кубической плотнейшей упаковке атомов, проведено описание их модулярных характеристик – фундаментального и базовых модулей, а также модуля, с помощью которого может быть получено определенное многообразие модулярных структур, родственных исходному «материнскому» типу. Приведены описания возможных способов получения и алгоритм выбора подобного модуля.

В соответствии с методикой комбинаторного модулярного дизайна получены расчетные структурные данные о вероятных модификациях шпинелоидов (одномерных и двумерных, упорядоченных твердых растворов, политипах и гомологах), а также данные о гибридных шпинелоидах, структуры которых описываются модулями двух структурных типов, одним из которых является шпинель. Полученные расчетные данные (составы, симметрия, относительные параметры элементарной ячейки и количество формульных единиц) удовлетворительно согласуются с экспериментальными структурными данными по известным шпинелеподобным фазам.

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРИМЕРЕ РЯДА: ГРАФИТ – ШУНГИТ – АСФАЛЬТЕН

О. М. Ильичёва, С. А. Волкова, Н. И. Наумкина, Т. З. Лыгина

ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», г. Казань

Методом рентгенографического анализа проведено исследование серии природных образцов углеродистых веществ: графиты, шунгиты и асфальтены различных месторождений и пород. Выбранная серия демонстрирует степень искажения структуры: совершенный графит, квазикристаллический шунгит, аморфный асфальтен.

Основной структурной единицей углеродного вещества, как известно, являются сетки конденсированного ароматического углерода в виде гексагональных колец, которые образуют плоские графеновые слои. Совершенство структуры углеродистых веществ определяется как бездефектностью индивидуальных слоев, так и упорядочением углеродных слоев по отношению друг к другу. Различная степень структурного совершенства находит свое отражение в особенностях дифракционных профилей (рис. 1), позволяющих оценить межслоевое расстояние d_{002} , размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и другие параметры.

Дифракционные спектры графита характеризуются четкими интенсивными рефлексами с $d_{002} = 3,35 \text{ \AA}$ и ОКР вдоль оси c 900–1100 \AA . Рентгенограммы шунгитов характерны для некристаллических углеродистых веществ и содержат только базальные отражения $00l$ и двумерные рефлексы hk . Значение $d_{002} = 3,48 \text{ \AA}$, ОКР 35–40 \AA . На дифрактограммах асфальтенов проявляется очень широкое гало со слабым максимумом при 3,50 \AA .

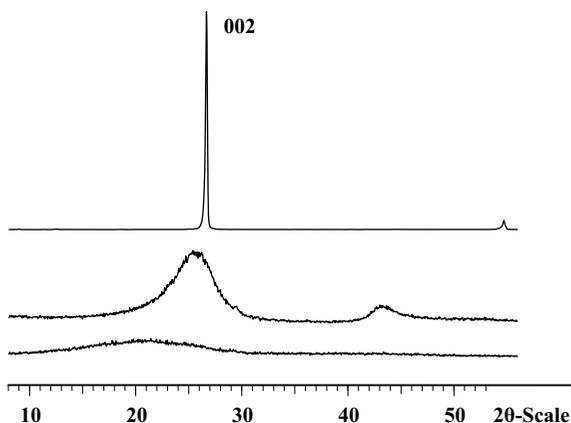


Рис. 1. Рентгенограммы графита, шунгита и асфальтена (сверху вниз)

Исследования проводились в АТСИЦ ФГУП «ЦНИИгеолнеруд» (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510445).

НОВЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ ОКСОХАЛЬКОГЕНИДЫ КАЛЬЦИЯ – ЖЕЛЕЗА – МЕДИ

С. М. Казаков, Д. О. Чаркин

Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова

Слоистые оксохалькогениды и оксопниктиды переходных металлов привлекают пристальное внимание как потенциальные широкозонные полупроводники [1] и сверхпроводники [2]. Структуры большинства из них генетически связаны со структурами оксогалогенидов [3, 4]. Предполагается, что свойства (в частности, сверхпроводимость) этих соединений во многом определяются антифлюоритными слоями $[T_2X_2]$ (Т – переходный металл, Х – халькоген или пникоген). Поэтому поиск новых представителей в последнее время ориентирован на структуры с новыми металл-оксидными слоями – «зарядовыми резервуарами». Хорошим их источником могут оказаться и структуры оксогалогенидов, кристаллохимия которых на текущий момент изучена более подробно. В частности, перовскитоподобные металл-оксидные слои $[Ca_2Fe_2O_6]^{2+}$ и $[Ca_2Fe_2O_5]^{2+}$ обнаружены только в структурах оксогалогенидов [4].

Методом твердофазного синтеза в кварцевой ампуле нам удалось синтезировать первые оксохалькогениды, содержащие кальций: Ca_2CuFeO_3S и Ca_2CuFeO_3Se . Их структуры были уточнены по порошковым данным методом Ритвельда и представляют собой чередование слоев $[Ca_2Fe_2O_6]^{2+}$ и $[Cu_2Ch_2]^{2-}$ (Ch = S, Se). Оба оксохалькогенида относятся к структурному типу Sr_2CuGaO_3S . Кристаллографические данные для обоих соединений приведены в таблице.

Попытки синтеза изоструктурных соединений Ca_2CuMO_3S с другими трехзарядными катионами (M = Ga, Cr, Mn), а также Ca_2AgFeO_3Ch и $Ca_3Fe_2Cu_2O_5Ch_2$, не увенчались успехом, хотя аналогичные соединения стронция известны [3]. По всей видимости, устойчивость структур сложных оксохалькогенидов определяется не только отношением радиусов ионов, образующих структуру, но и электронной конфигурацией катионов переходных металлов в перовскитных слоях. Очень похожая картина наблюдается для изоструктурных оксопниктидов Sr_2FeMO_3As и $Sr_3Fe_2M_2O_5As_2$, где первая структура найдена для M = Sc, V и Cr, а вторая – для M = Sc и Ti [5, 6]. Отметим, что слоистые оксопниктиды кальция получить пока не удается.

Литература.

1. K. Takase, S. Kanno, R. Sasai et al., *J. Phys. Chem. Sol.* 66 (2005) 2130.
2. H. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 128 (2006), 10012.
3. K. Otszchi, H. Ogino, J. Shimoyama et al., *J. Low Temp. Phys.* 117 (1999) 729.
4. J. F Ackerman, *J. Solid State Chem.* 92 (1991), 496-513.
5. Y. L. Xie, R. H. Liu, T. Wu et al., *arXiv:0903.5484*.
6. G. F. Chen, T.-L. Xia, P. Zheng et al. *arXiv:0903.5273*.

Соединение	Ca_2CuFeO_3S	Ca_2CuFeO_3Se
Пространственная группа	P4/nmm	P4/nmm
a, Å	3.8269(1)	3.8596(1)
c, Å	14.9482(1)	15.2985(1)
v, Å ³	218.91(1)	227.89(1)
R _{Bragg}	0.007	0.008
R _{wp}	0.015	0.014
GOF	1.07	1.37

ПОИСК НОВЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ ОКСОГАЛОГЕНИДОВ ВИСМУТА В РАМКАХ МОДУЛЬНОГО ПОДХОДА

Д. Н. Лебедев, Д. О. Чаркин

МГУ им. М.В. Ломоносова

Слоистые перовскиты привлекают пристальное внимание из-за уникального богатства кристаллохимии и прикладных свойств. Потребность в направленном синтезе новых представителей ставит вопрос о критериях априорной оценки возможности их существования. Современным инструментом конструирования новых структурных типов является модульный подход, рассматривающий слои и/или их сочетания как двумерно-бесконечные фундаментальные строительные единицы (ФСЕ) [1]. Для точных формулировок критериев существования и взаимосвязи между составом, структурой и свойствами необходимы систематические исследования наиболее перспективных классов соединений. Это особенно актуально при конструировании сложных структур, когда возникают дополнительные факторы, влияющие на свойства.

Объект исследования – сегнетоэлектрик ауривилиусовского типа γ - Bi_2WO_6 (**1**), структура которого соответствует последовательности слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{WO}_4]$ и соединения с производными структурами (тип **2** – $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{W}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{X}]$, тип **3** – $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{W}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Q}_{0,6}\text{X}_2]$; M – переходный металл, X – галоген, Q – щелочной металл). В отличие от **1**, почти не образующего твердых растворов, в **2** – **3** химический состав ауривилиусовского фрагмента существенно расширяется [2]. Однако, современные данные разрознены и не позволяют провести системный анализ.

Нами систематически изучены возможности замещения в **1** – **3**. Замещение Bi^{3+} на Ln^{3+} возможно в **2** (в отсутствии Pb^{2+}) и **3**, а на Pb^{2+} – только в структуре **2**, в остальных случаях происходит распад на нейтральные фрагменты с простыми, менее напряженными структурами. Самые широкие возможности для замещения W^{VI} на катионы с меньшим зарядом (более 20) предоставляет структура **3**, поскольку степень замещения в ней минимальна. Данные по растворимости U^{VI} в структуре **3** позволили предсказать и получить протяженные твердые растворы в системе Bi_2WO_6 – Bi_2UO_6 .

Полученные данные позволяют выделить основные факторы, определяющие существование структур типа **2** и **3**: присутствие слоев с нецелочисленным зарядом и совместимость геометрических параметров электронеутральных фрагментов.

Работа поддержана РФФИ, грант № 09-03-01064-а.

Литература.

1. Ferraris G., in: *Modular aspects of Minerals*, Merlino S. (Ed.), Budapest, Eötvös Univ., 1997, 275.
2. Charkin D. O. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008, 53(13), 1977.

ПРИРОДНЫЕ РТУТЬСОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФОСОЛИ: НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ

С. А. Магарилл, С. В. Борисов, Н. В. Первухина

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
svetlana@che.nsk.su*

Многие ртутьсодержащие минералы из класса сульфидов и сульфосолей имеют в основе строения структурный тип сфалерита (ZnS) – высокосимметричную структуру, где оба компонента занимают позиции с высокой точечной симметрией, обеспечивающей устойчивую ориентацию направленных межатомных взаимодействий. На примерах исследованных нами структур минералов показано, что эта геометрическая матрица для катионов и анионов стремится сохраниться при изменении химического состава, вызываемого миграцией элементов в природных условиях. Изучены особенности составов и строение (метод РСТА) минералов галхаита $[(Cu,Zn)_{0,98}Hg_{4,83}](Cs_{0,71}Tl_{0,14})(As_{3,44}Sb_{0,56})S_{12}$, (месторождение Чаувай, Кыргызстан), акташита $Cu_6Hg_3As_4S_{12}$ (месторождение Акташ, Россия), швацита (Hg-содержащего теннантита) $Cu_{11,26}Hg_{0,75}As_{2,83}Sb_{1,17}S_{13}$, (месторождение Акташ), ливингстонита $HgSb_4S_8$ из Хайдаркана (Кыргызстан), Sb-содержащего лаффиттита $AgHg(As,Sb)S_3$ из Чаувая (Киргизия). Результаты проведенных кристаллохимического и кристаллографического анализов исследованных соединений в совокупности с полученными ранее результатами подтверждают основные принципы кристаллообразования: 1. *Ведущая роль в образовании кристаллических структур систем параллельных равноудаленных плоскостей, точки пересечения которых определяют расположение атомов.* Катионные матрицы с разным распределением и соотношением катионов различных сортов сохраняют идентичную геометрию. 2. *Автономность упорядочения разных сортов атомов.* В рассмотренных структурах можно говорить об эффектах независимого упорядочения катионов и анионов, хотя геометрии катионных и анионных матриц подобны. 3. *Приверженность анионов серы к зеркальной симметрии, идеально упорядочивающей положение атомов по одной координате.* В сфалеритовой структуре β -HgS, в галхаите, шваците атомы серы занимают частные позиции на диагональных зеркальных плоскостях, разделенных расстояниями, кратными 3,8 – 4,1 Å. В низкосимметричных структурах тоже часто просматривается псевдозеркальная симметрия (структуры кристита, ливингстонита). 4. *Эффект кластерирования, фрагментации, «строительных блоков».* Если силы упорядочения меньше сил взаимодействия атомов в некоторой атомной группировке, то при кристаллизации эта группировка заметно не меняет взаимного расположения атомов и ее можно считать как единый объект с центром в центре массы. Примером могут служить группировки $[As_4S_{12}]^{12-}$ в акташите, $[(Cs,Tl)S_{12}]^{23-}$ в галхаите.

Грант РФФИ №08-05-00087.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРТЕХНЕТАТА И ПЕРРЕНАТА АНИЛИНИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ И НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. Я. Марук, М. С. Григорьев, К. Э. Герман

*Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 г. Москва, Россия,
amaruk@list.ru*

Пертехнетат и перренат анилина получены нейтрализацией чистого анилина водными растворами технециевой и рениевой кислот соответственно. Проведен рентгеноструктурный анализ монокристаллов полученных соединений при температурах 100 К и 293 К (автодифрактометр Bruker KAPPA APEX II). Соли пертехнетата и перрената анилина изоструктурны, кристаллизуются в пространственной группе симметрии $P2_1/c$. Оба соединения при 293 и 100 К имеют две различные модификации, отличающиеся параметром a .

Температура, К	293		100	
	Формула	(C ₆ H ₅ NH ₃)TcO ₄	(C ₆ H ₅ NH ₃)ReO ₄	(C ₆ H ₅ NH ₃)TcO ₄
a, Å	9.8388(2)	9.8714(4)	19.3883(2)	19.4552(8)
b, Å	5.8992(1)	5.9729(2)	5.8769(1)	5.9121(2)
c, Å	14.6540(2)	14.6354(5)	14.5405(3)	14.5319(5)
β, град.	100.7223(9)	100.450(2)	100.6239(7)	100.365(2)
R1	0.0254	0.0198	0.0181	0.0190

Обе кристаллические модификации можно описать как чередующиеся катионные и анионные слои, параллельные плоскости (100). При 293 К $Z = 4$ при одной независимой формульной единице. При 100 К ячейка удваивается без изменения мотива структуры за счет сдвигов катионов и анионов, что дает в результате $Z = 8$ при двух независимых формульных единицах.

Статистика экспериментальных интенсивностей при комнатной температуре указывает на псевдо-А-центрированность, обусловленную расположением тяжелых атомов. Псевдо-А-центрированность сохраняется и при 100 К для уменьшенной вдвое ячейки.

Существенное различие между двумя модификациями заключается в прочности и количестве водородных связей: в низкотемпературной модификации количество и прочность Н-связей возрастает. При 293 К Н-связи, среди которых одна пара бифуркатных связей и две простых связи, объединяют катионы и анионы в цепочки в направлении [010]. При 100 К реализуется значительно более сложная двумерная система водородных связей, основным отличием которой является то, что Н-связи при каждом анионе в ней связаны с двумя катионными слоями по обе стороны.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОЛИКАТЕНАЦИЕЙ ДВУПЕРИОДИЧЕСКИХ АТОМНЫХ ГРУППИРОВОК

Т. Г. Митина, В. А. Блатов

Самарский государственный университет, г. Самара, Россия

С помощью комплекса компьютерных программ TOPOS (<http://www.topos.ssu.samara.ru>) проведено топологическое исследование всех известных в настоящее время координационных соединений с поликатенацией двупериодических атомных группировок. В Кембриджской базе данных было найдено 273 таких соединений, из которых параллельным и наклонным типом поликатенации слоёв характеризуются 163 и 108 соединений соответственно, причем в одном случае оба типа поликатенации присутствуют одновременно. Средствами комплекса TOPOS были рассмотрены упрощенные представления структуры комплексных группировок, в которых узлами сетки являлись атомы металла и центры тяжести полидентатных лигандов. Наиболее распространенным типом топологии слоя в упрощенном представлении является квадратная сетка **sql** (161 соединение), 65 соединений имеют топологию гексагональной сетки **hcb**, на третьем месте находится топология 4.8^2 -**fes** (13 случаев). Найдена сильная корреляция между типом координации лиганда, координационным числом центрального атома и глобальной топологией сетки. Так, среди соединений с **sql** типом топологии в 146 соединениях атом металла в узлах структуры связан с 4 мостиковыми лигандами. Из них в 122 соединениях все мостиковые лиганды являются бидентатными. В 83 таких соединениях атом металла имеет КЧ = 6 и связан с 4 бидентатно-мостиковыми и 2 монодентатно-концевыми лигандами. Среди соединений с **hcb** типом топологии наиболее распространены структуры с 3 бидентатно-мостиковыми и 2 бидентатно-концевыми лигандами у атома металла. Показано, что полученные результаты могут быть использованы для направленного дизайна кристаллов, содержащих переплетающиеся двупериодические комплексные группировки.

СТРУКТУРНАЯ АТТЕСТАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{VI}(\text{CR,FE})\text{VOX}$

З. А. Михайловская¹, С. А. Петрова², Е. В. Величко¹, М. В. Морозова¹,
Ю. В. Емельянова¹, Е. С. Бянова¹

¹Уральский государственный университет

²Институт металлургии УрО РАН

В последнее десятилетие проводятся интенсивные исследования твердых растворов на основе ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-d}$, получивших общее название VIMEVOX . Интерес к этим соединениям возник благодаря их высокой кислородно-ионной проводимости и значительной каталитической активности при относительно низких температурах. Для успешного применения материал должен обладать термической стабильностью, иметь высокую проводимость, коэффициент термического расширения, близкий к КТР компонентов предполагаемых устройств.

Выполнены высокотемпературные рентгеноструктурные исследования и проведено уточнение кристаллической структуры твердых растворов $\text{VI}(\text{CR,FE})\text{VOX}$ (дифрактометр D8 ADVANCE, высокотемпературная камера НТК 1200) в диапазоне температур 30–750°C на воздухе. Определены области существования полиморфных модификаций: орторомбическая кристаллизуется при $0.1 \leq x \leq 0.3$ для VICRVOX , при $x < 0.2$ для VICRFEVOX ; тетрагональная, соответственно при $x \geq 0.4$ и $x \geq 0.2$. Для некоторых составов характерны фазовые переходы из орторомбической в тетрагональную модификацию при нагревании, при этом происходит линейный рост объема элементарной ячейки на фоне немонотонного изменения других параметров. Параметры a , b , c так же нелинейно уменьшаются при охлаждении, испытывая гистерезис, однако объем элементарной ячейки всегда меняется по линейному закону. Причиной необычного поведения структур VICRVOX , $\text{VI}(\text{FE,CR})\text{VOX}$ может быть вариация степеней окисления хрома и ванадия, приводящая к появлению промежуточных фазовых переходов, наблюдаемых только при нагреве образцов.

