

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

*На правах рукописи*

**Пирожков Павел Александрович**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ РОДСТВЕННЫХ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ПРИМЕРЕ СОЕДИНЕНИЙ ИОНА  
УРАНИЛА И КОНФОРМАЦИОННЫХ ПОЛИМОРФОВ**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель:  
Савченков Антон Владимирович,  
доктор химических наук, доцент

Самара – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВВЕДЕНИЕ.....                                                                                                                         | 3   |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                                                                       | 11  |
| 1.1. Химия урана .....                                                                                                                | 11  |
| 1.2. Комплексные соединения иона уранила с карбоксилат-ионами.....                                                                    | 14  |
| 1.3. Кротоновая и масляная кислоты .....                                                                                              | 26  |
| 1.4. Конформационный полиморфизм .....                                                                                                | 27  |
| 1.5. Методология стереоатомной модели.....                                                                                            | 30  |
| 1.6. Метод поверхностей Хиршфельда.....                                                                                               | 36  |
| 1.7. Квантовая теория атомов в молекулах Ричарда Бейдера .....                                                                        | 38  |
| 1.8. Примеры анализа межатомных взаимодействий .....                                                                                  | 41  |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....                                                                                                | 46  |
| 2.1. Синтез новых кротонат- и бутиратсодержащих комплексов иона уранила.                                                              | 46  |
| 2.2. Диффракционные эксперименты .....                                                                                                | 48  |
| 2.3. Инфракрасная спектроскопия .....                                                                                                 | 53  |
| 2.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ .....                                                   | 58  |
| 2.5. Теоретические исследования.....                                                                                                  | 60  |
| ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....                                                                                                  | 61  |
| 3.1. Конформационный полиморфизм.....                                                                                                 | 61  |
| 3.2. Исследование влияния температуры и давления на межатомные контакты в кристаллических структурах конформационных полиморфов ..... | 75  |
| 3.3. Новые полиморфные модификации кротоната и бутирата уранила .....                                                                 | 89  |
| 3.4. Комплексные соединения уранила с щелочноземельными металлами и кротонат-ионами .....                                             | 99  |
| ВЫВОДЫ .....                                                                                                                          | 108 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....                                                                                                                | 110 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ .....                                                                                                                      | 133 |

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования.**

Особую роль в контексте создания технологически сложных продуктов занимают вопросы получения функциональных материалов и прогнозирования свойств соединений. Метод простого перебора в поиске новых веществ и материалов с ценными свойствами может занимать непозволительно много времени и свести на нет экономические выгоды от их дальнейшего использования. Следовательно, рациональный подход для преодоления существующих трудностей должен включать следующие составляющие: улучшение методов описания известных систем; развитие баз данных; составление модельных совокупностей для поиска взаимосвязи между составом, структурой и свойствами; обработка накопленной информации с целью выявления наиболее общих закономерностей; автоматизация; формулирование стратегии дальнейших исследований.

**Проблема** выявления однозначных взаимосвязей между составом, строением и свойствами веществ обусловлена большим количеством переменных факторов, требующих учета. По этой причине в качестве модельных совокупностей наряду с ранее синтезированными комплексными соединениями уранила были выбраны полученные в настоящей работе производные уранила, а также известные к настоящему моменту конформационные полиморфы.

Первая модельная совокупность удобна тем, что на сегодняшний день имеется достаточное количество рядов изоструктурных и изотипных координационных соединений уранила, кристаллохимический анализ которых позволяет исключить из цепочки «состав – структура – свойства» влияние структуры и тем самым упростить поиск взаимосвязей между составом и свойствами, сделать их более однозначными. Вторая модельная совокупность – конформационные полиморфы органических молекул – удобна тем, что на сегодня известны соединения, имеющие четыре и более полиморфных структур.

С точки зрения установления искомых взаимосвязей, это позволяет исключить из логической цепочки состав, так как он постоянен для данного семейства полиморфов, и получить более однозначные соответствия между структурой и свойствами.

На сегодняшний день для анализа строения кристаллов и, в частности, особенностей межатомных взаимодействий существуют как квантовохимические, так и геометрические подходы: квантовая теория атомов в молекулах Ричарда Бейдера, методы полиэдров Вороного-Дирихле, поверхностей Хиршфельда и другие. Однако каждая из них наряду с преимуществами имеет свои недостатки. Так, в частности, метод поверхностей Хиршфельда учитывает лишь 95% кристаллического пространства [1], метод полиэдров Вороного-Дирихле не даёт информации об энергии взаимодействий [2], сложность квантовой теории Бейдера значительно ограничивает область её применения [3]. Это обуславливает необходимость дальнейшего развития указанных методов и создания новых для поиска взаимосвязей микроскопических характеристик кристаллических веществ и проявляемых ими макросвойств.

В настоящей работе для поиска закономерностей в строении кристаллических веществ был выбран метод молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле. Рассмотрение в данной работе соединений разных классов с единых позиций показывает универсальность данного подхода, а также расширяет круг возможных направлений для исследования.

Уран занял особое место в жизни человечества после того, как пришло осознание о содержании огромных запасов энергии внутри атома. Такое открытие привело к интенсивному развитию химии урана: синтезу большого числа его соединений и исследованию их свойств, а также широкому применению урана в военных и мирных целях [4, 5]. Например, технологические схемы переработки радиоактивных отходов включают стадии образования карбоксилатов актинидов: уран и плутоний выделяют в виде ацетатных производных уранила и плутонила.

Распространение использования урана впоследствии послужило одной из причин загрязнения окружающей среды, а также его попаданию в организм

человека [6]. Это обуславливает необходимость поиска методов извлечения урана, в основе которых могут лежать процессы комплексообразования, позволяющие включать уран в состав соединений с требуемыми свойствами [7]. Всестороннее применение соединений с карбоксильными группами в качестве лигандов для связывания различных металлов с целью очистки, концентрирования, выведения из организма и др. обусловлено их хелатирующей способностью, позволяющей повышать устойчивость образующихся комплексов. Например, диэтилентриаминпентаацетаты кальция и цинка применяются для извлечения из организма человека изотопов америция, калифорния, церия, кюрия и плутония [8]. Однако они не подходят для прочного связывания атомов урана, поэтому поиск подходящих комплексонов происходит до сих пор. Необходимость глубоких исследований химии комплексных соединений урана продиктована сложностью изучаемых систем. Ввиду этого нами была предпринята попытка получения монокристаллов новых комплексных соединений уранил-иона с кротонат- и бутират-ионами с целью пополнения имеющейся кристаллоструктурной информации. Выбор анионов обусловлен ограниченным количеством ранее опубликованных кристаллических структур, в которых они выступают в качестве лигандов.

Практический интерес к конформационному полиморфизму вызван его влиянием на развитие фармацевтической и лакокрасочной промышленности, разработку пестицидов и энергонасыщенных материалов [9 – 11]. Молекулы одного и того же вещества, находясь в разных конформациях, могут формировать несколько кристаллических структур с различными физико-химическими свойствами. Для коммерческого производства такое многообразие структур требует более тщательного проведения синтезов, процессов очистки и соблюдения условий хранения и, как следствие, значительных финансовых затрат. После ряда громких судебных разбирательств [12] касательно некоторых фармакологических препаратов необходимость затрачивать ресурсы на исследование феномена полиморфизма стала очевидной. Например, растворимость лекарственного препарата может определять способ его ввода в

организм [13]. В государственной фармакопее отмечено, что в коллоидных системах свойства конформационных полиморфов могут сохраняться, что связано с кинетическими ограничениями растворения [14]. Для лакокрасочной промышленности актуальными являются вопросы, связанные со светостойкостью, инертностью, удельной поверхностью и проч. Полиморфизм высокоэнергетических материалов оказывает влияние на такие параметры, как чувствительность к детонации, скорость детонации, давление детонации. Причину существования конформационного полиморфизма следует искать в природе межатомных взаимодействий, суперпозиция которых приводит к нескольким энергетически или кинетически выгодным состояниям. По этой причине, нами были исследованы межатомные контакты в структурах некоторых конформационных полиморфов.

**Объектом исследования** настоящей работы являются межатомные контакты в кристаллических структурах.

**Предмет исследования** составляют комплексные соединения уранила с кротонат- и бутират-ионами, а также конформационные полиморфы 2-(фениламино)никотиновой, 2-(2-метил-3-хлорфенил)амино)никотиновой, *N*-(2-метил-3-хлорфенил)антраниловой, 2-(метилфениламино)никотиновой кислот и соединения с общепринятым тривиальным названием ROY (5-метил-2-(2-нитрофенил)аминотиофен-3-карбонитрил).

**Цель работы:** изучение особенностей межатомных контактов в структурах комплексных соединений уранила и конформационных полиморфов.

**Задачи исследования:**

1. синтезировать новые комплексные соединения уранила, близкие по химическому составу ранее опубликованным аналогам;
2. исследовать кристаллические структуры полученных соединений методами рентгеноструктурного эксперимента и инфракрасной спектроскопии;
3. провести кристаллохимический анализ новых кристаллических структур;

4. сравнить кристаллические структуры полученных соединений с ранее опубликованными;
5. при помощи критерия  $k$ -Ф выяснить, являются ли известные кристаллические структуры 2-(фениламино)никотиновой, (2-(2-метил-3-хлорфенил)амино)никотиновой, *N*-(2-метил-3-хлорфенил)антраниловой, 2-(метилфениламино)никотиновой кислот конформационными полиморфами;
6. оценить влияние изменения температуры и давления на характер межатомных контактов на примере полиморфов Y и OP соединения ROY (5-метил-2-(2-нитрофенил)аминотиофен-3-карбонитрил);
7. на основании метода визуализации изменения невалентных контактов исследовать зависимость параметров молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле от геометрии молекул.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Была проведена систематизация родственных кристаллических структур комплексов уранила с монокарбоксилатными лигандами и соединений с большим числом известных полиморфных модификаций для создания удобных модельных совокупностей, предназначенных для поиска закономерностей их строения.

На основании исключительно геометрических соображений показано, что в кристаллических структурах конформационных полиморфов каждый кристаллографический сорт молекул обладает уникальным набором невалентных контактов. Показана возможность применения метода визуализации изменения невалентных контактов для анализа зависимости характеристик полиэдров Вороного-Дирихле от конформационных вращений.

Опубликованные количественные данные о межатомных контактах в кристаллических структурах конформационных полиморфов в дальнейшем могут использоваться для установления корреляций с проявляемыми физико-химическими свойствами, что, с учетом набора рассмотренных соединений, имеет важность, в частности, для фармацевтической промышленности.

Информация о кристаллических структурах новых комплексных соединений уранила размещена в Кембриджском банке структурных данных

(Cambridge structural database, CSD) [15] и доступна для проведения дальнейших исследований.

**Научная новизна работы.** Были синтезированы ранее неизвестные комплексные соединения иона уранила с кротонат- и бутират-ионами и изучены методом инфракрасной спектроскопии; расшифрованы их кристаллические структуры методом рентгеноструктурного анализа; исследовано их поведение при нагревании. Для них, а также для ряда конформационных полиморфов был проведён кристаллохимический анализ в рамках метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле. На основании критерия  $k$ -Ф подтверждено, что кристаллические структуры исследуемых кислот действительно являются конформационными полиморфами. Исследовано влияние изменения термобарических условий на характеристики полиэдров Вороного-Дирихле в структурах конформационных полиморфов.

**На защиту выносятся:**

— Результаты анализа кристаллических структур методом молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле с выявленными зависимостями между особенностями невалентных контактов и свойствами соединений.

— Результаты систематизации кристаллических структур известных комплексных соединений актинилов, позволившие выявить новые мотивы упаковок среди близких по химическому составу соединений и оценить кристаллохимическую роль структурных фрагментов.

— Методики синтеза 5 новых координационных соединений иона уранила, их кристаллические структуры и некоторые свойства.

**Апробация работы и публикации.** Результаты, полученные в процессе диссертационного исследования, были представлены автором лично на международных и всероссийских конференциях: XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2019); VII Молодежная школа-конференция (онлайн) (Пермь, 2020); X Национальная кристаллохимическая конференция (Приэльбрусье, 2021); международный симпозиум «2<sup>nd</sup> international symposium “Noncovalent interactions

in synthesis, catalysis, and crystal engineering”» (Москва, 2022); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (онлайн) (Москва, 2022); X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 2022); международный конгресс «26<sup>th</sup> Congress and general assembly of the International Union of Crystallography» (Мельбурн, Австралия, 2023); XI Национальная кристаллохимическая конференция (Нальчик, 2024).

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журналах «ChemistrySelect», «Acta Crystallographica Section B», «Crystal Growth & Design».

**Личный вклад соискателя** заключается в разработке методик синтеза и получении новых комплексных соединений уранил-иона, их исследование методом инфракрасной спектроскопии, а также участие в расшифровке результатов рентгеноструктурного эксперимента. Соискателем был проведён кристаллохимический анализ нескольких семейств конформационных полиморфов и полученных в рамках настоящей работы соединений. Соискатель принимал участие в подготовке публикаций с результатами исследований, выступал с устными и стендовыми докладами на всероссийских и международных конференциях.

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список использованных источников (194 наименования) и приложение. Содержание диссертации изложено на 138 страницах машинописного текста (включая приложение), содержит 26 рисунков (в том числе 2 рисунка в приложении) и 17 таблиц (в том числе 6 таблиц в приложении).

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Савченкову А.В. за помощь, поддержку и полученные навыки, д.х.н. Пушкину Д.В., д.х.н. Сережкиной Л.Б. и д.х.н. Сережкину В.Н. за бесценный опыт, а также всему коллективу кафедры неорганической химии за переданные знания. Автор глубоко признателен сотруднику ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва) к.х.н. Вологжаниной

А.В. за проведение дифракционных экспериментов и помощь в исследовательской деятельности, сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва) д.ф.-м.н. Зубавичусу Я. В. и Дороватовскому П.В. за проведение синхротронного исследования, а также всем соавторам общих научных публикаций. Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10250).

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Химия урана

Уран является типичным металлом с серебристо-белой окраской и металлическим блеском. Он светится в темноте и податлив к механической обработке за счёт сравнительной мягкости. В тонкодисперсном виде пирофорен.

В природе уран представлен в виде трёх изотопов:  $^{234}\text{U}$  (0.0057%),  $^{235}\text{U}$  (0.7204%) и  $^{238}\text{U}$  (99.2739%) [5, 16].

Получить металлический уран можно путём его вытеснения из оксидов или фторидов литием, магнием, кальцием, барием, лантаном и др. Альтернативным способом является электролиз расплавов его галогенидов.

Атом урана имеет электронное строение  $5f^x 6s^2 6p^6 6d^y 7s^2$ , где  $x + y = 4$ . Энергетическая близость  $5f$ -,  $6d$ - и  $7s$ -электронов в начале актинидного ряда стабилизирует более высокие степени окисления.

Стандартный электродный потенциал полуреакции  $\text{U}^{3+} + 3\bar{e} = \text{U}$  составляет -1.80 В, что свидетельствует о высокой активности металлического урана, близкой к щелочным и щелочноземельным металлам. Благодаря этому, уран на воздухе покрывается тёмной оксидной плёнкой, состоящей из  $\text{UO}_2$  [5].

Соединения  $\text{U}^{\text{III}}$  являются сильными восстановителями, а соединения  $\text{U}^{\text{IV}}$  менее устойчивы по сравнению с ториевыми аналогами. Для урана не характерны соединения, где он имеет степень окисления, равную +5, а устойчивость голубоватого  $\text{UF}_5$  можно объяснить низкой поляризуемостью фторид-иона. От протактиния к плутонию растёт стабильность высшей степени окисления, однако дальнейший рост ядра приводит к стабилизации низших степеней окисления.

Наиболее характерной степенью окисления урана в водных растворах при атмосферных условиях является +6 [17]. Вероятно, одним из наиболее важных и известных соединений шестивалентного урана является его гексафторид, летучесть которого позволила разделить изотопы  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ .

Уран, находясь в начале актинидного ряда, имеет больший размер атома по сравнению с последующими *f*-элементами ввиду актинидного сжатия, которое происходит благодаря росту заряда ядра и низкой степени экранирования ядра 5*f*-электронами. Тем не менее, актиниды имеют близкие химические свойства, поскольку рост заряда атома сопровождается изменением не валентной оболочки, а третьего снаружи 5*f*-подуровня.

Чаще всего, в растворе шестивалентный уран присутствует в виде линейного уранил-иона  $\text{UO}_2^{2+}$  [18]. Его геометрия аналогична углекислому газу, однако кратность связи между атомами урана и кислорода превосходит два, а её длина находится в диапазоне 1.7 – 1.9 Å [19, 20]. При этом, в кристаллическом состоянии близость расположения других структурных фрагментов может приводить как к искажению угла  $\angle(\text{O}=\text{U}=\text{O})$ , так и к различию в длинах связи, т.е. к неравноплечности иона уранила.

Уранильные атомы кислорода расположены таким образом, что, как правило, донорные атомы лигандов расположены практически в одной плоскости, примерно перпендикулярной линии  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ . В таком случае уранильные атомы кислорода носят название аксиальных, а донорные атомы лигандов – экваториальных. Длина связи  $\text{U}-\text{O}$  между атомом урана и атомами кислорода лигандов в экваториальном положении больше, чем связь  $\text{U}=\text{O}$  в аксиальном, и принимает значения 2.28 – 2.47 Å [19].

Подробное изучение химии комплексных соединений иона уранила позволяет утверждать, что в экваториальной плоскости предпочтительно координируются 5 или 6 донорных атомов [21]. С другой стороны, известны структуры, в которых КЧ атома урана равно 9, а соответствующими координационными полиэдрами являются искажённая гексагональная бипирамида с одной расщепленной экваториальной вершиной и пентагональная бипирамида с двумя соседними расщепленными экваториальными вершинами (рис. 1) [22]. Более того, в литературе существуют примеры, когда атом урана имеет не просто более высокое КЧ, но и геометрия уранильной группировки сильно отклоняется от линейной [23, 24]. Так, в соединениях

$[\text{UO}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_3\text{O}_2)_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ,  $[\text{UO}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_2\text{C}_{13}\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{UO}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_2\text{Br}_3\text{O}_2)_2]$  угол  $\angle(\text{O}=\text{U}=\text{O})$  равен  $164.93(12)$ ,  $162.86(16)$  и  $162.18(16)^\circ$  соответственно [23]. В соединении  $[\text{UO}_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4)]\text{OSO}_2\text{CF}_3$  этот угол составил  $161.7(5)^\circ$  [24, 25].

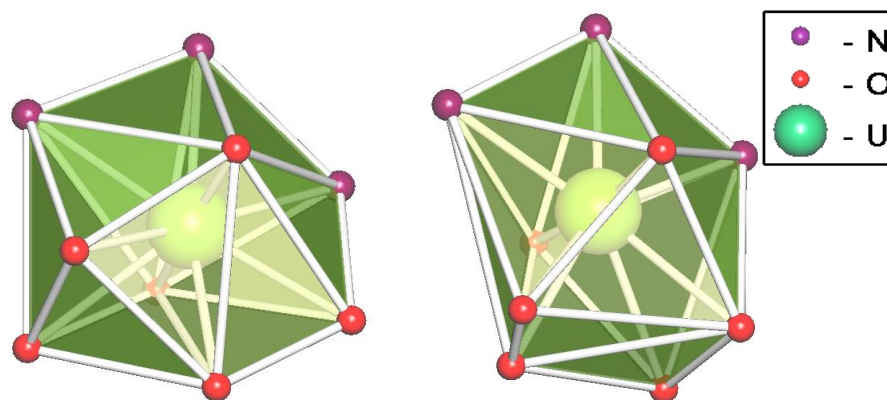


Рисунок 1 — Координационные полиэдры с КЧ(U) 9 [22]

## 1.2. Комплексные соединения иона уранила с карбоксилат-ионами

Уран проявляет заметное сродство к атомам кислорода [16, 26], поэтому к данному моменту известно множество комплексных соединений иона уранила с О-донорными лигандами. Синтез карбоксилатов уранила интересен благодаря большому разнообразию карбоновых кислот и их производных, позволяющих оценивать влияние их строения на структуру кристалла и особенности связывания с атомами-комплексообразователями [21, 27].

Одним из результатов настоящей работы стало получение новых комплексных соединений уранила, содержащих остаток одноосновной кротоновой кислоты, без внешнесферных частиц и с внешнесферными катионами металлов. Для того, чтобы выяснить, обладают ли полученные в рамках настоящей работы соединения уранила уникальными мотивами упаковки, из CSD были отобраны соединения ионов актинила ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ ) с остатком одноосновной карбоновой кислоты и неорганическими внешнесферными катионами либо без таковых. Из анализа были исключены те лиганды, в составе которых присутствуют ароматические фрагменты, поскольку их наличие принципиально меняет особенности межатомных взаимодействий. Также не брали во внимание сольваты (за исключением гидратов), поскольку полученные в ходе данной работы соединения не содержат сторонних молекул (за исключением молекул воды).

В соответствии с указанными выше критериями, было найдено 136 кристаллических структур, которые представлены в табл. 1. Каждое соединение обозначено шестью заглавными латинскими буквами (в некоторых случаях с добавлением цифр), обозначающими код структуры в CSD. Каждое соединение состоит из двух или трёх основных структурных фрагментов: центрального атома (ц.а.), лиганда и внешнесферного катиона (при наличии). Помимо урансодержащих здесь также приведены соединения нептуния и плутония, поскольку их структуры во многом схожи с урановыми производными. Структуры, имеющие идентичный мотив упаковки (т.е.

изотипные/изоретикулярные [28, 29]), объединены в одну группу, порядковый номер которой указан в столбце «№ группы» в табл. 1. Всего было выделено 43 группы.

Структурам, являющимся не только изотипными, но и изоструктурными, т.е. имеющими идентичные пространственную группу и правильную систему точек, а также близкие параметры элементарной ячейки, внутри группы присвоена одинаковая римская цифра (столбец «Изоструктурность»).

Если соединения в группе не являются изоструктурными, то для подтверждения факта изотипности в табл. 1 приведён состав координационных сфер [30 – 33].

Для расчёта состава координационных сфер выбирается центральный атом металла, и все лиганды стягиваются в одну точку. Тогда получается, что центральный атом через точки, в которые были стянуты лиганды, связан с другими химическими или кристаллографическими сортами атомов металлов, которые составляют 1-ую координационную сферу. Совокупность атомов металла 1-ой координационной сферы через аналогичные точки связана с атомами другого металла, которые составляют 2-ую координационную сферу и так далее.

Для нахождения уникальных мотивов упаковок среди представленных в табл. 1 соединений было достаточно провести анализ второй или третьей координационной сферы, поэтому для таких структур расчёт вплоть до 15-ой координационной сферы не требовался и здесь не приведён. В табл. 1 таким структурам были присвоены номера, например, 17, 18, 19 и другие.

Для компактности приведён только состав сфер с нечётным номером. Если не сказано иного, то указанные координационные сферы построены для атома актинида как центрального. Выводы об изоструктурности сделаны либо авторами цитируемых в столбце «Изоструктурность» статей, либо нами.

В качестве примера рассмотрим анализ одной из групп в табл. 1.

Группа 11 содержит 31 изотипную структуру – от NAUACE03 до GOSRAK. Эта группа содержит 5 наборов изоструктурных соединений:

- от NAUACE03 до ZZZWJQ01 (I);

- ZZZWKI01, RIJZUF, RIJZOZ, RIKBAO (II);
- NOPTIX, NOPTIX01, NOPVAR, NOPVEV, NOPTUJ (III);
- VUNCIS, VUNCOY, WOKSUM (IV);
- DAZBAK, DAZBIS, DAZBEO (V).

Вывод о том, что структура NAUACE03 является изоструктурной NAUACE и др. сделан нами, а на изоструктурность остальных соединений указали авторы цитируемых в столбце «Изоструктурность» работ.

Далее кратко обсудим некоторые мотивы упаковок.

Говоря о структурах без внешнесферного катиона, можно отметить распространённость архитектуры, реализующейся в структурах JAFZOI и др., в которой атомы урана координированы двумя молекулами воды и бидентатно-циклически двумя карбоксилат-ионами. Шесть атомов кислорода от этих четырех лигандов расположены практически в одной экваториальной плоскости ввиду отталкивания от аксиальных атомов кислорода. Координационным полиэдром (КП) атома урана является гексагональная бипирамида. Отметим, что ни один из лигандов не является мостиковым, что приводит к 0D структуре с кристаллохимической формулой (КХФ) молекулярных частиц  $AB_2^{01}M_2^1$ , где  $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $B^{01} = \text{карбоксилат-ион}$ ,  $M^1 = \text{H}_2\text{O}$  [18, 34].

В отличие от кристаллической структуры URANAC10, в URANAC11 определены координаты атомов водорода, а из кристаллографических данных следует, что URANAC11 и BOWXEU являются изоструктурными.

Таблица 1 — Известные карбоксилаты актинилов и карбоксилатоактинилаты с внешнесферными неорганическими катионами и без них

| №<br>группы | Код структуры<br>в CSD | Ц.а. | Лиганд                 | Катион | Номер координационной сферы |     |     |     |      |      |      | Пр. гр.    | Размер-<br>ность | КЧ ц.а. | Ссылка | Изострук-<br>турность |
|-------------|------------------------|------|------------------------|--------|-----------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------------|------------------|---------|--------|-----------------------|
|             |                        |      |                        |        | 3                           | 5   | 7   | 9   | 11   | 13   | 15   |            |                  |         |        |                       |
| 1           | AFOGAE                 | U    | Формиат                | -      | -                           | -   | -   | -   | -    | -    | -    | $P6_3mc$   | 1D               | 5       | [35]   | -                     |
| 2           | URFORD                 | U    | Формиат                | -      | -                           | -   | -   | -   | -    | -    | -    | $Fdd2$     | 3D               | 5       | [36]   | -                     |
| 3           | SANDAN                 | U    | Ацетат                 | -      | -                           | -   | -   | -   | -    | -    | -    | $P2_1/n$   | 0D               | 5       | [37]   | -                     |
| 4           | SANDAN01               | U    | Ацетат                 | -      | -                           | -   | -   | -   | -    | -    | -    | $P2_1/n$   | 0D               | 5       | [38]   | -                     |
| 5           | NAFZIG                 | U    | Акрилат                | -      | -                           | -   | -   | -   | -    | -    | -    | $Pnnm$     | 1D               | 5       | [39]   | -                     |
| 6           | URANAC10               | U    | Ацетат                 | -      | -                           | -   | -   | -   | -    | -    | -    | $Pnam$     | 1D               | 5       | [40]   | -                     |
|             | URANAC11               | U    | Ацетат                 | -      | -                           | -   | -   | -   | -    | -    | -    | $P2_1/n$   | 1D               | 5       | [41]   | I                     |
|             | BOWXEU                 | Np   | Ацетат                 | -      | -                           | -   | -   | -   | -    | -    | -    | $P2_1/n$   | 1D               | 5       | [42]   | I                     |
| 7           | JAFZOI                 | U    | Пропионат              | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $C2/c$     | 0D               | 6       | [43]   | I [43]                |
|             | JAFZUO                 | Np   | Пропионат              | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $C2/c$     | 0D               | 6       | [43]   | I [43]                |
|             | JAGBAX                 | Pu   | Пропионат              | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $C2/c$     | 0D               | 6       | [43]   | I [43]                |
|             | YOCFUT01               | U    | Бутират                | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $P2_1/n$   | 0D               | 6       | [44]*  | -                     |
|             | YOCFUT02               | U    | Бутират                | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $P2_1/n$   | 0D               | 6       | [44]*  | -                     |
|             | ZINVUP                 | U    | Валерат                | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $P1$       | 0D               | 6       | [30]   | -                     |
|             | NAFRIY                 | U    | Акрилат                | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $P2_1/n$   | 0D               | 6       | [39]   | -                     |
|             | NAFRIY01               | U    | Акрилат                | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $C2/m$     | 0D               | 6       | [39]   | -                     |
|             | NAFZUS                 | U    | Акрилат                | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $P2_1/c$   | 0D               | 6       | [39]   | -                     |
|             | BAWRIA                 | U    | Кротонат               | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $P2_1/c$   | 0D               | 6       | [45]   | -                     |
|             | BAWRIA01               | U    | Кротонат               | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $C2/m$     | 0D               | 6       | [44]*  | -                     |
|             | BAWRIA02               | U    | Кротонат               | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $C2/m$     | 0D               | 6       | [44]*  | -                     |
|             | IJOZAK                 | U    | Метакрилат             | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $Cccm$     | 0D               | 6       | [46]   | -                     |
|             | LUHGOK                 | U    | Изобутират             | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $C2/c$     | 0D               | 6       | [47]   | -                     |
|             | KIBVEZ                 | U    | Циклобутанкарбоксилат  | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $Pccn$     | 0D               | 6       | [48]   | -                     |
|             | KIBVID                 | Np   | Циклобутанкарбоксилат  | -      | 34                          | 130 | 290 | 514 | 802  | 1154 | 1570 | $Pccn$     | 0D               | 6       | [48]   | -                     |
| 8           | NAFZOM                 | U    | Акрилат                | -      | 42                          | 168 | 368 | 674 | 1056 | 1504 | 2074 | $R\bar{3}$ | 0D               | 6       | [39]   | -                     |
|             | YOCFUT                 | U    | Бутират                | -      | 42                          | 168 | 368 | 674 | 1056 | 1504 | 2074 | $P2_1/c$   | 0D               | 6       | [49]   | -                     |
|             | QUBRIQ                 | U    | Циклопропанкарбоксилат | -      | 42                          | 168 | 368 | 674 | 1056 | 1504 | 2074 | $R32$      | 0D               | 6       | [50]   | -                     |
| 9           | DAURTF                 | U    | Формиат                | $NH_4$ | -                           | -   | -   | -   | -    | -    | -    | $P2_1/c$   | 0D               | 5       | [51]   | -                     |
| 10          | PONJEI                 | Np   | Формиат                | K      | -                           | -   | -   | -   | -    | -    | -    | $C2/m$     | 3D               | 6       | [52]   | -                     |

\* Кристаллические структуры веществ, полученных в настоящей работе.