Уменьшение парциального давления кислорода (до $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-2}$ атм) при циклическом нагревании-охлаждении переводит устойчивую тетрагональную модификацию $\text{VI}(\text{CR,FE})\text{VOX}$ в более низкосимметричную орторомбическую модификацию, сохраняемую в дальнейшем. Структурные изменения сопровождаются изменением энергии активации проводимости, КТР и наличием эффектов на кривых ДТА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 07-03-00446, проекта «Развитие научного потенциала высшей школы» №16015, Федерального агентства по науке и инновациям.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ОКСАЛАТОАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА

Н. А. Неклюдова¹, А. В. Вологжанина², Л. Б. Сержкина¹, В. Н. Сержкин¹

Самарский государственный университет, г. Самара, Россия

Гетеролигандные комплексы урана(VI), содержащие одновременно ацетат- и оксалат-ионы, описаны более 40 лет назад, однако лишь недавно появились первые данные об их строении. К настоящему времени установлена кристаллическая структура только $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]. В настоящей работе осуществлен синтез и впервые изучено строение новых оксалатоацетатуранилатов гуанидиния и калия.

Взаимодействием оксалата уранила с ацетатом гуанидиния в присутствии ледяной уксусной кислоты в водном растворе получили игольчатые кристаллы, которые по данным химического анализа имели состав $(\text{CN}_3\text{H}_6)_5(\text{UO}_2)_3(\text{O})(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (I). Взаимодействие ацетата уранила с оксалатом калия привело к образованию $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_4(\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II). Проведено полное рентгеноструктурное исследование монокристаллов I и II.

Экспериментальный материал получен на автоматическом дифрактометре Bruker Smart APEX II, структуры расшифрованы методом тяжелого атома, значения R-фактора для I и II равны 0.0888 (3490 независимых отражений) и 0.0323 (3639) соответственно. I кристаллизуется в ромбической сингонии, параметры элементарной ячейки: $a = 20.563(9)$, $b = 17.262(7)$, $c = 10.194(5)$ Å, пр. гр. Pnma, $Z = 4$, $V = 3619(3)$ Å³. II кристаллизуется в триклинной сингонии, параметры элементарной ячейки: $a = 7.6777(6)$, $b = 7.9149(7)$, $c = 10.8729(9)$ Å, $\alpha = 72.379(3)$, $\beta = 86.430(2)$, $\gamma = 87.635(2)^\circ$, пр. гр. P 1, $Z = 1$, $V = 628.33(9)$ Å³.

Координационным полиэдром атома урана в I и II является пентагональная бипирамида UO_2O_5 , в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода ионов уранила. Группировки UO_2^{2+} имеют симметричное и почти линейное строение. Основной структурной единицей I являются тримеры состава $[(\text{UO}_2)_3(\text{O})(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{5-}$, относящиеся к кристаллохимической группе $\text{A}_3\text{M}^3\text{M}^2_2\text{B}^2\text{B}^{01}_3$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{M}^3 = \text{O}^{2-}$, $\text{M}^2 = \text{OH}^-$, $\text{B}^2 = \text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{B}^{01} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) комплексов уранила.

Структура II образована цепями состава $[(\text{UO}_2)_4(\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, относящимися к кристаллохимической группе $\text{A}_4\text{M}^3\text{K}^{02}\text{B}^2\text{M}^2_2\text{M}^1_2$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{M}^3 = \text{O}^{2-}$, $\text{K}^{02} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{B}^2 = \text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{M}^2 = \text{OH}^-$, $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$). Следует также отметить, что I и II представляют собой относительно редкий пример соединений U(VI), в структуре которых присутствует мостиковый ($\text{M}^3 \equiv \mu_3$) ион O^{2-} , образующий тример $\text{O}(\text{UO}_2)_3$.

Связывание тримеров I и цепей II в трехмерный каркас осуществляется за счет электростатических взаимодействий с внешнесферными катионами гуанидиния или калия, а также за счет системы водородных связей.

Литература.

1. Сержкина Л.Б., Вологжанина А.В., Неклюдова Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т.53. № 8. С. 1285.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ ДИОКСИДА ОЛОВА

С. Д. Никитина¹, И. В. Синев², С. В. Потапов¹, Н. С. Бирюкова², В. В. Симаков¹

¹*Саратовский государственный технический университет,
simakov@sstu.ru*

²*Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского*

В последнее время особое развитие получили методы формирования новых объектов исследования наноструктурированных полупроводниковых материалов, что стимулирует интерес к проблеме взаимосвязи структуры и свойств этих материалов. Исследование влияния структуры на свойства мезопористых материалов важно не только с фундаментальной, но и с прикладной точки зрения, так как пористые полупроводники (например, пористый кремний) и приборы на их основе часто применяются в неравновесных условиях. Целью исследования было изучение влияния структуры на газочувствительные свойства слоев диоксида олова.

В работе исследовался процесс синтеза наноструктурированных слоев диоксида олова в ВЧ-магнетронном разряде. Характеризация слоев проводилась с помощью атомно-эмиссионной, оже-электронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, дифракции

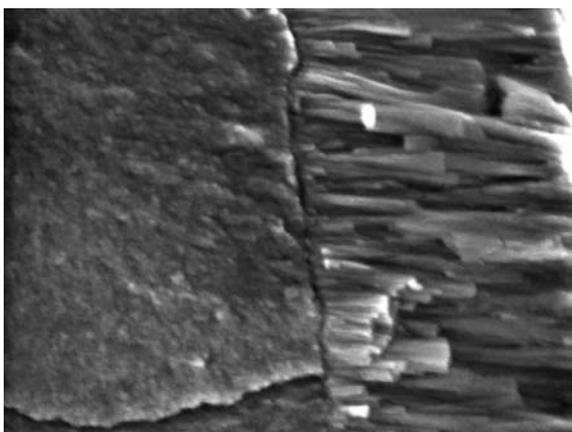


Рис. SEM-изображение слоев SnO₂

рентгеновских лучей, электронографии. Установлено, что при низкой температуре подложки слои формировались в виде большого числа островков докритического размера. Питание островков осуществлялось анизотропным масс-потокком, кроме того они подвергались воздействию анизотропного распылением ионов с энергией до 200 эВ. За счет анизотропии осаждения и частичного распыления преимуществом роста пользовались грани кристаллитов, параллельные подложке. В результате образовывалась текстурованная пленка, состоящая из кристаллитов, характерные размеры

поперечного сечения которых находился в диапазоне 20–40 нм. Межкристаллитное пространство включало поры в виде каналов с поперечными размерами в несколько десятков нанометров и длиной до 1 мкм. Поверхность пор была покрыта аморфным слоем, по составу близким к SnO.

Результаты исследований могут найти применение при получении газочувствительных структур, а также в нано медицине для решения задач управления сечением каналов в дентине или ускорение процессов приживления в системе имплант – кость.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ В МОРФОТРОПНЫХ РЯДАХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ И ЗНАЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ СООТНОШЕНИЙ В СТАБИЛИЗАЦИИ СТРУКТУР

А. А. Новикова, В. Б. Налбандян

*Южный федеральный университет, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7
Донской государственный технический университет, 344000,
г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1
anastasianovik@mail.ru, vbn@sfedu.ru*

Высокие КЧ и большая плотность упаковки (если это не результат внешнего давления) – признак большой прочности структуры. В литературе даже есть попытки (Jenkins et al., 1999, 2000, 2002) напрямую связать мольный или формульный объем с энергией ионной решетки. При этом, правда, формульный объем соединения считается аддитивной функцией ионных объемов, а в данной работе, наоборот, анализируются отклонения от аддитивности. Например, при взаимодействии типичных основных оксидов с типичными кислотными КЧ обычно повышаются, а суммарный объем уменьшается. Основные оксиды (K_2O , BaO) не очень устойчивы и активны из-за избыточного объема катионов, а типичные кислотные оксиды (SO_3 , Mn_2O_7) – из-за избыточного объема «анионов» кислорода: в обоих случаях слишком много одноименных контактов. При их соединении объемное соотношение приближается к оптимуму, энтальпия – к минимуму.

Продолжен начатый много лет назад анализ скачков формульных объемов при морфотропных переходах, вызванных возрастанием радиуса катиона в ряду соединений одного формульного типа. Исследование более ста пятидесяти морфотропных рядов подтверждает, что классическое «правило гомологии» (крупнее катион – выше КЧ – больше плотность упаковки) хорошо работает только при замещении более мелких катионов в сложных оксидах. Но, когда замещаются крупные катионы на ещё более крупные, плотность упаковки обычно падает. Поэтому в средней части некоторых морфотропных рядов наблюдается минимум формульного объема, т. е. максимум плотности упаковки. Сделана попытка найти общие условия появления таких минимумов.

Помимо общетеоретического интереса, анализ скачков объема может быть полезен для прогноза фазовых переходов при высоких давлениях. В частности, постперовскитные фазы могли быть предсказаны давно, если бы мы обратили внимание на выпадение $CaIrO_3$ из ряда перовскитов $CaMO_3$. Другие выпадения, выявленные в данной работе, позволили найти много грубых ошибок в опубликованных кристаллографических данных.

ПОЛИМОРФИЗМ И МОРФОТРОПИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$

В. Б. Налбандян

*Южный федеральный университет, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7
vbn@sfedu.ru*

Перовскитные твёрдые растворы $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ – давно известные сегнетоэлектрики. Интерес к ним возродился в последние годы из-за ограничений на Рb-содержащие материалы. Большинство авторов согласно, что лучшие пьезоэлектрические свойства имеет керамика вблизи $x = 0,12$, однако сведения о положении границы перовскитных твердых растворов, границах морфотропных областей (МО), температурах фазовых переходов и даже о симметрии фаз противоречивы. Данная работа направлена на поиск причин противоречий и проверку общих закономерностей. Основные результаты следующие.

1) Как уже указывалось ранее (но до сих пор не осознано физиками), растворимость LiNbO_3 в твёрдом NaNbO_3 резко уменьшается при понижении температуры, и одна из причин противоречий – частичный распад пересыщенного твёрдого раствора; степень распада зависит от режима охлаждения, которому обычно не придают значения.

2) Фазовый состав образцов, закалённых при 1000°C , за 27 лет хранения на воздухе не изменился: при $x \leq 0,05$ симметрия орторомбическая (O), при $0,12 \leq x \leq 0,24$ – ромбоэдрическая (R), а в МО эти две фазы сосуществуют. В отличие от системы $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (ЦТС), в МО не найдено промежуточной моноклинной фазы, хотя Si(Li) детектор позволял вести съёмки на синглете CuK α и более уверенно анализировать малые расщепления рефлексов.

3) Как и в системе ЦТС, параметры псевдокубических ячеек изменяются не только в гомогенных областях, но и в МО в направлении сближения метрик ячеек.

4) Фазовые переходы растянуты по температуре и имеют весьма сильный термический гистерезис. Даже если удалось избежать выделения LiNbO_3 (ниже 500°C скорость этого процесса ничтожна), фазовый состав зависит от термической предыстории. Например, образец с $x = 0,09$ после закалки при 1000°C является смесью O + R, после нагревания до 450°C и возврата к 25°C – чистой O-фазой, а после охлаждения до минус 145°C и возврата к 25°C – чистой R-фазой, причем параметры их ячеек совпадают с их параметрами в исходной смеси.

5) Из п. 3 и 4 следует, что в МО сосуществуют не взаимно насыщенные твёрдые растворы, чьи составы отвечают её границам, а две фазы почти одинакового состава.

6) При нагревании R-фаза с малым x переходит в O, а с большим x – в тетрагональную фазу, так что должна быть ещё одна МО: O + T. Она находится в стадии изучения.

7) Продажный оксид ниобия, даже «особо чистый», по условиям технологии может содержать неконтролируемую примесь фтора. Это – третья причина противоречий в фазовом составе. Так, образец с $x = 0,12$, синтезированный с заменой малой части Na_2CO_3 на NaF и закалённый так же, как и остальные, представляет собой чистую O-, а не R-фазу.

НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ВЫСОКОПРОВОДЯЩИХ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ – ТРИ РАЗНЫХ СВЕРХСТРУКТУРЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ОТ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО СЛОИСТОГО ТИПА P2

В. Б. Налбандян, А. А. Петренко, М. А. Евстигнеева

*Южный федеральный университет, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7
vbn@sfnedu.ru*

Ранее в нашей лаборатории была обнаружена высокая катионная проводимость гексагональных фаз $\text{Na}_x(\text{M},\text{Ti})\text{O}_2$ ($x = 0.6\text{--}0.7$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Li}$) с двумя бруситоподобными кислородно-октаэдрическими слоями $(\text{M},\text{Ti})\text{O}_{6/3}$ в элементарной ячейке (тип P2, симметрия $\text{P6}_3/\text{mmc}$). Предполагалось, что разупорядоченность Na^+ по межслоевым призмам обусловлена разупорядоченностью гетеровалентных катионов $\text{Ti}(4+)$ и $\text{M}(3+, 2+ \text{ или } 1+)$ в кислородных октаэдрах. В данной работе твердофазным синтезом получены структурно родственные теллураты $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ ($\text{M}=\text{Co},\text{Ni},\text{Zn}$) и $\text{Na}_2\text{LiFeTeO}_6$. Их кристаллические структуры определены полнопрофильным анализом порошковых рентгеновских данных. Из-за большого различия степеней окисления $\text{Te}(6+)$ и $\text{M}(2+, 1+)$ размещение этих катионов в кислородно-октаэдрическом слое полностью упорядочено, так что октаэдры TeO_6 не имеют общих вершин и рёбер. Это реализуется в виде трёх разных сверхструктур с $a = a_0\sqrt{3}$, где $a_0 \approx 3 \text{ \AA}$. В отличие от бертоллидных фаз $\text{Na}_x(\text{M},\text{Ti})\text{O}_2$, новые соединения – стехиометрические: не удаётся варьировать содержание натрия (x) замещениями $\text{Te}(6+)/\text{M}(2+)$. Тем не менее, сохраняются разупорядоченность Na^+ по нескольким сортам призм и высокая катионная проводимость: 4–11 См/м при 300°C даже у керамики малой плотности.

При $\text{M} = \text{Ni}$ расположение октаэдрических катионов повторяется через полпериода с: существуют колонки $\text{Ni Ni Ni Ni} \dots$ и $\text{Te Te Te Te} \dots$, симметрия $\text{P6}_3/\text{mcm}$. При $\text{M} = \text{Co}$ расположение октаэдрических катионов повторяется только через целый период с: существуют колонки $\text{Co Te Co Te} \dots$ и $\text{Co Co Co Co} \dots$, симметрия P6_322 . Эта структура определена нейтронографически (L. Viciu et al., 2007) и воспроизведена в данной работе. Уже при небольшом легировании никелевого соединения ($\text{Na}_{2.1}(\text{Ni}_{1.9}\text{Li}_{0.1})\text{TeO}_6$) тоже получается структура P6_322 . При $\text{M} = \text{Zn}$ структуру тоже успешно уточнили в рамках модели P6_322 , игнорируя несколько крайне слабых отражений, которые указывали на орторомбическую примитивную ячейку с $b/a \approx \sqrt{3}$. Но у $\text{Na}_2\text{LiFeTeO}_6$ орторомбическая деформация уже очевидна по расщеплению рефлексов ($b/a = 1,723$), и структура уточнена в рамках группы $\text{P2}_12_12_1$. Жёсткая часть структуры несущественно отличается от гексагональной, а понижение симметрии связано, по-видимому, с упорядочением натрия. Около 390°C соединение переходит в фазу P6_322 .

Неожиданно большая заселенность Na найдена в призмах, имеющих общую грань с октаэдром TeO_6 (или даже с двумя при $\text{M} = \text{Ni}$). Это объяснено влиянием более далёких соседей.

Работа поддержана внутренним грантом ЮФУ (К-07-Т-20) и грантом Международного центра дифракционных данных (00-15).

ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОГРАФИИ ПРИРОДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Н. И. Наумкина, Т. З. Лыгина

ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»,
naumkina-n@rambler.ru



Рис. 1. Разнообразие минеральных форм кремнезема

Будучи одним из самых распространенных в земной коре, диоксид кремния (свободный кремнезем) востребован в народном хозяйстве в силу его широко развитого полиморфизма (рис. 1). Фазовая диагностика, определение структурных характеристик хорошо окристаллизованных минералов (например, кварц) методами рентгенографии сложности не представляют, но весьма затруднительны в случае с квазикристаллическими или аморфными агрегатами. Таковой является опал-кристобалит-тридимитовая (ОКТ) фаза, сложенная кристобалитовыми и тридимитовыми фрагментами структуры с различной степенью раскристаллизации. Тонкодисперсное или скрытокристаллическое состояние таких объектов не позволяет использовать монокристалльные методы определения структурных характеристик. Профильный метод анализа дает возможность одновременно рассчитать структурные данные и определить количественные соотношения между фазами. Информативной является область $18-27^{\circ}2\theta$ медного излучения, где фиксируется основной аддитивный рефлекс ОКТ-фазы, другие рефлексы такого интереса не представляют (рис. 2). Выбор модели для построения теоретических дифрактограмм должен определяться фазовым составом, генезисом минералов, результатами других методов. Сугубо математический подход даст неоднозначный результат расчета соотношений между опалом – кристобалитом – тридимитом в ОКТ-фазе, т.к. существуют высоко- и низкотемпературные полиморфные модификации кремнезема. Для разупорядоченного опала оптимальной является профильная функция pseudo-Voigt, для кристаллических фаз – Pearson VII или Fundamental Parameter

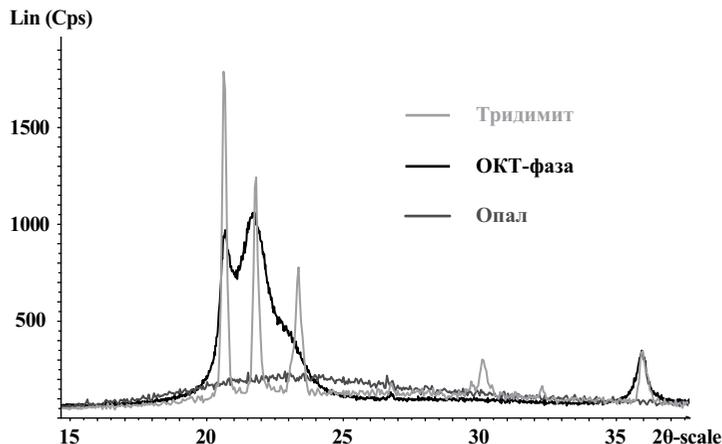


Рис. 2. Дифрактограммы от аморфного и упорядоченного кремнезема.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ KTiOPO_4 , ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ

Н. Е. Новикова¹, Н. И. Сорокина¹, О. А. Алексеева¹, И. А. Верин¹,
Е. И. Агапова², В. И. Воронкова²

¹Институт кристаллографии РАН, г. Москва

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

В настоящее время существует обширное поле соединений со структурой титанил-фосфата калия KTiOPO_4 (КТР), образующих новый класс соединений сегнетоэлектриков-супериоников и отличающихся превосходными нелинейными оптическими характеристиками. Выполнено большое количество работ по исследованию строения и свойств данного семейства кристаллов с целью поиска кристаллов с улучшенными нелинейными оптическими характеристиками.