Таблица 1 (продолжение)

| № группы | Код структуры в CSD | Ц.а. | Лиганд                | Катион          | Номер координационной сферы |    |    |    |     |     |     | Пр. гр.              | Размерность | КЧ ц.а. | Ссылка | Изоструктурность |
|----------|---------------------|------|-----------------------|-----------------|-----------------------------|----|----|----|-----|-----|-----|----------------------|-------------|---------|--------|------------------|
|          |                     |      |                       |                 | 3                           | 5  | 7  | 9  | 11  | 13  | 15  |                      |             |         |        |                  |
| 11       | NAUACE03            | U    | Ацетат                | Na              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [53]   | I                |
|          | NAUACE              | U    | Ацетат                | Na              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [54]   | I [55, 56]       |
|          | NAUACE01            | U    | Ацетат                | Na              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [57]   | I [55, 56]       |
|          | NAUACE02            | U    | Ацетат                | Na              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [58]   | I [55, 56]       |
|          | ZZZWJS01            | Np   | Ацетат                | Na              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [59]   | I [55, 56]       |
|          | ZZZWJQ01            | Pu   | Ацетат                | Na              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [56]   | I [55, 56]       |
|          | ZZZWKI01            | U    | Пропионат             | K               | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [31]   | II [55]          |
|          | NOPTIX              | U    | Акрилат               | K               | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [55]   | III [55]         |
|          | NOPTIX01            | U    | Акрилат               | K               | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [55]   | III [55]         |
|          | VUNCIS              | U    | Кротонат              | K               | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [60]   | IV [60]          |
|          | RIJZUF              | U    | Пропионат             | Rb              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [61]   | II [55]          |
|          | BUGLAS              | U    | Бутират               | Rb              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [62]   | -                |
|          | NOPVAR              | U    | Акрилат               | Rb              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [55]   | III [55]         |
|          | VUNCOY              | U    | Кротонат              | Rb              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [60]   | IV [60]          |
|          | DAZBAK              | U    | Метакрилат            | Rb              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,1</sub>     | 3D          | 6       | [32]   | V [32]           |
|          | RIJZOZ              | U    | Пропионат             | Cs              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [61]   | II [55]          |
|          | BUGLEW              | U    | Бутират               | Cs              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,1,2,1</sub> | 3D          | 6       | [62]   | -                |
|          | DILXAA              | U    | Изобутират            | Cs              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [63]   | -                |
|          | NOPVEV              | U    | Акрилат               | Cs              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [55]   | III [55]         |
|          | DAZBIS              | U    | Метакрилат            | Cs              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | R3                   | 3D          | 6       | [32]   | V [32]           |
|          | ZZZWKM13            | U    | Пропионат             | NH <sub>4</sub> | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 0D          | 6       | [31]   | -                |
|          | QEPYUI              | U    | Изовалерат            | NH <sub>4</sub> | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 0D          | 6       | [63]   | -                |
|          | NOPTUJ              | U    | Акрилат               | NH <sub>4</sub> | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 0D          | 6       | [55]   | III [55]         |
|          | WOKSUM              | U    | Кротонат              | NH <sub>4</sub> | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 0D          | 6       | [64]   | IV [64]          |
|          | RIKBAO              | U    | Пропионат             | Tl              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [61]   | II [55]          |
|          | ROGMAE01            | U    | Акрилат               | Tl              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [65]   | -                |
|          | DAZBEO              | U    | Метакрилат            | Tl              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,1</sub>     | 3D          | 6       | [32]   | V [32]           |
|          | GOQWIV              | Np   | Циклобутанкарбоксилат | NH <sub>4</sub> | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,1,2,1</sub> | 0D          | 6       | [66]   | -                |
|          | GOSQOX              | Np   | Циклобутанкарбоксилат | K               | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [67]   | -                |
|          | GOSQUD              | Np   | Циклобутанкарбоксилат | Cs              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,1,2,1</sub> | 3D          | 6       | [67]   | -                |
|          | GOSRAK              | Pu   | Циклобутанкарбоксилат | Cs              | 6                           | 24 | 48 | 86 | 138 | 192 | 260 | P <sub>2,3</sub>     | 3D          | 6       | [67]   | -                |

Таблица 1 (продолжение)

| № группы | Код структуры в CSD | Ц.а. | Лиганд                | Катион           | Номер координационной сферы |     |     |      |      |      |      | Пр. гр.                                       | Размерность | КЧ ц.а. | Ссылка | Изоструктурность |
|----------|---------------------|------|-----------------------|------------------|-----------------------------|-----|-----|------|------|------|------|-----------------------------------------------|-------------|---------|--------|------------------|
|          |                     |      |                       |                  | 3                           | 5   | 7   | 9    | 11   | 13   | 15   |                                               |             |         |        |                  |
| 12       | ZZZVAU01            | U    | Ацетат                | NH <sub>4</sub>  | 6                           | 21  | 52  | 90   | 147  | 207  | 287  | I4 <sub>1</sub> /a                            | 0D          | 6       | [68]   | I [68]           |
|          | ZZZUZW01            | U    | Ацетат                | K                | 6                           | 21  | 52  | 90   | 147  | 207  | 287  | I4 <sub>1</sub> /a                            | 3D          | 6       | [68]   | I [68]           |
|          | RACZEA              | U    | Ацетат                | K                | 6                           | 21  | 52  | 90   | 147  | 207  | 287  | I4 <sub>1</sub> /a                            | 3D          | 6       | [69]   | -                |
|          | KUQRAS              | U    | Ацетат                | K                | 6                           | 21  | 52  | 90   | 147  | 207  | 287  | I4 <sub>1</sub> /a                            | 3D          | 6       | [53]   | -                |
|          | ZZZVAS01            | U    | Ацетат                | Rb               | 6                           | 21  | 52  | 90   | 147  | 207  | 287  | I4 <sub>1</sub> /a                            | 3D          | 6       | [53]   | -                |
| 13       | ZZZWQW              | U    | Бутират               | K                | 6                           | 20  | 44  | 80   | 132  | 186  | 258  | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> | 3D          | 6       | [70]   | -                |
|          | ZZZWQW01            | U    | Бутират               | K                | 6                           | 20  | 44  | 80   | 132  | 186  | 258  | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> | 3D          | 6       | [33]   | -                |
|          | ZINWAW              | U    | Валерат               | K                | 6                           | 20  | 44  | 80   | 132  | 186  | 258  | C222 <sub>1</sub>                             | 3D          | 6       | [30]   | I [62]           |
|          | BUGLIA              | U    | Валерат               | Rb               | 6                           | 20  | 44  | 80   | 132  | 186  | 258  | C222 <sub>1</sub>                             | 3D          | 6       | [62]   | I [62]           |
| 14       | KUQRIA              | U    | Ацетат                | Cs               | 17                          | 221 | 658 | 1333 | 2248 | 3397 | 4784 | P $\bar{1}$                                   | 2D          | 6       | [53]   | -                |
|          | ROGMAE              | U    | Акрилат               | Tl               | 17                          | 221 | 658 | 1333 | 2248 | 3397 | 4784 | P $\bar{1}$                                   | 2D          | 6       | [65]   | -                |
|          | VUNCUE              | U    | Кротонат              | Cs               | 17                          | 221 | 658 | 1333 | 2248 | 3397 | 4784 | P $\bar{1}$                                   | 2D          | 6       | [60]   | -                |
|          | WOKSUM01            | U    | Кротонат              | NH <sub>4</sub>  | 17                          | 221 | 658 | 1333 | 2248 | 3397 | 4784 | P $\bar{1}$                                   | 0D          | 6       | [64]   | -                |
| 15       | ROGLOR              | U    | Акрилат               | Li               | 9                           | 86  | 262 | 530  | 892  | 1351 | 1905 | I4 <sub>1</sub> /a                            | 1D          | 6       | [65]   | -                |
|          | DAYZUB              | U    | Метакрилат            | Na               | 9                           | 86  | 262 | 530  | 892  | 1351 | 1905 | P2 <sub>1</sub> /n                            | 1D          | 6       | [32]   | -                |
| 16       | UPOKUI              | U    | Трихлорацетат         | Rb               | -                           | -   | -   | -    | -    | -    | -    | P2 <sub>1</sub> /n                            | 3D          | 5       | [18]   | I [18]           |
|          | UPOKOC              | Np   | Трихлорацетат         | K                | -                           | -   | -   | -    | -    | -    | -    | P2 <sub>1</sub> /n                            | 3D          | 5       | [18]   | I [18]           |
| 17       | DAYZOV              | U    | Метакрилат            | Li               | -                           | -   | -   | -    | -    | -    | -    | C2/c                                          | 0D          | 6       | [32]   | -                |
| 18       | ZEQRIY              | U    | Бутират               | Na               | -                           | -   | -   | -    | -    | -    | -    | P2 <sub>1</sub>                               | 3D          | 6       | [33]   | -                |
| 19       | QEPYOC              | U    | Изобутират            | Na               | -                           | -   | -   | -    | -    | -    | -    | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> | 3D          | 6       | [63]   | -                |
| 20       | GOSQIR              | Np   | Циклобутанкарбоксилат | Na               | -                           | -   | -   | -    | -    | -    | -    | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> | 3D          | 6       | [67]   | -                |
| 21       | UPOKIW              | U    | Трихлорацетат         | K                | -                           | -   | -   | -    | -    | -    | -    | P2 <sub>1</sub> /c                            | 2D          | 5       | [18]   | -                |
| 22       | APOCEO              | U    | Ацетат                | Cs               | -                           | -   | -   | -    | -    | -    | -    | Pbca                                          | 3D          | 6       | [68]   | -                |
| 23       | UPOLAP              | U    | Трихлорацетат         | Cs               | -                           | -   | -   | -    | -    | -    | -    | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> | 3D          | 5       | [18]   | -                |
| 24       | APOGIW              | U    | Ацетат                | H <sub>3</sub> O |                             |     |     |      |      |      |      | I4 <sub>1</sub> /a                            | 0D          | 6       | [71]   | -                |

Таблица 1 (продолжение)

| № группы | Код структуры в CSD | Ц.а. | Лиганд     | Катион | Номер координационной сферы |     |     |     |     |      |      | Пр. гр.      | Размерность | КЧ ц.а. | Ссылка | Изоструктурность |
|----------|---------------------|------|------------|--------|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|--------------|-------------|---------|--------|------------------|
|          |                     |      |            |        | 3                           | 5   | 7   | 9   | 11  | 13   | 15   |              |             |         |        |                  |
| 25       | PICDUC              | U    | Ацетат     | Mg     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $P2_1/c$     | 0D          | 6       | [72]   | I [72]           |
|          | ROLZAX              | U    | Иодацетат  | Mg     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $Pa\bar{3}$  | 0D          | 6       | [73]   | II [73]          |
|          | ASUNOT              | U    | Пропионат  | Mg     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $R\bar{3}$   | 0D          | 6       | [74]   | IV [74]          |
|          | ASUNUZ              | Np   | Пропионат  | Mg     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $R\bar{3}$   | 0D          | 6       | [74]   | IV [74]          |
|          | ASUPAH              | Pu   | Пропионат  | Mg     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $R\bar{3}$   | 0D          | 6       | [74]   | IV [74]          |
|          | YOCGAA              | U    | Бутират    | Mg     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $Pa\bar{3}$  | 0D          | 6       | [49]   | -                |
|          | DUVNAL              | U    | Акрилат    | Mg     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $P2_1/c$     | 0D          | 6       | [75]   | III [75]         |
|          | BAZLAP              | U    | Ацетат     | Ni     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $P2_1/c$     | 0D          | 6       | [76]   | I [72]           |
|          | ROLZIF              | U    | Иодацетат  | Ni     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $Pa\bar{3}$  | 0D          | 6       | [73]   | II [73]          |
|          | DUVNIT              | U    | Акрилат    | Ni     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $P2_1/c$     | 0D          | 6       | [75]   | III [75]         |
|          | PICDOW              | U    | Ацетат     | Co     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $P2_1/c$     | 0D          | 6       | [72]   | I [72]           |
|          | DUVNEP              | U    | Акрилат    | Co     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $P2_1/c$     | 0D          | 6       | [75]   | III [75]         |
|          | ROLZEB              | U    | Иодацетат  | Mn     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $Pa\bar{3}$  | 0D          | 6       | [73]   | II [73]          |
|          | PICDIQ              | U    | Ацетат     | Zn     | 15                          | 70  | 169 | 302 | 481 | 694  | 953  | $P2_1/c$     | 0D          | 6       | [72]   | I [72]           |
| 26       | DUVNOZ              | U    | Метакрилат | Mg     | -                           | -   | -   | -   | -   | -    | -    | $P2_1/n$     | 0D          | 6       | [75]   | I [75]           |
|          | GENBIO              | U    | Метакрилат | Co     | -                           | -   | -   | -   | -   | -    | -    | $P2_1/n$     | 0D          | 6       | [77]   | I [77]           |
|          | DUVNUF              | U    | Метакрилат | Zn     | -                           | -   | -   | -   | -   | -    | -    | $P2_1/n$     | 0D          | 6       | [75]   | I [75]           |
| 27       | XOKZOP              | U    | Метакрилат | Sr     | 33                          | 137 | 312 | 569 | 894 | 1305 | 1784 | $P2_1/c$     | 0D          | 6       | [78]   | -                |
|          | XOKZUV              | U    | Метакрилат | Ba     | 33                          | 137 | 312 | 569 | 894 | 1305 | 1784 | $P\bar{1}$   | 0D          | 6       | [78]   | -                |
| 28       | XOSGUK              | U    | Кротонат   | Sr     | 25                          | 130 | 276 | 523 | 879 | 1182 | 1648 | $P\bar{1}$   | 0D          | 6       | [79]*  | -                |
|          | FEXWIR              | U    | Кротонат   | Ba     | 25                          | 130 | 276 | 523 | 879 | 1182 | 1648 | $P\bar{1}$   | 0D          | 6       | [80]   | -                |
| 29       | KIQPEH              | U    | Ацетат     | Be     | -                           | -   | -   | -   | -   | -    | -    | $I4_1/a$     | 0D          | 6       | [81]   | -                |
| 30       | XOSGIY              | U    | Кротонат   | Mg     | -                           | -   | -   | -   | -   | -    | -    | $P\bar{1}$   | 0D          | 6       | [79]*  | -                |
| 31       | RACRIW              | U    | Пропионат  | Ca     | -                           | -   | -   | -   | -   | -    | -    | $P2_1/c$     | 0D          | 6       | [82]   | -                |
| 32       | XOSGOE              | U    | Кротонат   | Ca     | -                           | -   | -   | -   | -   | -    | -    | $P2_1/c$     | 0D          | 6       | [79]*  | -                |
| 33       | GENBOU              | U    | Метакрилат | Ca     | 6                           | 18  | 38  | 66  | 102 | 146  | 198  | $P2_12_2$    | 0D          | 6       | [77]   | -                |
|          | KOWFIN              | U    | Бутират    | Sr     | 6                           | 18  | 38  | 66  | 102 | 146  | 198  | $P2_12_2$    | 0D          | 6       | [83]   | -                |
| 34       | URFORS              | U    | Формиат    | Sr     | -                           | -   | -   | -   | -   | -    | -    | $Pbca$       | 3D          | 5       | [84]   | -                |
| 35       | KOWFEJ              | U    | Ацетат     | Sr     | -                           | -   | -   | -   | -   | -    | -    | $I\bar{4}2d$ | 0D          | 6       | [83]   | -                |

Таблица 1 (продолжение)

| №<br>группы | Код структуры<br>в CSD | Ц.а. | Лиганд            | Катион  | Номер координационной сферы |    |     |     |     |     |     | Пр. гр.  | Размер-<br>ность | КЧ ц.а. | Ссылка | Изострук-<br>турность |
|-------------|------------------------|------|-------------------|---------|-----------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|------------------|---------|--------|-----------------------|
|             |                        |      |                   |         | 3                           | 5  | 7   | 9   | 11  | 13  | 15  |          |                  |         |        |                       |
| 36          | EFATOX                 | U    | Ацетат            | Co, Li  | 18                          | 66 | 146 | 258 | 402 | 578 | 786 | C2/c     | 0D               | 6       | [85]   | I                     |
|             | AVOLEE                 | U    | Ацетат            | Mg, Na  | 18                          | 66 | 146 | 258 | 402 | 578 | 786 | R3̄c     | 0D               | 6       | [86]   | -                     |
|             | AVOLAA                 | U    | Ацетат            | Mg, Na  | 18                          | 66 | 146 | 258 | 402 | 578 | 786 | C2/c     | 0D               | 6       | [86]   | I [86]                |
|             | AVOLII                 | U    | Ацетат            | Co, Na  | 18                          | 66 | 146 | 258 | 402 | 578 | 786 | C2/c     | 0D               | 6       | [86]   | I [86]                |
|             | AVOLOO                 | U    | Ацетат            | Ni, Na  | 18                          | 66 | 146 | 258 | 402 | 578 | 786 | C2/c     | 0D               | 6       | [86]   | I [86]                |
|             | AVOLUU                 | U    | Ацетат            | Zn, Na  | 18                          | 66 | 146 | 258 | 402 | 578 | 786 | C2/c     | 0D               | 6       | [86]   | -                     |
|             | FEXWOX                 | U    | Изобутират        | Sr, Na  | 18                          | 66 | 146 | 258 | 402 | 578 | 786 | R3̄c     | 0D               | 6       | [80]   | -                     |
|             | ZUSZEU                 | U    | Ацетат            | NH4, Li | 18                          | 66 | 146 | 258 | 402 | 578 | 786 | C2/c     | 0D               | 6       | [87]   | -                     |
| 37          | BAFPAB                 | U    | Ацетат            | Ba      | 9                           | 41 | 92  | 167 | 269 | 392 | 533 | I4̄3d    | 3D               | 6       | [88]   | I [88]                |
|             | EPAMIS                 | U    | Ацетат            | Ba, Rb  | 9                           | 41 | 92  | 167 | 269 | 392 | 533 | I4̄3d    | 3D               | 6       | [89]   | I [88]                |
|             | BAFVOV                 | U    | Ацетат            | Ba, Cs  | 9                           | 41 | 92  | 167 | 269 | 392 | 533 | I2,3     | 3D               | 6       | [88]   | -                     |
|             | RAWMEK                 | U    | Пропионат         | Ba, Cs  | 9                           | 41 | 92  | 167 | 269 | 392 | 533 | I4̄3d    | 3D               | 6       | [90]   | II [90]               |
|             | RAWMOU                 | Np   | Пропионат         | Ba, Cs  | 9                           | 41 | 92  | 167 | 269 | 392 | 533 | I4̄3d    | 3D               | 6       | [90]   | II [90]               |
|             | RAWMAG                 | Pu   | Пропионат         | Ba, Cs  | 9                           | 41 | 92  | 167 | 269 | 392 | 533 | I4̄3d    | 3D               | 6       | [90]   | II [90]               |
| 38          | RAWMUA                 | U    | Пропионат         | Sr, K   | 12                          | 42 | 92  | 162 | 252 | 362 | 492 | Pbcn     | 0D               | 6       | [90]   | I [90]                |
|             | RAWMIO                 | U    | Пропионат         | Ba, K   | 12                          | 42 | 92  | 162 | 252 | 362 | 492 | Pbcn     | 0D               | 6       | [90]   | I [90]                |
|             | RAWMIO01               | U    | Пропионат         | Ba, K   | 12                          | 42 | 92  | 162 | 252 | 362 | 492 | P2,2,2,1 | 0D               | 6       | [90]   | -                     |
| 39          | KOWFAF                 | U    | Ацетат            | Sr, Cs  | -                           | -  | -   | -   | -   | -   | -   | I4       | 3D               | 6       | [83]   | -                     |
| 40          | KILMID                 | U    | Ацетат            | Cr      | -                           | -  | -   | -   | -   | -   | -   | P2,2,2,1 | 0D               | 6       | [91]   | -                     |
| 41          | BAFFUL                 | U    | Ацетат            | Pb      | -                           | -  | -   | -   | -   | -   | -   | P1̄      | 1D               | 6       | [92]   | -                     |
| 42          | XOLDEK                 | U    | Метакрилат        | Pb      | -                           | -  | -   | -   | -   | -   | -   | P1̄      | 1D               | 5       | [93]   | -                     |
| 43          | KINLOI                 | U    | Ацетат, пропионат | La      | -                           | -  | -   | -   | -   | -   | -   | Pc       | 1D               | 6       | [94]   | -                     |

Молекулы воды в *транс*-положении не только довершают заполнение координационной сферы атома урана, но и вносят существенный вклад в межмолекулярные взаимодействия. Атомы водорода молекул воды образуют водородные связи с атомами кислорода карбоксилат-ионов, в результате чего моноядерные частицы образуют слои [39].

В отличие от них, во всех ацетатах актинилов один из карбоксилат-ионов является мостиковым, а в формиатах уранила все карбоксилат-ионы являются мостиковыми. Гистинг и Бёрнс [21] отмечали, что с ростом углеводородной цепи лиганда возрастает вероятность формирования 0D структуры.

При внимательном сравнении фрагментов структур SANDAN, SANDAN01 и NAFZIG можно прийти к выводу, что цепочки в NAFZIG сформированы димерами, аналогичными тем, которые составляют структуры SANDAN и SANDAN01.

Структуры NAFZOM - QUBRIQ отличаются от JAFZOI и др. лишь тем, что водородные связи иначе собирают молекулярные частицы в упаковку, формируя каркасную архитектуру.

В изотипных структурах NAUACE03 - ZZZWKM13 комплексный трикарбоксилатоуранилат-ион химически связан с тремя катионами, расположенными вблизи экваториальной плоскости уранил-иона. При этом, каждый катион окружён тремя комплексными частицами. Интересной особенностью этого мотива является отнесение большинства кристаллических структур к кубической сингонии (табл. 1).

Повышение симметрии кристаллической структуры может служить индикатором соответствия размеров катиона и лиганда. Геометрия КП атома урана в пределах погрешности не зависит от природы углеводородной цепи среди ацетат-, пропионат-, бутират- и валерат-содержащих производных уранила, содержащих щелочные металлы [62]. Если длина углеводородной цепи соответствует размеру пустоты, зависящей от радиуса внешнесферного катиона, то реализуется кубическая симметрия. Одновременное увеличение размеров

внешнесферного катиона и лиганда способствует сохранению кубической сингонии. С увеличением радиуса внешнесферного катиона при сохранении лиганда происходит деформация каркаса для более плотного заполнения пустот. При фиксированном размере катиона и повышении размера лиганда каркас уже не в состоянии сформироваться, что приводит к понижению размерности структуры. Более того, наличие кристаллизационной воды может указывать на невозможность заполнения лигандами всех пустот в структуре.

Структур с катионами ЩМ, относящихся к кубической сингонии, заметно больше, чем с катионами ЩЗМ, что указывает на большее соответствие размеров катионов ЩМ, по сравнению с ЩЗМ, размерам лиганда (табл. 1).

Две группы изотипных структур - ZZZUZW01-ZZZVAU01 и ZZZWQW-BUGLIA – схожи с NAUACE и др., но отличаются составом дальних координационных сфер [53].

Повышение ионного радиуса катиона в структурах триацетатоуранилата натрия, калия, рубидия и цезия (NAUACE03, KUQRAS, ZZZVAS01, KUQRIA) приводит к увеличению числа химически связанных комплексных частиц с катионом: у цезия их становится четыре [53]. Что ещё любопытнее, в этом ряду происходит снижение сингонии кристалла с кубической к триклинной.

Было обнаружено [63], что наличие пустоты вблизи атома Na приводит к чувствительности триизобутиратоуранилата натрия (QEPYOC) к влажности воздуха, т.е. внедрению в эту пустоту молекулы воды или её испарению. Авторы указывают на реализацию топологической изомерии в структурах триизобутирата и бутирата натрия, что подтверждается координационными последовательностями (табл. 2). Этим соединениям также можно поставить в соответствие трициклобутанкарбоксилатонептунилат натрия (GOSQIR), ввиду идентичного соотношения структурных фрагментов в формульной единице, но разного дальнего окружения [67].

Таблица 2 — Координационные последовательности для всех сортов атомов урана в некоторых изобутират-, бутират- и циклобутанкарбоксилат-содержащих структурах

| Na[ $\text{UO}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3$ ] $\cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ (QEPYOC) [63]                          |   |   |   |    |    |    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|---|---|----|----|----|----|
| Номер координационной сферы                                                                                                  | 1 | 2 | 3 | 4  | 5  | 6  | 7  |
| U1                                                                                                                           | 3 | 5 | 9 | 13 | 18 | 25 | 40 |
| U2                                                                                                                           | 2 | 2 | 4 | 8  | 15 | 21 | 29 |
| U3                                                                                                                           | 3 | 5 | 9 | 13 | 19 | 25 | 38 |
| U4                                                                                                                           | 3 | 5 | 8 | 12 | 19 | 25 | 36 |
| U5                                                                                                                           | 1 | 1 | 2 | 4  | 8  | 12 | 19 |
| Na[ $\text{UO}_2(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3$ ] $\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (ZEQRIY) [33,63]                      |   |   |   |    |    |    |    |
| U1                                                                                                                           | 3 | 5 | 9 | 15 | 23 | 35 | 50 |
| U2                                                                                                                           | 3 | 6 | 9 | 12 | 22 | 37 | 50 |
| U3                                                                                                                           | 3 | 5 | 8 | 14 | 23 | 34 | 48 |
| U4                                                                                                                           | 2 | 4 | 7 | 11 | 19 | 28 | 42 |
| Na <sub>4</sub> [ $\text{NpO}_2(\text{C}_4\text{H}_7(\text{COO}))_3$ ] <sub>4</sub> $\cdot \text{H}_2\text{O}$ (GOSQIR) [67] |   |   |   |    |    |    |    |
| U1                                                                                                                           | 3 | 5 | 9 | 15 | 23 | 35 | 50 |
| U2                                                                                                                           | 2 | 4 | 7 | 11 | 19 | 26 | 41 |
| U3                                                                                                                           | 3 | 6 | 9 | 12 | 22 | 37 | 51 |
| U4                                                                                                                           | 3 | 5 | 8 | 14 | 23 | 34 | 47 |

В структурах PICDUC и др. комплексный ион окружён тремя химически не связанными гексааквакатионами двухвалентного металла, которые продолжают экваториальную плоскость уранил-иона [53]. Каждый гексааквакатион октаэдрически окружён шестью трикарбоксилатоуранилат-ионами [72].

В изоструктурных триметакрилатоуранилатах магния, кобальта и цинка (DUVNOZ, GENBIO и DUVNUF) вокруг комплексной частицы расположены гексааквакомплексы, которые сдвинуты из экваториальной плоскости [75].

При определении идентичности мотивов упаковок в структурах ХОКЗОР и ХОКЗУВ, ХОСГУК и ФЕХВИР, а также ГЕНБОУ и КОУФИН рассматривался каркас, сформированный валентными и водородными связями. Для компактности, в табл. 1 приведён состав координационной сферы только для одного кристаллографического сорта катиона ЦЗМ как центрального. Заметим, что в структуре КОУФЕJ присутствуют уголкового частицы, аналогичные представленным в КОУФИН, однако упакованы они иначе.

Двухкатионные структуры ЕФАТОХ и др. содержат катион щелочного металла, который окружён тремя химически связанными трикарбоксилатоуранилат-ионами. Экваториальную плоскость каждого уранил-

иона продолжают по два химически не связанных гексааквакатиона двухвалентного металла, каждый из которых окружён шестью трикарбоксилатоуранилат-ионами. Ионы  $(ЩМ)[UO_2(CH_3COO)_3]_3^{2-}$  окружены шестью гексааквакатионами по искажённому октаэдру. Клепов с соавторами [86] предполагают, что существенно меньшая растворимость образовавшихся структур по сравнению с исходными реагентами может свидетельствовать об их большей стабильности.

Координационные последовательности для структур EFATOX – ZUSZEU приведены в табл. 1 для атома щелочного металла как центрального, который чередуется со слоем, включающим двухвалентные катионы (или катионы аммония) и атомы урана. Каркас формируется посредством водородных связей.

В структурах BAFPAВ и др. комплексная частица окружена тремя химически связанными катионами, каждый из которых окружён четырьмя комплексными частицами. В структурах с двумя катионами каждый из них занимает одну и ту же позицию с неравной вероятностью.

Кристаллическая архитектура RAWMUA и др. представлена молекулярными кластерами: центральный катион калия окружён тремя связанными трипропионатоуранилат-ионами, два из которых взаимодействуют с катионами бария, а те, в свою очередь, связывают ещё по одной комплексной частице [90]. Координационные последовательности рассчитаны аналогично тому, как это сделано для структур EFATOX и др.

Интересно отметить, что в работе Сережкина и др. [19] приводятся данные, в соответствии с которыми КЧ шестивалентного атома урана, равное пяти, встречается практически в два раза чаще, чем КЧ, равное шести. В противоположность этому, в табл. 1 явно превалирует КЧ 6, а КЧ 5 в большинстве случаев характерно для короткоцепочечных лигандов, что согласуется с выводами, сделанными в работе [21].

Любопытно, что все соединения нептуния и плутония, кроме PONJEI, являются изотипными соответствующим производным урана.

### 1.3. Кротоновая и масляная кислоты

Кротоновая или *транс*-бутен-2-овая кислота – это бесцветное, белое или желтое кристаллическое вещество с  $T_{\text{пл.}} = 72^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{кип.}} = 184.7^{\circ}\text{C}$ . Умеренно растворяется в холодной воде, лучше – в горячей, а также в спирте, ацетоне, эфире и некоторых других растворителях. По силе сравнима с уксусной кислотой и имеет  $\text{pK}_{\text{a}} = 4.69$  при  $25^{\circ}\text{C}$  [95]. В кристаллической структуре кислоты (код структуры в CSD – CROTAC01) атомы углерода и кислорода лежат приблизительно в одной плоскости. Так, например, торсионный угол  $\angle(\text{C4}=\text{C3}=\text{C2}-\text{C1})$  равен  $178.70^{\circ}$ .

Интересно отметить, что при переходе к изомерной метакриловой кислоте происходит изменение агрегатного состояния при нормальных условиях, поскольку метакриловая кислота представляет собой жидкость. Это объясняется более плотной упаковкой молекул кротоновой кислоты в кристаллической решётке.

Масляная или бутановая кислота представляет собой маслянистую жидкость с очень неприятным запахом, плохо растворимую в воде, но хорошо – в органических растворителях. Температура плавления составляет  $-3.1^{\circ}\text{C}$ , а температура кипения равна  $163^{\circ}\text{C}$ . Масляная кислота по силе несколько слабее уксусной и характеризуется  $\text{pK}_{\text{a}} = 4.83$  при  $25^{\circ}\text{C}$  [95].

#### 1.4. Конформационный полиморфизм

С момента открытия полиморфизма кристаллов кальцита и арагонита в XVIII было обнаружено внушительное число соединений, существующих в разнообразных полиморфных структурах. Хотя в литературе можно найти ряд успешных примеров [96, 97], точно предсказать, будет ли данное соединение формировать несколько кристаллических структур, до сих пор невозможно.

Полиморфизм – это существование нескольких кристаллических форм одного и того же соединения. Частным случаем является понятие *аллотропии*, которое применимо к простым веществам.

Если структурными единицами кристаллического тела являются молекулы, то такие кристаллы называются молекулярными. В зависимости от конформационной гибкости молекул можно выделить два типа полиморфизма: упаковочный и конформационный [98]. Упаковочный полиморфизм характеризуется различным пространственным расположением негибких молекул в структурах кристаллов. В отличие от этого, конформационный полиморфизм обусловлен существованием разных конформаций одной молекулы в различных полиморфных модификациях.

В соответствии с IUPAC, конформацией следует называть пространственное расположение атомов, обеспечивающее различие между стереоизомерами, которые могут быть преобразованы вращениями вокруг формально одинарных связей [99].

Отметим, что каждый конформер имеет собственную конформацию, но не каждая конформация является новым конформером [10]. Любое по величине вращение вокруг одинарной связи приводит к новой конформации, однако необходимым условием образования нового конформера является такой поворот вокруг связи, при котором молекула преодолевает потенциальный энергетический барьер и оказывается в иной потенциальной «яме». Если деформация торсионного угла не сопровождается значительным изменением потенциальной энергии

системы, то и начальное, и конечное состояния, называемые конформациями, находятся вблизи одного потенциального минимума, отвечающего одному конформеру.

Образование кристалла, т.е. формирование кинетически или термодинамически устойчивой пространственной совокупности межатомных взаимодействий, возможно в случае понижения энергии системы. Если бы все межатомные взаимодействия в данном веществе отвечали оптимальному расстоянию и отсутствовали какие-либо кинетические затруднения для достижения такого состояния, то кристалл этого вещества находился бы в единственном термодинамически выгодном положении. Однако ввиду одновременной реализации большого числа различных связей наиболее вероятным сценарием является упрочнение одних контактов за счёт ослабления других. Шендерович отмечает, что совокупное влияние слабых контактов может быть соизмеримо с малым числом более сильных взаимодействий [100].

Если может быть найдена другая комбинация межатомных контактов, при которой происходит аналогичная компенсация, то система способна переходить между этими состояниями при определённых внешних условиях, приспосабливаясь к ним. В этом случае говорят про полиморфные переходы.

Возможность такой перестройки говорит о существовании нескольких потенциальных «ям», в которых новая кристаллическая структура способна находиться длительное время. Если модификация характеризуется наименьшим значением свободной энергии, то она термодинамически стабильна. В случае, когда она обладает большей энергией, но переход в другие модификации осложнён преодолением высокого энергетического барьера, говорят про кинетическую стабильность. Глубина потенциального минимума, т.е. принципиальная вероятность перестройки, и высота энергетического барьера, т.е. скорость такой перестройки, являются функцией совокупности межатомных взаимодействий.

Изменение невалентных взаимодействий может вызвать существенное смещение положений атомов внутри одной молекулы друг относительно друга, приводя к изменению геометрии молекулы. Её форма может быть охарактеризована совокупностью трёх типов параметров: длин связей, валентного и торсионного углов. Результаты квантовохимических расчетов показывают, что деформация длин связей требует наибольших затрат энергий, а изменение торсионных углов – наименьших [2]. Кроме того, энергия деформации двугранного угла сопоставима по величине с энергиями меж- и внутримолекулярных контактов. Таким образом, влиянию кристаллического окружения в первую очередь подвержены именно торсионные углы, поэтому их используют в качестве аргумента различных функций [11, 101].

По состоянию на 2025 год, наибольшее число полиморфных структур имеют соединения ROY (14 полиморфов) [102 – 107], арипипразол (9 полиморфов) [108 – 110], флуфенамовая кислота (9 полиморфов) [111] и галунисертиб (10 полиморфов) [112].

ROY является прекурсором для получения оланзапина – антипсихотического и нейролептического препарата. Интересной особенностью этого семейства полиморфов является заметное различие в окраске кристаллов полиморфных модификаций, что отражено в названии соединения: R – red, O – orange, Y – yellow. Арипипразол - это важный нейролептический препарат, используемый при лечении шизофрении. Флуфенамовая кислота применяется в качестве нестероидного противовоспалительного препарата, а галунисертиб потенциально способен лечить запущенные метастатические злокачественные опухоли.

### 1.5. Методология стереоатомной модели

Полиэдром Вороного-Дирихле (ПВД) называется выпуклый многогранник, который получается в результате проведения через середины отрезков, соединяющих выбранный атом с его соседями, плоскостей, перпендикулярных этим отрезкам. Такой подход позволяет разбить исследуемое пространство таким образом, чтобы все его точки принадлежали как минимум одному из ПВД. Если точка располагается внутри ПВД, то она принадлежит только ему; если точка находится на грани ПВД, то она принадлежит двум ПВД. Если же рассматриваемой точкой является вершина ПВД, то она принадлежит по крайней мере трём ПВД.

Спорным является вопрос о правомерности деления отрезка между двумя соседними атомами пополам. Однако именно такой способ разбиения кристаллического пространства приводит к отсутствию пустот в кристаллической структуре. Кроме того, преимуществами являются наглядность рассуждений, относительная простота математического аппарата и отсутствие субъективных предпосылок в структурном анализе [113].

Цай и др. [114] отметили справедливость разбиения кристаллической структуры белков полиэдрами Вороного-Дирихле, указав, что радиусы атомов, составляющих белки, принимают близкие значения. Деление отрезка пополам приведёт лишь к малым ошибкам, но в значительной степени упростит вычисления.

Кроме того, в отличие от методов, требующих прецизионных данных, удобство разбиения пространства полиэдрами Вороного-Дирихле заключается в том, что для этого необходима и достаточна основная кристаллоструктурная информация. По этой причине, в частности, в ряде случаев атом удобнее характеризовать полиэдрами Вороного-Дирихле, а не координационными полиэдрами, поскольку для построения последних требуется знать заранее природу межатомных взаимодействий.

Рассмотрим основные характеристики полиэдров Вороного-Дирихле, используемые в стереоатомной модели.

Грань ПВД указывает на существование контакта между двумя атомами, поэтому его можно охарактеризовать несколькими параметрами. Во-первых, контакт можно описать площадью соответствующей грани, однако на практике удобнее оперировать безразмерными величинами, поэтому говорят про выраженный в процентах парциальный вклад площади данной грани в общую поверхность ПВД.

Во-вторых, охарактеризовать контакт можно объёмом пирамиды, основанием которой является грань ПВД, а вершина совпадает с положением атома, для которого построен этот ПВД. Величина аналогичным образом выражается в процентах от объёма всего ПВД.

В-третьих, важным параметром является телесный угол, под которым грань ПВД видна из соответствующего атома. Эта величина измеряется в стерadianах, однако её тоже удобно выражать в процентах от  $4\pi$  стерadian (общего телесного угла).

Расчёты первых двух величин достаточно просты, в отличие от нахождения телесного угла,  $\Omega$ . Для его определения грань ПВД проецируется на сферу единичного радиуса, а затем находится отношение площади ( $S$ ) получившегося сферического многоугольника к квадрату радиуса ( $r$ ) этой сферы:

$$\Omega = S/r^2. \quad (1)$$

Площадь сферического многоугольника можно представить как сумму площадей сферических треугольников, площадь каждого из которых определяется по следующему уравнению:

$$S_i = \alpha_i + \beta_i + \gamma_i - \pi, \quad (2)$$

где  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  и  $\gamma_i$  – внутренние углы при каждой из вершин  $i$ -того сферического треугольника.

Величины  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  и  $\gamma_i$  соответствуют углам между плоскостями, пересечение которых с указанной сферой формирует стороны сферического треугольника.

Отсюда следует, что телесный угол  $i$ -того сферического треугольника равен

$$\Omega_i = (\alpha_i + \beta_i + \gamma_i - \pi)/r^2, \quad (3)$$

а при  $r = 1 \text{ \AA}$  выражение упрощается до

$$\Omega_i = \alpha_i + \beta_i + \gamma_i - \pi. \quad (4)$$

Остером и Стрэки [115] предложили следующее уравнение, которое оказалось более удобным с точки зрения расчётов:

$$\operatorname{tg}\left(\frac{1}{2}\Omega\right) = \frac{[\mathbf{R}_1\mathbf{R}_2\mathbf{R}_3]}{R_1R_2R_3 + (\mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{R}_2)R_3 + (\mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{R}_3)R_2 + (\mathbf{R}_2 \cdot \mathbf{R}_3)R_1}, \quad (5)$$

где  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$ ,  $\mathbf{R}_3$  – векторы, проведённые из ядра атома к каждой из вершин треугольника.

Полужирным шрифтом выделены векторные величины, обычным – скалярные. В круглых скобках приведено скалярное произведение двух векторов. По законам геометрии, смешанное произведение  $[\mathbf{R}_1\mathbf{R}_2\mathbf{R}_3]$  векторов  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$  и  $\mathbf{R}_3$  равняется скалярному произведению вектора  $\mathbf{R}_1$  на векторное произведение векторов  $\mathbf{R}_2$  и  $\mathbf{R}_3$ .

Сумма телесных углов для каждого из треугольников, на которые разбита грань, равняется искомому телесному углу.

В стереоатомной модели вводится параметр, характеризующий равномерность полиэдра Вороного-Дирихле – нормализованная среднеквадратичная ошибка квантизатора [116].

Квантизатор представляет собой совокупность преобразований, при которых в непрерывном вещественном пространстве выбирается  $M$  точек  $P_1, \dots, P_i, \dots, P_M$ , и координаты всех остальных точек этого пространства округляются до ближайшей точки  $P_i$  [117]. Выделение областей, все точки которых находятся либо ближе к одной из точек  $P_i$ , либо равноудалены от нескольких, эквивалентно построению полиэдров Вороного-Дирихле для точек  $P_i$ . Другими словами, на непрерывное пространство накладывается сетка, каждая ячейка которой является полиэдром Вороного-Дирихле для соответствующей точки  $P_i$ . Стоит отметить, что точка  $P_i$  является геометрическим центром собственного ПВД [118]. Само собой, что такое округление вносит ошибку в описание пространства. Можно

оценить, насколько в среднем отличается каждое из расстояний между точкой  $x_j$ , находящейся внутри ПВД, и ближайшей точкой  $P_i$ , для которой построен этот ПВД, от средней величины этого расстояния, то есть найти среднеквадратичную ошибку для одного ПВД [119, 120]:

$$G_{ni} = \frac{1}{n} \frac{\int_{\Pi(P_i)} r^2 dV}{\{V[\Pi(P_i)]\}^{1+2/n}}, \quad (6)$$

где  $n$  – размерность пространства;

$\Pi(P_i)$  – совокупность всех точек пространства, которые принадлежат полиэдру Вороного-Дирихле точки  $P_i$ ;

$r$  – расстояние от каждой точки внутри ПВД до соответствующей точки  $P_i$ , для которой построен этот ПВД, Å;

$V$  – объём ПВД, Å<sup>3</sup>.

Параметр  $G_{ni}$  носит название нормализованного второго момента полиэдра Вороного-Дирихле [118]. Обратим внимание на то, что результатом расчёта по формуле 6 является параметр  $G_{ni}$ , описывающий только тот ПВД, геометрический центр которого совпадает с точкой  $P_i$ , для которой он был построен [116]. В общем же случае,  $G_{ni}$  – это нормализованная среднеквадратичная ошибка квантизатора для  $i$ -того ПВД.

Если полученные значения усреднить по всем ПВД рассматриваемого пространства, то итоговая величина будет носить название среднего значения среднеквадратичной ошибки, вносимой квантизатором, которая нормирована на размерность пространства ( $n$ ) для того, чтобы была возможность сравнивать результаты для пространств разных размерностей:

$$G_n = \frac{1}{n} \frac{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \int_{\Pi(P_i)} r_i^2 dV}{\left\{ \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M V[\Pi(P_i)] \right\}^{1+2/n}}. \quad (7)$$

Допустим, рассматриваемое пространство представляет собой функцию распределения плотности вероятности. В таком случае, разбить пространство необходимо таким образом, чтобы точки  $P_i$  были расположены в максимумах функции для минимизации ошибки квантизации. Это объясняет необходимость

соответствия координат точек  $P_i$  координатам атомов в кристаллической структуре или же координатам центров тяжести группировок. В этом случае говорят, что квантизатор кристаллического пространства эквивалентен мультиправильной системе точек. Под последней понимается совокупность всех правильных систем точек структуры, число которых равно количеству базисных атомов.

Величину  $G_3$  можно рассчитать для любой объёмной фигуры, но особый интерес представляет шар, для которого этот параметр принимает наименьшее значение, равное 0.07697 [121]. С точки зрения стереоатомной модели, чем ближе значение  $G_3$  данного полиэдра к значению для сферы, тем больше ионный вклад в химические связи, образуемые атомом, для которого построен этот ПВД. Нужно, однако, отметить, что  $G_3$  связан не с химической связью, а с природой атома и его состоянием в конкретной кристаллической структуре. Это важно постольку, поскольку величины  $G_3$  для двух химически взаимодействующих атомов могут сильно отличаться, и вывод о характере взаимодействия будет зависеть от того, величину  $G_3$  какого из атомов брать в расчёт.

Следующей важной характеристикой является величина смещения атома из геометрического центра тяжести собственного ПВД,  $D_A$ . С целью сравнения этих величин для полиэдров Вороного-Дирихле разного размера параметр  $D_A$  может быть нормирован на объём ПВД.

Для описания контактов различных типов был введён термин «ранг грани», обозначаемый  $РГ$ , который показывает количество валентных связей, по которым можно перейти от одного взаимодействующего атома к другому. Соответственно, для химической связи  $РГ = 1$ , для внутримолекулярных невалентных контактов  $РГ > 1$ , для межмолекулярных контактов  $РГ = 0$ .

Если в структуре молекулярного кристалла построить полиэдры Вороного-Дирихле для всех атомов молекулы, то получившаяся фигура будет носить название молекулярного полиэдра Вороного-Дирихле (МПВД). Эту фигуру можно также описать объёмом и суммарной площадью поверхности. Кроме того,

можно указать парциальный вклад, который вносят грани или пирамиды, отвечающие выбранному типу контакта, в построение всего МПВД.

Метод МПВД [122] нашёл применение в анализе соединений, имеющих значительное число конформационных полиморфов, при исследовании производных актинил-ионов и многих других систем. В рамках этого метода вводится понятие о критерии  $k$ -Ф, в соответствии с которым, конформационными полиморфами можно считать кристаллические структуры химически идентичных молекул с неодинаковым числом граней МПВД как минимум одного типа (Н/Н, Н/С, Н/Н или других) внутримолекулярных невалентных контактов ( $PG > 1$ ) [123].

Ещё одним любопытным явлением в стереоатомной модели являются понятия о прямых и непрямых контактах. Межатомный контакт является прямым, если он пересекает соответствующую ему грань. Аналогично, если контакт не прямой, то он не пересекает собственную грань. Экспериментально найдено, что не прямые контакты не являются химическими связями [121].

### 1.6. Метод поверхностей Хиршфельда

Хиршфельд и Жодкевич предложили термин «промолекула», подразумевая под ним суперпозиции атомных сферически симметричных невзаимодействующих электронных оболочек [124]. Это состояние предшествует гипотетической сборке молекулы из атомов [125]. Такая отправная точка приводит к тому, что поверхность изoeлектронной плотности молекулы определяется как сумма электронных плотностей атомов,  $\rho_i^{at}$ , её составляющих:

$$\rho(r) = \sum_i \rho_i^{at}(r). \quad (8)$$

Установив в основании метода подобное уравнение, авторы значительно упростили расчёты по сравнению с квантовохимическими, что привело к возможности адекватного с точки зрения трудозатрат исследования макромолекул [125]. Аналогично можно представить кристалл как сумму составляющих его молекул [126].

В своей оригинальной публикации [127] Хиршфельд предложил параметр атомной массовой функции:

$$\omega_1(r) = \rho_1^{at}(r) / \sum_i \rho_i^{at}(r). \quad (9)$$

Поверхность равной электронной плотности, на которой  $\omega_1(r) = 0.5$ , называется поверхностью Хиршфельда. Электронная плотность атома или атомных группировок, заключённых внутри поверхности Хиршфельда, вносит больший вклад в суммарную электронную плотность в любой внутренней точке, чем любые другие атомы вне этой области [126].

Метод позволяет анализировать кристаллическую структуру с использованием таких характеристик, как  $d_e$  – расстояние от точки на поверхности Хиршфельда до ближайшего атома вне контура,  $d_i$  – расстояние от точки на поверхности до ближайшего атома внутри контура,  $S$  – мера вогнутости,  $C$  – мера кривизны, свидетельствующая о степени ковалентности связи, и  $d_{norm}$  – нормализованные расстояния. Представленный метод является чувствительным к

незначительным изменениям природы сил в кристалле, поэтому поверхность каждой кристаллографически неидентичной молекулы уникальна.

Тем не менее, исходные величины атомной электронной плотности получены квантовохимическими методами, что говорит о возможности субъективных предпосылок и использовании усреднённых параметров при дальнейших расчётах в рамках метода поверхностей Хиршфельда.

### 1.7. Квантовая теория атомов в молекулах Ричарда Бейдера

В квантовой механике постулируется, что волновая функция  $\psi(x, X, t)$ , где  $x$  – пространственные и спиновые координаты электронов,  $X$  – совокупность ядерных координат,  $t$  – время, содержащая всю информацию о системе, способна разделить молекулу на подсистемы единственным образом. Кроме того, могут быть определены наблюдаемые величины, их средние значения и законы движения выделяемых подсистем. Поскольку в теории Бейдера рассматриваются стационарные процессы, т.е. не зависящие от времени, волновую функцию можно записать как  $\psi(x, X)$ .

Центральной характеристикой теории является понятие об электронной плотности,  $\rho(r, X)$  (далее для краткости будем обозначать  $\rho(r)$ ), – вероятности обнаружения электронного заряда в единице объёма, – которая определяется экспериментально. По интенсивности рассеянного рентгеновского излучения можно рассчитать структурные амплитуды  $F(hkl)$ :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (10)$$

где  $f_j$  – функция рассеяния -того атома в элементарной ячейке;

$i$  – мнимая единица;

$h, k, l$  – индексы Миллера кристаллографической плоскости, от которой детектируется рассеяние;

$x_j, y_j, z_j$  – координаты -того атома.

Рассеивающая способность атома,  $f_j$ , зависит от атомного номера элемента, длины волны лучей и угла рассеяния,  $\varphi$ .

Фурье-преобразование структурных амплитуд позволяет отыскать электронную плотность:

$$\rho(r) = \frac{1}{V_0} \sum_{-\infty}^{\infty} h \sum_{-\infty}^{\infty} k \sum_{-\infty}^{\infty} l F(hkl) e^{-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (11)$$

где  $V_0$  – объём элементарной ячейки.

Критерием правильности интерпретации распределения электронной плотности служит сближение величин вычисленных и экспериментальных структурных амплитуд. Параметром этого сближения служит фактор расхожимости или  $R$ -фактор:

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F(hkl)|_{\text{эксп}} - |F(hkl)|_{\text{выч}}|}{\sum_{hkl} |F(hkl)|_{\text{эксп}}}. \quad (12)$$

Чем меньше  $R$ -фактор, тем правильнее определена структура.

Особенности пространственного распределения электронной плотности могут быть охарактеризованы в терминах топологии, т.е. количества и типа критических точек, в которых первая производная функции  $\rho(r)$  обращается в ноль. Эти точки могут быть минимумами, максимумами или же седловыми. Однако в теории Бейдера основным параметром является не столько электронная плотность, сколько вектор её градиента,  $\nabla\rho(r)$ , получаемый действием оператора набла на скалярную величину электронной плотности:

$$\nabla\rho(r) = \frac{\partial\rho(r)}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\rho(r)}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\rho(r)}{\partial z}\vec{k}, \quad (13)$$

Максимумы электронной плотности совпадают с положениями ядер, которые рассматриваются как точечные заряды. Минимумы являются центрами пустот.

Определить, является данная точка максимумом или минимумом, можно по знаку второй производной функции  $\rho(r)$ , имеющей смысл кривизны этой функции: если вторая производная больше нуля, то это точка минимума и наоборот. Критическую точку можно охарактеризовать её рангом,  $\omega$ , и сигнатурой,  $\sigma$ :  $(\omega, \sigma)$ . Ранг показывает число ненулевых собственных значений в матрице Гессе или число значений кривизны электронной плотности (практически всегда это значение равно трём). Сигнатура – это алгебраическая сумма знаков значений кривизны.

С точки зрения теории атомов в молекулах, атом состоит из ядра, которое притягивает к себе траектории линий градиента электронной плотности, и бассейна, в котором эти линии траектории распространяются. Атом ограничен

поверхностью нулевого потока в поле вектора электронной плотности. Молекулярный бассейн строится из соответствующих атомных бассейнов [3].

Функция распределения электронной плотности  $\rho(r)$  может быть получена либо экспериментально при помощи прецизионного рентгеноструктурного эксперимента или же методами квантовой химии [128], что опять же, вносит некоторую субъективность и зависимость от выбранной волновой функции [125].

К недостаткам метода можно также отнести длительное время расчёта (особенно для макромолекул), возможность анализа лишь монокристаллов без дефектов, снятых с высокой точностью, и отсутствие баз данных, включающих полную информацию касательно функции электронной плотности. В частности, именно это обуславливает поиск методов для описания кристаллической структуры без обращения к функции электронной плотности. Также численное интегрирование полученных функций затруднено тем, что поверхности нулевого потока оказываются кусочно гладкими и содержат разрывы.

### 1.8. Примеры анализа межатомных взаимодействий

Анализ межатомных контактов в кристаллических структурах 17 углеводородов выявил взаимосвязь между характеристиками ПВД и энтальпией сублимации с коэффициентом корреляции, равным 0.99 [129]. Отмечено, что в структурах присутствуют лишь контакты Н/Н и Н/С, причём контакт Н/С наблюдается лишь в трёх структурах и обязательно является непрямым.

Исследуя выборку из 147 насыщенных углеводородов, Шевченко и Сережкин [130] обнаружили корреляцию между рентгеновской плотностью и плотностью кристаллов, рассчитанных из параметров ПВД.

Шевченко обнаружил корреляцию между радиусом сферического домена в структурах простых веществ и длиной волны де Бройля для некоторых простых веществ [131].

Анализ межатомных контактов, проведённый Пушкиным и др. [132], позволил выявить взаимосвязь между константами квадрупольной связи и параметрами  $D_A$  и  $A_{ns}$  для атомов сурьмы(III) и сурьмы(V) в окружении галогенов и халькогенов.

Савченков с соавторами показали, что в ряду тривалератоуранилата-трибутиратоуранилата-трипропионатоуранилата-триацетатоуранилата калия (ZINWAW-ZZZWQW01-ZZZWKI01-ZZZUZW01) происходит снижение парциального вклада контактов Н/Н и возрастание парциального вклада контактов О/Н [30].

Смольяков с соавторами [133] провели анализ невалентных взаимодействий в комплексном соединении кобальта и меди методами полиэдров Вороного-Дирихле, поверхностей Хиршфельда, а также в рамках теории Бейдера. Исследователи пришли к выводу, что метод поверхностей Хиршфельда занижает величины атомных доменов. Кроме того, ввиду чувствительности объёма ПВД к величине степени окисления лантанидов в  $\pi$ -комплексах [134], авторам удалось оценить степень окисления кобальта в изучаемом соединении. Вместе с тем, они

указывают, что объём ПВД атомов металлов сильно отличается от экспериментального. Однако МПВД имеет лучшую корреляцию с реальным объёмом молекулярной частицы по сравнению с методом поверхностей Хиршфельда. Отмечено, что стереоатомная модель не просто детектирует наличие того же набора невалентных контактов, что и метод поверхностей Хиршфельда, но и их парциальные вклады также оказываются близкими.

Молекулярные частицы в структурах пропионата уранила (JAFZOI) и других с аналогичным мотивом (табл. 1) связаны преимущественно за счёт водородных связей Н/О и дисперсионных Н/Н контактов [43]. При этом слои связаны между собой преимущественно контактами Н/Н.

Сравнивая результаты двух методов расчёта межмолекулярных контактов – МПВД и поверхностей Хиршфельда, – авторы обнаружили хорошее согласие для кристаллических структур ацетата (KOWFEJ) и бутирата (KOWFIN) стронция [83].

Объёмы атомного домена иона меди, полученные методами ПВД, поверхностей Хиршфельда и на основании теории Бейдера, равны 11.6, 12.4 и  $12.4 \text{ \AA}^3$ , соответственно [3]. Все три метода одинаково определяют основные типы межатомных взаимодействий. Контакты Н/Н вносят пренебрежимо малый вклад в энергию кристаллической решётки. Отмечена продуктивность совместного использования методов ПВД и поверхностей Хиршфельда.

По словам Долгушина и др. [135], результаты, полученные методом ПВД и теорией Бейдера для комплексного соединения ртути, согласуются на качественном и полуколичественных уровнях.

Слоистая триклинная (ROGMAE) и каркасная кубическая (ROGMAE01) полиморфные модификации акрилата таллия заметно отличаются по природе невалентных взаимодействий [65]. В соответствии с методом МПВД, если в триклинной структуре слои преимущественно связаны контактами Н/Н и О/Н, причём последние не являются водородными связями, то в кубической наблюдается более равномерное распределение по типам невалентных контактов.

В слоистой структуре гидрофобные и гидрофильные фрагменты располагаются как бы изолированно друг от друга. Это приводит к различиям в плотности кристаллов. Аналогичными особенностями характеризуются полиморфные структуры кротоната аммония (WOKSUM и WOKSUM01) [64].

В работах [122, 136, 137] обсуждается специфика невалентных контактов в кристаллических структурах флуфенамовой кислоты и ROY. К началу 2025 года число их полиморфных модификаций составляет 9 [111] и 14 [102 – 107], соответственно. Авторы установили, что каждый кристаллографический сорт молекул имеет уникальный набор невалентных контактов. Такой результат подтверждает, что опубликованные модификации действительно являются различными конформационными полиморфами. После этого, на примере тех же соединений был представлен метод визуализации изменения невалентных контактов [101], позволяющий графически анализировать изменение любых невалентных контактов или их комбинаций при изменении геометрии молекул.

Сережкин и Савченков [138] показали, что каждый кристаллографический сорт молекул в девяти известных полиморфах арипипразола обладает уникальным набором невалентных контактов. В работе приводится сравнение результатов, полученных методами МПВД и поверхностей Хиршфельда. Несмотря на различные принципы расчёта, оба подхода приводят к близким величинам парциальных вкладов межмолекулярных контактов. В публикации также затрагивается тема преимуществ и недостатков обоих методов.

Метод ПВД может быть полезен в поиске кристаллических структур, в которых фрагменты расположены таким образом, что между ними может протекать химическая реакция. Такие реакции являются твёрдофазными, что позволяет проводить строгий контроль её протекания и получать исключительно целевой стереоизомер. Примером такой реакции может служить фотохимическое [2+2] циклоприсоединение [139, 140]. Методом ПВД и в рамках теории Бейдера были идентифицированы невалентные взаимодействия, в которых принимают участие олефиновые атомы углерода [141].

Наличие в структурах акрилатов уранила параллельно расположенных акрилат-анионов и обнаруженные методом МПВД невалентные контакты C/C говорят о принципиальной возможности протекания твёрдофазной реакции полимеризации [39].