В данной работе исследовалось влияние цинка на особенности роста, свойства и структуру кристаллов КТР. Для выращивания кристаллов была использована спонтанная кристаллизация в четверной системе $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-ZnO-P}_2\text{O}_5$ при замещении от 0.5 до 10 мол. % TiO_2 на ZnO . Химический состав полученных кристаллов определяли на рентгеноспектральном микроанализаторе Camebax SX-50 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 30 нА. Структуру монокристаллов состава $\text{K}_{0.928}\text{Zn}_{0.036}\text{TiOPO}_4$ (КТР:Zn) исследовали с помощью четырехкружного автоматического дифрактометра CAD-4F фирмы Enraf Nonius (Mo K_α -излучение, графитовый монохроматор). Трехмерный массив структурных амплитуд получен в S сферы обратного пространства при максимальной величине $\sin\theta/\lambda = 1.22$ (щ/2и-сканирование). Обработка экспериментальных данных и все кристаллографические расчеты осуществлялись по комплексу программ JANA. Значения $R = 0.0160$ и $R_w = 0.0257$. При сравнении полученных результатов с данными о строении кристаллов КТР [1] не выявлены изменения в распределении электронной плотности в окрестностях TiO_6 -октаэдров и PO_4 -тетраэдров. Проанализировано состояние калиевой подрешетки в структуре и установлено, что позиции атомов K1 и K2 разупорядочены. Цинк локализован в каналах структуры в окрестности позиции атомов K2. Замещение калия цинком в структуре КТР:Zn приводит к появлению вакансий калия.

Измерение диэлектрической проницаемости монокристаллов КТР:Zn вдоль полярной оси показали, что примеси цинка практически не влияют на температуру Кюри, но при этом существенно увеличивают величину аномалии диэлектрической проницаемости. Кроме этого, с повышением содержания цинка в расплаве в области 300-600°C возрастают релаксационные максимумы температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Величина электропроводности, измеренная вдоль оси c на частоте 1 МГц в интервале температур 20-950°C, увеличивается на порядок в области низких температур с увеличением концентрации цинка.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-2192.2008.5) и РФФИ (грант № 09-02-00577-а).

Литература.

1. Новикова Н. Е., Верин И. А., Сорокина Н. И. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 854

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОРСКИХ Mn-МИНЕРАЛОВ И ИХ СИНТЕЗИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ

Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз, Т. Н. Григорьева

*Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
nadezhda@uiggm.nsc.ru*

Диагностика Mn-минералов, характеризующихся близким химическим составом, высокой дисперсностью и низкой структурной упорядоченностью, представляет определенную трудность, поэтому были использованы методы рентгенографии, ИК-, ЭПР- и мессбауровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что синтезированные Mn-био-продукты представляют собой сложную смесь 7.4А бернессита (I-группа) и 9.8А (II-группа) марганцевых минералов с вернадитом, а высокий фон на рентгенограммах свидетельствует о наличии в образце других рентгеноаморфных оксидов марганца и органической составляющей. Интересно, что 9.8А Mn-минерал был установлен в опытах, проведенных только в присутствии морской воды, тогда как 7.4А Mn-минерал получен без нее. Одновременного присутствия 7.4А и 9.8А минеральных разновидностей в одном образце не было обнаружено [1]. В морских же отложениях Mn-минералы представлены разной степени кристалличности 7Å бернесситом, иногда с примесью 9.6 Å бузерита-I. При отжиге до температуры 105⁰С рефлекс 9.6 Å бузерита-1 полностью исчезает и его структура перекристаллизовывается в 7 Å бернессит, который при 200⁰С далее преобразуется в 4.9 Å оксид марганца.

У синтезированного 7.4 А бернессита при 200⁰С изменений на дифракционной картине нет, и только при 300⁰С – исчезает рефлекс 7.4А, а 3.61А и 2.42А превращаются в широкие, еле заметные полосы. Исследования ряда авторов установили, что в интервале температур 200–400⁰С разные по составу и степени кристалличности бернесситы Fe-Mn конкреций океана и континентальных образцов переходят в оксиды либо в рентгеноаморфное состояние [2].

Электронно-микроскопические картины показали, что природные и синтезированные Mn-минералы характеризуются сложными и существенно отличающимися текстурными и структурными рисунками, свидетельствующими о разнообразии процессов их образования, изучение которых представляет интерес в связи с выяснением происхождения и механизма формирования Fe-Mn конкреций.

Работа поддержана РФФИ, грант №09-05-00468

Литература.

1. Григорьева Т. Н., Дубинина Г. А., Мороз Т. Н., Пальчик Н. А. Минеральный состав оксидов Mn, синтезированных при участии микроорганизмов. Тихоокеанская геология. 1998, том 17, № 4, с. 59-64.
2. Штеренберг Л. Е., Дриц В. А., Сальнь А. Л., Калашникова Н. Л. Некоторые различия между бернесситами осадочного и гидротермального генезиса // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1989. №4. С.17-29.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СМЕШАННОВАЛЕНТНОГО СОЕДИНЕНИЯ – $\text{LiMn}_2\text{TeO}_6$

А. А. Поспелов, В. Б. Налбандян

*Южный федеральный университет, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7
vbn@sfnedu.ru*

Новое соединение получено твёрдофазным синтезом на воздухе. Соотношение электроположительных компонентов 1:2:1 установлено рентгенофазовым анализом соответствующей квазитройной системы, а содержание кислорода – окислительно-восстановительным титрованием. Триклинная элементарная ячейка найдена программой ИТО (J.W. Visser, 1969). Её параметры: $a = 5.1077(1)$, $b = 8.5707(1)$, $c = 5.0589(1)$, $\beta = 92.515(1)^\circ$, $\gamma = 92.092(2)^\circ$, $\delta = 89.818(2)^\circ$. Поскольку ни монокристаллов, ни подходящей структуры-прототипа не было, структура решена порошковым методом *ab initio* в рамках ф. гр. P1, ($Z = 2$), и лишь на последнем этапе было обнаружено некоторое сходство с $\text{Li}_2\text{TiTeO}_6$ (Pnn2, J. Choisnet et al., 1989). Две структуры, триклинная и ромбическая, имеют близкие размеры ячеек и основаны на двуслойной плотнейшей упаковке анионов кислорода, где катионы занимают $2/3$ октаэдрических пустот (хотя литий локализован не очень надёжно). Но в марганцевом соединении эта упаковка сильно деформирована. Длины и валентности связей, мало искажённое октаэдрическое окружение теллура однозначно указывают на то, что это теллулат $\text{LiMn}(2,5+)_2\text{Te}(6+)\text{O}_6$, а не теллурит $\text{LiMn}(3,5+)_2\text{Te}(4+)\text{O}_6$. Распределение степеней окисления марганца менее очевидно. Лишь одна из четырёх его позиций, судя по средней длине связи 2,05 Е и сумме связевых валентностей, занята марганцем (3+). Несмотря на характерный для этой степени окисления эффект Яна – Теллера, данный октаэдр является *наименее* искажённым. В трёх других группах MnO_6 средние расстояния (2,17-2,25 Е) и перепад расстояний значительно больше. Одна из них предположительно соответствует $\text{Mn}(2+)$, две другие – смешанным степеням окисления.

Упорядочение Li и Mn в каждой из двух позиций Li(1) и Li(2) структуры $\text{Li}_2\text{TiTeO}_6$ и размещение двух неэквивалентных катионов Mn в позициях Ti уничтожает плоскости п группы Pnn2, но не противоречит существованию оси 2, поэтому структура $\text{LiMn}_2\text{TeO}_6$ могла бы быть моноклинной (P2). Её триклинная деформация, вероятно, обусловлена эффектом Яна – Теллера и (или) взаимодействиями Mn-Mn. Она резко уменьшается при небольших отклонениях от стехиометрии или изоморфных замещениях. В сочетании с очень низкой проводимостью и признаками антиферромагнитного упорядочения это делает данную фазу интересной основой для поиска материалов с колоссальным магнитосопротивлением.

Работа поддержана внутренним грантом ЮФУ (К-07-Т-20) и грантом Международного центра дифракционных данных (00-15). Авторы благодарят Е. И. Серикову, С. Н. Полякова, В. В. Лукова и Б. С. Медведева за помощь в работе.

СЕМЕЙСТВО СЛОИСТЫХ МАГНИТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОВОДНИКОВ β'' -(BEDT-TTF)₄(H₃O⁺)[Fe(C₂O₄)₃]·G. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Т. Г. Прохорова¹, Л. В. Зорина², С. В. Симонов², С. С. Хасанов², Л. И. Буравов¹,
Р. П. Шибеева², Э. Б. Ягубский¹

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Моск. обл.

²Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Моск. обл.

С целью изучения влияния природы гостевой молекулы растворителя (G) на структуру и проводящие свойства кристаллов проведено детальное исследование катион-радикальных солей на основе бисэтилендитетрафульвалена (BEDT-TTF) с магнитными металлоксалатными анионами семейства β'' -(BEDT-TTF)₄(H₃O⁺)[Fe^{III}(C₂O₄)₃]·G. Кристаллы получены методом электрохимического окисления BEDT-TTF в растворе органического растворителя, содержащего определенное количество воды, в присутствии электролита (NH₄)₃Fe(C₂O₄)₃·3H₂O. В качестве растворителей в синтезах использовали бензонитрил (BN), нитробензол (NB), хлорбензол (CB), бромбензол (BB), фторбензол (FB), дихлорбензол (DCB), трихлорбензол (TCB), дибромбензол (DBB) и их смеси разного состава и пропорций. Получение качественных монокристаллов этого семейства представляет определенные трудности, связанные с низкой растворимостью электролита в органических растворителях, а также с проблемой получения смеси двух несмешивающихся жидкостей, воды и органического растворителя. В работе применена модифицированная методика синтеза, позволяющая получить качественные кристаллы для структурных и физических исследований.

В работе получены как известные соли с BN, CB, BB, FB, так и новые фазы – с DCB и со смешанным растворителем в разных соотношениях. В случае смешанных растворителей найдены соотношения компонентов смеси.

Моноклинные кристаллы этого семейства (пр. гр. C2/c) имеют слоистую структуру: органические доноры BEDT-TTF формируют проводящие слои β'' -типа, которые чередуются с анионными слоями. Комплексный анионный слой, помимо аниона [Fe^{III}(C₂O₄)₃]³⁻, включает катион гидроксония и нейтральные молекулы растворителя G. Структура слоя напоминает пчелиные соты. В вершинах гексагональной сетки чередуются парамагнитные Fe^{III} ионы и катионы H₃O⁺. Нейтральные молекулы растворителя G занимают гексагональные полости анионного слоя и стабилизируют его структуру. Размеры гексагональной полости остаются практически неизменными от кристалла к кристаллу, в то время как разные по форме и размеру молекулы растворителя могут занимать либо весь объем полости, либо только его часть, что влияет на степень беспорядка не только в анионном слое, но и в проводящем катион-радикальном слое. Было установлено, что крупные растворители, размеры которых заведомо превышают размер гексагональной полости анионного слоя, в большинстве случаев вообще не входят в состав образующихся кристаллов, или модифицируют упаковку проводящего слоя с изменением симметрии структуры. При использовании в качестве компонентов синтеза смеси растворителей TCB (или DBB) с растворителями меньшего размера, только последние найдены в составе анионного слоя.

Установлено, что в случае смеси растворителей BN и DCB в одной и той же реакции образуются кристаллы двух полиморфных модификаций: моноклинные – сверхпроводящие (T_c = 7 К) и ромбические – с полупроводниковыми свойствами.

Была найдена зависимость проводящих свойств кристаллов от состава гостевых молекул растворителей. Переход в сверхпроводящее состояние происходит только в кристаллах, содержащих BN, причем наблюдается зависимость температуры сверхпроводящего перехода от количества BN.

Работа поддержана РФФИ (07-03-91207-ЯФ, 09-02-00241) и программой ПРАН.

СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСНЫХ ХЛОРВИСМУТАТОВ С КАТИОНАМИ ПЕФЛОКСАЦИНИЯ

М. А. Пушилин, К. А. Гайворонская, А. В. Полищук, Э. Т. Карасева, В. Е. Карасев

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

История применения фторхинолонов как антибактериальных препаратов началась в 1962 году, когда в качестве побочного продукта синтеза противомаларийного средства хлорохина была получена налидиксовая кислота $C_{12}H_{12}N_2O_3$ (nlqH) – первый представитель противомикробных средств ряда хинолонов, внедренных в клиническую практику. В 80-х годах прошлого столетия, путем структурных модификаций nlqH созданы фторхинолоны, новый класс антибиотиков, отличающихся расширенным спектром действия. Однако, до настоящего времени nlqH и ее соединения с металлами представляют как научный, так и практический интерес благодаря антибактериальной активности и разнообразию протолитических форм препаратов на их основе. Настоящая работа посвящена рентгеноструктурному исследованию кристаллов комплексных хлорвисмутатов с протонированным и дважды протонированным катионами пепфлоксациния: $(C_{17}H_{21}N_3O_3F)_4[Bi_2Cl_{10}] \cdot 3H_2O$ (I), $(C_{17}H_{22}N_3O_3F)_4[Bi_3Cl_{15}]Cl_2 \cdot 3H_2O$ (II) и $(C_{17}H_{22}N_3O_3F)_4[Bi_2Cl_{10}]Cl_4 \cdot 8H_2O$ (III).

В соединении I ($a=13.828(3)$, $b=25.472(5)$, $c=12.742(3)$ Å, $\beta=94.660(4)^\circ$, пр. гр. C2/m) комплексный анион $[Bi_2Cl_{10}]^{4-}$ – димер из объединенных по общему ребру хлорвисмутатных октаэдров. Пепфлоксацин протонирован по атому азота пиперазинильного кольца.

В структуре II ($a=13.035(1)$, $b=26.550(2)$, $c=13.175(1)$ Å, $\beta=90.103^\circ$, пр. гр. P2₁/m) комплексный анион $[Bi_3Cl_{15}]^{6-}$ представляет собой триядерный хлорвисмутатный комплекс, в котором атомы висмута координированы хлором по вершинам искаженного октаэдра, а между собой объединены по общему ребру и общей вершине.

В структуре III ($a=14.420(1)$, $b=25.305(3)$, $c=12.636(1)$ Å, $\beta=90.028^\circ$, пр. гр. C2/m) комплексный анион $[Bi_2Cl_{10}]^{4-}$ – димер из объединенных по общему ребру хлорвисмутатных октаэдров. В соединениях II и III пепфлоксацин протонирован по карбонильным атомам кислорода и атомам азота пиперазинильных колец.

В работе обсуждаются особенности упаковки структур, сегрегация неорганической и органической составляющих соединений в кристаллической решетке.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В СТРУКТУРЕ ТУРМАЛИНОВ

И. В. Рождественская¹, О. В. Франк-Каменецкая¹, О. С. Верещагин¹,
О. Н. Лопатин², А. А. Золотарев¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет

²Казанский государственный университет

В минералогической практике при написании формул хром-содержащих турмалинов принято компенсировать дефицит алюминия в Z-позиции хромом. В русле этих представлений Комиссией по новым минералам международной минералогической ассоциации (КНМ ММА) в 1983 г. утвержден минерал хромдравит с идеальной формулой $\text{NaMg}_3\text{Cr}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$. Результаты уточнения кристаллических структур турмалинов с высоким содержанием хрома (2.18 и 5.13 форм. ед.) ([1], [2], соответственно) указывают на возможность вхождения хрома, как в Z, так и в Y-октаэдр. Исследованный нами ранее турмалин с предельно большим содержанием хрома (5.13 форм. ед.) [2] по общему составу практически соответствует открытому Е. В. Румянцевой [3] хромдравиту.

В настоящей работе с использованием новых данных по уточнению структур турмалинов с меньшим содержанием хрома (от 0.39 до 0.75 форм. ед.) проанализированы некоторые закономерности распределения катионов в структуре хром-содержащих турмалинов.

Наборы интенсивностей для определения кристаллических структур получены на автоматическом дифрактометре Nicolett R3 ($2\theta_{\max} = 80^\circ$) и STOE IPDS II ($2\theta_{\max} = 60^\circ$), MoK_α -излучение. Параметры элементарных ячеек приведены в табл. 1. Пр. гр. R 3m, Z = 3. Структуры уточнены до R-факторов 0.019 – 0.025 с помощью комплекса программ CSD [4].