Рассчитанные по методу МПВД и теории Бейдера значения объёмов для нитрат-иона и 1,2-ди(4-пиридил)этилена, протонированного по обоим атомам азота ( $\text{H}_2\text{bre}^{2+}$ ), имеют близкие значения [140]. При помощи теории Бейдера авторы обнаружили, что соседние частицы  $\text{H}_2\text{bre}^{2+}$  расположены таким образом, что между олефиновыми фрагментами, участвующими в твёрдофазной реакции циклоприсоединения, реализуются невалентные взаимодействия. Отмечено, что к аналогичным выводам можно прийти, используя метод МПВД.

Было обнаружено, что площади поверхности и объёмы молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле различных конформаций иматиниба близки и попадают в доверительный интервал 0.95 [142]. Из этого авторы делают вывод о том, что различия между конформациями нужно искать, опираясь на изменение парциальных вкладов невалентных контактов. Отмечено, однако, что метод МПВД недооценивает роль  $\pi$ -стэкинга, поскольку не учтено смещение электронной плотности с атома водорода на атом углерода, поскольку грань, отвечающая этому контакту, располагается строго посередине [142 – 144].

Грабовский и др. [145] предлагают для оценки  $\pi$ -стэкинга учитывать совместный вклад невалентных контактов C/H и C/C, Вологжанина и др. [141] – C/H, C/C и H/H, а Новиков [146] и Савченков [147] – C/C и C/N. Очевидно, что выбор будет определяться природой изучаемой системы.

Корлюков вместе с соавторами [144] выяснили, что парциальный вклад гидрофильных и гидрофобных взаимодействий в построение молекулярного ПВД ацетата абиратерона близок к их вкладам в энергию кристаллической решётки.

В публикациях [148, 149], посвящённых конформационным полиморфам галунисертиба, помимо результатов анализа невалентных контактов представлен новый инструмент для анализа невалентных контактов –  $(\text{PG}, d)$  распределение,

благодаря которому различия между полиморфными структурами становятся более наглядными.

Корлюков вместе с соавторами пришли к выводу, что в 23 кристаллических структурах, содержащих 44 кристаллографических сорта молекул ламивудина или его производных, объём МПВД всех его конформаций имеет практически постоянную величину и возрастает в его фосфатном и трифосфатном производных [150].

Метод МПВД был применён для анализа соединений, обладающих эластическими и пластическими свойствами [151]. На основании расчётных данных было выявлено, что такие соединения не могут быть разделены на две группы на основании картины невалентных контактов в рамках данного метода, т.е. механические свойства эластичности и пластичности не связаны с параметрами МПВД.

Казакова и Савченков [2] выявили корреляцию между температурами взаимных переходов конформационных полиморфов сульфаметоксазола и суммарной площадью граней контактов Н/С и С/С, отвечающих за  $\pi$ -стэкинг.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## 2.1. Синтез новых кротонат- и бутиратсодержащих комплексов иона уранила

Исходными реагентами для синтеза новых соединений выступали  $\alpha$ -кротонат уранила, кротоновая кислота «ч», карбонат магния «хч», оксид урана(VI), бутановая кислота «ч», карбонат кобальта «хч», ацетон «чда», этанол «чда», дистиллированная вода.

Полиморф  $\alpha$ -кротоната уранила был получен в лаборатории в соответствии с методикой, предложенной в работе [45]. Синтез оксида урана(VI) также был проведён в лаборатории по методике, представленной в [152]. Остальные реактивы использовали как есть, без предварительной очистки.

Новые полиморфы кротоната и бутирата уранила были получены при попытке синтезировать вещества, имеющие в своём составе комплексный трикарбоксилатуранилат-ион. Полиморф  $\beta$ -кротоната уранила  $\beta$ - $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  был получен растворением  $\alpha$ -кротоната уранила  $\alpha$ - $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (0.200 г, 0.42 ммоль), кротоновой кислоты  $n$ - $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$  (0.036 г, 0.42 ммоль) и карбоната магния  $\text{MgCO}_3$  (0.035 г, 0.42 ммоль) в 10 мл смеси воды и ацетона (объёмное отношение воды к ацетону составило 1:1).

Полиморф  $\beta$ -бутирата уранила  $\beta$ - $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  был получен растворением оксида урана(VI)  $\text{UO}_3$  (0.200 г, 0.70 ммоль), бутановой кислоты  $n$ - $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  (0.550 г, 6.25 ммоль) и карбоната кобальта  $\text{CoCO}_3$  (0.080 г, 0.67 ммоль) в 10 мл смеси воды и этанола (объёмное отношение воды к этанолу составило 1:1).

Для полного растворения всех компонентов в обоих случаях смешение проводили с использованием магнитной мешалки и при температуре 50°C. После удаления нерастворимого осадка фильтрованием, полученные растворы выдерживались при комнатной температуре в течение нескольких дней для испарения растворителя до момента образования жёлтых кристаллов.

Для синтеза магний-, кальций- и стронций-содержащих соединений с комплексным трикротонатуранилат-ионом навески карбоната магния/кальция/стронция (0.042/0.050/0.074 г, 0.50 ммоль) внесли в 10 мл водного раствора, содержащего кротоновую кислоту (0.086 г, 1.00 ммоль), и подвергли интенсивному перемешиванию на магнитной мешалке при нагревании до 80°C до полного удаления углекислого газа. Затем раствор в два раза разбавили ацетоном, после чего внесли навеску  $\alpha$ -кротоната уранила  $\alpha\text{-UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (0.238 г, 0.50 ммоль) при перемешивании и нагревании. После выдержки полученных растворов в течение 2-5 дней при комнатных условиях образовались жёлтые прозрачные кристаллы, имеющие форму призм.

## 2.2. Диффракционные эксперименты

Данные порошковой рентгеновской дифракции при анализе  $\beta$ -полиморфов кротоната и бутирата уранила были получены в режиме отражения (рис. П2 в Приложении). Измерения были проведены на дифрактометре Bruker D8 Advance (геометрия Брэгга-Брентано), оборудованным моторизованными щелями и твёрдотельными позиционно-чувствительными 1D детекторами серии LynxEye ( $\text{CuK}_\alpha$ , Ni-фильтр). Диапазон измерений составил  $2\theta = 4 \div 60^\circ$  [153]. Полнопрофильный рентгеновский анализ дифрактограмм кристаллических веществ методом Ритвельда был проведён с помощью программного обеспечения TOPAS, версия 5 [154]. Были уточнены фон, форма линии, предпочтительная ориентация, шкальный фактор и параметры элементарной ячейки. Особенности предпочтительной ориентации уточняли с помощью набора сферических гармоник [154].

Интенсивности отражений для  $\beta$ -кротоната и  $\beta$ -бутирата уранила были определены при помощи дифрактометра Bruker Quest с использованием  $\text{MoK}_\alpha$  излучения ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) с многослойной оптикой и детектором Photon. Для обоих монокристаллов данные были получены при 100.0(2) и 295.0(2) К (табл. 3). Вся полученная экспериментальная информация была первоначально проиндексирована и проинтегрирована на примитивные решётки. Для  $\beta$ -кротоната уранила анализ систематических погасаний свидетельствует о том, что решётка Бравэ должна быть заменена на моноклинную  $C$ -центрированную с пространственной группой  $C2/m$ . Для  $\beta$ -бутирата уранила при обеих температурах были найдены серии исключений из  $C$ -центрированной решётки, и все отражения удовлетворяли пространственной группе  $P2_1/n$ . Более того, при комнатной температуре порошковые дифрактограммы для  $\beta$ -полиморфов кротоната и бутирата относятся к пространственным группам  $C2/m$  и  $P2_1/n$  соответственно. В процессе анализа не было обнаружено фазовых переходов; было подтверждено, что в каждом из двух синтезов  $\beta$ -полиморфов образуется по одной фазе.

Таблица 3 — Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур, полученных в настоящей работе\*

| Формула                                                                                                   | $\beta\text{-UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ |                        | $\beta\text{-UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ |                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Сингония, пространственная группа, $Z$                                                                    | Моноклинная, $C2/m$ , 2                                                     |                        | Моноклинная, $P2_1/n$ , 2                                                   |                        |
| $a$ ,                                                                                                     | 10.5077(6),                                                                 | 10.5644(6),            | 9.0843(2),                                                                  | 9.5249(4),             |
| $b$ ,                                                                                                     | 7.6105(9),                                                                  | 7.6538(6),             | 7.8139(2),                                                                  | 7.7701(3),             |
| $c$ , Å                                                                                                   | 7.8398(7)                                                                   | 7.9995(5)              | 10.3807(3)                                                                  | 10.4994(5)             |
| $\alpha$ ,                                                                                                | 90,                                                                         | 90,                    | 90,                                                                         | 90,                    |
| $\beta$ ,                                                                                                 | 94.370(3),                                                                  | 95.090(6),             | 113.9512(10),                                                               | 115.287(2),            |
| $\gamma$ , град.                                                                                          | 90                                                                          | 90                     | 90                                                                          | 90                     |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                                                                                      | 625.12(10)                                                                  | 644.27(7)              | 673.41(3)                                                                   | 702.60(5)              |
| $D_x$ , г/см <sup>3</sup>                                                                                 | 2.530                                                                       | 2.455                  | 2.368                                                                       | 2.270                  |
| Излучение, $\lambda$ , Å                                                                                  | MoK $\alpha$ , 0.71073                                                      | MoK $\alpha$ , 0.71073 | MoK $\alpha$ , 0.71073                                                      | MoK $\alpha$ , 0.71073 |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                                                                  | 13.01                                                                       | 12.62                  | 12.077                                                                      | 11.58                  |
| Температура, К                                                                                            | 100.0(2)                                                                    | 295.0(2)               | 100.0(2)                                                                    | 295.0(2)               |
| Размер образца, мм                                                                                        | 0.09 × 0.15 × 0.16                                                          |                        | 0.09 × 0.11 × 0.12                                                          |                        |
| Дифрактометр                                                                                              | Bruker Quest                                                                |                        | Bruker Quest                                                                | Bruker Apex 2          |
| Тип сканирования                                                                                          | $\varphi$ , $\omega$                                                        |                        | $\varphi$ , $\omega$                                                        | $\omega$               |
| Учёт поглощения,                                                                                          | Multi-scan,                                                                 | Multi-scan,            | Multi-scan,                                                                 | Multi-scan,            |
| $T_{\text{мин}}$ ,                                                                                        | 0.413                                                                       | 0.124                  | 0.144,                                                                      | 0.060,                 |
| $T_{\text{макс}}$                                                                                         | 0.746                                                                       | 0.396                  | 0.748                                                                       | 0.347                  |
| $\theta$ диапазон, град                                                                                   | 2.61-30.63                                                                  | 2.56-30.86             | 3.63-39.03                                                                  | 3.57-39.17             |
| Область $h, k, l$                                                                                         | $-11 \leq h \leq 15$ ,                                                      | $-14 \leq h \leq 15$ , | $-15 \leq h \leq 12$ ,                                                      | $-16 \leq h \leq 13$ , |
|                                                                                                           | $-10 \leq k \leq 10$ ,                                                      | $-10 \leq k \leq 6$ ,  | $-12 \leq k \leq 13$ ,                                                      | $-12 \leq k \leq 13$ , |
|                                                                                                           | $-11 \leq l \leq 9$                                                         | $-11 \leq l \leq 11$   | $-13 \leq l \leq 18$                                                        | $-13 \leq l \leq 18$   |
| Число отражений:<br>измеренных/независимых ( $N_1$ ),                                                     | 3457/1008,                                                                  | 4051/1079,             | 13724/3658,                                                                 | 14537/3823,            |
| $R_{\text{int}}/\text{с } I > 2\sigma(I)$ ( $N_2$ )                                                       | 0.096/990                                                                   | 0.067/1049             | 0.0582/2377                                                                 | 0.0622/2210            |
| Число параметров                                                                                          | 79                                                                          | 67                     | 128                                                                         | 101 / 9                |
| Факторы недостоверности:                                                                                  |                                                                             |                        |                                                                             |                        |
| $wR_2$ по $N_1$                                                                                           | 0.0854                                                                      | 0.0648                 | 0.0976                                                                      | 0.1035                 |
| $R_1$ по $N_2$                                                                                            | 0.0444                                                                      | 0.0289                 | 0.0330                                                                      | 0.0429                 |
| GOF                                                                                                       | 1.018                                                                       | 1.008                  | 1.102                                                                       | 1.038                  |
| Остаточная электронная плотность<br>$\Delta\rho_{\text{макс}}/\Delta\rho_{\text{мин}}$ , э/Å <sup>3</sup> | 2.139/-3.527                                                                | 1.714/-1.764           | 1.998/-5.689                                                                | 2.521/-2.383           |

\*Программы: XRAY 76, SADABS[159], SHELXT[155], SHELXL[157], OLEX2[158].

Таблица 3 (продолжение)

| Формула                                                                                                   | $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH})_2[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Сингония, пространственная группа, $Z$                                                                    | Триклинная, $P\bar{1}$ , 2                                                                                    | Моноклиная, $P2_1/c$ , 4                                                                                         | Триклинная, $P\bar{1}$ , 2                                                                                                                          |
| $a$ ,                                                                                                     | 10.395(8),                                                                                                    | 14.0298(6),                                                                                                      | 12.886(3),                                                                                                                                          |
| $b$ ,                                                                                                     | 13.235(10),                                                                                                   | 16.7600(7),                                                                                                      | 15.798(3),                                                                                                                                          |
| $c$ , Å                                                                                                   | 16.361(13)                                                                                                    | 16.9066(8)                                                                                                       | 21.821(4)                                                                                                                                           |
| $\alpha$ ,                                                                                                | 70.150(15),                                                                                                   | 90,                                                                                                              | 107.69(3),                                                                                                                                          |
| $\beta$ ,                                                                                                 | 71.692(19),                                                                                                   | 108.5780(10),                                                                                                    | 100.13(3),                                                                                                                                          |
| $\gamma$ , град.                                                                                          | 85.405(15)                                                                                                    | 90                                                                                                               | 91.20(3)                                                                                                                                            |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                                                                                      | 2009(3)                                                                                                       | 3768.3(3)                                                                                                        | 4152.9(16)                                                                                                                                          |
| $D_x$ , г/см <sup>3</sup>                                                                                 | 1.985                                                                                                         | 2.065                                                                                                            | 2.066                                                                                                                                               |
| Излучение, $\lambda$ , Å                                                                                  | MoK $\alpha$ , 0.71073                                                                                        | MoK $\alpha$ , 0.71073                                                                                           | Синхротрон, 0.80248                                                                                                                                 |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                                                                  | 8.145                                                                                                         | 8.795                                                                                                            | 4.791                                                                                                                                               |
| Температура, К                                                                                            | 120                                                                                                           | 120                                                                                                              | 100                                                                                                                                                 |
| Размер образца, мм                                                                                        | 0.24 x 0.19 x 0.18                                                                                            | 0.38 x 0.19 x 0.16                                                                                               | 0.2 x 0.18 x 0.11                                                                                                                                   |
| Дифрактометр                                                                                              | Bruker Apex 2                                                                                                 | Bruker Apex 2                                                                                                    | Станция "Белок" НИЦ Курчатовский институт                                                                                                           |
| Тип сканирования                                                                                          | $\omega$ , $\varphi$                                                                                          | $\omega$ , $\varphi$                                                                                             | $\omega$ , $\varphi$                                                                                                                                |
| Учёт поглощения,                                                                                          | Multi-scan,                                                                                                   | Multi-scan,                                                                                                      | Multi-scan,                                                                                                                                         |
| $T_{\text{мин}}$                                                                                          | 0.166,                                                                                                        | 0.060,                                                                                                           | 0.318,                                                                                                                                              |
| $T_{\text{макс}}$                                                                                         | 0.344                                                                                                         | 0.129                                                                                                            | 0.973                                                                                                                                               |
| $\theta$ диапазон, град.                                                                                  | 1.64-36.43                                                                                                    | 1.53-30.58                                                                                                       | 3.25-30.82                                                                                                                                          |
| Область $h, k, l$                                                                                         | $-16 \leq h \leq 16$ ,<br>$-22 \leq k \leq 22$ ,<br>$-27 \leq l \leq 27$                                      | $-20 \leq h \leq 20$ ,<br>$-23 \leq k \leq 23$ ,<br>$-24 \leq l \leq 24$                                         | $-16 \leq h \leq 16$ ,<br>$-20 \leq k \leq 20$ ,<br>$-27 \leq l \leq 27$                                                                            |
| Число отражений:<br>измеренных/независимых ( $N_1$ ),<br>$R_{\text{int}}$ / с $I > 2\sigma(I)$ ( $N_2$ )  | 36995/18270.<br>0.0464/12515                                                                                  | 49968/11537.<br>0.0856/7281                                                                                      | 62911/17993.<br>0.0417/15590                                                                                                                        |
| Число параметров                                                                                          | 473                                                                                                           | 450                                                                                                              | 958                                                                                                                                                 |
| Факторы недостоверности:                                                                                  |                                                                                                               |                                                                                                                  |                                                                                                                                                     |
| $wR_2$ по $N_1$                                                                                           | 0.0985                                                                                                        | 0.1468                                                                                                           | 0.1461                                                                                                                                              |
| $R_1$ по $N_2$                                                                                            | 0.0450                                                                                                        | 0.0676                                                                                                           | 0.0685                                                                                                                                              |
| $S$                                                                                                       | 1.036                                                                                                         | 1.025                                                                                                            | 1.006                                                                                                                                               |
| Остаточная электронная плотность<br>$\Delta\rho_{\text{макс}}/\Delta\rho_{\text{мин}}$ , э/Å <sup>3</sup> | 3.882/-2.765                                                                                                  | 3.274/-4.190                                                                                                     | 2.322/-2.796                                                                                                                                        |

Кристаллические структуры были решены при помощи алгоритма обратного пространства и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F^2$  [155]. Неводородные атомы были уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода были включены в уточнение методом наездника с  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{X})$  для метильных групп и молекул воды, а для остальных групп - с  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{X})$ . В  $\beta$ -кротонате уранила все группы, кроме урана(VI), симметрично разупорядочены. В  $\beta$ -бутирате уранила радикал  $\text{C}_3\text{H}_7^-$ , атомы кислорода уранильной группы и молекулы воды равноценно разупорядочены по двум позициям. На рис. 2 приведены асимметричные части ячеек.

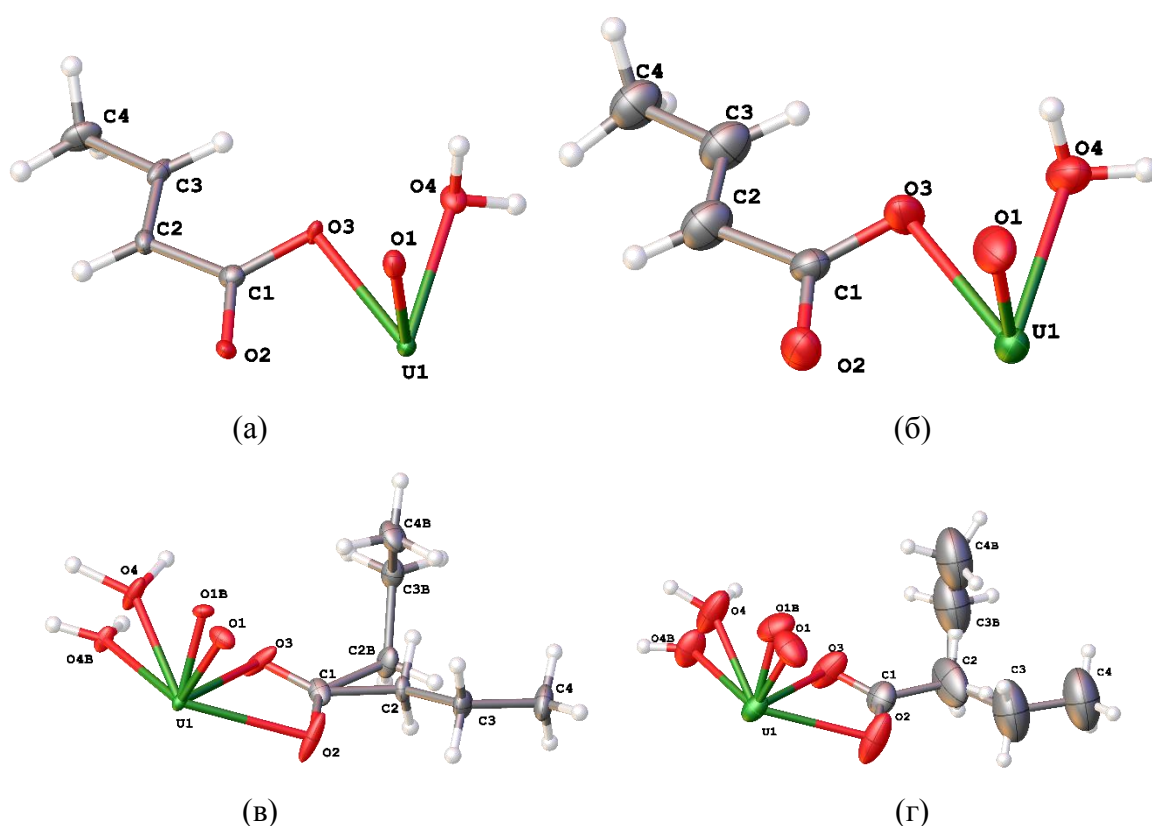


Рисунок 2 — Асимметричные части ячеек  $\beta$ -кротоната уранила при 100 (а) и 295 (б) К,  $\beta$ -бутирата уранила при 100 (в) и 295 (г) К

Интенсивности отражений для магниевого и кальциевого производных были измерены на дифрактометре Bruker Apex 2 с использованием графитового монохроматического излучения  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) при 120.0(2) К. Рентгеноструктурный эксперимент для стронциевого аналога был поставлен на

станции «Белок» НИЦ Курчатовский институт при длине волны 0.80248 Å с детектором MAR CCD 165 и обработан при помощи пакета SCALA [156]. Эксперимент был проведён при 100 К с использованием охлаждающей системы Oxford CryoJet от Cryosystems Ltd. Все три структуры были решены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F^2$ . Неводородные атомы, за исключением некоторых разупорядоченных атомов, были уточнены в анизотропном приближении. Разупорядоченные алкильные радикалы были уточнены в изотропном приближении. Позиции атомов водорода были найдены расчётным путём и были включены в уточнение методом наездника с  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{X})$  для метильных групп и молекул воды и  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{X})$  для остальных атомов.

Все расчёты по рентгеноструктурному эксперименту были проведены с помощью пакетов программ SHELXL [157] и OLEX2 [158].

### 2.3. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная (ИК) спектроскопия  $\beta$ -полиморфов кротоната и бутирата уранила была проведена на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801 в диапазоне волновых чисел от 3500 до 500  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3) при помощи прессования навесок образцов в таблетки с КВг. Отнесение линий поглощения на ИК спектре  $\beta$ -полиморфов кротоната и бутирата уранила представлены в табл. 4. Интерпретация спектров была проведена путём их сравнения со спектрами кротоновой и бутановой кислот [160 – 162], бутирата меди [163] и некоторых других соединений [164 – 167].

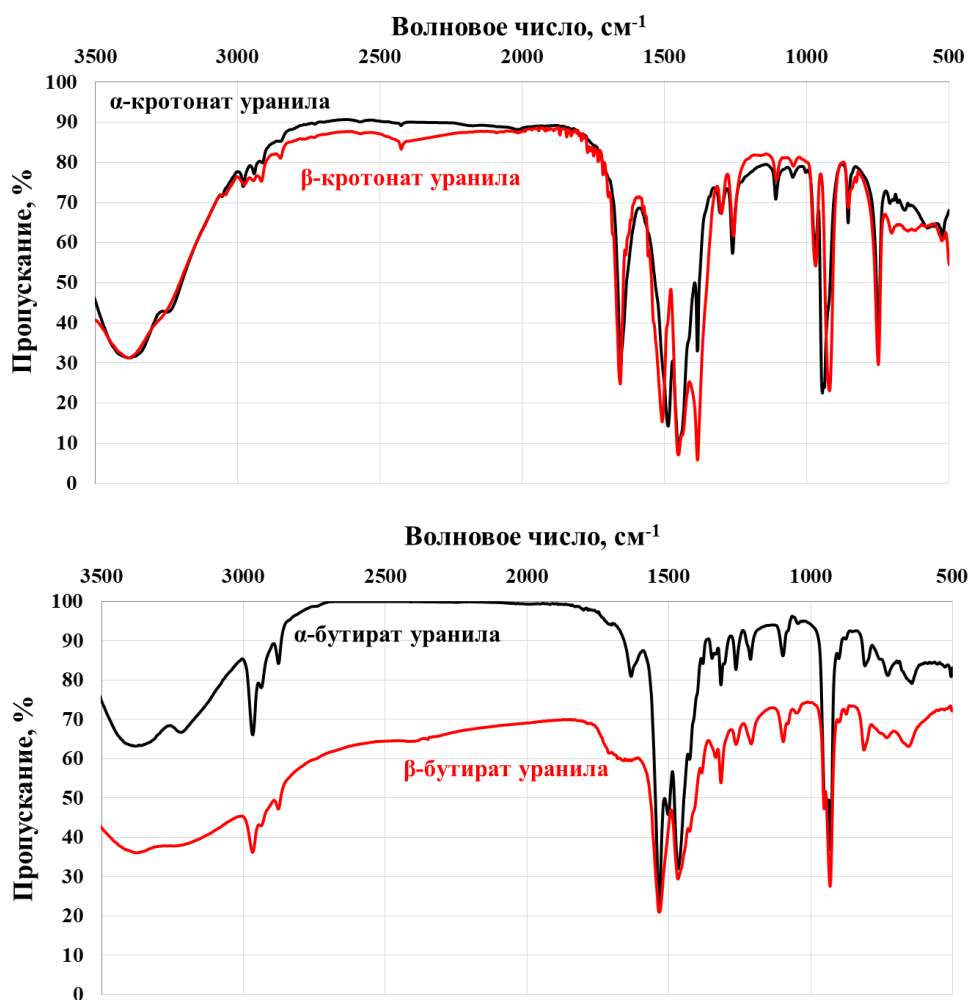


Рисунок 3 — Инфракрасные спектры  $\alpha$ - и  $\beta$ -кротоната (сверху),  $\alpha$ - и  $\beta$ -бутирата уранила (снизу)

Таблица 4 — Отнесение полос поглощения в ИК спектрах  $\alpha$ - и  $\beta$ -кротоната,  $\alpha$ -[49] и  $\beta$ -бутирата уранила

| Отнесение                                                   | Волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ) |                                          |                                |                            |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
|                                                             | $\alpha$ -кротонат уранила          | $\beta$ -кротонат уранила                | $\alpha$ -бутират уранила [49] | $\beta$ -бутират уранила   |
| $\nu_s(\text{H}_2\text{O}), \nu_{as}(\text{H}_2\text{O})^*$ | 3383 с., ш.**<br>3247 ср., ш.       | 3527 ср.<br>3384 с., ш.<br>3275 ср., пл. | 3380 ср., ш.<br>3321 ср., ш.   | 3380 с., ш.<br>3248 с., ш. |
| $\nu(=\text{CH})$                                           | 3056 сл.                            | 3056 сл.                                 | -                              | -                          |
| $\nu_{as}(\text{CH}_3)$                                     | 2981 сл.                            | 2976 сл.                                 | 2968 ср.                       | 2968 с.                    |
| $\nu_s(\text{CH}_3)$                                        | 2943 сл.                            | 2945 сл.                                 | 2937 сл.                       | 2938 с.                    |
| $\nu_{as}(\text{CH}_3)$                                     | 2913 сл.                            | 2917 сл.                                 | -                              | -                          |
| $\nu_{as}(\text{CH}_2)$                                     | -                                   | -                                        | 2907 сл., пл.                  | 2906 ср., пл.              |
| $\nu_s(\text{CH}_3)$                                        | 2850 сл.                            | 2850 сл.                                 | 2877 сл.                       | 2877 ср.                   |
| $\nu(\text{C}=\text{C})$                                    | 1655 о.с.                           | 1656 о.с.                                | -                              | -                          |
| $\delta(\text{H}_2\text{O})$                                | -                                   | -                                        | 1633 сл.                       | 1651 сл.                   |
| $\nu_{as}(\text{COO})$                                      | 1488 о.с.                           | 1508 о.с.                                | 1535 о.с.                      | 1534 о.с.                  |
| $\delta_{as}(\text{CH}_3)$                                  | 1451 о.с.                           | 1451 о.с.                                | 1502 с.<br>1468 о.с.           | 1468 о.с.                  |
| $\nu_s(\text{COO})$                                         | 1440 о.с., пл.                      | 1438 о.с., пл.                           | 1427 ср.                       | 1427 с.                    |
| $\delta(\text{C}_\alpha\text{H}_2)$                         | -                                   | -                                        | 1414 ср., пл.                  | 1412 ср., пл.              |
| $\delta_s(\text{CH}_3)$                                     | 1384 с.                             | 1384 о.с.                                | 1380 сл.                       | 1384 сл.                   |
| $\omega(\text{C}_\alpha\text{H}_2)$                         | -                                   | -                                        | 1334 сл.                       | 1335 сл.                   |
| $\omega(\text{C}_\beta\text{H}_2)$                          | -                                   | -                                        | 1316 сл.<br>1305 сл., пл.      | 1316 ср.                   |
| $\omega(\text{CH})$                                         | 1304 сл.                            | 1300 сл.                                 | -                              | -                          |
| $\text{tw}(\text{C}_\alpha\text{H}_2)$                      | -                                   | -                                        | 1264 сл.                       | 1263 сл.                   |
| $\text{tw}(\text{CH})$                                      | 1261 ср.                            | 1258 сл.                                 | -                              | -                          |
| $\text{tw}(\text{C}_\beta\text{H}_2)$                       | -                                   | -                                        | 1212 сл.                       | 1210 сл.                   |
| $\nu(\text{C}-\text{C})$                                    | 1109 сл.                            | 1107 сл.                                 | 1098 сл.                       | 1096 сл.                   |
| $\gamma(\text{CH}_3)$                                       | 1049 сл.                            | 1047 сл.                                 | 1083 сл., пл.<br>1045 сл.      | 1081 сл.<br>1049 сл.       |
| $\omega(=\text{CH}), \text{tw}(=\text{CH})$                 | 969 ср.                             | 969 ср.                                  | -                              | -                          |
| $\nu(\text{C}_\gamma-\text{C}_\beta)$                       | -                                   | -                                        | 950 с.                         | 953 ср.                    |
| $\nu_{as}(\text{UO}_2)$                                     | 945 о.с.<br>938 о.с.                | 920 о.с.                                 | 940 с.<br>929 о.с.             | 932 о.с.                   |
| $\nu(\text{C}_\alpha-\text{C})$                             | -                                   | -                                        | 901 сл.<br>876 сл.             | 899 сл.<br>874 сл.         |
| $\gamma(\text{C}_\beta\text{H}), \gamma(\text{CH}_3)$       | 855 сл.                             | 854 сл.                                  | -                              | -                          |
| $\gamma(\text{C}_\alpha\text{H}_2)$                         | -                                   | -                                        | 809 сл.<br>798 сл., пл.        | 812 сл.<br>803 сл., пл.    |
| $\omega(=\text{CH}), \text{tw}(=\text{CH})$                 | 748 с.                              | 749 с.                                   | -                              | -                          |
| $\gamma(\text{C}_\beta\text{H}_2)$                          | -                                   | -                                        | 756 сл.<br>728 сл.             | 751 сл.<br>732 сл.         |
| $\delta(\text{COO})$                                        | 708 сл.<br>702 сл.<br>694 сл.       | 702 сл.                                  | 673 сл.<br>643 сл.             | 671 сл.<br>657 сл.         |
| $\omega(\text{COO})$                                        | 522 сл.                             | 526 сл.<br>519 сл.                       | 526 сл.<br>505 сл.             | 528 сл.<br>502 сл.         |

\* $\nu$  – валентные,  $\delta$  – деформационные,  $\omega$  – веерные,  $\text{tw}$  – крутильные,  $\gamma$  – маятниковые колебания,  $s$  – симметричные,  $as$  – антисимметричные.

\*\*о.с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, ш. – широкая, пл. – плечо.

Между  $\alpha$ - и  $\beta$ -полиморфами кротоната уранила, также как и между  $\alpha$ - и  $\beta$ -полиморфами бутирата уранила можно выделить два основных различия. Антисимметричные колебания карбоксильной группы в  $\alpha$ -кротонате уранила наблюдаются при  $1488\text{ см}^{-1}$ , в то время как в  $\beta$ -полиморфе – при  $1508\text{ см}^{-1}$ . Это может быть следствием малой амплитуды колебаний связи между карбоксильными атомами кислорода и атомом урана в  $\alpha$ -полиморфе ( $2.452\text{--}2.543$  и  $2.444\text{--}2.548\text{ Å}$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ -полиморфах соответственно). Кроме того, колебания уранильной группы в  $\alpha$ -кротонате уранила наблюдаются при  $945$  и  $938\text{ см}^{-1}$ , хотя в  $\beta$ -полиморфе – при  $920\text{ см}^{-1}$ . Это связано с укорочением связи между аксиальными атомами O и атомом U в  $\beta$ -кротонате уранила ( $1.759$  и  $1.751\text{ Å}$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ -кротонате уранила соответственно).

На ИК спектре  $\alpha$ -бутирата уранила присутствует пик при  $1502\text{ см}^{-1}$ , которого нет на ИК спектре  $\beta$ -полиморфа. Вероятнее всего, он отвечает за антисимметричные колебания метильной группы  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ . Помимо этого, расщепление полосы поглощения антисимметричных колебаний уранил-иона, которое было найдено в  $\alpha$ -бутирате уранила, отсутствует в  $\beta$ -полиморфе [49]. Такой результат взаимодействия с инфракрасным излучением согласуется с числом сортов атомов урана в  $\alpha$ - и  $\beta$ -полиморфах: 2 и 1 соответственно.

Участие атома кислорода уранильной группы в водородном связывании могло бы быть определено на ИК спектре как сдвиг валентных колебаний  $\nu_{as}(\text{UO}_2)$  в область меньших частот, т.е. оно сопровождалось бы красным сдвигом. Расчёты частот колебаний для соединения  $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ , в котором образуется такая водородная связь с молекулами воды, показали, что симметричные и антисимметричные валентные колебания уранил-иона наблюдаются при  $913$  и  $816\text{ см}^{-1}$ , вместо  $934$  и  $844\text{ см}^{-1}$  в структуре без указанной водородной связи [168]. Волновые числа колебаний уранильной группы в рассматриваемых соединениях (табл. 4) соответствуют литературным данным для карбоксилатных комплексов. Отсутствие красного сдвига на ИК спектрах всех четырёх соединений указывает на то, что атомы кислорода уранил-иона не участвуют в образовании водородной

связи. Такой вывод согласуется с результатами рентгеноструктурного эксперимента.

ИК спектроскопия соединений с трикротонатоуранилат-ионом была проведена на спектрометре PerkinElmer Spectrum 100 FTIR в диапазоне от 3500 до 500  $\text{см}^{-1}$  путём прессования образцов в таблетки с KBr (рис. 4).

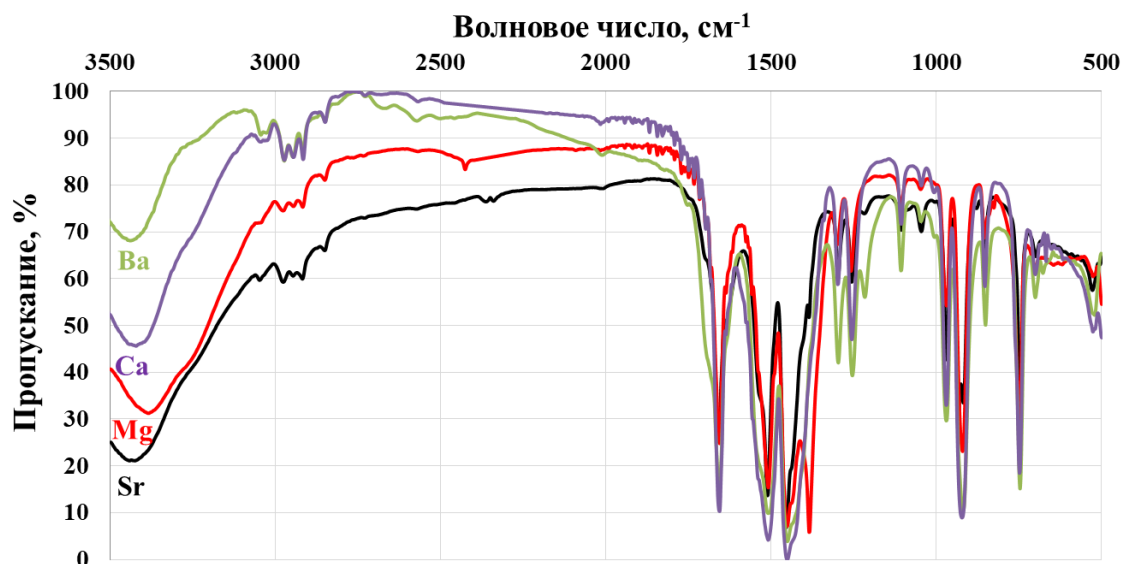


Рисунок 4 — Инфракрасные спектры производных Mg, Ca, Sr и Ba [80] с трикротонатоуранилат-ионом

Отнесение линий поглощения проводилось с опорой на литературные данные [60, 64, 80, 163, 166] и приведено в табл. 5. ИК спектр бариевого аналога был опубликован ранее [80] и здесь приведён для сравнения. Как и ожидалось, ИК спектры всех четырёх структур имеют множество общих черт и включают в себя полосы поглощения колебаний уранил-иона, кротонат-иона и молекул воды. Все отмеченные ранее особенности проявления двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  на ИК спектре присутствуют на спектрах новых соединений [60, 64, 80]. Тем не менее, в спектрах четырёх рассматриваемых соединений присутствуют некоторые отличительные особенности. Полоса при 3384  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям молекул воды, сдвинута в коротковолновую область у магниевого производного по сравнению с тремя остальными структурами. Полоса при 1384  $\text{см}^{-1}$ , ответственная за симметричные деформационные колебания метильной

группы в магниевом производном, имеет более высокую интенсивность по сравнению с остальными тремя соединениями. Интенсивный пик в области 918-934  $\text{см}^{-1}$ , который отвечает за антисимметричные валентные колебания уранил-иона, расщепляется на два пика у стронциевого производного, в котором 4 сорта уранил-иона имеют заметные различия в длинах связи  $\text{U}=\text{O}$ . Например,  $d(\text{U}=\text{O}) = 1.742(10)$  и  $1.736(10)$  Å для  $\text{U1O}_2^{2+}$ ;  $d(\text{U}=\text{O}) = 1.762(8)$  и  $1.757(9)$  Å для  $\text{U4O}_2^{2+}$ .

Таблица 5 — Отнесение полос поглощения в ИК спектрах производных Mg, Ca, Sr и Ba [80] с трикротонатоуранилат-ионом

| Отнесение                                                   | Волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ) |                       |                       |                       |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                             | Mg                                  | Ca                    | Sr                    | Ba [80]               |
| $\nu_s(\text{H}_2\text{O}), \nu_{as}(\text{H}_2\text{O})^*$ | 3384 сл., ш. **                     | 3421 ср., ш.          | 3430 о.с., ш.         | 3439 ср., ш.          |
| $\nu(=\text{CH})$                                           | 3050 с.                             | 3043 с.               | 3048 ср.              | 3044 сл.              |
| $\nu_{as}(\text{CH}_3)$                                     | 2976 с.                             | 2973 с.               | 2976 ср.              | 2973 сл.              |
| $\nu_s(\text{CH}_3)$                                        | 2945 с.                             | 2945 с.               | 2946 ср.              | 2947 сл.              |
| $\nu_{as}(\text{CH}_2)$                                     | -                                   | -                     | -                     | 2917 сл.              |
| $\nu_{as}(\text{CH}_3)$                                     | 2917 с.                             | 2916 с.               | 2918 ср.              | -                     |
| $\nu_s(\text{CH}_3)$                                        | 2850 с.                             | 2849 с.               | 2851 ср.              | 2849 сл.              |
| $\nu(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{H}_2\text{O})$        | 1656 сл.                            | 1656 сл.              | 1659 сл.              | 1693 пл.<br>1656 о.с. |
| $\nu_{as}(\text{COO})$                                      | 1539 пл.<br>1508 о.с.               | 1536 пл.<br>1508 о.с. | 1536 пл.<br>1510 о.с. | 1541 пл.<br>1509 о.с. |
| $\delta_{as}(\text{CH}_3), \nu_s(\text{COO})$               | 1452 о.с.<br>1438 пл.               | 1451 о.с.<br>1433 пл. | 1454 о.с.<br>1440 пл. | 1451 о.с.<br>1429 пл. |
| $\delta_s(\text{CH}_3)$                                     | 1384 о.с.                           | 1341 сл.              | 1385 ср.              | -                     |
| $\omega(\text{CH})$                                         | 1300 ср.                            | 1298 ср.              | 1297 ср.              | 1297 ср.              |
| $\text{tw}(\text{CH})$                                      | 1258 ср.                            | 1256 ср.              | 1256 ср.<br>1218 с.   | 1254 ср.<br>1216 с.   |
| $\nu(\text{C}-\text{C})$                                    | 1107 с.                             | 1106 ср.              | 1106 с.               | 1107 сл.              |
| $\gamma(\text{CH}_3)$                                       | 1047 с.                             | 1045 с.               | 1045 с.               | 1047 сл.              |
| $\omega(=\text{CH}), \text{tw}(=\text{CH})$                 | 969 ср.                             | 969 с.                | 968 ср.               | 969 с.                |
| $\nu_{as}(\text{UO}_2)$                                     | 920 сл.                             | 922 сл.               | 918 сл.<br>934 сл.    | 918 о.с.              |
| $\nu(\text{C}-\text{C}), \gamma(\text{CH})$                 | 854 ср.                             | 853 ср.               | 852 ср.               | 851 сл.               |
| $\omega(=\text{CH}), \text{tw}(=\text{CH})$                 | 749 сл.                             | 748 сл.               | 746 сл.               | 747 о.с.              |
| $\delta(\text{COO})$                                        | 702 с.<br>668 с.                    | 701 с.<br>668 с.      | 699 ср.<br>672 с.     | 700 сл.<br>677 сл.    |
| $\omega(\text{COO})$                                        | 526 с.                              | 526 с.                | 528 ср.               | 527 сл.               |

\* $\nu$  – валентные,  $\delta$  – деформационные,  $\omega$  – веерные,  $\text{tw}$  – крутильные,  $\gamma$  – маятниковые колебания,  $s$  – симметричные,  $as$  – антисимметричные.

\*\*о.с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, ш. – широкая, пл. – плечо.

## 2.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ

При анализе полиморфных структур  $\beta$ -кротоната и  $\beta$ -бутирата уранила нами была предпринята попытка идентификации температур фазовых переходов.

На первом этапе был проведён термогравиметрический анализ (ТГА) на синхронном дифференциальном термическом анализаторе TA Instruments SDT650 для выяснения области стабильности рассматриваемых соединений. Найдено, что исследуемые образцы устойчивы при температуре ниже 40-50°C (рис. 5). Вблизи этой температуры, оба вещества, предположительно, начинают терять координированную воду, а около 300°C деструкцию претерпевает органическая часть соединения.

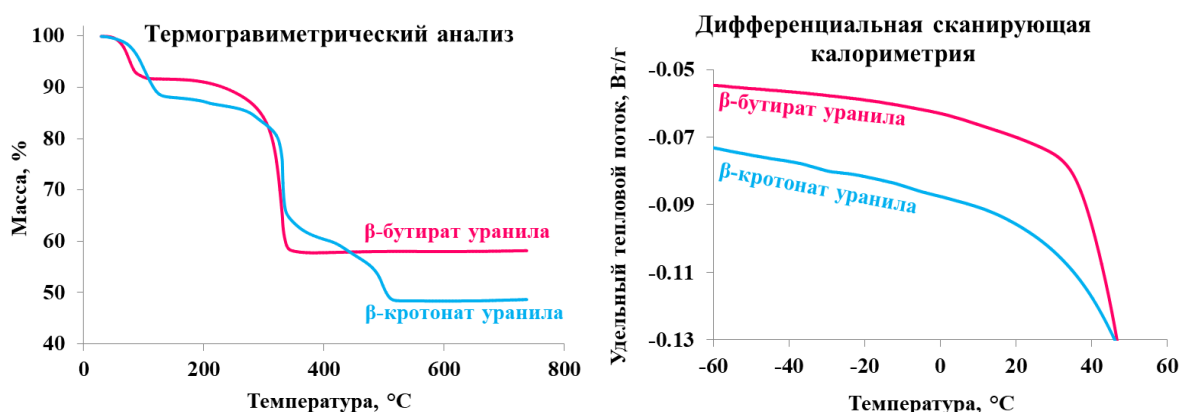


Рисунок 5 — Результаты термогравиметрического анализа (слева) и дифференциальной сканирующей калориметрии (справа) для  $\beta$ -полиморфов кротоната и бутирата уранила

На втором этапе была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) на калориметре Discovery DSC 25 (TA Instruments) с приставкой двухступенчатого холодильника на фреоне RCS90. Однако ДСК не выявила никаких тепловых эффектов ниже температуры разрушения анализируемых веществ (рис. 5). Следовательно, в диапазоне температур от -60 до

40°C фазовые переходы отсутствуют. Оба анализа были проведены на воздухе со скоростью развёртки 10°C/мин.

## 2.5. Теоретические исследования

Поиск ранее опубликованных кристаллических структур для последующего их изучения, а также для их сравнения с полученными в настоящей работе аналогами производился в CSD [15].

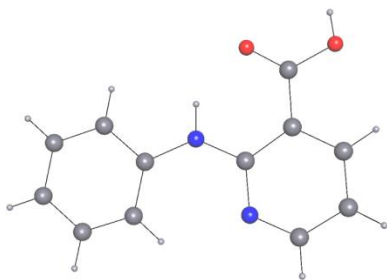
Кристаллохимический анализ полученных в рамках представленного исследования соединений и анализируемых конформационных полиморфов, которые были синтезированы ранее авторами цитируемых работ, проведён при помощи стереоатомной модели строения кристаллов [19, 169]. Для каждой анализируемой структуры рассчитывались координационные числа всех атомов методом пересекающихся сфер [170]. При расчётах параметров межатомных контактов опирались на построение полиэдров Вороного-Дирихле в комплексе программ TOPOS-InterMol [129]. Используемые в работе кристаллохимические формулы (КХФ) приводятся согласно [34]. Исследование невалентных контактов, в том числе с использованием критерия  $k$ -Ф, проводилось путём анализа молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (МПВД) [171].

## ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

## 3.1. Конформационный полиморфизм

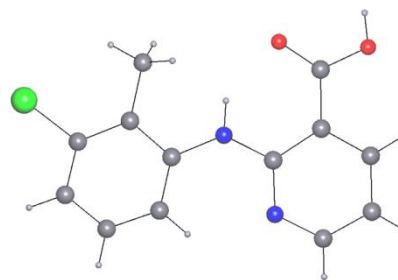
Ранее для исследования особенностей строения конформационных полиморфов флуфенамовой кислоты был предложен анализ зависимости невалентных контактов от геометрических параметров молекулы [101]. Для продолжения этой работы нами были выбраны соединения, имеющие близкое флуфенамовой кислоте молекулярное строение: 2-(фениламино)никотиновая (I), (2-(2-метил-3-хлорфенил)амино)никотиновая (II), *N*-(2-метил-3-хлорфенил)антраниловая (III) и 2-(метилфениламино)никотиновая (IV) кислоты (рис. 6) [172]. Для анализа были отобраны только те вещества, которые кристаллизуются в четырёх или более полиморфных структурах.

Все молекулы рассматриваемых соединений имеют в своём составе три связи, благодаря которым может быть реализована конформационная подвижность: связи между мостиковым атомом азота и ароматическими фрагментами, связь между ароматическим кольцом и карбоксильной группой. Однако внутримолекулярная водородная связь достаточно жёстко фиксирует положение карбоксильной группы, что приводит к её слабому влиянию на конформационные изменения внутри молекул. Вращение вокруг двух оставшихся связей удобно характеризовать углом между плоскостями ароматических колец,  $\theta_{\text{цикл}}$ .

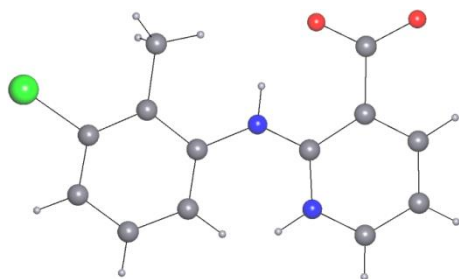


2-(фениламино)никотиновая кислота

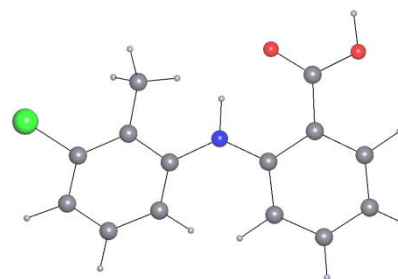
(I)



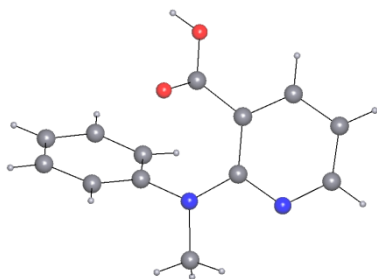
(2-(2-метил-3-хлорфенил)амино)никотиновая кислота (II)



цвиттер-ион (2-(2-метил-3-хлорфенил)амино)никотиновой кислоты (II)



N-(2-метил-3-хлорфенил)антралиловая кислота (III)



2-(метилфениламино)никотиновая кислота (IV)

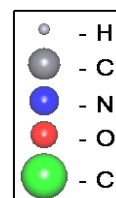


Рисунок 6 — Структурные формулы веществ, рассматриваемых в настоящей работе

К настоящему времени для I известно четыре полиморфные модификации: TOKSAO и TOKSAO01 - TOKSAO03 [173]; для II – четыре структуры: BIXGIY05 - BIXGIY07 и FISZUF [174, 175]; для III – девять: KAXXAI02 - KAXXAI07 и KAXXAI09 - KAXXAI11 [96, 176 – 179]; для IV – четыре: MOTNUF и MOTNUF01 – MOTNUF03 [180]. Отметим, что в структуре FISZUF, в отличие от

остальных модификаций II, структурными фрагментами являются цвиттер-ионы (рис. 6). Авторы публикации [175], посвящённой данным кристаллическим структурам, относят все четыре структуры к полиморфным, поэтому далее будем придерживаться аналогичной позиции. Кроме того, одна из модификаций соединения III в CSD представлена двумя структурами: KAXXAI07 [96] и KAXXAI08 [97]. Выбор между ними был сделан в пользу KAXXAI07, так как она имеет меньший фактор расходимости.

Перед детальным изучением невалентных контактов требуется показать, что рассматриваемые структуры действительно являются конформационными полиморфами. Для этого воспользовались критерием  $k$ -Ф [171], в соответствии с которым конформационными полиморфами можно считать структуры химически идентичных молекул с неодинаковым числом граней того или иного типа контакта с  $РГ > 1$ . Это удобно продемонстрировать в виде таблиц с указанием числа всех типов внутримолекулярных невалентных контактов для каждого сорта молекул (табл. П2-П5 в Приложении). Иначе говоря, каждая из строчек должна быть уникальной, что и наблюдается в действительности для рассмотренных структур. Таким образом, каждая из структур исследуемых соединений является конформационным полиморфом.

Анализ межатомных контактов в полиморфных структурах сведём к исследованию невалентных контактов, поскольку именно им полиморфные структуры обязаны своим существованием.

На первом этапе анализа межатомных контактов в структуре конформационных полиморфов определим интегральные величины парциальных вкладов различных типов контактов.

Методом МПВД в структурах полиморфов соединений I-IV было обнаружено десять, пятнадцать, пятнадцать и девять типов межмолекулярных контактов ( $РГ = 0$ ) соответственно. На диаграммах (рис. 7) горизонтальная ось содержит лишь те контакты, которые образует каждая кристаллографически уникальная молекула соответствующего соединения. Контакты, в которых

участвуют лишь некоторые сорта молекул рассматриваемого соединения, получили название характеристические [136]. Полный комплекс невалентных контактов, включая характеристические, с их количественным описанием в рамках метода МПВД можно найти в дополнительной информации к соответствующей публикации [172], в которой приведены следующие параметры: число пирамид, формирующих этот контакт ( $k$ ); минимальное и максимальное межатомные расстояния; суммарная площадь граней ( $S$ ); суммарный объем пирамид, опирающихся на эти грани ( $V$ ); парциальные вклады этих контактов, рассчитанные через площадь граней ( $\Delta_S$ ) или объем пирамид ( $\Delta_V$ ).

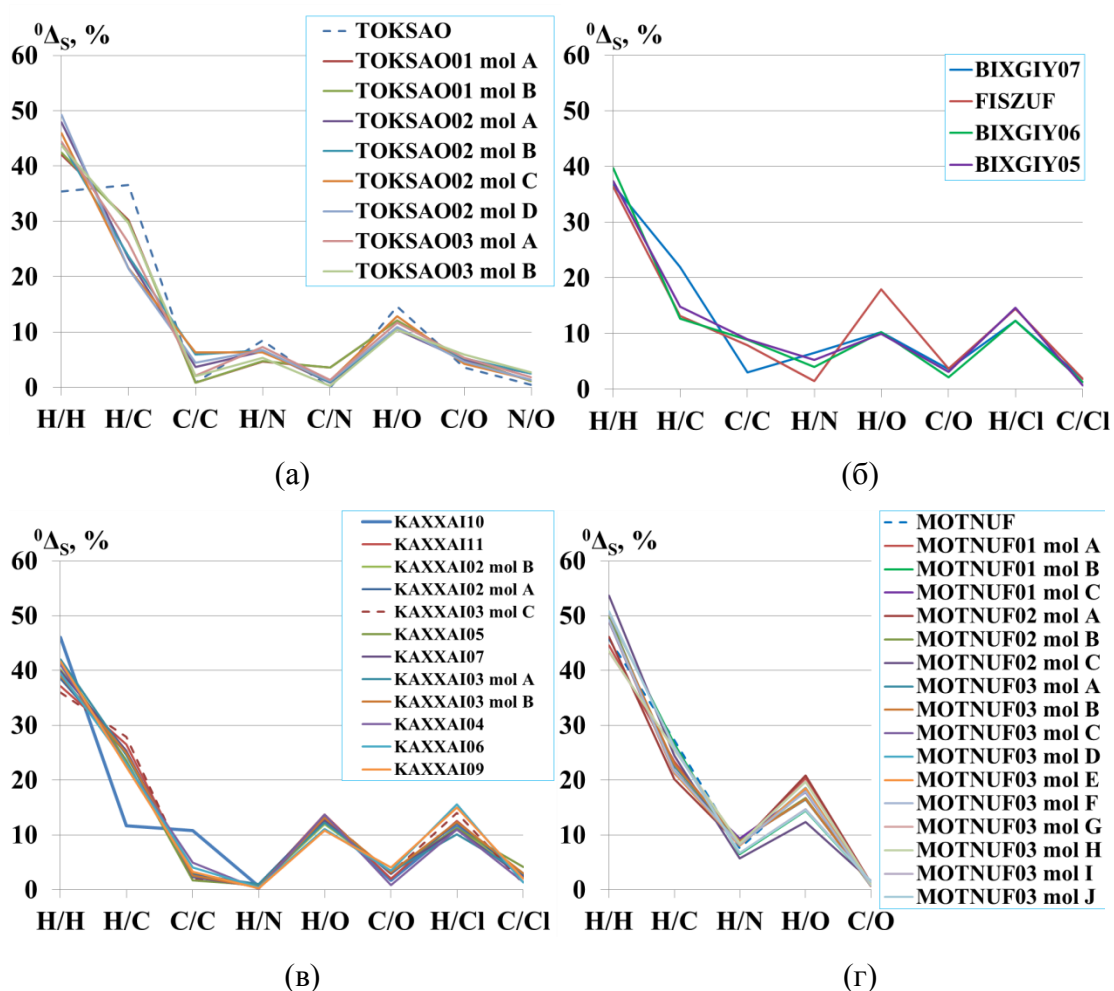


Рисунок 7 — Суммарные парциальные вклады межмолекулярных контактов для молекул соединений I (а), II (б), III (в) и IV (г). Верхний индекс слева от символа парциального вклада обозначает ранг грани

Из рис. 7 следует, что молекулы в структурах TOKSAO и BIXGIY07, а также молекулы C в структуре KAXXAI03 заметно отличаются от остальных сортов. Парциальные вклады контактов Н/Н имеют минимальное значение, а Н/С - максимальное среди всех молекул соответствующего семейства полиморфов. Более того, для молекул в структуре TOKSAO парциальный вклад контакта Н/Н меньше, чем Н/С, в то время как для остальных сортов молекул наблюдается обратная ситуация. Это указывает на различия во взаимодействиях между ароматическими кольцами, т.е.  $\pi$ -стэкинге.

По мнению Хантера [181],  $\pi$ -стэкинг происходит не за счет  $\pi$ - $\pi$ -отталкивания, а за счет  $\pi$ - $\sigma$ -притяжения. Двумя наиболее вероятными расположениями невалентно связанных ароматических колец являются перпендикулярное и параллельное смещенное. Чем ближе угол между такими кольцами к  $90^\circ$ , тем больше вклад контакта Н/С и меньше - Н/Н, что и наблюдается для трёх указанных молекул. Противоположная ситуация наблюдается для молекулы D в TOKSAO02, а также для молекул в структурах BIXGIY06, KAXXAI10, что указывает на близкое к параллельному расположение невалентно связанных ароматических колец.

Например, среди полиморфов соединения II лишь в структуре BIXGIY07 ароматические фрагменты соседних молекул расположены не параллельно.

Ввиду отсутствия аналогичного разделения контактов Н/Н и Н/С в структурах соединения IV, можно лишь отметить близкий характер  $\pi$ -стэкинга для всех его молекул. Это соединение отличает от трёх других наиболее широкий спектр парциальных вкладов контакта Н/О.

Отметим, что аномально высокий вклад контакта Н/О в структуре FISZUF является следствием того, что его кристаллическая структура состоит из цвиттер-ионов.

Анализ аналогичных диаграмм для внутримолекулярных невалентных контактов (рис. 8) показывает, что контакты Н/Н, Н/С, Н/Н и Н/О вносят наибольший парциальный вклад. Стоит отметить, что несмотря на самое большое

количество сортов молекул, в соединении IV наблюдается сравнительно низкий разброс указанных контактов.