Таблица 1. Кристаллохимические формулы и параметры элементарных ячеек Cr-турмалинов

	Формула	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
1	$(\text{Na}_{0.95}\square_{0.05})(\text{Mg}_{0.59}\text{Fe}_{0.28}\text{Cr}_{0.13})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_3(\text{OH})$	15.967	7.234	1597.2
2	$(\text{Na}_{0.76}\text{Ca}_{0.09}\text{K}_{0.01}\square_{0.04})(\text{Mg}_{0.53}\text{Al}_{0.22}\text{Cr}_{0.18}\text{Fe}_{0.04}\text{Ti}_{0.01}\text{V}_{0.01}\text{O}_{0.01})_3(\text{Al}_{0.89}\text{Mg}_{0.11})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_3(\text{O}_{0.64}(\text{OH})_{0.36})$	15.933	7.213	1585.8
3	$(\text{Na}_{0.66}\text{Ca}_{0.14}\square_{0.20})(\text{Mg}_{0.51}\text{Al}_{0.19}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.02}(\text{Ni}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn})_{0.03})_3(\text{Al}_{0.89}\text{Mg}_{0.11})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_3(\text{O}_{0.8}(\text{OH})_{0.2})$	15.933	7.213	1585.8
4	$\text{Na}(\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_3(\text{OH})$	15.926	7.210	1583.8
5	$(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.16})(\text{Mg}_{0.57}\text{Cr}_{0.43})_3(\text{Al}_{0.654}\text{Mg}_{0.198}\text{Cr}_{0.148})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$	15.997	7.287	1614.9
6	$(\text{Na}_{0.84}\square_{0.08}\text{K}_{0.07}\text{Ca}_{0.01})(\text{Cr}_{0.51}\text{Mg}_{0.24}\text{Fe}^{3+}_{0.21}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Ti}_{0.01})_3(\text{Cr}_{0.60}\text{Mg}_{0.35}\text{Fe}^{3+}_{0.05})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	16.130	7.403	1668.0

Примечание: 1 – 4 – наши данные, 5 – данные из работы [1], 6 – из работы [2].

Cr-содержащие турмалины принадлежат к серии твердых растворов с общей формулой $\text{Na}(\text{Cr}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_3(\text{Cr}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$. При содержаниях хрома меньше 1.2 форм. ед. (0.4 на позицию Y) весь хром входит в Y-октаэдр. Дефицит Al в Z-октаэдрах компенсирует Mg. При больших содержаниях происходит перераспределение атомов хрома между Y- и Z-позициями. Таким образом, вхождение хрома в структуру турмалина вызывает интенсивное разупорядочение распределения Mg, а иногда и Al, по октаэдрическим позициям. По мере увеличения Cr параметры элементарной ячейки существенно увеличиваются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 09-05-00769а.

Литература.

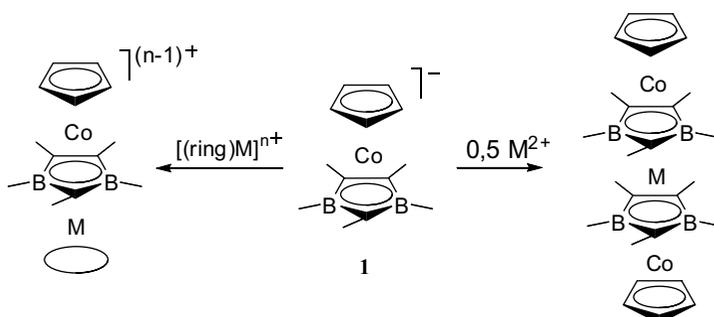
1. Nuber, B., Schmetzer, K. Neues Jahrb., 1979, 137, 184. [2]. Горская М.Г. и др. Сравнительная кристаллохимия. 1987, 49. [3]. Румянцева Е.В. ВМО, 1984, 478. [4]. Akselrud L.G., et al. Collected Abstracts XII Eur. Cryst. Meeting. Moscow. 1989. B. 3. P. 155.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ С ДИБОРОЛИЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ

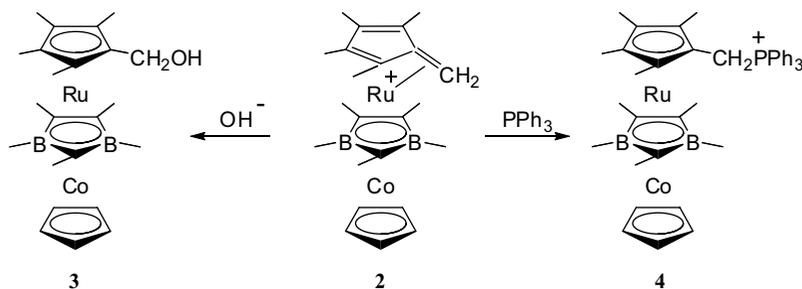
А. С. Романов, Д. В. Муратов А. Р. Кудинов, М. Ю. Антипин

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, г. Москва, Россия
asromanov5@gmail.com*

Одним из направлений наших исследований является изучение многопалубных комплексов с диборолильным лигандом. В результате реакции электрофильного стэкинга полусэндвичевых фрагментов $[(\text{ring})\text{M}]^{n+}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Ir}$; ring = benzene, p-cymene, Cp, Cp*, Cb*; $n = 1, 2$) с сэндвичевым анионом **1** были получены различные трехпалубные комплексы с высокими выходами. При взаимодействии с солями металлов ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) синтезированы различные четырехпалубные соединения с хорошими выходами.



В ходе нашей работы нами получено соединение **2**, представляющее собой первый пример стабилизации карбокатионного атома углерода в трехпалубном комплексе. Комплекс **2** образуется в результате отщепления гидроксида H^- от трехпалубного комплекса $\text{CpCo}(1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ тритил катионом $[\text{CPh}_3]^+\text{PF}_6^-$. Реакция **2** с KOH и PPh_3 приводит к образованию замещенных трехпалубных комплексов **3** и **4**, с высокими выходами. Структуры полученных в работе комплексов доказаны методом РСА.



Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук (Грант ОХ-1).

ВОДОРАСТВОРИМЫЙ НИТРОЗИЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА С ПЕНИЦИЛЛАМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ – НОВЫЙ NO-ДОНОР С ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМИ И ГИПОНТЕНЗИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Т. Руднева¹, К. Лысенко², Н. Санина¹

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

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва
ruta@icp.ac.ru

Открытие ключевой роли NO в таких важных физиологических процессах как вазодилатация и рост опухолевых клеток стимулирует исследователей к поиску новых соединений, способных генерировать NO, т. е. NO-доноров. В настоящее время нитрозильные комплексы негемового железа, являющиеся структурными и спектроскопическими аналогами кофакторов нитрозильных [2Fe-2S]-белков считаются наиболее перспективными для создания на их основе лекарственных препаратов. Ранее было установлено, что сера-нитрозильные комплексы железа с ароматическими лигандами м-N-C-S типа [1] гидролитически продуцируют NO в протонных средах, и поэтому могут использоваться в качестве высокоэффективных NO-доноров в хемотерапии [2]. Однако их широкое применение в клинике ограничивается их низкой растворимостью в воде и физиологических растворах.

В представляемой работе синтезирован водорастворимый комплекс железа с D-пеницилламином, изучено его молекулярное и электронное строение, а также потенциал NO-донорирования. По данным PCA комплекс состава $[\text{Fe}_2(\text{SNC}_5\text{H}_{11}\text{O}_2)_2(\text{NO})_4]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1) имеет центросимметричную биядерную структуру (рис. 1). Кристаллы имеют моноклинную сингонию, $P2_1$, $a = 6.1878(4) \text{ \AA}$, $b = 28.2739(17) \text{ \AA}$, $c = 7.8615(5) \text{ \AA}$, $\beta = 102.4557(14)^\circ$, $V = 1343.02(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_c = 1.771 \text{ г/см}^3$, $T = 100(2) \text{ К}$, $\mu = 0.71073 \text{ \AA}$, $m = 1.397 \text{ мм}^{-1}$, для 6012 отражений с $[I > 2\sigma(I)]$ $R1 = 0.0392$, $wR2 = 0.0811$. Параметры Мессбауэровского спектра $d_{\text{Fe}} = 0.085(2) \text{ мм/с}$ и $\Delta E = 0.913(4) \text{ мм/с}$ при $T = 293 \text{ К}$. В ИК-спектре комплекса две хорошо разрешенные полосы поглощения NO-групп с частотами валентных колебаний в области $1657\text{--}1807 \text{ см}^{-1}$, что предполагает частичный положительный заряд на NO. В рамках формализма Энмарка – Фелтма [3] и авторов [4] конфигурация атома железа в исследуемых нитрозильных комплексах d^7 (степень окисления +1, $S = 1/2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН «Фундаментальные науки – медицине» и гранта «Фонда содействия отечественной науке».

Литература.

1. Санина Н. А., Алдошин С. М., Изв. АН, Сер. Хим. 2004, 11, 2326
2. Борисова Л. М., Кубасова И. Ю., Киселева М. П. и др., Росс. Биотерапевт. Журн. 2007, 6, 1, 42
3. Enemark J. H., Feltham R. D., Coord. Chem. Rev. 1974, 13, 339;
4. Fontecave M., Pierre J.-L., Bull. Soc. Chim. Fr., 1994, 131, 620
5. Conrado C.L., Bourassa J.L., Egler C., Weckler S., Ford P.C., Inorg. Chem., 2003, 42, 2288;
6. Braden D. A., Tyler D. R., Organometallics, 2000, 19, 1175

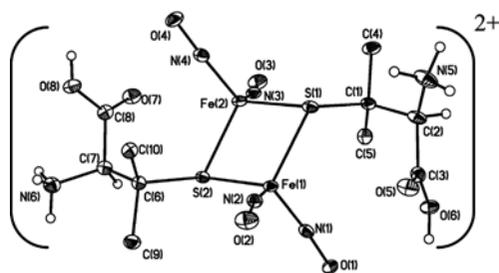


Рис. 1. Молекулярное строение нитрозильногокомплексного катиона соединения 1

АТОМНЫЕ РАДИУСЫ ЭЛЕМЕНТОВ В МОДЕЛИ БЛОЧНОГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Б. С. Семухин

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (ИФПМ СО РАН),
634021, г. Томск, пр. Академический 2/1, тел.: +7 (3822) 49-18-81; факс +7 (3822) 49-25-76*

Согласно принятой нами модели построения кристаллического вещества из иерархически соподчиненных блоков и зная из эксперимента по дифракции рентгеновских лучей размеры блоков, возможно определить кратчайшее расстояние между двумя частицами в плотноупакованной плоскости. Это расстояние равно ребру блока и величине атомного радиуса элемента, умноженного на число π , так как кратчайшее расстояние на К-поверхности есть дуга равная половине длины окружности.

Нами были рассчитаны эти эффективные атомные радиусы для большинства простых веществ таблицы Менделеева. Видно, что более половины веществ кристаллизуется в структуры, где основным типом связи является металлическая, атомная или ионная. Наблюдается совместная атомно-ионная связь, например, в Al, V, Mn, Fe. Большинство веществ первой группы (Li, Na, K, Rb, Cs) имеют такой смешанный тип связи. Напротив, ряд лантаноидов тяготеет в основном только лишь к ионному типу связи.

Эти выводы были получены при сравнении вычисленного нами атомного радиуса с уже известными радиусами по Гольдшмидту, Полингу или Захариазену. Таким образом, кроме естественно получаемого значения атомного радиуса, а не приведенного к координации 12 (все расчеты ребер блоков проведены для истинной, а не приведенной координации) получаем достаточно обоснованную методику определения типа связи в веществах, находящихся в кристаллическом состоянии.

Кроме того, все эмпирические правила получают свое объяснение. Правило Вегарда отражает тот факт, что при взаимодействии атомы с близкими атомными радиусами или вещества с близкими по размерам ребер блоками стремятся образовывать блоки с размерами ребер близкими исходным. Это правило хорошо подкрепляется критерием Юма – Розери, так как отличие размеров атомных радиусов на 8% означает и отличие на 8% размеров ребер единичных блоков. И наконец область гомогенности, ограниченная величиной несоответствия атомных радиусов в 15% есть область образования блоков. Таким образом, атомные радиусы по Гольдшмидту, приведенные к координационному числу 12 имеют достаточно ясный физический смысл.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ, ПОСТРОЕННЫХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПОЧЕК Mn_6 -КЛАСТЕРОВ И ПЕРИЛЕНА

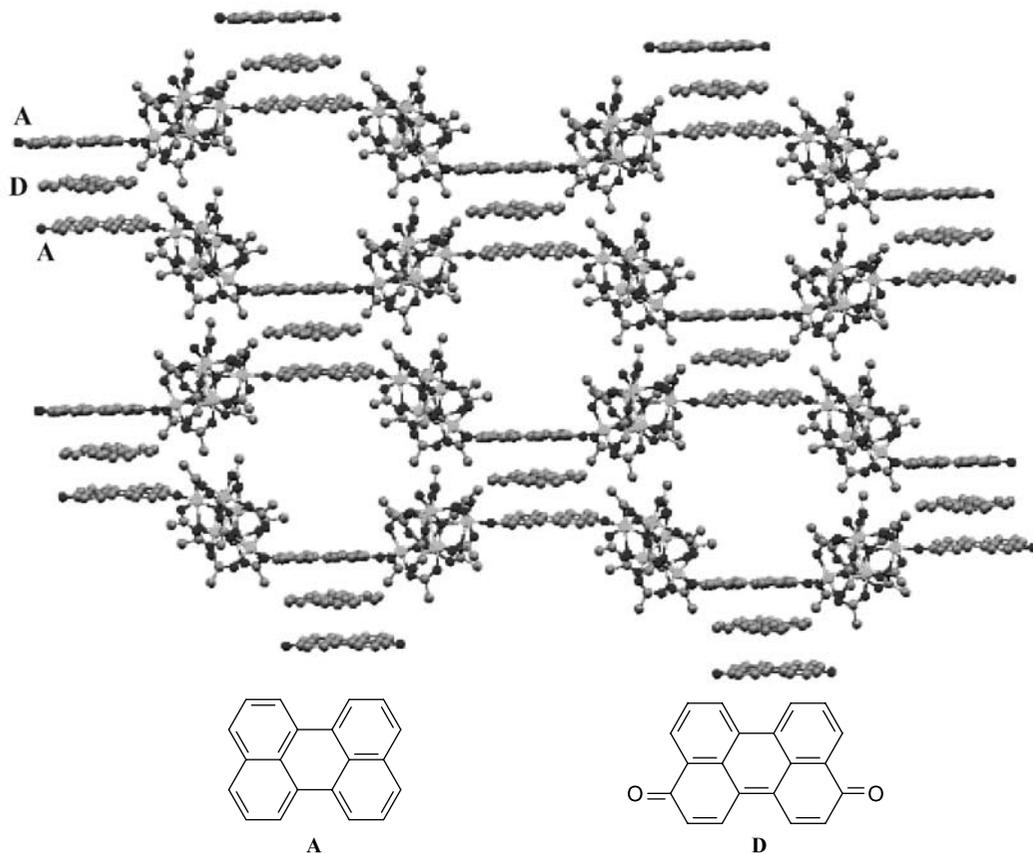
С. В. Симонов, Л. В. Зорина, С. С. Хасанов, Р. П. Шибаета,
А. В. Казакова, Н. Д. Куш, Э. Б. Ягубский

*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка
Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка*

В качестве продуктов, полученных в реакции $SMM-Mn_{12}CHCl_2CO_2$ с периленом ($C_{20}H_{12}$), были найдены два типа кристаллов **I** и **II**. Параметры ячейки монокристаллов **I** при 293 К: $a = 12.77(1)$, $b = 13.80(1)$, $c = 46.94(4)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 116.2(1)^\circ$, $V = 7420(12)$ Å³. Нам не удалось отобрать монокристалл **I**, подходящий для полного структурного анализа. Параметры ячейки монокристаллов **II** при 100 К: $a = 19.829(2)$, $b = 23.556(4)$, $c = 23.620(2)$ Å, $\alpha = 109.625(3)$, $\beta = 111.342(2)$, $\gamma = 98.625(3)^\circ$, $V = 9201(2)$ Å³, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$.

Был открыт новый полиядерный комплекс состава: $[Mn_6O_2(CHCl_2CO_2)_{10}(H_2O)_2(C_{20}H_{10}O_2)](C_{20}H_{12})$ (**II**), в котором полиметаллические цепи чередуются с молекулами перилена (**D**) (см. рис., атомы Cl лигандов опущены для ясности). Полимерные цепи состоят из кластеров $Mn_6O_2(CHCl_2CO_2)_{10}(H_2O)_2$, связанных молекулами периленхинона (**A**). Молекулы **D** и **A** упакованы плоскость к плоскости в тримеры с межплоскостным расстоянием 3.4 Å. Супрамолекулярный мотив из Mn_6 -кластеров и органических **A-D-A** тримеров имеет в кристалле поры размером ~ 2400 Å³ (что составляет около 26% от объема ячейки), которые образуют одномерные наноканалы вдоль направления $[111]$.

Работа поддержана РФФИ (07-03-91207-ЯФ, 09-02-00241) и программой Президиума РАН.



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЬЮТЕРНОГО НАНОСКОПА ДЛЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СЕРЫ

К. В. Скворцов, К. А. Потехин, А. В. Малеев, В. Г. Рау

*Владимирский государственный гуманитарный университет,
г. Владимир, тел.(4922)34-77-57
andr_mal@mail.ru*

Вариант простейшего наноскопа, предложенный и разработанный нами на основе модели послойного роста [1], ранее уже позволял получать в компьютерном эксперименте формы роста упаковочных полиэдров и выявлять числовые закономерности этого роста [2,3]. Предлагаемый в данной работе вариант наноскопа позволяет провести детальный анализ координационных связей и наноструктур, образующихся как следствие межмолекулярного взаимодействия. Алгоритм построения нанокластеров основан на использовании послойного радиального роста графа соседства молекулярных полиэдров в разбиении Дирихле [4].

В докладе представлены результаты моделирования и исследования наноструктур, построенных на основе молекулярной серы S_8 . Отдельно рассмотрены ее ромбическая и моноклинная модификации. На рисунке показана геометрия межмолекулярных связей, участвующих в образовании первой и второй координационных сфер. Молекулу, из геометрического центра которой выходят указанные отрезки, можно рассматривать как источник силового поля, а геометрические центры молекул, в которых заканчиваются отрезки – как вакантные места для молекул очередной координационной сферы. Молекулы, начиная со второй координационной сферы, могут взаимодействовать не только с одной молекулой из предыдущей координационной сферы, а с двумя и более.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-02-00576).

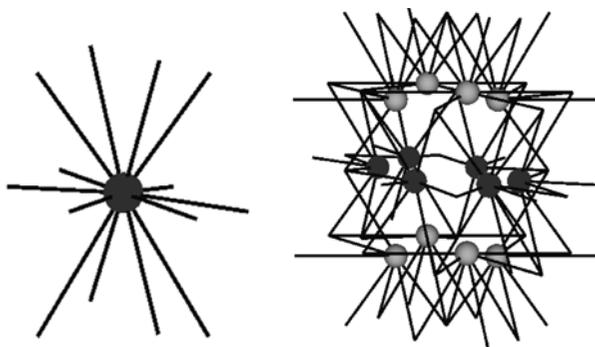


Рис. Нанокластеры ($15S_8$) и ($69S_8$) в компьютерном наноскопе

Литература.