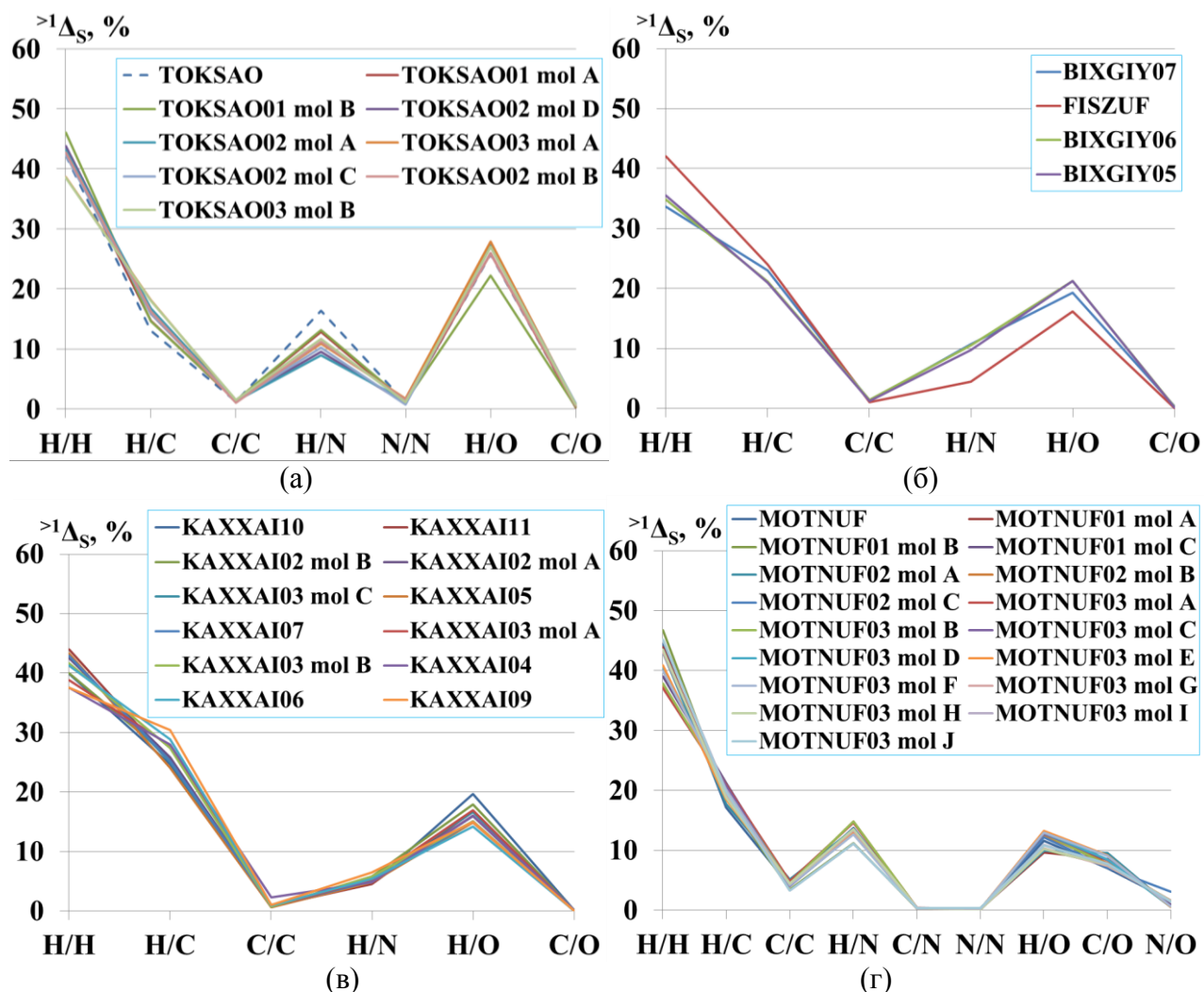


Рисунок 8 — Суммарные парциальные вклады внутримолекулярных невалентных контактов для молекул соединений I (а), II (б), III (в) и IV (г). Верхний индекс слева от символа парциального вклада обозначает ранг грани

Максимальный вклад контакта Н/С и минимальный вклад контакта Н/Н для молекул в полиморфе KAXXAI09 соответствует наибольшему углу между плоскостями ароматических колец в этой молекуле среди других в соединении III (табл. П1 в Приложении).

Анализ изменения невалентных контактов в полиморфных кристаллических структурах позволяет выявить преобладающий тип полиморфизма (конформационный или упаковочный), а также оценить, происходит ли компенсация потери одних контактов появлением других при переходе между полиморфами. Для этого удобно использовать графический метод визуализации изменения невалентных контактов [101]. В рамках этого метода строятся кривые зависимости параметров ПВД от какой-либо величины, представляющей или характеризующей геометрию молекул, например, угла между плоскостями ароматических колец,  $\theta_{\text{цикл}}$ .

В связи с этим, на втором этапе проанализируем отдельные наиболее показательные невалентные внутримолекулярные контакты.

В структурах соединений I - IV содержатся девять, четыре, одиннадцать и семнадцать сортов молекул соответственно. На рис. 9 представлены изменения площади граней некоторых внутримолекулярных невалентных контактов ( $PG > 1$ ) или их совокупностей в зависимости от угла  $\theta_{\text{цикл}}$  в соединениях I (а) – IV (г).

Площадь грани контакта N1/H3 в соединении II и N1/H11 в соединении IV приблизительно постоянны, однако контакт N1/H3 в соединении I претерпевает заметные изменения (рис. 9). Такой ход кривой, отвечающей контакту N1/H3 в соединении I, может указывать на особенности межмолекулярного связывания. Распределение поверхности ПВД (в %) атома N1 по величинам PG представлено на рис. 10. При  $\theta_{\text{цикл}} = 4^\circ$  поверхность ПВД атома N1 в большей степени образована контактами с  $PG > 1$ , чем контактами с  $PG = 0$ . С увеличением угла поворота стерическая доступность этого атома возрастает, и парциальный вклад граней контактов с  $PG = 0$  увеличивается. Иначе говоря, атом N1 в большей степени начинает участвовать в межмолекулярном связывании.

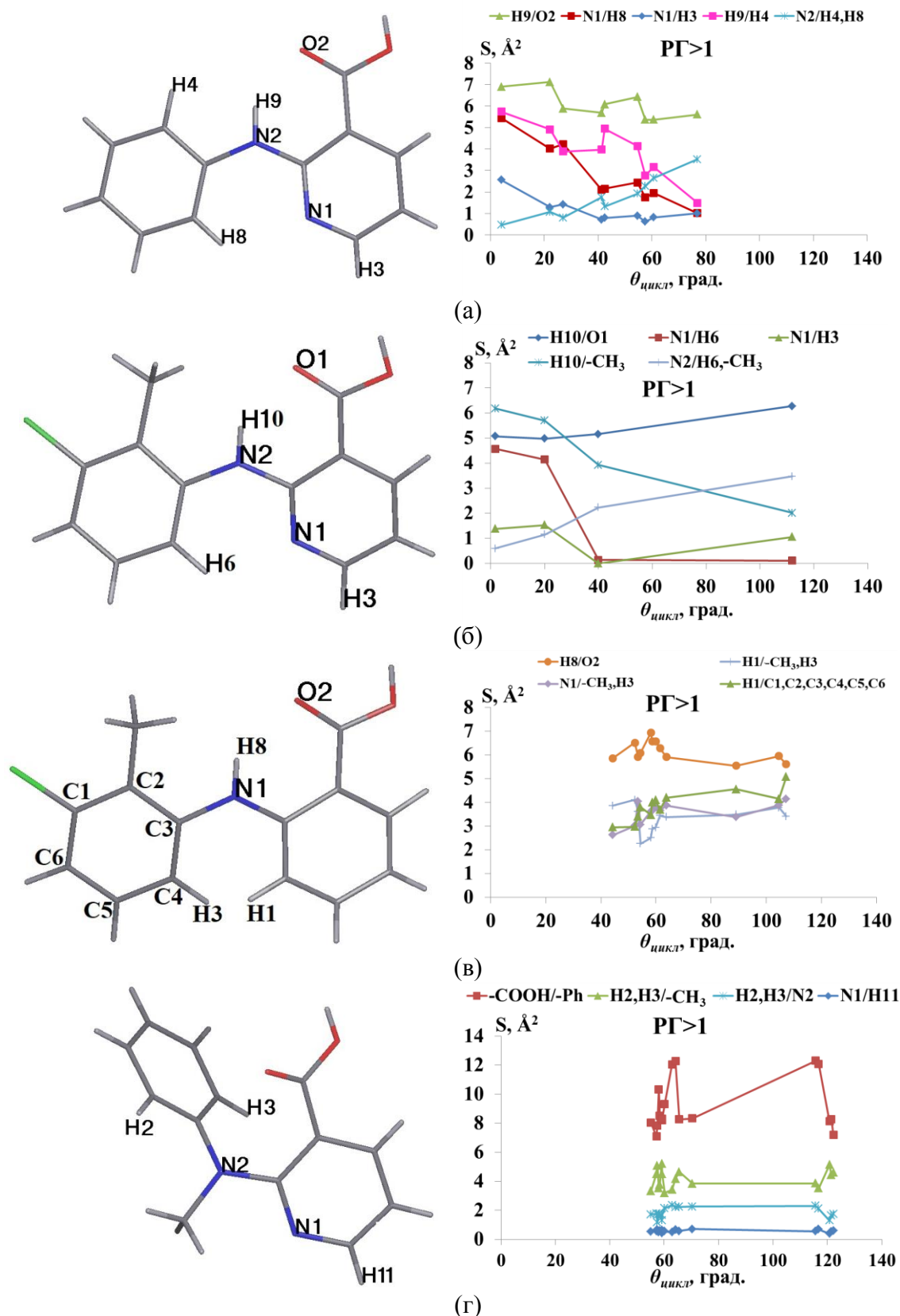


Рисунок 9 — Изменение площади граней некоторых внутримолекулярных невалентных контактов ( $PG > 1$ ) или их совокупностей в зависимости от угла между плоскостями ароматических колец,  $\theta_{\text{цикл}}$ , в соединениях I (а) – IV (г)

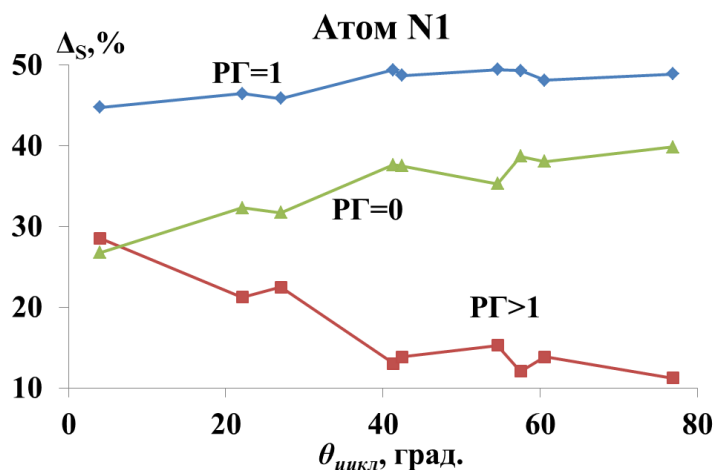


Рисунок 10 — Распределение поверхности ПВД (в %) атома N1 по величинам РГ в соединении I в зависимости от угла между плоскостями ароматических колец,

$$\theta_{\text{цикл}}$$

Кривая N1/N3 для соединения I (рис. 9а) и кривая, отвечающая контактам с  $\text{РГ} > 1$  (рис. 10), указывают на изменение межмолекулярного связывания при изменении угла от 4 до 22° и от 27 до 41°. Модификация TOKSAO, молекулы в которой характеризуются  $\theta_{\text{цикл}} = 4^\circ$ , построена из димеров, связанных водородной связью между карбоксильными группами, т.е. атом N1 не участвует в образовании водородной связи. В TOKSAO01 ( $\theta_{\text{цикл}} = 22$  и  $27^\circ$ ) эти же димерные фрагменты объединяются в цепь вдоль  $[1\bar{1}0]$  водородной связью между двумя фрагментами пиридиновых колец соседних молекул. В TOKSAO02 и TOKSAO03 водородная связь между карбоксильной группой одной молекулы и пиридиновым фрагментом другой образует цепочечную структуру вдоль  $[001]$ . Таким образом, модификация TOKSAO принципиально отличается от трёх остальных формированием водородной связью островной структуры.

Из сказанного следует, что построение полиморфа TOKSAO происходит преимущественно благодаря  $\pi$ -стэкингу, а не водородной связи. Практически плоское строение молекулы и, как следствие, экранирование неподелённой электронной пары атома N1 благоприятно влияют на  $\pi$ -стэкинг. В свою очередь, при увеличении межплоскостного угла  $\theta_{\text{цикл}}$   $\pi$ -стэкинг затрудняется, но

стерическая доступность атома N1 возрастает. Это подтверждает рис. 7а, на котором видно, что контакт Н/С, отвечающий в рассматриваемых структурах за  $\pi$ -стэкинг, принимает максимальное значение в TOKSAO.

Аномальные изменения контактов N1/H6 и N1/H3 в структуре FISZUF в соединении II при  $\theta_{цикл} = 40^\circ$  (рис. 9) связаны с тем, что структурной единицей является цвиттер-ион. Если не брать во внимание эту точку, то контакт N1/H6 демонстрирует монотонное падение, а N1/H3 остаётся постоянным. Особое внимание стоит уделить тем контактам, которые слабо зависят от миграции протона: Н10/-CH<sub>3</sub>, Н10/O1 и N2/H6,-CH<sub>3</sub> (т.е. сумма площади граней контактов N2/H6 и N2/-CH<sub>3</sub>). Для них прослеживается отсутствие точек экстремума и монотонное изменение площади граней. Монотонная зависимость указывает на плавное изменение невалентных контактов и отсутствие резкого изменения геометрии молекул.

В отличие от других соединений молекулы в III в *мета*-положении ароматического кольца антранилового фрагмента имеют атом водорода Н1 (рис. 9в). По причине отталкивания атомов Н1 и Н3, молекула не может иметь плоскую форму, поэтому минимальный угол  $\theta_{цикл}$  составляет  $44^\circ$ .

Кривые на рис. 9в демонстрируют слабое изменение площади граней соответствующих контактов. При вращении вокруг валентной связи N1–C5 контакт Н1/H3 заменяется на контакт Н1/-CH<sub>3</sub>; контакты N1/-CH<sub>3</sub>,H3, а также контакты атома Н1 с  $\pi$ -системой ароматического фрагмента (Н1/С1,С2,С3,С4,С5,С6) незначительно возрастают с увеличением угла  $\theta_{цикл}$ .

Среди структур I – IV только модификация MOTNUF03 кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе  $P2_1$ . Поскольку в ней часть фенильных колец вращается по часовой стрелке относительно пиридинового фрагмента, а часть – против, то, несмотря на симметричный фенильный радикал, мы можем оперировать углами  $\theta_{цикл} > 90^\circ$ .

В соответствии с данными на рис. 9г, молекулы соединения IV делятся на две большие группы: с  $\theta_{цикл} < 90^\circ$  и  $\theta_{цикл} > 90^\circ$ . Это может указывать на переход

через энергетический барьер. Отсутствие монотонности в изменении контакта  $-\text{COOH}/-\text{Ph}$  говорит о том, что карбоксильная группа вращается относительно связи, которой она соединена с ароматическим кольцом, и, следовательно, подстраивается под положение ароматического кольца, с которым она связана невалентно. Таким образом, совокупность контактов, обеспечивающих взаимодействие между фрагментами  $-\text{COOH}$  и  $-\text{Ph}$  можно отнести к достаточно сильному  $\pi$ -стэкингу. Ослабление контакта  $\text{H2}/-\text{CH}_3$  компенсируется усилением контакта  $\text{H3}/-\text{CH}_3$ , поэтому итоговое взаимодействие  $\text{H2,H3}/-\text{CH}_3$  практически не изменяется с ростом угла  $\theta_{\text{цикл}}$  (рис. 9г). Контакты  $\text{H2}/\text{N2}$  и  $\text{H3}/\text{N2}$  практически не зависят от  $\theta_{\text{цикл}}$ , поэтому итоговая площадь грани  $\text{H2,H3}/\text{N2}$  также остаётся неизменной. Постоянство контакта  $\text{N1}/\text{H11}$  является следствием того, что молекулы во всех структурах связываются водородной связью в цепи.

На третьем этапе обсудим изменение различных типов меж- и внутримолекулярных невалентных контактов в зависимости от геометрии молекул.

Метод МПВД позволяет различными способами визуализировать невалентные контакты в структурах кристаллов. На рис. 11 приведены зависимости суммарной площади граней различных типов контактов с  $\text{PG} > 1$  и  $\text{PG} = 0$  в молекулах соединений I - IV от угла между плоскостями ароматических колец,  $\theta_{\text{цикл}}$ . Здесь рассмотрены только те контакты, которую имеют наибольшую суммарную площадь граней.

Площади граней практически всех контактов с  $\text{PG} > 1$  во всех четырёх соединениях остаются приблизительно постоянными с ростом угла  $\theta_{\text{цикл}}$  (графики слева на рис. 11).

Контакты  $\text{H}/\text{H}$  обладают наибольшей площадью граней и самым заметным разбросом среди всех внутримолекулярных и межмолекулярных контактов для соединений I-IV.

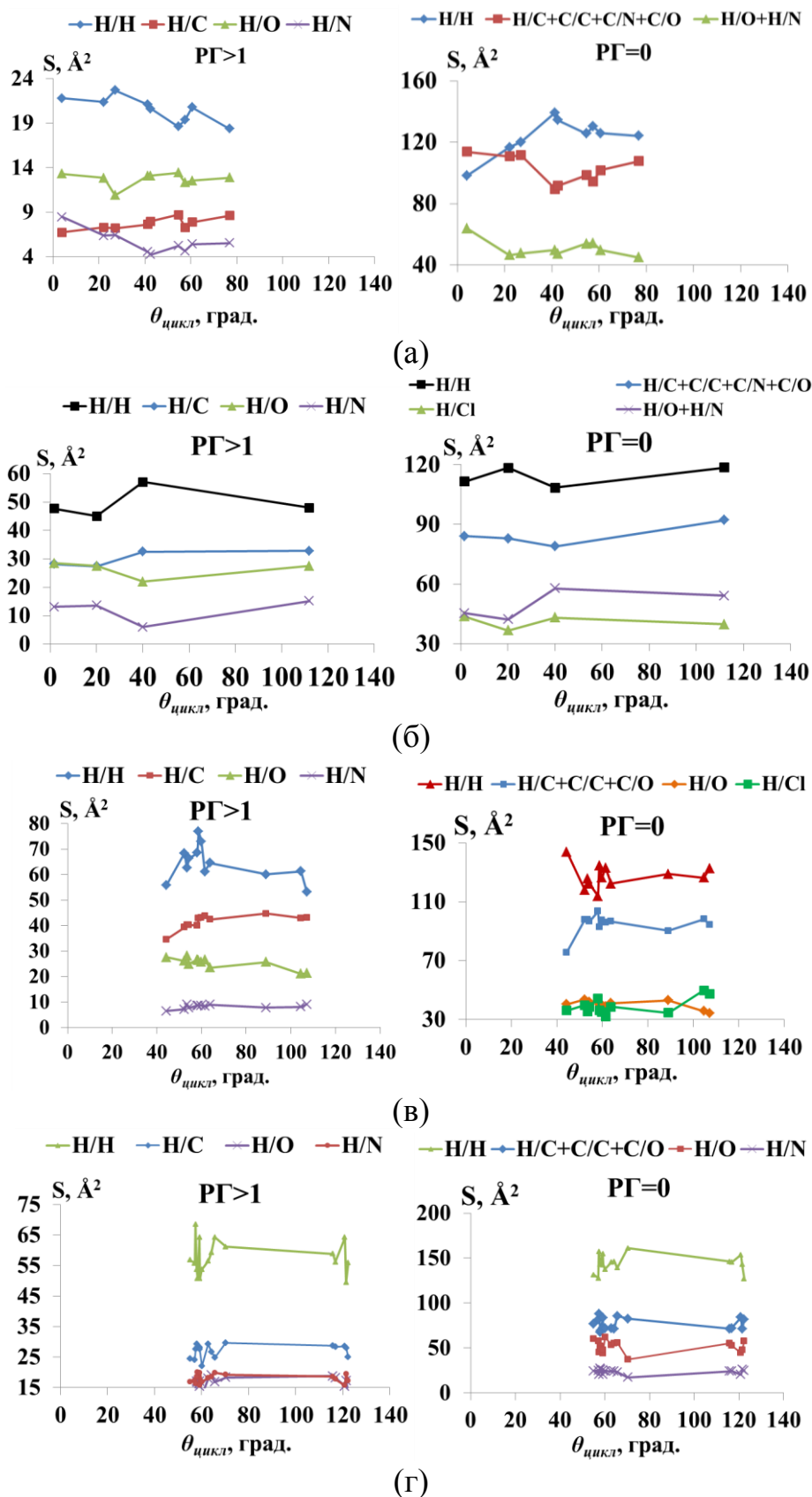


Рисунок 11 — Графики зависимости суммарной площади граней различных типов контактов с  $PG > 1$  (слева) и  $PG = 0$  (справа) в молекулах соединений I (а) – IV (г) от угла между плоскостями ароматических колец,  $\theta_{\text{цикл}}$

В соединении I наблюдается небольшое снижение площади граней контактов Н/Н и Н/Н с  $РГ > 1$ , а форма кривой контакта Н/Н близка к контакту N1/N3 на рис. 9. Среди всех молекул соединения I особенно выделяется та, которая имеет наименьший угол  $\theta_{цикл}$ , поскольку у неё наибольшие площади граней межмолекулярных контактов Н/С+С/С+С/Н+С/О и Н/О+Н/Н. Первая сумма приблизительно отвечает  $\pi$ -стэкингу, а вторая – водородным связям. При увеличении угла до  $27^\circ$  указанные контакты изменяются в одном направлении, после – в противоположных. В то же время при  $\theta_{цикл} = 4^\circ$  молекула характеризуется наименьшей площадью граней дисперсионных контактов Н/Н.

Графики для соединения I отличаются наличием локальных монотонных участков, например, для контактов Н/Н и Н/С при небольших углах поворота, однако монотонность на полном диапазоне углов отсутствует. Это указывает на более значительные изменения структуры кристалла, чем просто изменение межплоскостного угла. Иначе говоря, графики свидетельствуют о реализации упаковочного полиморфизма наряду с конформационным.

Выпадение точек у соединения II на графиках для контактов с  $РГ > 1$  и  $РГ = 0$  при  $30 < \theta_{цикл} < 60^\circ$  (рис. 11) связано с формированием цвиттер-иона. Без учёта этой точки наблюдается слабое изменение как внутримолекулярных, так и межмолекулярных невалентных контактов. Такое возможно в том случае, если проявление полиморфизма в первую очередь обусловлено изменением именно внутримолекулярных контактов. Иначе говоря, различие в структурах соединения II описывается главным образом с точки зрения не упаковочного, а конформационного полиморфизма.

В соединении III в диапазоне углов  $40 < \theta_{цикл} < 70^\circ$  и в соединении IV в диапазонах  $50 < \theta_{цикл} < 70^\circ$  и  $110 < \theta_{цикл} < 130^\circ$  изменение площади граней контактов с  $РГ > 1$  и  $РГ = 0$  происходит скачкообразно. Это особенно заметно для соединения IV, большое число конформаций в котором незначительно отличаются по углам  $\theta_{цикл}$ , однако сильно – по площадям указанных контактов. Это говорит о конформационной подстройке молекулы под разные

межмолекулярные взаимодействия. Следовательно, в этих семействах полиморфов наблюдается преимущественно упаковочный полиморфизм.

Было найдено, что сумма площади граней межмолекулярных контактов Н/С и С/С в полиморфах I хорошо коррелирует с температурами полиморфных переходов (рис. 12) [173]. Согласно экспериментальным данным, наиболее стабильной является модификация TOKSAO, которая плавится при 155,6°C. Для неё же наблюдается максимальная площадь граней межмолекулярных контактов, отвечающих за  $\pi$ -стэкинг. Минимальные значения температуры полиморфного перехода и площади  $\pi$ -стэкинга реализуются в TOKSAO02. Структуры TOKSAO01 и TOKSAO03 занимают промежуточное положение по указанным параметрам.

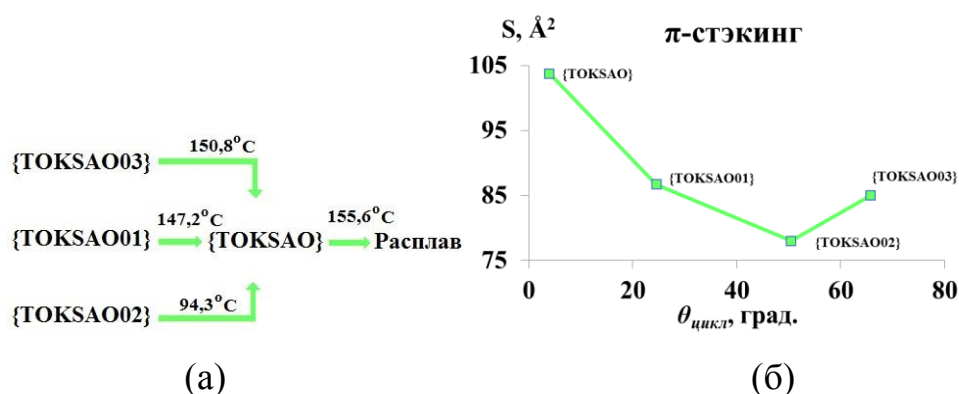


Рисунок 12 — Сравнение экспериментальных температур полиморфных переходов [173] (а) и расчетной суммарной площади граней межмолекулярных контактов Н/С и С/С, отвечающих за  $\pi$ -стэкинг, (б) для модификаций I в зависимости от усреднённого по кристаллографическим сортам молекул угла между плоскостями ароматических колец,  $\theta_{цикл}$

Таким образом, количественное и объективное описание взаимодействий атомов в кристаллических структурах конформационных полиморфов может значительно продвинуть наше понимание взаимосвязи между составом, структурой и свойствами веществ.

### 3.2. Исследование влияния температуры и давления на межатомные контакты в кристаллических структурах конформационных полиморфов

Харти с соавторами [182] исследовали вопрос того, насколько сильно кристаллическая структура полиморфа Y соединения ROY (рис. 13) откликается на изменение давления при рентгеноструктурном эксперименте. Фаннелл с соавторами [183] провели аналогичное исследование с полиморфом OP, который исследовали при различных давлениях и температуре. Полученные ими результаты позволили нам исследовать влияние давления и температуры на характеристики молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле в 11 и 19 кристаллических структурах полиморфов Y и OP соответственно [184].

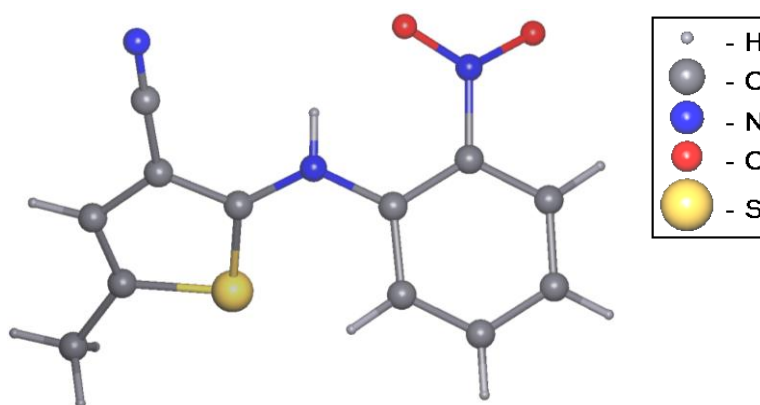


Рисунок 13 — Структурная формула молекулы ROY

В результате исследования влияния давления на полиморф Y, авторами было найдено, что этот полиморф меняет окраску от жёлтого к оранжевому и красному, что делает её кандидатом для использования в качестве датчика давления [182]. Несмотря на глубокий анализ структур, авторы так и не смогли отыскать взаимосвязь между изменением окраски и особенностями невалентных контактов.

Краткое описание 11 структур полиморфа Y и 19 – полиморфа OP приведено в табл. 6. Все 30 структур имеют пространственную группу  $P2_1/n$ ,  $Z' = 1$ , что необычно ввиду кристаллизации других полиморфных структур ROY в

Таблица 6 — Характеристики молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле 30 кристаллических структур полиморфов Y и  
OP соединения ROY

| №  | Полиморф | Код структуры<br>в CSD | T, К   | P, ГПа   | V(МПВД),<br>Å <sup>3</sup> | RF = 1                         |                                | RF > 1                             |                                    | RF = 0                         |                                | Ссылка |
|----|----------|------------------------|--------|----------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|
|    |          |                        |        |          |                            | <sup>1</sup> V, Å <sup>3</sup> | <sup>1</sup> S, Å <sup>2</sup> | <sup>&gt;1</sup> V, Å <sup>3</sup> | <sup>&gt;1</sup> S, Å <sup>2</sup> | <sup>0</sup> V, Å <sup>3</sup> | <sup>0</sup> S, Å <sup>2</sup> |        |
| 1  | Y        | QAXMEN13               | 293    | 0.25     | 284.69                     | 76.48                          | 364.01                         | 45.95                              | 119.68                             | 162.26                         | 306.72                         | [182]  |
| 2  | Y        | QAXMEN14               | 293    | 0.54     | 278.64                     | 75.54                          | 360.27                         | 44.53                              | 116.33                             | 158.57                         | 303.12                         | [182]  |
| 3  | Y        | QAXMEN15               | 293    | 0.99     | 267.46                     | 73.88                          | 352.71                         | 41.75                              | 109.53                             | 151.83                         | 296.81                         | [182]  |
| 4  | Y        | QAXMEN16               | 293    | 1.49     | 259.86                     | 72.54                          | 346.11                         | 39.98                              | 105.15                             | 147.34                         | 292.87                         | [182]  |
| 5  | Y        | QAXMEN17               | 293    | 1.89     | 254.44                     | 71.16                          | 340.39                         | 38.65                              | 101.80                             | 144.64                         | 290.22                         | [182]  |
| 6  | Y        | QAXMEN18               | 293    | 2.84     | 245.44                     | 69.69                          | 333.46                         | 36.66                              | 97.10                              | 139.10                         | 284.74                         | [182]  |
| 7  | Y        | QAXMEN19               | 30     | –        | 285.04                     | 76.87                          | 363.56                         | 45.80                              | 119.14                             | 162.38                         | 307.37                         | [182]  |
| 8  | Y        | QAXMEN20               | 293    | 4.03     | 235.89                     | 67.82                          | 324.86                         | 34.27                              | 90.92                              | 133.79                         | 280.03                         | [182]  |
| 9  | Y        | QAXMEN21               | 293    | 5.20     | 228.39                     | 66.15                          | 317.49                         | 32.67                              | 86.97                              | 129.57                         | 275.58                         | [182]  |
| 10 | Y        | QAXMEN22               | 293    | –        | 297.28                     | 78.05                          | 371.59                         | 49.26                              | 128.13                             | 169.97                         | 312.98                         | [182]  |
| 11 | Y        | QAXMEN23               | 293    | –        | 298.23                     | 78.24                          | 372.19                         | 49.17                              | 127.75                             | 170.83                         | 314.04                         | [182]  |
| 12 | OP       | QAXMEN33               | 150(2) | –        | 290.43                     | 82.42                          | 380.39                         | 46.19                              | 118.42                             | 161.82                         | 311.60                         | [183]  |
| 13 | OP       | QAXMEN34               | 295    | 0.108(4) | 297.83                     | 84.64                          | 390.84                         | 46.85                              | 121.24                             | 166.34                         | 315.74                         | [183]  |
| 14 | OP       | QAXMEN35               | 295    | 0.152(4) | 294.27                     | 79.96                          | 379.02                         | 48.15                              | 128.25                             | 166.16                         | 310.13                         | [183]  |
| 15 | OP       | QAXMEN36               | 295    | 0.171(5) | 294.04                     | 78.05                          | 374.77                         | 48.83                              | 131.72                             | 167.16                         | 309.23                         | [183]  |
| 16 | OP       | QAXMEN37               | 295    | 0.237(5) | 291.27                     | 79.97                          | 377.32                         | 47.13                              | 124.50                             | 164.18                         | 309.29                         | [183]  |
| 17 | OP       | QAXMEN38               | 295    | 0.382(4) | 286.59                     | 78.43                          | 372.42                         | 46.01                              | 122.15                             | 162.15                         | 307.00                         | [183]  |
| 18 | OP       | QAXMEN39               | 295    | 0.563(5) | 281.44                     | 78.53                          | 370.65                         | 44.30                              | 117.07                             | 158.62                         | 304.95                         | [183]  |
| 19 | OP       | QAXMEN40               | 295    | 0.767(4) | 276.48                     | 78.90                          | 369.32                         | 42.34                              | 110.97                             | 155.23                         | 303.18                         | [183]  |
| 20 | OP       | QAXMEN41               | 295    | 0.975(5) | 272.44                     | 78.64                          | 367.29                         | 41.39                              | 108.70                             | 152.40                         | 300.54                         | [183]  |
| 21 | OP       | QAXMEN42               | 295    | 1.630(6) | 261.96                     | 75.61                          | 355.89                         | 39.17                              | 104.02                             | 147.18                         | 294.30                         | [183]  |
| 22 | OP       | QAXMEN43               | 295    | 2.628(6) | 250.54                     | 73.86                          | 345.98                         | 36.13                              | 95.43                              | 140.55                         | 288.72                         | [183]  |
| 23 | OP       | QAXMEN44               | 295    | 3.186(7) | 245.74                     | 73.53                          | 342.71                         | 34.47                              | 90.68                              | 137.74                         | 287.55                         | [183]  |
| 24 | OP       | QAXMEN45               | 295    | 3.751(7) | 241.39                     | 72.00                          | 337.22                         | 33.94                              | 90.02                              | 135.45                         | 284.56                         | [183]  |
| 25 | OP       | QAXMEN46               | 295    | 5.010(8) | 233.57                     | 71.73                          | 333.19                         | 31.27                              | 82.46                              | 130.57                         | 281.50                         | [183]  |
| 26 | OP       | QAXMEN47               | 295    | 5.842(8) | 229.17                     | 70.81                          | 329.26                         | 30.30                              | 80.30                              | 128.06                         | 279.10                         | [183]  |
| 27 | OP       | QAXMEN48               | 293(2) | –        | 304.19                     | 85.01                          | 391.43                         | 48.91                              | 124.59                             | 170.26                         | 319.78                         | [183]  |
| 28 | OP       | QAXMEN49               | 100(2) | –        | 288.30                     | 82.18                          | 378.60                         | 44.80                              | 114.53                             | 161.32                         | 311.64                         | [183]  |
| 29 | OP       | QAXMEN50               | 60(2)  | –        | 286.41                     | 81.81                          | 377.17                         | 44.85                              | 115.21                             | 159.75                         | 309.80                         | [183]  |
| 30 | OP       | QAXMEN51               | 40(2)  | –        | 285.55                     | 81.44                          | 375.54                         | 44.28                              | 113.80                             | 159.83                         | 309.61                         | [183]  |

различных пространственных группах. Значения температуры ( $T$ ) и давления ( $P$ ) взяты из соответствующих .cif-файлов и обозначают условия проведения рентгеноструктурного эксперимента. Суммарные площади граней и суммарные объёмы пирамид, опирающиеся на эти грани, приведены с учётом их распределения по рангам граней (0, 1 и  $>1$ ), указанным верхними индексами.

Молекулы соединения ROY содержат атомы пяти различных химических элементов. Следовательно, в его структурах теоретически возможны 15 типов межатомных контактов. Все химические связи, невалентные внутри- и межмолекулярные контакты в 30 структурах были определены и охарактеризованы в рамках стереоатомной модели (соответствующие данные можно найти в дополнительной информации к публикации [184], а также на рис. П6 в Приложении).

В результате анализа было обнаружено, что в кристаллических структурах QAXМЕН34, QAXМЕН37 и QAXМЕН39 (полиморф ОР) формируются полностью одинаковые наборы внутримолекулярных невалентных контактов. Следовательно, в соответствии с критерием  $k$ -Ф, молекулы в этих структурах имеют идентичную конформацию. В оставшихся 27 структурах конформации являются уникальными.

Кристаллические структуры QAXМЕН34, QAXМЕН37 и QAXМЕН39 образуются при повышенном давлении. Общее число внутримолекулярных невалентных контактов,  ${}^{>1}k$ , в каждой из конформаций составляет 112. Следует отметить, что ни в одном из 15 сортов молекул в 13 расшифрованных полиморфах ROY [137], устойчивых в комнатных условиях, величина  ${}^{>1}k$  не принимает такого значения. По этой причине, можно предположить, что существование такой конформации обусловлено именно высоким давлением.

В то же время, QAXМЕН34, QAXМЕН37 и QAXМЕН39 различаются набором межмолекулярных контактов. В QAXМЕН34 величина  ${}^0k = 288$ , а в QAXМЕН37 и QAXМЕН39  ${}^0k = 278$ , однако в двух последних структурах распределение 278 контактов по типам различно.

Из вышесказанного можно заключить, что существование кристаллических структур QAXMEN34, QAXMEN37 и QAXMEN39, в которых идентичные молекулы упакованы по-разному, обусловлено исключительно упаковочным полиморфизмом. Таким образом, указанную в предыдущем разделе проблему определения ведущего типа полиморфизма (конформационный или упаковочный) можно решить не только графически, но и на основании анализа числа невалентных внутримолекулярных ( $^{\geq 1}k$ ) и межмолекулярных контактов ( $^0k$ ).

Структурные данные по полиморфам ROY (табл. 6) [182, 183] позволяют провести оценку влияния давления и температуры на кристаллические структуры в трёх случаях: в полиморфе Y при изменении давления, в полиморфе OP при изменении давления и температуры. На рис. 14 представлено изменение объёма молекулярного полиэдра Вороного-Дирихле,  $V(\text{МПВД})$ , а также суммарного объёма всех пирамид, отвечающих валентным ( $^1V$ ,  $\text{РГ} = 1$ ), межмолекулярным ( $^0V$ ,  $\text{РГ} = 0$ ) и невалентным внутримолекулярным ( $^{\geq 1}V$ ,  $\text{РГ} > 1$ ) контактам в зависимости от давления для обоих полиморфов и от температуры для полиморфа OP.

Приведённые на рис. 14 графики позволяют оценить, контакты с каким РГ подвержены влиянию давления или температуры в большей степени. Повышение давления приводит к монотонному уменьшению объёмов  $V(\text{МПВД})$ ,  $^1V$ ,  $^{\geq 1}V$  и  $^0V$ . Из табл. 6 и рис. 14 следует, что объём МПВД при максимальном и минимальном давлениях различается на 56 и 69 Å<sup>3</sup> для полиморфов Y и OP соответственно. Из этих величин 56 – 58% приходится на межмолекулярные контакты, 24% – на внутримолекулярные невалентные контакты, а 18 – 20% - на валентные контакты.

Повышение температуры приводит к меньшему возрастанию объёма МПВД в полиморфе OP – примерно на 19 Å<sup>3</sup>, однако процентное распределение по РГ сохраняется: 56, 25 и 19% соответственно.

Таким образом, как и ожидалось, изменению внешних условий в большей степени подвержены межмолекулярные контакты, однако здесь это показано количественно исходя из экспериментальных данных.

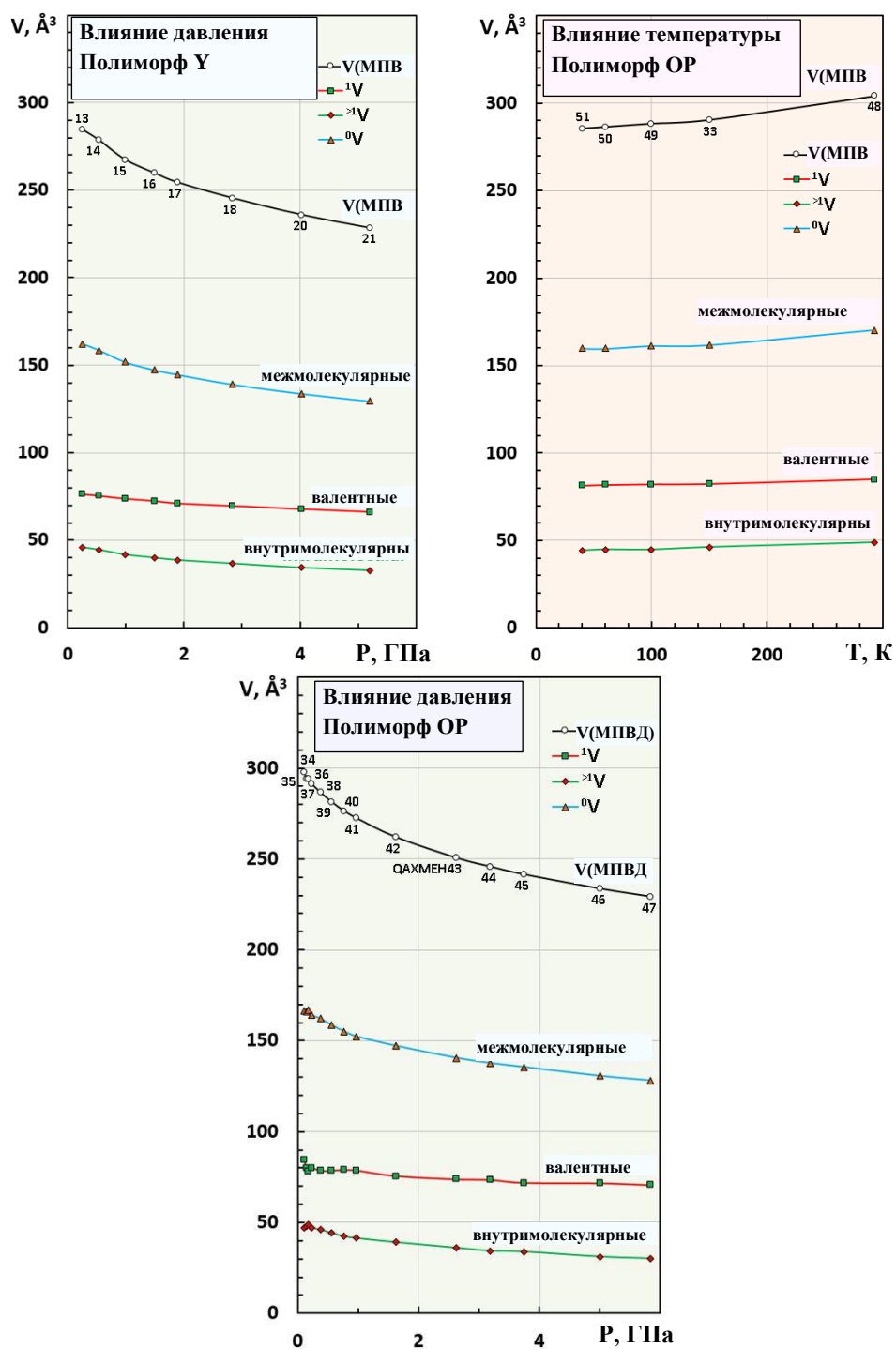


Рисунок 14 — Влияние давления и температуры на объём МПВД и на суммарный объём пирамид, отвечающих химическим связям ( $^1V$ ), внутримолекулярным невалентным ( $^{>1}V$ ) и межмолекулярным контактам ( $^0V$ ). Точки на кривых  $V(\text{МПВД})$  обозначены цифрами, которые соответствуют цифрам после шести заглавных букв в коде структуры в CSD (например, 51 соответствует структуре QAXMEN51)

Рассчитанные при помощи построения полиэдров Вороного–Дирихле характеристики всех межатомных контактов позволяют провести более детальную оценку их роли при изменении давления и температуры. Это расширяет предложенный ранее метод визуализации изменения невалентных контактов [101], поскольку вместо геометрических характеристик здесь используются параметры внешних условий – давление и температура. Как и ранее [101], можно провести детализацию как до уровня групп контактов определенных типов, например, Н/С, Н/О и т.д., так и до единичных контактов, например, N2/N3, O2/S1 и т.д.

На рис. 15 представлены графики изменения парциального вклада площади граней различных типов контактов выбранного РГ в суммарную площадь граней всех контактов с тем же значением РГ при изменении давления для полиморфов Y и OP соединения ROY. На рис. 16 представлены аналогичные графики, иллюстрирующие влияние температуры на полиморф OP.

Большинство кривых на рис. 15 и 16 имеют плавный вид, а изменение соответствующих контактов характеризуется монотонностью. Важно, что данные для построения зависимостей были получены одним коллективом авторов, с использованием одного и того же оборудования и методов обработки данных, а также представлены в одной публикации, что обеспечивает «однотипность» определения кристаллических структур. В связи с этим можно считать, что такое плавное и монотонное изменение значений  $\Delta_S$  действительно свидетельствует о наличии зависимости межатомных контактов от внешних условий, а не о случайных колебаниях величин  $\Delta_S$ . Более того, как обсуждалось выше для полиморфов четырёх кислот, плавное изменение параметров межатомных взаимодействий свидетельствует о конформационных переходах в молекуле, а не об изменении мотива упаковки.

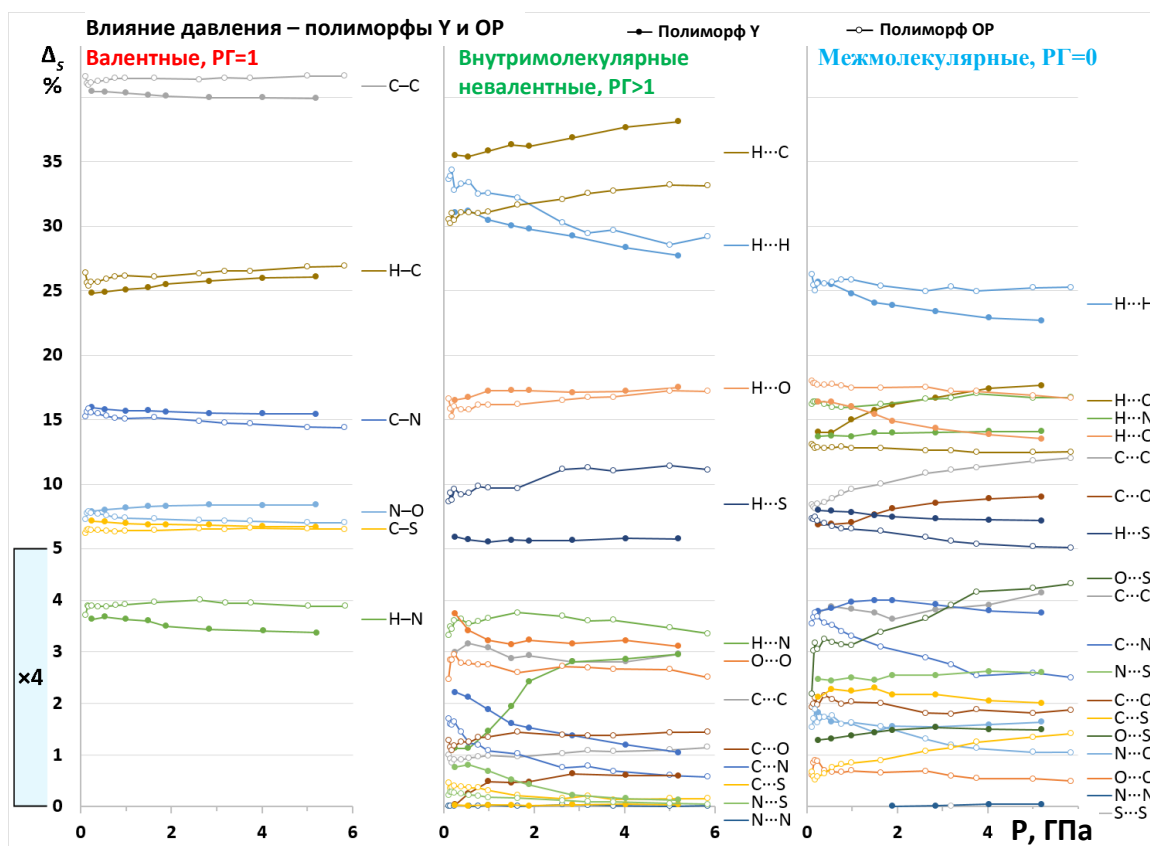


Рисунок 15 — Графики изменения парциального вклада площади граней валентных связей ( $RG = 1$ ), внутримолекулярных невалентных ( $RG > 1$ ) и межмолекулярных ( $RG = 0$ ) контактов различных типов в суммарную площадь граней всех контактов с тем же значением  $RG$  при изменении давления для полиморфов Y и OP соединения ROY. Заполненные маркеры отвечают полиморфу Y, пустые - полиморфу OP. Масштаб по вертикальной оси в диапазоне  $\Delta_s$  от 0 до 5% увеличен в 4 раза для ясности. Линия, отвечающая контактам N–O с  $RG = 1$  в полиморфе OP, целиком искусственно поднята на величину  $\Delta_s = 0.5\%$  для удобства. Линии, отвечающие одному и тому же типу контактов в двух полиморфах, приведены одним и тем же цветом

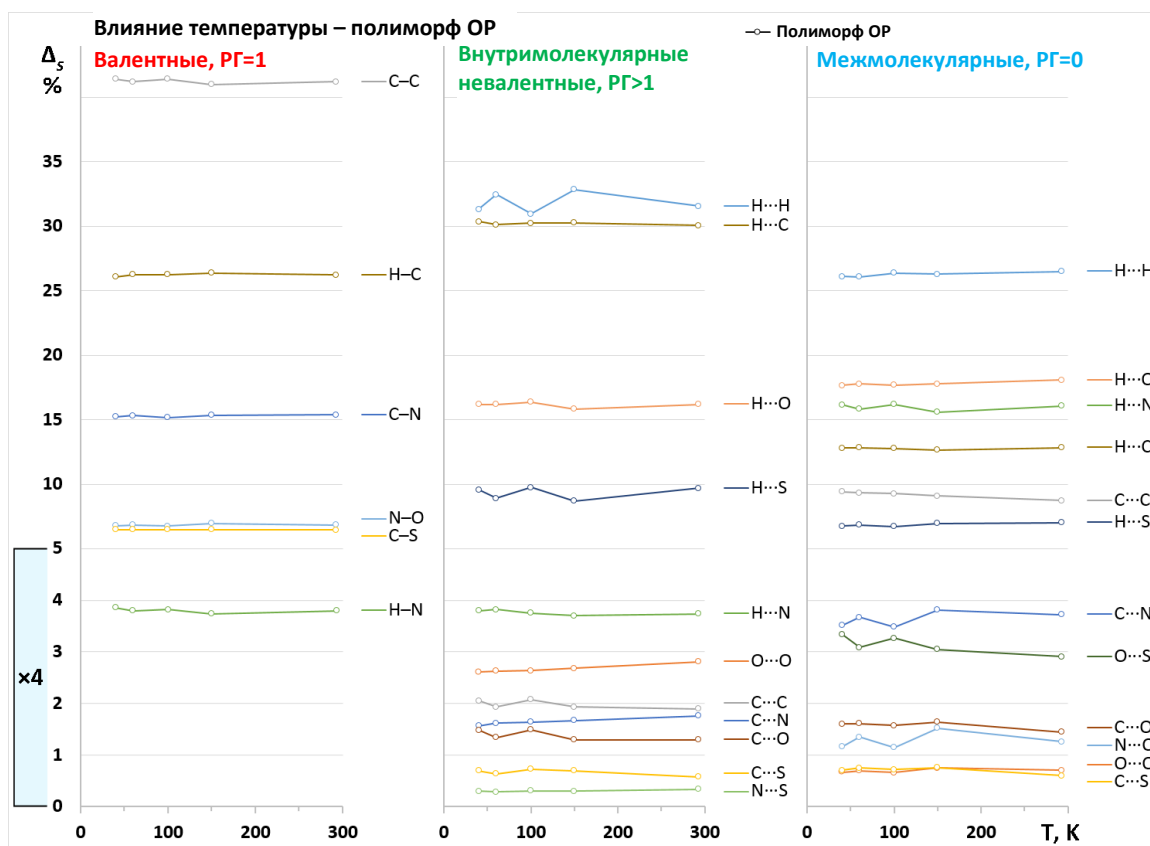


Рисунок 16 — Графики изменения парциального вклада валентных связей ( $RG = 1$ ), внутримолекулярных невалентных ( $RG > 1$ ) и межмолекулярных ( $RG = 0$ ) контактов различных типов при изменении температуры для полиморфа ОР соединения ROY. Масштаб по вертикальной оси в диапазоне  $\Delta_s$  от 0 до 5 увеличен в 4 раза для ясности

Изменение давления хоть и незначительно, но сказывается на изменении вкладов валентных связей (рис. 15 слева), хотя очевидно, что сжимаемость молекулярных кристаллов в основном определяется пустотами в структуре (т.е. межмолекулярными взаимодействиями) и конформационной гибкостью молекул. При этом значения  $\Delta_s$  при росте давления для некоторых типов валентных контактов в обоих полиморфах увеличиваются (Н–С), для других – уменьшаются (С–N), для третьих показывают противоположные тенденции для двух полиморфов (С–С, N–O, Н–N) или не проявляют ярко выраженного характера изменения (С–S). Такие различия в характере изменения валентных связей свидетельствуют о принципиальных различиях существования одних и тех же

молекул в двух полиморфах, включая такой внутренний фактор, как конформация молекулы, и такой внешний фактор, как упаковка молекул в кристалле, что в совокупности приводит к разным путям стабилизации молекул при увеличении давления.

Характер изменения для разных типов контактов неодинаковый как в двух полиморфах ROY, так и для случаев внутримолекулярных и межмолекулярных контактов (рис. 15). Например, парциальные вклады внутримолекулярных невалентных контактов Н/О растут с повышением давления в обоих полиморфах, тогда как межмолекулярных – наоборот, уменьшаются. В полиморфе Y при росте давления весьма значительно увеличиваются доли, приходящиеся на невалентные контакты С/О, тогда как в полиморфе ОР они изменяются незначительно. Доля межмолекулярных контактов Н/С в обоих полиморфах с ростом давления закономерно уменьшается, тогда как в случае внутримолекулярных контактов тенденции для двух полиморфов разные: наблюдается рост в случае полиморфа ОР и постоянство в случае полиморфа Y.

В полиморфах Y и ОР мотивы расположения невалентно связанных ароматических колец разные: в полиморфе Y наблюдается параллельное и наклоненное расположения, а в полиморфе ОР – только параллельное. Это коррелирует с рассчитанными нами парциальными вкладами межмолекулярных контактов С/С и Н/С в этих полиморфах (рис. 16 справа). Парциальные вклады межмолекулярных контактов Н/С преобладают в полиморфе Y, показывая наличие наклоненного расположения ароматических колец, а С/С – в полиморфе ОР, свидетельствуя об их параллельном расположении. При этом повышение давления приводит к увеличению вкладов С/С и Н/С в полиморфе Y, поскольку в нём имеются оба типа расположения ароматических колец. В то же время в полиморфе ОР увеличивается только вклад межмолекулярных контактов С/С, а вклад контактов Н/С не изменяется, так как в этом полиморфе сохраняется параллельное расположение колец.

Это позволяет судить о том, что в обоих полиморфах при увеличении давления роль межмолекулярного  $\pi$ -стэкинга в общей системе межатомных взаимодействий значительно растет. Следовательно, это также может быть одной из причин плавного изменения цвета полиморфа Y при увеличении давления.

Если учитывать также и межмолекулярные контакты H/N, то их парциальный вклад должен быть больше в случае параллельного размещения ароматических колец, т.е. в полиморфе OP, что также подтверждается приведенными на рис. 15 результатами расчетов.

В работе [183] было рассчитано, что для обоих полиморфов Y и OP с ростом давления происходит первоначальная стабилизация структур относительно тех, которые существуют при комнатных условиях, а затем происходит рост энергии кристаллической решётки. Это дает нам основания предположить, что более выгодными взаимодействиями в данном случае являются те, чьи вклады при начальном повышении давления (примерно до 2 ГПа) растут (рис. 15). При дальнейшем повышении давления все те же взаимодействия могут становиться менее выгодными вплоть до отталкивающих (в соответствии с потенциалом Леннарда-Джонса), но других возможностей стабилизации молекулы уже не имеют из-за ограниченного пространства.

На основании частот колебаний карбонитрильной группы было сделано предположение о том, что водородная связь между атомом водорода, связанным с мостиковым атомом азота, и карбонитрильной группой может обуславливать изменение окраски в полиморфе Y соединения ROY при повышении давления [182, 185, 186]. В таком случае мы бы наблюдали плавное изменение кривой для межмолекулярного контакта H/N на рис. 15 (справа). Однако, для обоих полиморфов кривая для этого контакта не просто не характеризуется плавным изменением, но и, в целом, практически не зависит от внешних условий.

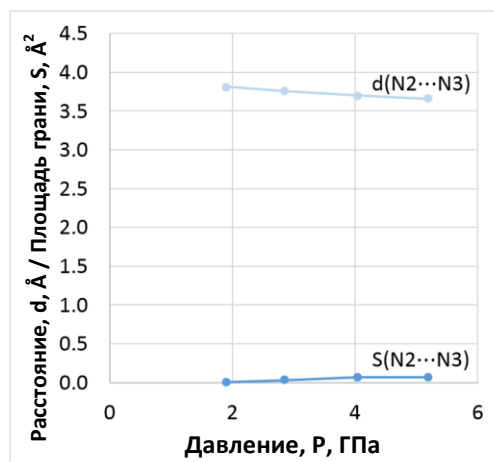
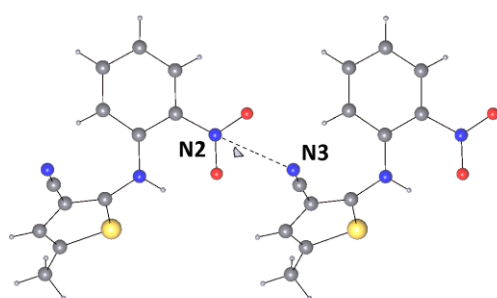
Метод разбиения пространства полиэдрами Вороного-Дирихле позволяет ввести новый критерий для поиска водородной связи даже в том случае, когда координаты атомов водорода не могут быть достоверно определены из

рентгеноструктурного эксперимента [187, 188]. Установлено, что для существования водородной связи телесный угол между двумя атомами с высокой электроотрицательностью должен быть не меньше 10%.

Однако и здесь изменение всех рассчитанных параметров не демонстрирует монотонности в зависимости от внешних условий. Следовательно, указанное взаимодействие не может быть ответственным за изменение макроскопических свойств в полиморфах Y и OP.

Наиболее заметными изменениями невалентных контактов, чьи парциальные вклады не превышают 5%, с ростом давления являются увеличение парциальных вкладов внутримолекулярных контактов H/N в полиморфе Y (рис. П1 в Приложении), а также межмолекулярных контактов C/S (рис. П1 в Приложении) и O/S (рис. 17) в полиморфе OP. Помимо этого, происходит снижение парциального вклада межмолекулярных контактов C/N в полиморфе OP (рис. П1 в Приложении). Интересным также является факт появления в полиморфе Y, начиная с давления 1.89 ГПа, явно неблагоприятных межмолекулярных контактов N/N, которые отсутствуют в соответствующей кристаллической структуре при нормальных условиях, и последующего стабильного роста их парциального вклада при повышении давления (рис. 17). Образование грани с  $PG = 0$  между двумя атомами азота и, как следствие, появление контакта N/N показано на рис. 17.