1. Рау В. Г., Рау Т. Ф., Журавлев В. Г., Малеев А. В. // Кристаллография. 2002. Т. 47, № 5, с. 793-796.
2. В. Г. Рау, А. А. Пугаев, Т. Ф. Рау, А. В. Малеев // Кристаллография. 2009 (в печати).
3. Рау В. Г., Пугаев А. А., Рау Т. Ф. // Кристаллография. 2006. Т. 51., № 1., С. 8-16.
4. Fiscer W., Koch E. // Z. Krist. 1979. V.150. P.245.

О СЕТКАХ КРОТЕНХЕРДТА

Н. Л. Смирнова

*Московский Государственный Университет
snl194@mail.ru*

В настоящее время сетки Кеплера (К-сетки) введены в учебники по кристаллографии. Также достаточно хорошо известны и дуальные им сетки Лавеса (Л-сетки). Цифровые формулы для обозначения вершин тел Платона впервые введены Л. Шлефли в 1852 г. (3,3, 3,4 и др.). В 1953 г. Л. Ф. Тот и А. Ф. Уэллс обозначили цифровыми формулами вершины К-сеток и Л-сеток. К сожалению, они не указали, пользовался ли этими формулами кто-либо между 1852 г. и 1953 г. В каждой из 11 К-сеток вершины идентичны. Вершины с примыкающими к ним n -гонами представляем формулами V_n , в которых значения n образуют последовательности. В каждой из 11 Л-сеток идентичны n -гоны (формулы G_n). В настоящее время введены также формулы V_n и G_n (идентичны в К-сетках и Л-сетках соответственно). Кротенхердт решал задачу определения сеток, в каждой из которых имеется не одна, как в сетках Кеплера, а две разных вершины. Эти 20 Кр-сеток приведены в книге Грюнбаума и Шепарда. Каждая Кр-сетка представлена формулами V_n двух вершин. Из этих формул 11 соответствуют формулам К-сеток: $|4|<4> \{4\}$, $|34|<32> \{32\}$, $|3434|<2111> \{32\}$, $|48|<12> \{12\}$, $|3|<6> \{6\}$, $|6|<3> \{3\}$, $|36|<41> \{41\}$, $|3636|<1111> \{22\}$, $|4346|<1111> \{211\}$, $|46.12|<111> \{111\}$, $|3.12|<12> \{12\}$, а 4 формулы - новые: $|36|<22> \{22\}$, $|3.4.12|<211> \{211\}$, $|3.4.3.12|<1111> \{211\}$, $|436|<211> \{211\}$. Пары образуются формулами вершин К-сеток: $3_6 + (+3_46$ (две сетки), $+3_34_2$ (две сетки), $+3_2434)$; $3_34_2 + (+4_4$ (две сетки), $+3_2434$ (две сетки), $+4346)$; $4346 + (+3_2434, +46.12)$. Новые формулы также образуют пары с формулами К-сеток: $3_26_2 + (+3_6, +3_46, +3636)$; $3_24.12 + 3_6$; $343.12 + 3.12_2$; $34_26 + (+4346, +3636$ (две сетки)). Помимо Кр-сеток такие пары могут иметь члены политипных и гетерополитипных серий, в частности установленных нами ранее: 3636 и 3_26_2+3636 ; 3636 и $34_26+3636$ (2 сетки); 4346 и $4346+3_6$ и т.д. Всеми членами этих серий следует дополнить 20 Кр-сеток.

Образование всех Кр-сеток осуществляется в результате конструктивных законов 0-1-мерного изоморфизма с образованием O, OD, DO, D структур. В частности 6-гон К-сетки может быть замещен на кластер 3_6 Кр-сетки, кластер 64_6 К-сетки – на 12-гон Кр-сетки. Нет ни одной Кр-сетки, которая не могла бы быть получена в результате конструктивных преобразований К-сеток.

К-сетки и Кр-сетки входят в состав структур кристаллических веществ.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР ХЛОРИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. И. Смоленцев, Д. Ю. Наумов, Н. В. Куратьева

*Учреждение РАН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
г. Новосибирск, Россия
smolentsev@ngs.ru*

Соли хлористой кислоты являются одними из наименее изученных в структурном плане среди соединений кислородных кислот хлора. По-видимому, это объясняется тем, что, несмотря на простой химический состав и относительно легкую доступность, они представляют собой достаточно сложные объекты для исследования ввиду малой устойчивости к воздействию температуры, рентгеновского излучения, плохой кристаллизуемости. Известно, что хлориты находятся в структурном родстве с солями фосфорноватистой кислоты. С кристаллохимической точки зрения представляется интересным проанализировать влияние строения хлорит-иона (неподеленные электронные пары у атома Cl) на образование структурных типов хлоритов.

С целью изучения рентгеновскими методами различных солей хлористой кислоты в настоящей работе был проведен синтез, подобраны условия роста монокристаллов хлоритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов от La до Gd (исключая Ce и Pm). Установлено, что среди изученных соединений существуют три изоструктурных ряда: ряд хлоритов K, Rb, Cs, ряд хлоритов Ca и Sr, и ряд хлоритов редкоземельных металлов. Члены первого ряда имеют каркасное (псевдослоистое) строение, члены второго ряда – слоистое и, наконец, члены третьего ряда – каркасное. С другой стороны, можно различить данные соединения и по функциональной роли хлорит-иона, который координируется к катионам металлов монодентатным, бидентатно-циклическим, бидентатно-мостиковым и тетрадентатно-мостиковым способами, причем в большинстве структур реализуется какая-либо пара способов. Геометрические параметры аниона в пределах каждого изоструктурного ряда изменяются незначительно, тогда как при переходе от одного ряда к другому наблюдаются более заметные изменения. Так, значения валентных углов O–Cl–O в структурах солей La–Gd существенно превышают значения, установленные для хлоритов щелочных и щелочноземельных металлов. Важную роль в образовании структур гидратированных солей (хлориты Ba, La–Gd) играют водородные связи, однако, наличие молекул воды, по-видимому, обуславливает малую устойчивость кристаллов этих соединений. Полученная структурная информация, вместе с немногочисленными литературными данными, практически полностью закрывает пробел в знаниях о строении соединений хлористой кислоты.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

В. Д. Александров, О. В. Соболев, С. Ю. Кулик

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры
ул. Державина, 2, г. Макеевка, Донецкая обл., Украина, 86123
cluck@mail.ru*

С целью разработки теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе солей натрия в работе методом циклического термического анализа (ЦТА) подробно исследована кинетика кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Растворы готовили по стандартной методике путем смешения соответствующих компонентов марки ОСЧ массами по 4 г. Изучались свыше десятка образцов каждого состава, нагреваемых и охлаждаемых в морозильной камере ВЕКО, в интервале температур от -24°C до $+65^\circ\text{C}$.

На первом этапе были изучены бинарные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

По температурам ликвидус при нагревании растворов были построены соответствующие диаграммы состояния. Диаграммы состояния первых двух из указанных бинарных систем совпали с известными литературными данными. На них были нанесены предкристаллизационные переохлаждения и установлены соответствующие метастабильные области.

Впервые была изучена система кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} -$ кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ как при нагревании, так и при охлаждении. Данная диаграмма представляет собой диаграмму эвтектического типа.

При изучении кинетики кристаллизации в процессе охлаждения установлены различные виды кристаллизации без переохлаждения и с переохлаждением. Обнаружено, что в зависимости от величины предварительно перегрева раствора меняется характер кристаллизации от равновесной до неравновесно-взрывной.

На основании полученных результатов построена тройная диаграмма состояния

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с изотермическими и политермическими разрезами.

Новые сложные ванадаты серебра-скандия $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$, $\text{AgBaSc}(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$

О. И. Соловьев, Л. Н. Комиссарова

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

Двойные ванадаты состава $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_2$ известны для элементов 3-ей группы периодической системы и ряда других трехзарядных катионов в различных сочетаниях с однозарядными катионами щелочных металлов и серебра. Для них характерны структурные типы арканита, глазерита или хромата калия. Что же касается двойных ванадатов состава $\text{Ag}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{VO}_4)_3$, а также более сложных соединений $\text{AgBaM}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_2$, то сведения о них в литературе отсутствуют. Для соединений $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{VO}_4)_3$ характерно разнообразие структурных типов, в частности, известны представители структурного типа NASICON.

Все изучаемые соединения получали твердофазным методом при температурах 600–900°C из стехиометрических количеств исходных компонентов: Sc_2O_3 , AgNO_3 , V_2O_5 , BaCO_3 . Определение фазового состава промежуточных и конечных продуктов синтеза выполняли методом РФА. Модель кристаллических структур сложных ванадатов уточняли прямыми методами и методом Ритвельда.

В результате было установлено, что $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ кристаллизуется в структурном типе арканита (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$), $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ – в структурном типе NASICON (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$), $\text{AgBaSc}(\text{VO}_4)_2$ – в структурном типе глазерита (пр. гр. $P3m1$, $Z = 1$).

Для измерения удельной ионной проводимости приготовили керамические «таблетки» соединений прессованием порошков, затем их отожгли и нанесли обратимые электроды в виде серебряной пасты. Измерения проводили в диапазоне 25–500°C. Было установлено, что керамический образец соединения $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ не обладает заметной ионной проводимостью во всем диапазоне температур ($<10^{-6}$ См/см). Удельная проводимость керамики на основе $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ составляет 10^{-2} – 10^{-3} См/см при комнатной температуре и 10^{-1} См/см при ~500°C, что характерно для представителей этого структурного типа. Энергия активации переноса заряда составляет 0,16 эВ. Проводимость керамики на основе $\text{AgBaSc}(\text{VO}_4)_2$ не превышает 10^{-5} – 10^{-6} См/см в интервале температур от комнатной до 300°C, далее происходит её резкий рост до 10^{-4} См/см при 500°C, что может объясняться увеличением подвижности катионов серебра в структуре ввиду дробной заселенности их кристаллографических позиций. Энергия активации переноса заряда до 300°C составляет 0,64 эВ, а выше – 0, 50 эВ.

Таким образом, настоящее исследование позволило выявить взаимосвязь между структурой и ионной проводимостью полученных соединений.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ KTiOPO_4 , ЛЕГИРОВАННЫХ ГАФНИЕМ

Н. Е. Новикова¹, Е. И. Агапова², И. А. Верин¹, Е. П. Харитонов²,
О. А. Алексеева¹, Н. И. Сорокина¹, В. И. Воронкова²

¹Институт кристаллографии РАН, г. Москва

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

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве получены монокристаллы титанил-фосфата калия KTiOPO_4 (КТР), допированные гафнием, исследованы их свойства и структура.

Для выращивания кристаллов КТР:Hf была использована спонтанная кристаллизация в четверной системе $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-HfO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ при замещении Ti на Hf от 1.7 до 6.7%. Согласно данным химического анализа состав полученных монокристаллов соответствует формуле $\text{KTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{PO}_4$ с величиной x , изменяющейся в зависимости от состава исходного расплава от 0.029 до 0.090.

При комнатной температуре с помощью рентгеноструктурного эксперимента (дифрактометр Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором) получены данные о строении монокристаллов КТР:Hf трех разных составов. Внедрение в структуру КТР атомов гафния приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и ее объема, что коррелирует с величинами ионных радиусов катионов Ti^{4+} (0.68 Э) и Hf^{4+} (0.78 Э). Как следует из результатов исследований, гафний входит в обе существующие в структуре независимые позиции титана. Однако во всех трех случаях гафний преимущественно заселяет вторую титановую позицию. Окончательные значения заселенностей позиций атомов Hf1 и Hf2 в исследованных структурах следующие: 0.060(1) и 0.190(1) для первой структуры; 0.022(1) и 0.041(1) для второй структуры; 0.002(1) и 0.020(1) для третьей структуры. Таким образом, химический состав исследованных монокристаллов: $\text{KTi}_{0.88}\text{Hf}_{0.12}\text{PO}_4$, $\text{KTi}_{0.97}\text{Hf}_{0.03}\text{PO}_4$ и $\text{KTi}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{PO}_4$. Установлено, что внедрение атомов гафния в каждую из трех структур приводит к уменьшению искажения $(\text{Ti1,Hf})\text{O}_6$ и $(\text{Ti2,Hf})\text{O}_6$ -октаэдров.

Измерения диэлектрической проницаемости кристаллов КТР, легированных гафнием, вдоль полярной оси показали, что температура Кюри снижается приблизительно на 180°C с увеличением концентрации гафния, при этом существенно уменьшается величина аномалии диэлектрической проницаемости. Величина электропроводности, измеренная вдоль оси c на частоте 1 МГц в интервале температур от 20 до 950°C , уменьшается почти на полпорядка в области низких температур и практически не меняется в высокотемпературной области. Исследования интенсивности генерации второй гармоники лазерного излучения показывают, что величина интенсивности ГВГ возрастает уже при небольшом содержании гафния в кристаллах и увеличивается приблизительно на 35% по сравнению с беспримесным образцом при концентрации гафния, равной 6%.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-2192.2008.5) и РФФИ (грант № 09-02-00577-а).

ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ KNO_3

М. В. Стасевич

*Донецкий национальный технический университет Украина, 83001,
г. Донецк, ул. Артема, 58
ctasevich@rambler.ru*

В докладе представлены результаты экспериментального изучения энтальпий полиморфных превращений при нагревании и охлаждении $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ и $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$ для KNO_3 в зависимости от условий термической обработки вещества.

Для исследования термодинамических характеристик использован новый лабораторный комплекс, состоящий из печи, усилителя сигнала, микроконтроллера, блока питания и компьютера. Результаты проведенных измерений выводились на монитор в виде графика зависимости «температура – время», а также фиксировались в табличном файле. Исследования проводились методом многократного термоциклирования в заданном температурном интервале.

По кривым нагревания-охлаждения установлено, что полиморфное превращение ромбической α -модификации KNO_3 в гексагональную β -модификацию всегда происходило при температуре $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 128,5^\circ\text{C}$ (справочное значение $128,8^\circ\text{C}$), а температура обратного перехода при охлаждении зависела от предыдущей термической обработки вещества. Так, если KNO_3 подвергался плавлению, полиморфный переход $\beta \rightarrow \alpha$ происходил при $T_{\beta \rightarrow \alpha} = 124,5^\circ\text{C}$. При термоциклировании KNO_3 в интервале температур ниже температуры плавления $T_L = 334,6^\circ\text{C}$ зафиксирована более низкая температура $T_{\beta \rightarrow \alpha} = 120,5^\circ\text{C}$. Т. о. наблюдалось своеобразное переохлаждение относительно $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ порядка $4,5^\circ\text{C}$ в первом случае и 8°C во втором. На величину переохлаждения в обоих случаях не влияли ни прогрев β -фазы при температурах от $128,5^\circ\text{C}$ до температуры плавления, ни скорости охлаждения, ни термовременная выдержка фазы. Установлены тепловые эффекты соответствующих фазовых превращений: $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 5,057$ кДж/моль (справочное значение $5,04$ кДж/моль) $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} = 5,029$ кДж/моль.

Полученные результаты трактуются с точки зрения структурных превращений KNO_3 и эффектов памяти формы.

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТРОЙНОЙ ИЗОМОРФНОЙ СИСТЕМЫ КОРУНД-ЭСКОЛАИТ-ГЕМАТИТ ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.

Р. А. Талис, В. С. Урусов, Н. Н. Еремин

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Геологический факультет
talisroman@mail.ru*

Проведенный анализ локальной структуры эквимольярных твердых растворов [1] корунд-эсколаит-гематит позволил получить информацию о распределении межатомных расстояний М-О, О-О, М-М (М = Al, Cr, Fe), объемов октаэдров MO_6 в твердом растворе, а также значений податливостей катионных позиций и сдвигаемостей атомов. Анализ изменений межатомных расстояний по сравнению со структурами исходных оксидов показал, что во всех случаях больший вклад в искажение кристаллической структуры вносит анионная подрешетка: для атомов кислорода средние значения сдвигаемостей ω вдвое превышают величины ω для катионов. Продемонстрировано, что для первой координационной сферы катиона наибольшие искажения испытывают более длинные расстояния металл-кислород ($3 \times M-O_{\text{длин}}$), тогда как короткие расстояния ($3 \times M-O_{\text{кор}}$) изменяются незначительно. Изменения объемов полиэдров продемонстрировали общую тенденцию увеличения объемов октаэдров в твердом растворе для более мелких катионов и уменьшение объемов для более крупных. Сопоставление рассчитанных значений податливостей и релаксаций λ октаэдрических позиций с данными, полученными из анализа спектроскопических данных для CrO_6 -октаэдров в гранатах [2,3] и с атомистическими расчетами для Cr-хризобериллов [4] (табл. 1) выявили логичную тенденцию к увеличению степени релаксации октаэдров в зависимости от относительной величины общей структурной единицы в изоморфной смеси.

Таблица 1. Оценки степени релаксации CrO_6 октаэдров в изоморфных системах

Система	λ
$Ca_3(Al_{1-x}Cr_x)_2Si_3O_{12}$ гроссуляр-уваровит [Taran M.N. et al (2004)]	0.82
$Mg_3(Al_{1-x}Cr_x)_2Si_3O_{12}$ пироп-кноррингит [Langer K. et al (2004)]	0.77
$Be(Al_{0.67}Cr_{0.33})^{Mn}(Al_{0.33}Cr_{0.67})^{Mn}O_4$ [Громалова]	0.67
$Al_{1.0}Cr_{1.0}O_3$ корунд-эсколаит	0.45

Литература.

1. Еремин Н. Н., Деянов Р. З., Урусов В. С. // *Физика и химия стекла*, Т.34, №1, 9-18, 2008.
2. Langer K. I. // *Phys Chem Mineras*, 31, 650-657, 2004.
3. Langer K. I. // *Kristallogr.* 219 №5-2004, pp: 272 – 277.
4. Громалова Н. А. // Научная конференция «Ломоносовские чтения». МГУ, Москва, Сборник тезисов, 2009

CRYSTAL STRUCTURE OF NEW LUMINESCENT MATERIAS $\text{Ln}_2\text{MnGe}_4\text{O}_{12}$, Ln = RARE-EARTH OR Y

V. G. Zubkov¹, N. V. Tarakina¹, I. I. Leonidov¹, L. L. Surat¹, A. P. Tyutyunnik¹,
O. V. Koryakova², M. S. Valova²

¹*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of Russian Academy of Science,
91 Pervomayskaya str., 620041 Ekaterinburg, Russia,
tarakina@ihim.uran.ru*

²*Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of Russian Academy of Science,
22 S. Kovalevskaya str., 620219 Yekaterinburg, Russia*

The manganese rare-earth tetrametagermanates $\text{Ln}_2\text{M}^{2+}\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, Ln = Eu–Lu, Y, were synthesized from oxides by annealing at 1050°C with conventional heating and microwave heating. The application of a microwave field allowed reducing the time of synthesis by a factor of twenty. An analysis of XRD and ED patterns indicates the space group $P4/nbm$ (No. 125, $Z = 2$) for all compounds. The crystal structure of the manganese rare-earth tetrametagermanates consists of two alternating layers: one formed by Ln and Mn atoms and another by cyclic anions $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ in boat-type conformation. Between these layers octahedral and square antiprismatic cavities are formed. The Ln and Mn atoms are positioned inside elongated oxygen octahedrons with ratio 0.5/0.5. The rare earth cations have oxygen square antiprism configuration. The decreasing atomic radius of the rare earth elements leads to a change of the island structure motive to the 2D layered type. The factor of atomic radius also makes impossible the obtaining of Pr- and Nd-members of the series. However, the partial substitution of Pr in the $\text{Y}_2\text{MnGe}_4\text{O}_{12}$ matrix leads to the formation of the solid solution $\text{Pr}_x\text{Y}_{2-x}\text{MnGe}_4\text{O}_{12}$, $0 \leq x \leq 0.5$.

The NIR absorption spectra at $T = 95$ K of the $\text{Ln}_2\text{MnGe}_4\text{O}_{12}$, Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb and the solid solution $\text{Pr}_x\text{Y}_{2-x}\text{MnGe}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) have been measured. The data show the entire set of lines due to $f-f$ transitions from the Ln^{3+} ground state to a series of excited states.

Under the excitation of a 1064 nm Nd:YAG laser significant emission was revealed for $\text{Ln}_2\text{MnGe}_4\text{O}_{12}$, Ln = Dy, Er, Tm, in the range around 1480–1750 nm, due to corresponding transitions in the rare-earth ions: ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, respectively.

The optical properties and structural features of the manganese rare-earth tetrametagermanates make them promising materials for optical elements, such as converters of laser emission in the IR range.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research under Grant No. 07-03-00143, the Program of the Presidium RAS for Basis Research No.18.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЕФЕКТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДОВ СВИНЦА, ОЛОВА И ГЕРМАНИЯ

А. Д. Фрейк, Л. В. Туровская, Н. И. Дыкун, Л. Д. Юрчишин, В. М. Бойчук

*Прикарпатский национальный университет имени Василя Стефаныка
ул. Шевченко, 57, г. Ивано-Франковск, Украина, 76000
freik@pu.if.ua*

Тип и концентрация свободных носителей заряда в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$, содержание посторонних примесей в которых не превышает фоновой величины, обусловлены собственными точечными дефектами кристаллической решетки [1]. При этом они имеют проводимость n-типа при избытке свинца относительно стехиометрического состава и проводимость p-типа при избытке халькогена. Так, в случае теллурида свинца максимальные значения концентрации носителей составляют: $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ электронов при 993 К и $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ дырок при 1053 К [1, 2].

Для объяснения известных экспериментальных результатов нами предложены кристаллоквахимические формулы для n- и p-PbTe со сложным спектром точечных дефектов в катионной подрешетке. На основании предложенной модели рассчитаны зависимости концентрации точечных дефектов, свободных носителей и холловской концентрации от степени отклонения от стехиометрического состава, определены условия реализации термодинамических n-p-переходов. Установлено, что основными точечными дефектами для n-PbTe является однократно- и двукратноионизированные вакансии свинца V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} , двукратноионизированные вакансии телура V_{Te}^{2+} и междоузельный свинец Pb_i^{2+} , концентрация которых с увеличением концентрации сверхстехиометрического Pb растет. При этом доминирующую роль в формировании величины холловской концентрации играют вакансии в анионной подрешетке. Для p-PbTe среди существующих дефектов V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} , V_{Te}^{2+} важную роль играют V_{Pb}^{2-} , которые ответственные за дырочную проводимость. Проанализирована также зависимость концентрации дефектов от величины дипропорционирования вакансий в катионной подрешетке теллурида свинца.

Аналогичный анализ дефектной подсистемы проведен и для p-SnTe и p-GeTe.

Литература.

1. Равич Ю. Н., Ефимова В. А., Смирнова В. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. – М.: Наука, 1968. – 384 с.
2. Абrikосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. – М.: Наука, 1975. – 195 с.

ПОРЯДОК, БЕСПОРЯДОК И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОКСОФТОРОМЕТАЛЛАТАХ АММОНИЯ

А. А. Удовенко, Н. М. Лапташ

*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
udovenko@ich.dvo.ru*

Оксофторметаллаты $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_2\text{F}_4$ [$\text{M}=\text{Mo}(\text{I}), \text{W}(\text{II})$ и $\text{Rb}(\text{III})$] [1] и $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ (**IV**) [2] были синтезированы в форме монокристаллов и их структуры были определены методом рентгеновской дифракции в интервале температур 123-297 К. Два независимых состояния *cis*- $[\text{MO}_2\text{F}_4]$ октаэдра характеризуют статический и динамический беспорядок в структурах $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ при комнатной температуре (фаза 1). $[\text{M}(2)\text{O}_2\text{F}_4]$ полиэдры находятся в реориентационном движении вокруг псевдо-четверной локальной оси октаэдра и образуют четыре пространственные ориентации в кристалле. Динамически разупорядоченный **M(2)** смещен с оси симметрии, образуя четыре возможные ориентации аниона, что позволяет идентифицировать атомы O и F в отдельной ориентации, благодаря разнице в расстояниях M–O и M–F связей. После фазового перехода **I** переходит в статически разупорядоченную структуру (фаза 2), в которой три $[\text{MO}_2\text{F}_4]$ октаэдра расположены вокруг псевдо-тройной локальной оси полиэдра, а **II** переходит в двойниковую структуру с полным O/F упорядочением (фаза 2). Атомы O и F в **I** идентифицированы по расстояниям Mo–X за счет смещения атома Mo из центра октаэдра.

Структура $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ (фаза I) разупорядочена по трем пространственным ориентациям, связанным с вращательным перескоком $[\text{NbOF}_5]$ октаэдра вокруг псевдо-тройной локальной оси, так что наблюдаемый беспорядок имеет динамическую природу. В $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$, как в **I** и **II**, центральный атом смещен из центра октаэдра, что и обуславливает разделение атомов O/F по расстояниям Nb–X. При понижении температуры **IV** претерпевает два фазовых перехода. Первый сопровождается полным анионным упорядочением и частичным упорядочением аммонийных групп (фаза 2), а фаза 3 полностью упорядочена.

Структура $\text{Rb}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ характеризуется полным O/F статическим беспорядком и отсутствием ФП при понижении температуры. Правильной формы октаэдры $[\text{WO}_2\text{F}_4]$ образуют 12 пространственных ориентаций в кристалле и атомы O и F в этих ориентациях не идентифицированы, т.к. атом W не смещен из центра октаэдра, а расстояния W–O/F усреднены. Однако ИК спектры противоречат последнему. Следовательно, W смещен из центра, но вероятность обнаружения выхода атома M из центра октаэдра зависит от числа его пространственных смещений в кристалле. При большом числе смещений суперпозиция электронных облаков разупорядоченных атомов M дает одно целое симметричное облако и расстояния M – O/F усредняются.

Литература.

1. А. А. Удовенко, Н. М. Лапташ // *Acta Cryst.* (2008). B64. 645-651.
2. А. А. Удовенко, Н. М. Лапташ // *Acta Cryst.* (2008). B64. 527-533.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ МЕТАЛЛОВ В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +3, ЭЛЕМЕНТОВ IVB ГРУППЫ И ЩЕЛОЧНЫХ (ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ) МЕТАЛЛОВ

В. И. Петьков¹, Е. А. Асабина¹, И. А. Щелоков¹, В. С. Куражковская², Д. В. Фирсов¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

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

Сложные фосфаты с каркасами состава $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ (L – октаэдрически координированный катион) характеризуются высокой термической, химической и радиационной стойкостью, малым тепловым расширением, низкой теплопроводностью, ионной проводимостью, позволяющими рассматривать их в качестве перспективных функциональных материалов. В зависимости от характера сочленения фрагментов $L_2(PO_4)_3$ для них могут реализовываться структурные типы коснарита ($KZr_2(PO_4)_3$, синтетический аналог $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP/NASICON)), вольфрамата скандия $Sc_2(WO_4)_3$, лангбейнита ($K_2Mg_2(SO_4)_3$).

В работе исследовано фазообразование в системах $A^{n+}_{(1+x)/n}R_xM_{2-x}(PO_4)_3$, где R = Al, Cr, Fe; M = Ti, Zr, Hf; A – щелочной (n = 1) или щелочноземельный металл (n = 2), $0 \leq x \leq 2$.

Синтез фосфатов проведен осадительным и твердофазным методами. Конечная температура отжига составляла 800–1100°C. Крайние члены изученных систем с $x = 0$ и $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ ($x = 2$) кристаллизовались преимущественно в структурном типе NZP, фосфат $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ – в структуре вольфрамата скандия, остальные образцы с $x = 2$ представляли собой смеси простых фосфатов. По результатам рентгенофазового, дифференциально-термического, электронного микронного и ИК-спектроскопического анализов выявлены закономерности фазообразования в изученных системах, определены структурные типы, в которых кристаллизуются фосфаты, найдены поля их концентрационной и температурной стабильности. Установлено влияние химической природы внекаркасных и каркасообразующих катионов на особенности их структурообразования. Структура железосодержащих фосфатов изучена методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии.

Полученные результаты позволили систематизировать кристаллохимические данные по тройным фосфатам металлов в степени окисления +3, элементов IVB группы и щелочных (щелочноземельных) металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00082).

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Д. М. Фреик, Л. И. Межиловская, В. В. Борык

*Прикарпатский национальный университет имени Василя Стефаныка
ул. Шевченко, 57, г. Ивано-Франковск, Украина, 76000
freik@pu.if.ua*

Приведен обзор работ по вопросам кристаллохимического анализа доминирующих точечных дефектов в кристаллах и пленках халькогенидов свинца. Особое внимание обращено на технологические аспекты инженерии формирования и взаимодействие точечных дефектов, которые определяют тип проводимости и концентрацию носителей заряда материалов.

Соединения группы $A^{IV}B^{VI}$ – важные полупроводники для изготовления лазеров и приемников излучения длинноволновой области инфракрасного спектра (4-14 мкм), а также как термоэлектрические материалы.

Важными факторами, которые определяют рабочие характеристики приборных структур являются точечные дефекты. Среди многих известных методов, которые описывают дефектную подсистему полупроводников следует выделить метод квазихимических реакций, который был предложен в работах Ф. Креггера [1] и развитый в дальнейшем А. В. Новосёловой, В. П. Зломановым [2], а также в [3].

Описаны возможности впервые предложенного нами кристаллоквазихимического подхода, основанного на понятии антиструктуры [4], который дает возможность определить концентрации точечных дефектов и их комплексов, а также холловскую концентрацию носителей тока от величины отклонения от стехиометрического состава в базовой матрице, концентрации легирующей примеси, а также описать механизмы образования твердых растворов.

Литература.

1. Креггер Ф. *Химия несовершенных кристаллов*. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
2. Зломанов В. П., Гаськов А. М. *Собственные и примесные дефекты в соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ // Рост полупроводниковых кристаллов и плёнок: новые методики, критерии функциональной пригодности материалов. Новосибирск. – 1984. – С. 116–133.*
3. Д. М. Фреїк, В. В. Прокопів, М. О. Галуцак, М. В. Пуц, Г. Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . 1999, Плай, Івано-Франківськ 164 с.
4. С. С. Лісняк, Д. М. Фреїк, М. О. Галуцак, В. В. Прокопів, І. М. Іванишин, В. В. Борик *Кристаллоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // Фізика і хімія твердого тела, 2000, Т. 1, №1, сс. 131-134.*

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $M_m H_n (XO_4)_{(m+n)/2}$ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ ОТ 293 К ДО 475 К

Т. С. Черная, И. П. Макарова, И. А. Верин

*Учреждение Российской академии наук Институт кристаллографии
 им. А. В. Шубникова РАН, 119333 г. Москва, Россия
 chert@ns.crys.ras.ru*

Проведены исследования методом рентгеноструктурного анализа монокристаллических образцов $K_3H(SO_4)_2$ и $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Данные соединения относятся к семейству $M_m H_n (XO_4)_{(m+n)/2}$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $X = S, Se$), для которого характерно наличие фазовых переходов, сопровождающихся аномалиями диэлектрических свойств. По экспериментальным данным, полученным на рентгеновском дифрактометре X-Calibur S с температурной приставкой FR 559 Crystal Heater Controller в интервале температур от 293 К до 475 К, было установлено наличие структурного фазового перехода в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$ при 458 К из моноклинной в тригональную фазу $C2/c \rightarrow R\bar{3}m$ (рис. 1а, б) и в кристаллах $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при ≈ 415 К из моноклинной $P2_1/c$ в орторомбическую фазу.

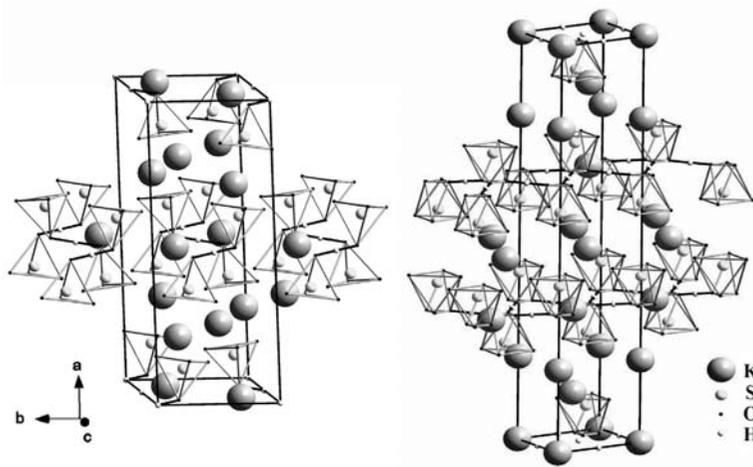


Рис. 1а

Рис. 1б

Полученные структурные данные позволяют сделать вывод о существенном различии структурных механизмов ионной проводимости в этих соединениях [1,2]. Если в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$ увеличение протонной проводимости в высокотемпературной фазе обусловлено формированием качественно другой системы водородных связей – динамически разупорядоченной сетки водородных связей, то в кристаллах $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ существенный вклад в ионную проводимость, вероятно, вносят также молекулы воды и атомы калия.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ №09-02-00577.

Литература.

1. И. П. Макарова, Т. С. Черная, И. А. Верин, А. А. Симонов, В. В. Гребенев, В. В. Долбинина «Исследование структурных изменений в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$ с температурой» // *Физика твердого тела* (2009), 51(7), 1353-1356.
2. А. А. Симонов, И. П. Макарова, В. В. Гребенев, А. И. Баранов «Структурные механизмы протонной проводимости в кристаллах $M_m H_n (XO_4)_{(m+n)/2}$ » // *Физика твердого тела* (2009), 51(8), 1477-1479.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ PbTe-SmTe

М. О. Шевчук, Л. В. Туровская, В. М. Бойчук, В. В. Борык

*Прикарпатский национальный университет им. Василя Стефаныка
ул. Шевченко, 57, г. Ивано-Франковск, Украина, 76000
freik@pu.if.ua*

Твердые растворы на основе теллурида свинца в системе Pb-Sm-Te интенсивно исследуются в связи с ожидаемыми возможностями расширения границ их использования в полупроводниковой технике. За кристаллохимическими характеристиками теллурид самария близок к PbTe, в частности, кристаллизуется в структуре типа NaCl с параметром решетки $a = 6,594 \text{ \AA}$ [1]. В связи с этим со стороны PbTe существует достаточно широкая область гомогенности, которая достигает до 10 мол. % SmTe [2, 3].

Вопросы, связанные с зарядовым состоянием редкоземельных элементов (РЗЭ) в халькогенидах, заслуживают особого внимания, так как их валентное состояние определяет особенности в характере поведения соединений. Кроме этого, в настоящее время нет единой точки зрения относительно природы точечных дефектов и их зарядового состояния в этих материалах.

В работе на основе модели сложного спектра точечных дефектов PbTe [4] и диспропорционирования зарядового состояния самария ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}_z^{1+} + \text{Sm}_{1-z}^{3+} + (1-2z)e^-$, z – величина диспропорционирования зарядового состояния) впервые предложены кристаллохимические формулы твердых растворов p-PbTe-SmTe и n-PbTe-SmTe. Рассчитаны зависимости холловской концентрации носителей тока и точечных дефектов твердых растворов от состава, величины диспропорционирования зарядового состояния Sm при условии разного отклонения от стехиометрии в основной матрице. Сделан вывод о природе точечных дефектов и показано, что доминирующим механизмом образования твердых растворов является замещение самарием вакансий свинца в p-PbTe-SmTe или достраивание катионной подрешетки в кристаллах n-PbTe-SmTe.

Литература.

1. А. В. Голубков, Е. В. Гончарова, В. П. Жузе, Г. М. Логинов, В. М. Сергеева, И. А. Смирнов. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов.* – Л.: Наука, 1973. – 304 с.
2. Р. С. Ерофеев, О. В. Соломатникова. *Исследование влияния добавок SmTe на физико-химические и электрические свойства PbTe // Неорганические материалы.* – 1974. – Т. 10, № 3, С. 423–426.
3. В. М. Кланічка, В. М. Шперун, Р. Я. Михайльонка, В. М. Бойчук, В. І. Пожан. *Термоелектричні властивості і кристалоквазіхімія дефектів твердих розчинів PbTe-SmTe // Фізика і хімія твердого тіла.* – 2008. – Т. 3, № 1. – С 91–98.
4. Бойчук В. М., Ткачик О. В., Туровська Л. В., Дикун Н. І. *Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного п'юмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування // Фізика і хімія твердого тіла.* – 2007. – Т. 8, № 2. – С. 366–373.

СНИЖЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ БАЗАЛЬНОЙ ДИФРАКЦИИ В ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ ПОЧВЕННОГО ПРОФИЛЯ: РАЗРУШЕНИЕ ЛАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ, ИЛЛИТИЗАЦИЯ ИЛИ СВЯЗЫВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА?

А. А. Шинкарев (мл.)¹, К. Г. Гиниятуллин², А. А. Шинкарев², Т. З. Лыгина¹,
Г. А. Кринари², А. М. Губайдуллина¹

¹*ЦНИИ геологии нерудных полезных ископаемых, Россия, г. Казань, ул. Зинина, 4
Shinkarev84@mail.ru*

²*Казанский государственный университет, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.*

Причины, приводящие к обеднению дифракционных картин от смешанослойных фаз в малоугловой области для верхней части профиля лесостепных почв становятся все более дискуссионными. На одном полюсе полагают, что увеличение относительного содержания иллитовых компонентов вызвано селективным разрушением лабильной фазы. На другом полюсе доминирующей причиной считают процесс трансформации смектит-к-иллиту. Во всех случаях, однако, не принимается во внимание, что уменьшение интенсивности базальной дифракции смектитов может быть вызвано органическим веществом почв (ОВ) жестко связанным в межслоях.

Возможность этого эффекта была исследована в экспериментах с искусственными глино-гумусовыми комплексами и в профилях почв лесостепи в природных условиях. Комплексом методов (рентгенографический анализ, ТГ-Фурье ИКС, хромато-масс-спектрометрия, элементный органический анализ, ИСП-эмиссионная спектроскопия, ЛД гранулометрия) показано, что связывание ОВ в формах, стойких к обработке H_2O_2 , связано с изменением реальной структуры глинистых агрегатов. Заполняя промежутки между тонкими пакетами слоистых силикатов и, возможно, смектитовыми слоями, органические молекулы уменьшают дифракцию значительной части кристаллического вещества, нарушая постоянство базальных межплоскостных расстояний и(или) плоскопараллельность слоев. Количественные оценки смектитовой фазы по дифракционным спектрам не согласуются с количественными оценками, выполненными адсорбционно-люминесцентным анализом, как в экспериментальных, так и в почвенных образцах. Формирование органо-смектитовых комплексов с гибридной структурой, неупорядоченной по оси c^* , являются обычным и универсальным механизмом трансформации глин при почвообразовании в условиях лесостепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-04-00952.

ORDER-DISORDER TRANSITIONS IN SODIUM VANADYLPHOSPHATE $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$

R. V. Shpanchenko¹, J. Hadermann², E. V. Antipov¹

¹*Department of Chemistry, Moscow State University, 119992 Moscow, Russia*

²*EMAT University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, B-2020 Antwerp, Belgium*

The new vanadyl phosphate $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ was synthesized and investigated by X-ray powder and single-crystal diffraction, high-temperature X-ray diffraction, electron diffraction and high-resolution electron microscopy. Its crystal structure contains isolated infinite chains of the corner-sharing VO_6 octahedra. The octahedra within the chains are additionally linked to each other by the tetrahedral PO_4 groups. Sodium atoms are situated in the positions between the chains. Depending on the conditions of synthesis, the number of sodium atoms in the unit cell of the $\text{Na}_{4+x}\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ compounds may vary resulting in a change of the oxidation state of vanadium atoms and a change of their coordination environment. Electron diffraction study revealed an existence of various structural transformations occurring in situ in the transmission electron microscope.

The charge redistribution was supposed in the gamma-modification of $\text{Na}_{4+x}\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ where the $\text{V}^{4+\delta}$ and $\text{V}^{4-\delta}$ cations orderly occupy octahedral positions in different chains. The origin of this phenomena is discussed.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research under Grant No. 07_03_00890.

ОБОБЩЕННО-КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ ГЛУБОКИХ ГОРИЗОНТОВ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Л. М. Ситдикова

Казанский государственный университет

Как свидетельствуют результаты бурения, важнейшим элементом глубоких горизонтов земной коры являются зоны деструкций, локализованные на глубинах 5-8 км в областях платформенных регионов. Установлено, что эти зоны являются зонами «срыва» между стабильными пластинами земной коры, находящиеся в перманентном развитии в связи с постоянно меняющимися напряжениями в земной коре в связи с ее периодической эволюцией (Ситдикова, Изотов, 2003). Изучение материалов бурения по этим зонам свидетельствует, что они сложены комплексом тонкодисперсных материалов, представленных, в первую очередь, глинистыми минералами, окислами и гидроокислами железа, тонкодисперсным кварцем. Эти зоны по характеру вещества и парагенетическим ассоциациям минералов могут быть подразделены на два типа – компрессионный и декомпрессионный в зависимости от роли литостатического давления (Ситдикова, 1996).

Как свидетельствует изучение вещества этих зон с помощью рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии, в этих зонах реализуются индивидуальности минеральных систем, выходящие за пределы установленных обычной кристаллографической симметрией, что выражается в появлении полусферических, нанотрубчатых и даже фуллереноподобных структур, описание структурных особенностей которых требует привлечения обобщенной кристаллографической симметрии с появлением осей симметрии бесконечного порядка. Именно появление таких элементов симметрии свидетельствует о специфической эволюции кристаллического вещества этих зон, описываемых в рамках теории обобщенной кристаллографической симметрии. Проведенные исследования позволяют установить порядок и особенности распределения нанотрубчатых и фуллереноподобных структур в зависимости от неравновесных физико-химических условиях существующих во вскрываемых скважинами зонах деструкций и отражающих степень неравновесности физико-химических условий, протекающих в них.

Литература.

1. Ситдикова Л. М., Изотов В. Г. Эволюция глинистых минералов зон стрессовых напряжений глубоких горизонтов земной коры. /Сб.: «Закономерности эволюции земной коры». С.-Пб. 1996. Т.2. С.295.
2. Ситдикова Л. М., Изотов В. Г. Геодинамические условия формирования деструкционных резервуаров углеводородов глубоких горизонтов земной коры. Георесурсы. 4(12). 2003. С.17-22.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЦЕЗИЙ-СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА β -ТРИДИМИТА

Е. А. Асабина¹, В. И. Петьков¹, А. Р. Зарипов¹, В. С. Куражковская²,
И. В. Корчёмкин¹, Д. В. Фирсов¹

¹*Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород*

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

Интерес исследователей к соединениям структурного типа β -тридимита (β -SiO₂) связан с их сегнетоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами. Возможность включения значительных концентраций катионов цезия в структуру труднорастворимого устойчивого соединения позволяет надеяться на успех в разработке на их основе цезиевых изотопных источников промышленного и медицинского назначения.

В настоящей работе исследовано фазообразование, кристаллическая структура и термическое поведение сложных фосфатов CsMg_{1-x}B_xPO₄ (B – катион в степени окисления +2 или Li_{0,5}Al_{0,5} и Li_{0,5}Fe_{0,5}).

Фосфаты синтезированы осадительным методом и изучены с помощью порошковой рентгенографии, ИК-спектроскопии, электронного микронзондового и дифференциально-термического анализов, генерации второй гармоники лазерного излучения.

Результаты позволили выявить закономерности фазообразования в системах фосфатов, содержащих разноразные каркасообразующие катионы. Установлено, что в изученных системах образуются непрерывные (B = Mn, Ni, Zn, Li_{0,5}Al_{0,5}, Li_{0,5}Fe_{0,5}) или ограниченные (B = Cu) твердые растворы структурного типа β -тридимита. При комнатной температуре фосфаты могут кристаллизоваться в моноклинной (пр. гр. $P2_1/a$) или ромбической (пр. гр. $Pna2_1$ и $Pnma$) модификации, причем для соединений, кристаллизующихся в моноклинной сингонии, при нагревании возможны полиморфные переходы, сопровождающиеся повышением симметрии. По результатам рентгеноструктурного (метод Ритвельда) анализа изучены кристаллические структуры представителей исследованных соединений.

В рядах фосфатов проанализирована реализация той или иной из структурно-родственных модификаций соединений типа β -тридимита при постепенном изменении их химического состава. Показано влияние катионного состава на кристаллографические характеристики изученных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 09-03-90731, 08-03-00082).

САЙТ-СИММЕТРИЯ КОМПЛЕКСОВ AO_4 ($A - 3d$ -МЕТАЛЛ) В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

А. В. Савченков, Д. В. Пушкин, В. Н. Сержкин

*Самарский государственный университет
pushkin@ssu.samara.ru*

Объектами анализа явились все соединения и минералы, содержащие в своей структуре комплексы AO_4^{z-} ($A - 3d$ -металл), сведения о которых имеются в базе данных ICSD. К рассматриваемым веществам предъявлялись следующие требования: 1) структура кристалла установлена с R-фактором <0.1 и 2) отсутствует статистическое размещение атомов А. Указанным требованиям удовлетворяло 2471 соединение, содержащее 3295 разных кристаллографических сортов атомов А. Анализ информации, содержащейся в базе ICSD, проводили с позиций стереоатомной модели структуры кристаллов, в рамках которой геометрическим образом любого атома является соответствующий ему полиэдр Вороного – Дирихле (ВД). Координационные числа атомов определяли с помощью метода пересекающихся сфер, для определения комбинаторно-топологического типа координационных полиэдров атомов А использовали метод поиска изоморфизма графов реберных сеток соответствующих полиэдров ВД, при этом рассматривали «упрощенные» полиэдры, число граней которых совпадает с КЧ атомов А.

Установлено, что в структурах большинства кристаллов комплексы AO_4^{z-} характеризуются точечной симметрией T_d или одной из 10 теоретически возможных кристаллографических точечных групп, являющихся подгруппами группы T_d , причем наиболее характерной обычно является симметрия C_1 , а второе место по частоте встречаемости занимает группа C_3 . Для 737 атомов А построить «упрощенный» полиэдр ВД оказалось невозможно из-за того, что четыре грани, отвечающие связям А-О, не могли образовать замкнутый полиэдр вокруг атома А. Дополнительный анализ показал, что в этих случаях атомы А комплексов AO_4^{z-} имеют искаженную квазиквадратную координацию. Показано, что для всех элементов, кроме ванадия и кобальта, встречаются «квазиквадратные» комплексы с наиболее характерной симметрией D_{4h} , C_{2h} , C_4 , D_{2h} , C_i и C_{2v} .

Рассмотрено влияние электронного строения центрального атома и особенностей его второй координационной сферы на сайт-симметрию занимаемой позиции и склонность к реализации нетривиальной симметрии.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ



- A**
Adam Martin Y-11
Antipov E.V. C-118
Arsentyev I.N. C-6
- B**
Beketov K.M. C-31
Blanton T.N. II-8, Y-44
- C**
Canadell E. C-24
Crowder C. II-8
- D**
Domashevskaya E.P. C-6
- F**
Fawcett T.G. II-8
Fedosseev A.M. C-46
- G**
Gabdulkhakov A. C-31
Glotov A.V. C-6
Grigoriev M.S. C-46
Guskov A. C-31
- H**
Hadermann J. C-118
- K**
Kabekkodu S. II-8
Kemelbekov U.S. C-31
Koryakova O.V. C-110
- L**
Leonidov I.I. C-110
Lork E. C-27, C-30
- M**
Mews R. C-27, C-30
Moisy Ph. C-46
- N**
Needham F. II-8
Nickolsky M. Y-45
Nicolopoulos S. Y-45
- O**
Ott Holger Y-11
- P**
Praliev K.D. C-31
- R**
Ruf Michael Y-11
Ruschenthaler G.-V. C-27
Rustembekov Zh.I. C-31
- S**
Saenger W. C-31
Seredin P.V. C-6
Shpanchenko R.V. C-118
Stankevich A.L. C-6
Surat L.L. C-110
- T**
Tarakina N.V. C-110
Tarasov I.S. C-6
Tyutyunnik A.P. C-110
- V**
Valova M.S. C-110
Vinokurov D.A. C-6
- W**
Winter Marcus J. Y-12
- Z**
Zubkov V.G. C-110

А

Абакумов А.М.	П-7
Агапова Е.И.	С-92, С-107
Аксенов С.М.	С-62
Алдошин С.М.	П-1, У-20, У-21, С-1, С-9
Алейникова К.Б.	У-10, С-43, С-51, С-75, С-77
Александров В.Д.	С-22, С-23
Александров Е.В.	С-37
Алексеев А.В.	С-27,
Алексеева О.А.	С-63, С-92
Алемасов Ю.А.	С-36
Алиев З.Г.	С-1
Алиева Р.А.	С-21
Альтова Е.П.	С-2
Антипин М.Ю.	П-2, У-4, С-38, С-43, С-57, С-75
Антипов Е.В.	П-7
Антохина Т.Ф.	С-72
Архипов Д.Е.	С-38
Асабина Е.А.	С-113, С-120
Аскеров Р.К.	С-21, С-40
Аскерова С.В.	С-66
Асланов Л.А.	У-28
Афанасьев М.М.	С-75
Афонькина Е.С.	С-7, С-20, С-39

Б

Бабанлы Д.М.	С-64, С-66
Бабанлы М.Б.	С-64, С-65
Багрянская И. Ю.	У-17, С-27
Бакакин В.В.	У-40, С-67
Балуева А.С.	С-3, С-8
Банару А.М.	У-15, С-29
Баранова Т.Ю.	С-29
Барташевич Е.В.	С-41
Бахарев В.В.	С-28
Башилов В.В.	С-57
Бердоносков П.С.	С-68, С-69
Бирюкова Н.С.	С-87
Блатов В.А.	С-37, С-53, С-84
Блинова Л.Н.	У-20
Бобров М.Ф.	С-35
Богданов А.В.	С-4
Бойчук В.М.	С-111, С-116
Болдырева Е.В.	У-19, С-17, С-18
Борисов С.В.	У-48, С-82
Борык В.В.	С-114, С-116

Буданцева Н.А.	С-45
Буравов Л.И.	С-24, С-95
Бушмаринов И.С.	У-6
Буянова Е.С.	С-85

В

Ваголин Н.А.	У-41
Величко Е.В.	С-85
Верещагин О.С.	С-97
Верин И.А.	С-63, С-92, С-107, С-115
Вилков Л.В.	У-5, С-2
Вировец А.В.	У-3, У-30, С-55
Власов В.В.	У-46
Возчикова С.А.	У-20
Волкова С.А.	С-79
Вологжанина А.В.	С-86
Воронина Ю.К.	У-24, С-4
Воронкова В.И.	С-63, С-92, С-107
Воротников А.П.	У-9, С-5
Выштакалюк А.Б.	С-16

Г

Гайворонская К.А.	С-71, С-96
Галиуллина Л.Ф.	С-48
Галеев Т.Р.	С-10
Гатилов Ю.В.	У-1, С-25, С-26, С-27, С-30
Герасименко А.В.	С-71, С-72
Герасимов Е.Ю.	У-43
Герман К.Э.	С-83
Гидаспов А.А.	С-28
Гинзбург А.Г.	С-57
Гиниятуллин К.Г.	С-117
Глотова И.И.	С-73
Глухов И.В.	У-4
Глушакова Н.М.	С-1
Гоголев А.В.	С-45
Голованов Д.Г.	У-27
Головина Н.И.	У-20
Голубев А.М.	С-73
Горичок И.В.	С-44
Горяева А.М.	У-32
Григорьев М.С.	У-29, С-45, С-83
Григорьева Т.Н.	С-93
Гринева О.В.	У-2
Гришина М.А.	С-7, С-20, С-39
Громалова Н.А.	У-32
Губайдуллин А.Т.	П-4, У-25, С-16, С-32

Губайдуллина А.М. С-117
 Губская В.П. У-25
 Гургула Г.Я. С-47
 Гусейнов Ф.Н. С-65

Д

Давидович Р.Л. С-71
 Дашдиева Г.Б. С-65
 Дементьев С.Н. С-74
 Дзябченко А.В. У-13
 Диденко Н.А. С-71
 Добровольский Ю.А. У-14
 Долгих В.А. С-68, С-69
 Долгушин Ф.М. С-57
 Дорофеева О.В. С-2
 Дребушак В.А. У-19, С-74
 Дребушак Т.Н. У-19, С-17
 Дыкун Н.И. С-111

Е

Евстигнеева М.А. С-90
 Емельянова Ю.В. С-85
 Еременко Л.Т. С-1
 Еремин Н.Н. У-32, С-54, С-109

Ж

Житков И.К. С-42
 Журавлев В.Г. С-60

З

Зайковский В.И. У-43
 Зайцев К.В. С-34
 Занин И.Е. С-43, С-75
 Зарипов А.Р. С-120
 Засурская Л.А. С-49
 Захаров В.Н. У-28
 Захаров М.А. У-28
 Захаров Р.Г. У-41, С-50
 Захарова Е.Ю. С-76
 Зверев В.Н. С-24
 Зефилов Н.С. С-29
 Зефинова О.Н. С-29
 Зибарев А.В. С-27, С-30
 Зинченко Е.Н. У-10, С-51, С-77
 Змейкин А.А. С-51
 Зобов В.В. С-16
 Золотарев А.А. С-97
 Зорина Л.В. С-24, С-95, С-101
 Зубатюк Р.И. П-5
 Зубков Ф.И. С-10

И

Иванов В.В. У-49, С-78
 Иванов М.Г. С-52
 Ившина Н.Н. С-7, С-39
 Игнатьева С.Н. С-3, С-8
 Иевлев В.М. С-51
 Изотов В.Г. У-22, У-47
 Ильичёва О.М. С-79
 Имамалиева С.З. С-64
 Исупова Л.А. У-43

К

Кавун В.Я. С-71
 Казаков С.М. С-80
 Казакова А.В. С-101
 Каменева М.Ю. У-34
 Камышный А.Л. У-28
 Карасев В.Е. С-96
 Карасев Н.М. С-2
 Карасева Э.Т. С-96
 Карасик А.А. С-3, С-8
 Касумова Т.Г. С-66
 Катаев Е.А. С-40
 Киреенко М.М. С-34
 Кирик С.Д. У-42, С-36
 Климовицкий Е.Н. С-13
 Князев Е.И. С-43
 Ковалева Е.С. У-22, С-48, С-56
 Козеева Л.П. У-34
 Кольчев Е.А. С-33
 Комисарова Л.Н. С-106
 Коновалов А.И. С-16
 Корепин А.Г. С-1
 Корлюков А.А. С-38
 Коробенко А.В. С-24
 Корсунский Б.Л. У-20
 Корчагин Д.В. С-9
 Корчёмкин И.В. С-120
 Косачев И.П. У-47
 Костяновский Р.Г. С-2
 Кочетков А.В. С-53
 Красненко Т.И. С-50
 Криволапов Д.Б. С-3, С-4, С-28
 Кринари Г.А. С-117
 Крот Н.Н. У-29
 Кудинов А.Р. С-98
 Кузнецов А.Н. С-76
 Кулик С.Ю. С-105
 Куражковская В.С. С-113, С-120
 Куратьева Н.В. С-104

- | | | | |
|--------------------|---|-------------------|---------------------------------|
| Курбангалиева А.Р. | С-15 | Мусин Л.И. | С-4 |
| Курбанов А.В. | С-10, С-11, С-12,
С-21 | МЭНМЭН Хуан | С-34 |
| Курбанова М.М. | С-11, С-12 | Н | |
| Куш Н.Д. | С-101 | Надточенко В.А. | У-21 |
| Л | | Назарова Р.З. | С-21 |
| Лазенкова И.В. | С-10 | Налбандян В.Б. | У-35, С-88, С-89,
С-90, С-94 |
| Лапташ Н.М. | С-112 | Наумкина Н.И. | У-46, С-79, С-91 |
| Латыпова Л.З. | С-15 | Наумов Д.Ю. | С-104 |
| Лебедев Д.Н. | С-81 | Неклюдова Н.А. | С-86 |
| Левин Э.Е. | У-39 | Нелюбина Ю.В. | У-4 |
| Леннекке П. | С-3, С-8 | Неретин И. С. | У-16 |
| Леоненко Е.В. | С-54 | Нечаев М.С. | С-33 |
| Лисин В.Л. | У-41 | Никитина Е.В. | С-10 |
| Литвинов И.А. | П-4, У-24, С-3,
С-4, С-13, С-14,
С-15, С-28 | Никитина С.Д. | С-87 |
| Литвинова А.О. | С-73 | Никонова Л.А. | У-21 |
| Лодочникова О.А. | С-13, С-14, С-15 | Никулов Д.К. | С-41 |
| Локтев А.И. | С-41 | Новикова А.А. | С-88 |
| Лопатин О.Н. | С-97 | Новикова Н.Е. | С-92, С-107 |
| Лыгина Т.З. | С-79, С-91, С-117 | Новрузова А.Б. | С-11, С-12 |
| Лысенко К.А. | У-4, У-6, У-24,
С-9, С-29, С-99 | Нуретдинов И.А. | У-25 |
| М | | О | |
| Магарилл С.А. | У-48, С-82 | Оберхаммер Х. | С-2 |
| Магдаси Ш. | У-28 | Орлинский С.Б. | У-22, С-56 |
| Магеррамов А.М. | С-10, С-11, С-12,
С-21, С-40 | П | |
| Макарова И.П. | С-115 | Пальчик Н.А. | С-93 |
| Малеев А.В. | С-42, С-60, С-102 | Парфенов В.Е. | С-28 |
| Мамедов В.А. | С-32 | Паутова А.К. | С-69 |
| Мамин Г.В. | У-22, С-56 | Первухина Н.В. | У-48, С-82 |
| Марук А.Я. | С-83 | Перекопайко Н.А. | У-50 |
| Межиловская Л.И. | С-47, С-114 | Пересыпкина Е.В. | У-3, У-30 |
| Меркулов Е.Б. | С-72 | Перин Ю.Н. | С-77 |
| Миндубаев А.З. | С-16 | Петренко А.А. | С-90 |
| Минзанова С.Т. | С-16 | Петров С.Б. | С-19 |
| Миньков В.С. | С-17, С-18 | Петрова С.А. | У-41, С-50, С-87 |
| Миронов В.Ф. | С-16 | Петьков В.И. | У-33, С-113, С-120 |
| Миронова Е.В. | С-28 | Пирязев Д.А. | С-55 |
| Миронова Л.Г. | С-16 | Писклинец У.М. | С-44 |
| Митина Т.Г. | С-84 | Подберезская Н.В. | У-34 |
| Михайловская З.А. | С-85 | Подъячева О.Ю. | С-52 |
| Мороз Т.Н. | С-93 | Полищук А.В. | С-96 |
| Морозова М.В. | С-85 | Поспелов А.А. | С-94 |
| Муратов Д.В. | С-98 | Постников В.А. | С-22, С-23 |
| Муртазина А.М. | С-32 | Потапов С.В. | С-87 |
| | | Потемкин В.А. | С-7, С-20, С-39 |
| | | Потехин К.А. | С-102 |
| | | Прибора В.Н. | У-27, У-51 |

- Прокопив В.В. С-44
 Прохорова Т.Г. С-24, С-95
 Пуляев В.И. У-22, С-48, С-56
 Пушилин М.А. С-96
 Пушкин Д.В. С-61, С-121
- Р**
- Расцветаева Р.К. С-62
 Рау В.Г. С-42, С-102
 Родионов А.А. У-22, С-56
 Рождественская И.В. С-97
 Рознятовский В.В. С-40
 Романенко Г.В. П-6
 Романов А.С. С-98
 Романова Л.Б. С-1
 Ронова И.А. У-23
 Ротермель М.В. С-50
 Руднева Т. С-99
 Русинов Г.Л. С-7
 Рыбалова Т.В. У-1, С-25, С-26, С-41
- С**
- Савченков А.В. С-121
 Садыгов С.М. С-64
 Сайфина А.Ф. У-25
 Салахов М.Х. У-22, С-48, С-56
 Салимов З.Э. С-65
 Самигуллина А.И. С-32
 Санина Н. С-99
 Свитанько А.И. С-69
 Семенкин Е.С. П-11
 Семенов Н.А. С-27
 Семухин Б.С. С-100
 Серезжин В.Н. С-61, С-70, С-86, С-121
 Серезжина Л.Б. С-61, С-86
 Серёткин С.Н. С-74
 Серёткин Ю.В. У-40, С-67
 Силкин Н.И. У-22, С-48, С-56
 Симаков В.В. С-87
 Симонов С.В. С-24, С-95, С-101
 Синев И.В. С-87
 Синяшин О.Г. С-3, С-8
 Ситдикова Л.М. У-22, У-47, С-119
 Скворцов К.В. С-102
 Словохотов Ю.Л. У-15, У-16, С-29
 Смирнова Н.Л. С-103
 Смоленцев А.И. У-34, С-104
 Смольяков А.Ф. С-57
- Соболев А.Ю. С-58
 Соболев О.В. С-105
 Соловьев О.И. С-106
 Сорокина Н.И. С-63, С-92, С-107
 Старцева В.А. С-13
 Стасевич М.В. С-58, С-108
 Сташко Н.В. С-47
 Суханов М.В. У-33
- Т**
- Таланов В.М. У-49, С-78
 Талис А.Л. У-23
 Талис Р.А. С-109
 Татьяна И.В. С-73
 Терещенко Г.Ф. У-23
 Ткаченко И.А. С-72
 Товбис М.С. С-36
 Толочко Б.П. У-37
 Тореева Н.А. С-20, С-39
 Третьяков Ю.Д. У-22, С-56
 Троянов С.И. У-16
 Туманов Н.А. С-18
 Туровская Л.В. С-111, С-116
 Тюменцев В.А. С-59
- У**
- Удовенко А.А. С-112
 Урусов В.С. У-32, С-54, С-109
- Ф**
- Фазлитдинова А.Г. С-59
 Фаттахов Б.Р. С-4
 Федоров В.Е. У-34
 Федосеев А.М. С-45
 Фирсов Д.В. У-33, С-113, С-120
 Франк-Каменецкая О.В. С-97
 Фреик А.Д. С-111
 Фреик Д.М. С-44, С-114
 Фреик Н.Д. С-47
 Фукин Г.К. У-8
- Х**
- Харитоновна Е.П. С-63, С-107
 Хасанов С.С. С-24, С-95, С-101
 Хей-Хокинс Е. С-3, С-8
 Хрусталева В.Н. С-10, С-11, С-12, С-33, С-40
- Ц**
- Цапаева О.В. С-16
 Цирельсон В.Г. П-3, С-35
 Цыбуля С.В. П-9, У-43

Ч

Чапышев С.В.	С-9
Чаркин Д.О.	У-31, С-80, С-81
Чарушин В.Н.	С-7
Черная Т.С.	С-115
Чижов П.С.	У-50
Чуканов Н.В.	У-20, С-62
Чураков А.В.	С-34
Чырагов Ф.М.	С-21

Ш

Шевчук М.О.	С-116
Шеер М.	У-3
Шиббаева Р.П.	С-24, С-95, С-101
Шилов Г.В.	У-20, У-21, С-9
Шиндлер А.	У-3
Шинкарев А.А.	С-117
Шинкарев(мл.) А.А.	У-46, С-117
Шишкин О.В.	П-5
Шмаков А.Н.	У-38, С-52
Шманина Е.А.	С-41
Штырлин Н.В.	С-14
Штырлин Ю.Г.	С-14
Шунтиков В.В.	С-33
Шутов А.В.	С-60

Щ

Щебетовская Н.В.	У-26, С-22, С-23
Щелоков И.А.	С-113
Щербаков К.Г.	У-7

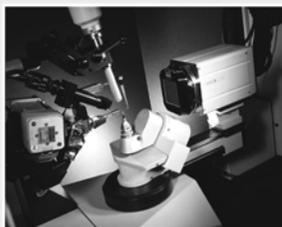
Ю

Юрчишин Л.Д.	С-111
Юрьева Е.А.	У-21
Юсибов Ю.А.	С-66

Я

Явкин Б.В.	У-22, С-56
Ягубский Э.Б.	С-24, С-95, С-101
Якимов И.С.	П-11
Якимов Я.И.	П-11
Яковлев Н.В.	У-27

● Монокристалльные дифрактометры SMART / KAPPA APEX II



- Керамическая рентгеновская трубка с широким выбором анодов
- Выбор между трехосевой и Карра-геометрией
- CCD детектор последнего поколения с матрицей размером 62 x 62 мм
- Стабильность и воспроизводимость результатов в течение длительного периода
- Простое управление дифрактометром с помощью модульного программного обеспечения
- Готовые решения для работы с образцами низкого качества: двойникование, высокое поглощение и многое другое

● Исследовательский порошковый дифрактометр D8 ADVANCE

- Качественный и количественный анализ кристаллических фаз
- Определение размеров кристаллитов
- Анализ остаточных напряжений
- Большой выбор рентгеновской оптики, детекторов, прободержателей
- Анализ фазовых переходов при изменении температуры, влажности и давления с использованием соответствующих камер
- Простая и быстрая смена конфигураций



● Настольный дифрактометр для фазового анализа D2 PHASER



- Качественный и количественный анализ кристаллических фаз
- Определение размеров кристаллитов
- Быстрая съемка при помощи позиционно-чувствительного детектора
- Портативность, удобство и простота в эксплуатации

think forward

Bruker AXS

xray@bruker.ru

www.bruker.ru

ООО «Брукер»

119991 Москва, Ленинский пр-т, 47
Тел. (495) 935-8081, 502-9006
Факс (495) 502-9007

Региональные представительства:

Санкт-Петербург: (812) 323-4609
Екатеринбург: (343) 257-8592
Казань: (987) 290-8189
Нижний Новгород: (831) 416-0660
Красноярск: (391) 249-4960

Gemini A



oxford diffraction

Now a part of Varian, Inc.



Gemini A Ultra™

Идеальная система для специалиста в области кристаллографических исследований

- До 3,5 раз быстрее
- Детектор большой полезной площади 135мм Atlas™ или детектор с высочайшим коэффициентом усиления 330 (e-/X-ray Mo) Eos™
- Одновременно молибденовый (Mo) и медный (Cu) источники рентгеновского излучения на одной платформе.
- Кристаллография малых молекул и белков
- Возможность проведения измерений от гелиевых температур
- Множество вариантов модернизации любой конфигурации под Ваши задачи.

Инновации в рентгеновских технологиях

TechnoInfo
Ваш партнер в мире нанотехнологий
www.technoinfo.ru

Тел/факс: +7 (499) 243 66 26

e-mail: xray@technoinfo.ru

Адрес: 121248, Москва, Кутузовский проспект, д. 9, корп. 2а, офис 75

Rigaku

Универсальный, экономичный, высокочувствительный, настольный дифрактометр MiniFlex II Ригаку



Назначение:

Универсальный порошковый рентгеновский дифрактометр для определения минералогического состава поликристаллических материалов. Успешно применяется в цементной, фармацевтической, горнодобывающей, металлургической промышленности, в лабораториях научно-исследовательских институтов, криминалистике. Может использоваться для обучения персонала заводских лабораторий и студентов учебных заведений.

Технические характеристики:

Мощность источника – 450Вт (фиксированная, $U = 30\text{кВ}$, $I = 15\text{мА}$, трубка с медным анодом в качестве стандартной), типы трубок – Toshiba A-20, 41.

Мощность потребления – 1кВт, однофазное питание 110 В, 50 Гц, стабильность 0.05% при колебаниях тока и напряжения в пределах $\pm 10\%$.

Гониометр – вертикального типа, радиус 150 мм, сцепленные оси $\theta/2\theta$, диапазон углов сканирования $-3^\circ \sim +145^\circ$ (2θ), диапазон углов измерений $+2^\circ \sim +145^\circ$ (2θ), минимальный шаг сканирования 0.01° , скорость сканирования $0.01^\circ \sim 100^\circ/\text{мин}$ (2θ). Приемные щели и щели на выходной пучок фиксированные, имеется режим варьруемой щели на выходной пучок при углах $2\theta < 20^\circ$. Разрешение 0.01° , скорость позиционирования $500^\circ/\text{мин}$, полностью автоматический и ручной режим управления гониометром и приставками.

Детектор – сцинтилляционный малогабаритный, NaI (Tl) на входе, апертура 23мм, линейность – 700 000 имп/сек (по заказу: высокоскоростной энергодисперсионный детектор).

Опции: монохроматор на дифрагированный пучок, устройство вращения образца, автозагрузчик на 6 образцов, замкнутая система водяного охлаждения с мощностью потребления 1 кВт и однофазным питанием 110 В, 50 Гц

Габариты, вес - 560 мм (ширина)×375 мм (глубина)×656 мм (высота), 76 кг

Конструктивные особенности:

1. Автоматическая юстировка дифрактометр.
2. Высокая интенсивность дифракционных линий за счет большой апертуры счетчика и малого радиуса гониометра (интенсивность при мощности 450Вт эквивалентна интенсивности при мощности 2кВт для стандартного гониометра с радиусом 185мм)
3. Высокая точность определения положения линий за счет специальной программы корректировки углов по стандарту в процессе проведения измерений
4. Возможность установки кристалл-анализатора
5. Запатентованная система вертикального перемещения трубки для проведения юстировки
6. Особопрочный корпус, обеспечивающий сохранность прибора при перевозке
7. Быстрое включение источника, отсутствие процедуры тренировки трубки
8. Мощная система защиты от различных перегрузок, система диагностики работоспособности основных узлов прибора в режиме реального времени

Программное обеспечение:

1. Универсальная программа управления работой дифрактометра и сбора данных, используемая на других типах дифрактометров Ригаку
2. Запись дифрактограмм в стандартном формате позволяет использовать любые программы обработки.
3. Фирменный пакет программ обработки, включающий в себя:
 - Автоматизированный качественный рентгенофазовый анализ
 - Профильный анализ, определение неоднородной деформации и размеров кристаллитов
 - Количественный фазовый анализ мето-дом внешнего стандарта (RIR)
 - База данных PDF 2/4
 - Программа управления базой данных
 - Количественный фазовый анализ мето-дом добавок и методом Ритвельда
 - Специализированная программа определения загрязнений окружающей среды

Soliste

123610, Россия, Москва, Краснопресненская наб., 12,
тел.: +7 495 967 0959, факс: +7 495 967 0960,
e-mail: info@soliste.ru, URL: <http://www.soliste.ru>



SHIMADZU

Рентгеновские дифрактометры XRD-6000, XRD-7000



XRD-6000



XRD-7000

- Вертикальный θ - 2θ гониометр (XRD-6000)
- Вертикальный θ - θ гониометр (XRD-7000)
- Монохроматор дифрагированного пучка для устранения фона
- 5- и 12-позиционные автосамплеры
- Система поликапиллярной оптики (патент), обеспечивающая параллельный пучок, на порядок улучшающая соотношение пик/фон; позволяет эффективно измерять образцы с искривлённой поверхностью
- Высокотемпературные (до 23000°C) и низкотемпературные (до – 1800°C) камеры
- Приставка для анализа микрообразцов.
- Приставки для анализа напряжений, тонких плёнок, волокон, текстурного анализа с построением прямых и обратных полюсных фигур
- Рентгеновские трубки от 2 до 3 кВт с широким выбором анодов (XRD-7000)
- Программное обеспечение для прецизионного определения параметров решётки, расчёт степени кристалличности, определение размеров кристаллитов, расчёт остаточного аустенита, программное обеспечение Rietveld
- Качественный и количественный фазовый анализ (стандартные функции)
- Анализ напряжений без специальных приставок (XRD-7000)
- Картирование (mapping) напряжений (XRD-7000)
- Базы данных порошковых дифрактограмм PDF-2 и PDF-4
- Автономная система водяного охлаждения
- Беспрецедентно низкая цена (XRD-6000)



Всё рентгеновское аналитическое оборудование Shimadzu имеет сертификаты Госстандарта РФ об утверждении типа средств измерений, имеет методики поверки, а также Санитарно-эпидемиологические заключения Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

Shimadzu Europa GmbH
Albert-Hahn-Strasse 6-10
D-47269 Duisburg F.R.G. Tel. 0049-203-7687-0
Fax: 0049-203-7687-286 www.shimadzu.de



WWW.SHIMADZU.COM
WWW.SHIMADZU.RU

ШИМАДЗУ–Москва, г. Москва, 121059,
площадь Европы,2; гостиница Славянская,
Бизнес-Центр – офис 716,
тел.: +7-495-9418290, 9418108, 9418116, факс:
+7-495-9418109, e-mail: shimsmo@mosbusiness.ru
Офисы в России:
Санкт-Петербург (812) 325-72-61
Владивосток (4232) 26-66-51