Полиморф Y  
Межмолекулярный контакт N...N



Полиморф ОР  
Межмолекулярный контакт O...S

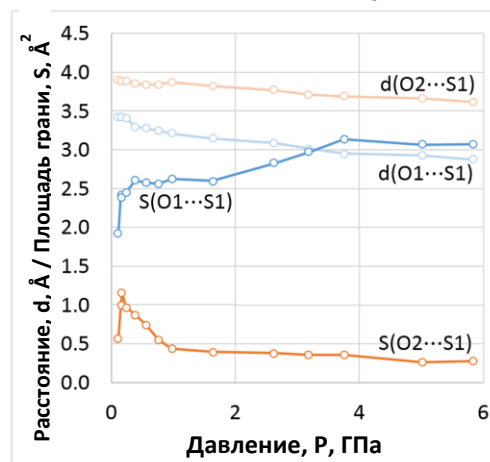
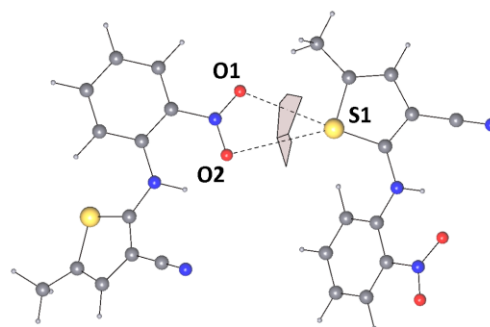


Рисунок 17 — Некоторые межмолекулярные контакты в полиморфах Y и ОР соединения ROY и графики изменения межатомных расстояний и площади граней ПВД, отвечающих этим контактам, при изменении давления

Примечательным оказывается то, что, по данным абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра при различных давлениях [182], именно при повышении давления от 1.32 до 2.09 ГПа наблюдается наиболее резкое изменение цвета (длина волны в этом диапазоне меняется заметно сильнее, чем при более низких или высоких давлениях). Можно предположить, что оба явления взаимосвязаны, и появление межмолекулярных контактов N/N, наряду с изменением электронного сопряжения внутри молекулы, увеличением доли  $\pi$ -стэкинга и, возможно, другими эффектами, является одной из причин изменения цвета полиморфа Y при увеличении давления. К тому же, подобный эффект был ранее обнаружен на примере производных 2,4-динитробензилпиридина, некоторые из которых являются фотохромными [189].

Этот факт был объяснен тем, что межмолекулярные контакты N/N, которые были обнаружены в кристаллах, не проявляющих фотохромный эффект, препятствуют формированию необходимой для твёрдофазной реакции ориентации молекул. Это приводит к образованию альтернативных каналов, по которым возможно рассеивание энергии, и, следовательно, предотвращению появления фотохромного эффекта [189].

Изменение роли межатомных взаимодействий при изменении температуры в полиморфе ОР (рис. 16) выражено гораздо в меньшей степени, чем при изменении давления. Хотя для некоторых типов контактов легко обнаруживаются четкие тенденции, такие как увеличение парциальных вкладов внутримолекулярных контактов O/O и C/N или уменьшение доли межмолекулярных контактов C/C с ростом температуры.

Приведенные данные показывают, что при изменении внешних условий в кристаллических структурах могут происходить достаточно значимые изменения в системе межатомных взаимодействий при сохранении симметрии и упаковки молекул в структуре кристалла, т.е. без фазовых переходов. Это, в свою очередь, может приводить к изменению макросвойств вещества, как это происходит, например, с окраской полиморфа Y соединения ROY при увеличении давления. Изменения вкладов межатомных контактов различных типов могут быть специфичны по отношению к каждой кристаллической структуре. Например, при увеличении давления парциальный вклад контакта определенного типа в одной структуре может увеличиваться, а в другой уменьшаться или вовсе не изменяться.

Метод МПВД позволяет количественно описывать изменения межатомных контактов, обеспечивая возможность установления различных корреляций с проявляемыми макросвойствами. При этом само установление точных корреляций между изменяющимся макросвойством и изменением конкретных невалентных контактов является достаточно сложной (если принципиально решаемой) на сегодняшний день задачей. Детализация взаимодействий между

молекулами до уровня атом-атомных может внести новые данные в установление взаимосвязей между составом, строением и свойствами веществ.

### 3.3. Новые полиморфные модификации кротоната и бутирата уранила

Нами были синтезированы новые полиморфные модификации кротоната и бутирата уранила и определены их кристаллические структуры. Проведено сравнение новых соединений с ранее опубликованными карбоксилатами уранила.

Структура  $\alpha$ -кротоната уранила была опубликована более 40 лет назад [45]. Асимметричная часть ячейки содержит единственный сорт атома урана в частной позиции  $2a$  с сайт-симметрией  $C_i$ , а также карбоксилат-ион, уранильный атом кислорода и молекулу воды в общих позициях (рис. 2). В структуре  $\beta$ -кротоната уранила реализуется аналогичная по составу асимметричная часть ячейки, однако атом урана расположен на центре инверсии, образованным пересечением плоскости зеркального отражения и поворотной оси 2-го порядка (рис. 2). По этой причине, молекулярная частица равновесно разупорядочена по двум симметрично-эквивалентным позициям при обеих температурах съемки кристаллов.

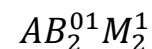
Ранее опубликованная структура  $\alpha$ -бутирата уранила [49] содержит 2 кристаллографических типа атомов урана. Один из них находится в общей позиции  $4e$ , а другой расположен в частной позиции  $2a$  с сайт-симметрией  $C_i$ . Частную позицию с сайт-симметрией  $C_i$  в асимметричной части ячейки  $\beta$ -бутирата уранила занимает единственный сорт атома урана, в то время как карбоксилат-ион, молекула воды и уранильный атом кислорода находятся в общих позициях (рис. 2). Однако, все эти атомы, кроме урана и карбоксильной группы, равновесно разупорядочены между двух позиций при обеих температурах съемки кристаллов.

Дальнейший анализ межатомных контактов требует отсутствия в структуре какого-либо разупорядочения. По этой причине, поскольку разупорядоченные атомы в  $\beta$ -кротонате уранила связаны элементами симметрии, в исследовательских целях пространственная группа была изменена с  $C2/m$  до  $P1$  для обеих температур. Затем была удалена половина из разупорядоченных атомов

таким образом, чтобы избежать наличия слишком коротких межатомных расстояний. Аналогичной операции подвергли структуру  $\beta$ -бутирата уранила, хотя для неё не требовалось изменения пространственной группы ввиду симметричной независимости разупорядоченных атомов. Далее приведен анализ структур  $\beta$ -кротоната и  $\beta$ -бутирата уранила, не содержащих статистического разупорядочения.

Во всех четырёх модификациях ( $\alpha$ - и  $\beta$ -кротонат,  $\alpha$ - и  $\beta$ -бутират уранила) атомы урана монодентатно координированы двумя уранильными атомами кислорода и двумя молекулами воды, а также бидентатно-циклически двумя карбоксилат-ионами. Шесть атомов кислорода от молекул воды и карбоксилат-ионов расположены практически в одной экваториальной плоскости ввиду отталкивания от аксиальных атомов кислорода. Координационным полиэдром всех атомов урана является гексагональная бипирамида. Отметим, что ни один из лигандов не является мостиковым, что приводит к островным 0D структурам с КХФ молекулярных частиц  $AB_2^{01}M_2^1$ , где  $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $B^{01} = \text{карбоксилат-ион}$ ,  $M^1 = \text{H}_2\text{O}$  [18]. Указанный тип координации является достаточно распространённым и характерен также для дигидратов метакрилата [46], изобутирата [47], валерата [30], пропионата [43], акрилата [39], иодоацетата [190] уранила и проч. В отличие от них, в ацетате уранила [40] один из карбоксилат-ионов является мостиковым, а в формиате уранила [36] все карбоксилат-ионы являются мостиковыми.

Для сопоставления структур полученных соединений с ранее опубликованными, имеющими КХФ  $AB_2^{01}M_2^1$ , в табл. 7 приведено сравнение следующих геометрических параметров: межатомные расстояния  $\text{U}-\text{O}_{\text{акс.}}$  (атом кислорода уранильной группировки),  $\text{U}-\text{O}_{\text{лиг.}}$  (атом кислорода карбоксилат-иона),  $\text{U}-\text{O}_{\text{в.}}$  (атом кислорода молекулы воды) и соответствующие им телесные углы,  $\Omega$ , а также углы  $\text{O}_{\text{акс.}}-\text{U}-\text{O}_{\text{акс.}}$ . В табл. 7 также указаны температуры, при которых проводился рентгеноструктурный эксперимент. Если в какой-либо структуре содержится несколько сортов молекулярных частиц, то в табл. 7 приведены средние значения, а в скобках указаны среднеквадратичные отклонения.

Таблица 7 — Геометрические параметры КП и ПВД атомов урана в комплексах состава  $[(\text{UO}_2)(\text{RCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  с КХФ

| R                                      |         | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub><br>NAFRUY<br>[39] | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>[43] | n-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> β-<br>полиморф | n-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> β-<br>полиморф | n-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> α-<br>полиморф<br>[45] | i-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub><br>[46] | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> β-<br>полиморф | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> β-<br>полиморф | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub><br>[47] | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> α-<br>полиморф<br>[49] | n-<br>C <sub>4</sub> H <sub>9</sub><br>[30] | ICH <sub>2</sub><br>[190] | Литературное<br>значение* [19] |
|----------------------------------------|---------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Температура,<br>К                      |         | 150                                             | 100                                   | 100                                            | 295                                            | 295                                                    | 100                                     | 100                                            | 295                                            | 293                                     | 100                                                    | 100                                         | 100                       | -                              |
| Связи, Å                               |         |                                                 |                                       |                                                |                                                |                                                        |                                         |                                                |                                                |                                         |                                                        |                                             |                           |                                |
| U=O <sub>акс.</sub>                    | d, Å    | 1.766(16)                                       | 1.765                                 | 1.796                                          | 1.751                                          | 1.759                                                  | 1.759                                   | 1.746                                          | 1.769                                          | 1.759                                   | 1.759(2)                                               | 1.752                                       | 1.770                     | 1.78(4)**                      |
|                                        | Ω,<br>% | 22.00(18)                                       | 21.92                                 | 21.91                                          | 22.08                                          | 19.64                                                  | 21.95                                   | 22.02                                          | 21.85                                          | 22.03                                   | 22.00(29)                                              | 21.95                                       | 21.90                     | от 19 до 25                    |
| U-O <sub>лиг.</sub>                    | d, Å    | 2.507(38)                                       | 2.490(1)                              | 2.506(44)                                      | 2.496(56)                                      | 2.498(53)                                              | 2.479                                   | 2.483(22)                                      | 2.490(20)                                      | 2.490(6)                                | 2.511(27)                                              | 2.484                                       | 2.488(31)                 | 2.4(1)                         |
|                                        | Ω,<br>% | 8.87(48)                                        | 8.94(3)                               | 8.84(56)                                       | 8.84(64)                                       | 7.66(54)                                               | 8.99                                    | 8.80(47)                                       | 8.87(13)                                       | 8.93(20)                                | 8.72(31)                                               | 8.84                                        | 9.03(40)                  | от 19 до 5                     |
| U-O <sub>в.</sub>                      | d, Å    | 2.461(16)                                       | 2.456                                 | 2.450                                          | 2.461                                          | 2.478                                                  | 2.461                                   | 2.441                                          | 2.453                                          | 2.47                                    | 2.429(17)                                              | 2.428                                       | 2.479                     | 2.4(1)                         |
|                                        | Ω,<br>% | 10.28(2)                                        | 10.21                                 | 10.32                                          | 10.10                                          | 2.03                                                   | 10.06                                   | 10.39                                          | 10.40                                          | 10.12                                   | 10.54(22)                                              | 10.37                                       | 10.05                     | от 19 до 5                     |
| Углы, град.                            |         |                                                 |                                       |                                                |                                                |                                                        |                                         |                                                |                                                |                                         |                                                        |                                             |                           |                                |
| O <sub>акс.</sub> -U-O <sub>акс.</sub> |         | 178.26                                          | 180                                   | 180                                            | 180                                            | 180                                                    | 180                                     | 180                                            | 180                                            | 180                                     | 179.76(35)                                             | 180                                         | 180                       | близок к 180                   |
| Параметры ПВД                          |         |                                                 |                                       |                                                |                                                |                                                        |                                         |                                                |                                                |                                         |                                                        |                                             |                           |                                |
| V <sub>ПВД</sub> , Å <sup>3</sup>      |         | 9.52                                            | 9.42                                  | 9.51                                           | 9.39                                           | 8.26                                                   | 9.35                                    | 9.28                                           | 9.47                                           | 9.43                                    | 9.43                                                   | 9.25                                        | 9.50                      | 9.2(2)                         |
| D <sub>Ав</sub> , Å                    |         | 0.011                                           | 0                                     | 0                                              | 0                                              | 0                                                      | 0                                       | 0                                              | 0                                              | 0                                       | 0.005(7)                                               | 0                                           | 0                         | 0.02(2)                        |
| G <sub>3</sub>                         |         | 0.0836                                          | 0.0834                                | 0.0836                                         | 0.0837                                         | 0.0837                                                 | 0.0835                                  | 0.0838                                         | 0.0836                                         | 0.0836                                  | 0.0836(1)                                              | 0.0835                                      | 0.0835                    | 0.0840(8)                      |

\* Все значения связей и углов были рассчитаны для  $\text{UO}_n$  вне зависимости от степени окисления и координационного числа атомов урана (за исключением  $\text{U=O}_{\text{акс.}}$ , которые приведены только для  $\text{U(VI)}$ ). Величины параметров ПВД отвечают атомам  $\text{U(VI)}$  для всех известных КП.

\*\* Типичная величина в отсутствие катион-катионных взаимодействий.

Практически все приведённые в табл. 7 величины совпадают с теми, которые наиболее характерны для связей U–O в координационных соединениях иона уранила [19]. Лишь телесный угол связи U–O<sub>в</sub> в α-кротонате уранила принимает неожиданное значение. Вероятнее всего, в этой структуре неверно определены координаты атомов водорода молекул воды, поскольку в ней типичная межмолекулярная водородная связь заменена на нехарактерную внутримолекулярную водородную связь, формирующуюся благодаря тому, что плоскость молекулы воды перпендикулярна экваториальной плоскости уранил-иона [45].

Из табл. 7 следует, что межатомные расстояния U–O не чувствительны к природе углеводородной цепи карбоксилат-иона. Даже если некоторая закономерность присутствует, то влияние углеводородной цепи может быть сопоставимо с воздействием кристаллического поля, поэтому отыскать чёткие закономерности не представляется возможным. Отметим отсутствие заметного искажения уранильной группировки, на что указывают величины углов O<sub>акс.</sub>–U–O<sub>акс.</sub>, близкие к 180° или равные этому значению.

Близкие величины телесных углов в представленных в табл. 7 структурах говорят о схожей донорной способности лигандов в соответствии с правилом 18-ти электронов [191].

Из данных табл. 7 следует, во-первых, что КП UO<sub>8</sub> является жёстким фрагментом, для искажения которого оказывается недостаточным увеличения или уменьшения длины углеводородной цепи, её разветвления, введения в неё двойной связи или атома галогена. Во-вторых, постоянство КП свидетельствует об идентичности электронного строения атома урана в представленной выборке [19].

Объём ПВД атома урана в структуре α-кротоната уранила составляет 8.26 Å<sup>3</sup> (табл. 7). Это не согласуется с литературной величиной, полученной при анализе ПВД большого числа атомов урана, связанных только с атомами кислорода, которая составляет 9.2(2) Å<sup>3</sup> [19]. Это также подтверждает, что атомы

водорода в данной структуре были определены неверно (описано выше). Если провести построение ПВД атома урана без учёта указанных атомов водорода (что вполне допустимо, ввиду того, что молекулы воды координируются к атому урана атомами кислорода), то объём ПВД атома урана составит  $9.49 \text{ \AA}^3$ , что находится в согласии с литературными данными [19].

Вектор смещения атома из центра его ПВД ( $D_A$ ), показывающий степень сферичности электронного строения атома, равен или близок к нулю в указанных соединениях. Это свидетельствует о симметричном распределении электронной плотности в атоме урана. Величина  $G_3$  для рассматриваемых соединений заметно отличается от аналогичной величины для сферы (0.07697) [121] и принимает типичное для комплексных соединений уранила значение. Из данных эксперимента следует, что рассматриваемые параметры практически не зависят от температуры проведения рентгеноструктурного эксперимента.

Был проведён анализ невалентных контактов при помощи метода МПВД. Молекулы изучаемых карбоксилатов уранила взаимодействуют друг с другом преимущественно за счёт межмолекулярных невалентных контактов Н/Н и Н/О (рис. 18). Невалентные контакты Н/Н вносят больший вклад в формирование кристаллических структур бутиратов уранила по сравнению с кротонатами уранила ввиду меньшего числа атомов водорода. Однако меньшая площадь граней контактов Н/Н в кротонатах компенсируется большей площадью граней контактов Н/С. Это может приводить к более сильным межмолекулярным взаимодействиям по сравнению с дисперсионными контактами Н/Н. Ввиду экранирования атомов углерода связанными с ними атомами водорода в бутиратах уранила при пониженной температуре отсутствуют межмолекулярные контакты С/С. Значительный вклад контактов Н/О во всех структурах свидетельствует об их сильном влиянии на расположение молекулярных частиц внутри кристаллов.

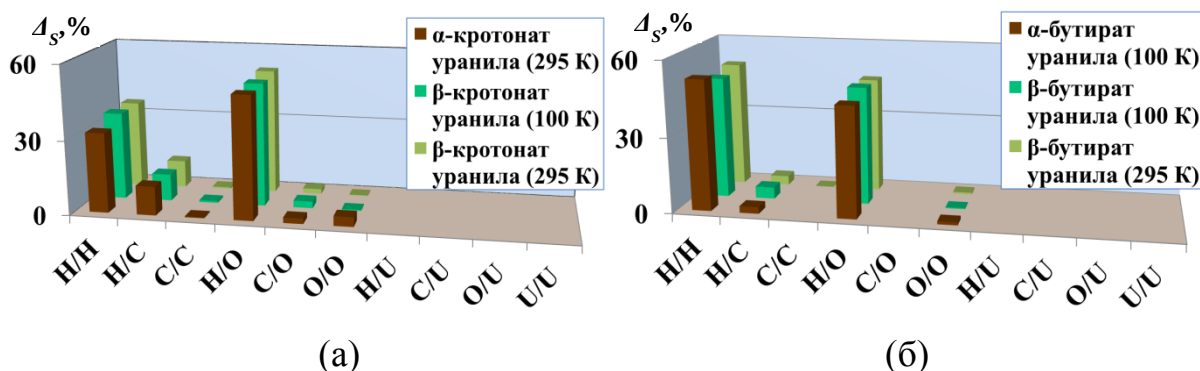


Рисунок 18 — Парциальный вклад межмолекулярных контактов в формирование МПВД в полиморфах кротоната (а) и бутирата (б) уранила. Парциальный вклад выражен в процентах от общей площади поверхности МПВД. В скобках указана температура проведения рентгеноструктурного эксперимента

Касательно характеристических контактов, из рис. 18а следует, что структуры кротоната уранила таковых не содержат. Среди бутиратов уранила (рис. 18б) можно отметить наличие контакта C/C в  $\beta$ -полиморфе при 295 K и отсутствие этого контакта в двух других структурах. Однако мы не можем в полной мере отнести этот контакт к характеристическим, поскольку структуры были расшифрованы при различной температуре. По этой причине полиморфы бутирата уранила, также как и полиморфы кротоната уранила, не могут быть различимы на основании характеристических контактов.

Атомы водорода молекул воды образуют водородные связи с атомами кислорода карбоксилат-ионов, в результате чего моноядерные частицы образуют слои (001) в  $\beta$ -кротонате и  $\beta$ -бутирате уранила и слои (100) - в  $\alpha$ -кротонате уранила (рис. 19). Расстояния между этими слоями в рассматриваемых полиморфах и некоторых других карбоксилатуранилатах с аналогичным мотивом упаковки приведены в табл. 8. В структуре  $\alpha$ -бутирата уранила реализуется трёхмерная сетка водородных связей [49] (рис. 19), а в структуре иодоацетата уранила [190] присутствуют молекулы этиленмочевины, способствующие формированию цепочечной структуры вдоль [111] водородными связями. Величины межслоевого расстояния возрастают при переходе к

насыщенным углеводородным радикалам, с их удлинением и разветвлением (табл. 8).

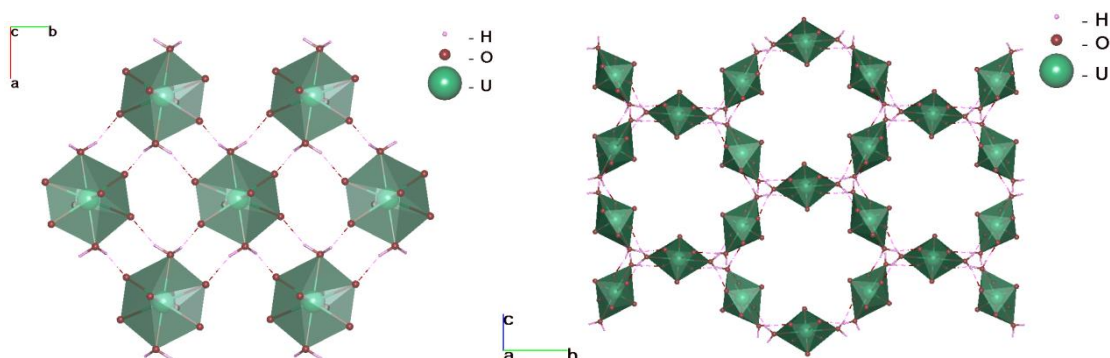
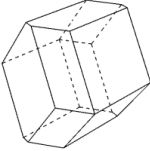
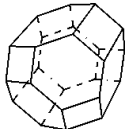
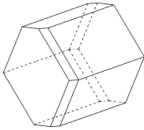
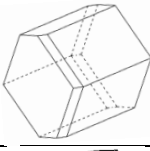
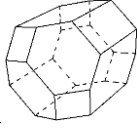
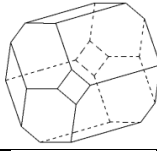
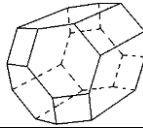
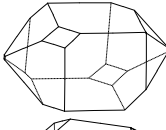
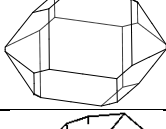
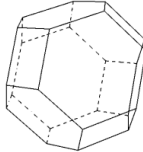


Рисунок 19 — Водородные связи в кристаллических структурах  $\beta$ -кротоната уранила, формирующие слои (001), (слева) и  $\alpha$ -бутирата уранила, формирующие каркасную структуру (справа) [49]. Углеводородные цепи не показаны

Увеличение межслоевого расстояния при переходе от кротонатов к  $\beta$ -бутирату уранила согласуется с увеличением парциального вклада дисперсионного контакта Н/Н и с уменьшением доли контакта Н/С, что может указывать на ослабление межмолекулярных взаимодействий. Большее расстояние между слоями в  $\alpha$ -кротонате по сравнению с  $\beta$ -кротонатом уранила может быть связано с тем, что структура последнего была расшифрована при более низкой температуре (табл. 7).

Различие полиморфных модификаций можно продемонстрировать путём анализа молекулярных упаковок. Суть процедуры заключается в стягивании молекулы в одну точку, совпадающую с центром тяжести молекулы, с последующим построением полиэдров Вороного-Дирихле для полученных центров тяжести, которые совпадают с координатами атомов урана. Полученный многогранник будет характеризовать расположение молекулярных частиц друг относительно друга.

Таблица 8 — Параметры ПВД атомов урана в урановой подрешётке для некоторых карбоксилатов уранила с КХФ  $AB_2^{01}M_2^1$

| Уранил                        | $T, K$ | Форма ПВД                                                                           | $N_f$ | КТТ              | ТТВ           | Объём, $\text{\AA}^3$ | $G_3$  | $D_A, \text{\AA}$ | Межслоевое расстояние, $\text{\AA}$ | $D_{\infty}, \text{г/см}^3$ |
|-------------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------|---------------|-----------------------|--------|-------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| акрилат<br>NAFRIY [39]        | 150    |    | 14    | $[4^45^46^6]$    | {3/24}        | 268.916               | 0.0807 | 0                 | 6.4971                              | 2.7675                      |
| пропионат<br>[43]             | 100    |    | 14    | $[4^66^8]$       | {3/24}        | 281.465               | 0.0807 | 0                 | 7.1192                              | 2.6679                      |
| $\beta$ -кротонат             | 100    |    | 12    | $[4^86^4]$       | {3/16<br>4/2} | 312.559               | 0.0838 | 0                 | 7.8170                              | 2.5301                      |
|                               | 295    |                                                                                     |       |                  |               | 322.136               | 0.0840 | 0                 | 7.9680                              | 2.4549                      |
| $\alpha$ -кротонат            | 295    |    | 12    | $[4^86^4]$       | {3/16<br>4/2} | 322.719               | 0.0839 | 0                 | 7.9625                              | 2.4504                      |
| метакрилат<br>[46]            | 100    |   | 14    | $[4^66^8]$       | {3/24}        | 326.090               | 0.0830 | 0                 | 8.1095                              | 2.2416                      |
| $\beta$ -бутират              | 100    |  | 14    | $[4^66^8]$       | {3/24}        | 336.709               | 0.0828 | 0                 | 8.0815                              | 2.3680                      |
|                               | 295    |                                                                                     |       |                  |               | 351.290               | 0.0836 | 0                 | 8.4129                              | 2.2700                      |
| изобутират<br>[47]            | 293    |  | 14    | $[4^66^8]$       | {3/24}        | 343.294               | 0.0831 | 0                 | 8.2652                              | 2.2353                      |
| $\alpha$ -бутират,<br>атом U2 | 100    |  | 15    | $[4^65^26^57^2]$ | {3/26}        | 343.143               | 0.0859 | 0.058             | -                                   | 2.3231                      |
| $\alpha$ -бутират,<br>атом U1 |        |  | 16    | $[4^65^46^27^4]$ | {3/28}        | 343.592               | 0.0861 | 0                 |                                     |                             |
| валерат [30]                  | 100    |  | 14    | $[4^66^8]$       | {3/24}        | 386.370               | 0.0863 | 0                 | 9.1926                              | 2.1803                      |
| иодоацетат<br>[190]           | 100    |  | 14    | $[4^66^8]$       | {3/24}        | 500.742               | 0.0792 | 0                 | -                                   | 2.8126                      |

Формы многогранников с указанием количества их граней,  $N_f$ , комбинаторно-топологического типа (КТТ), топологического типа вершин (ТТВ), объёма ПВД атома урана в урановой подрешётке,  $G_3$  и  $D_A$  для всех кристаллографических сортов атомов урана в  $\alpha$ - и  $\beta$ -полиморфах кротонатов и бутиратов уранила, а также в структурах с идентичной им КХФ представлены в табл. 8. Данные по всем структурам в табл. 8, кроме  $\beta$ -модификаций кротоната и бутирата уранила, были опубликованы и обсуждены ранее [30, 39, 43, 45 – 47, 49, 190]. Здесь мы дополняем полученные ранее результаты и приводим литературные данные для сравнения. Структуры в табл. 8 расположены в порядке увеличения объёма ПВД атома урана в урановой подрешётке. Стоит отметить, что ПВД атомов урана с количеством граней  $N_f = 14$  встречается наиболее часто, в то время как  $N_f = 12$ , 16 и особенно 15 встречаются заметно реже [192].

Анализ упаковок молекул позволяет выявить изменение кристаллической структуры в зависимости от природы углеводородного радикала. Объём ПВД атома урана в урановой подрешётке,  $V_{UU}$ , позволяет оценить происходит ли в этом случае сближение или отдаление молекулярных частиц. Из табл. 8 следует, что возрастание молекулярной массы лиганда и насыщение углеводородной цепи приводят к увеличению  $V_{UU}$  (рис. 20). Разветвление радикала при переходе от  $\beta$ -кротоната к метакрилату уранила при пониженной температуре рентгеноструктурного эксперимента вызывает увеличение  $V_{UU}$ , хотя переход от  $\beta$ -бутирата к изобутирату уранила при комнатной температуре сопровождается обратным эффектом. Иодоацетат уранила не представлен на рис. 20, поскольку на величину  $V_{UU}$  влияет не только природа лиганда, но и наличие в структуре молекул этиленмочевины. Интересно, что  $V_{UU}$ , так же как и остальные параметры (табл. 8), в полиморфах кротоната уранила практически идентичны.

Расчётная плотность кристаллических структур,  $D_x$ , удовлетворительно коррелирует с объёмом ПВД атома урана в урановой подрешётке: чем больше объём  $V_{UU}$ , тем меньше плотность  $D_x$  (табл. 8). Только структуры метакрилата уранила и  $\beta$ -бутирата уранила выпадают из этой зависимости. Величины

параметров  $G_3$  и  $D_A$  не проявляют чувствительности к природе лиганда, и лишь в структуре  $\alpha$ -бутирата уранила величина  $D_A \neq 0$  для атома U2.

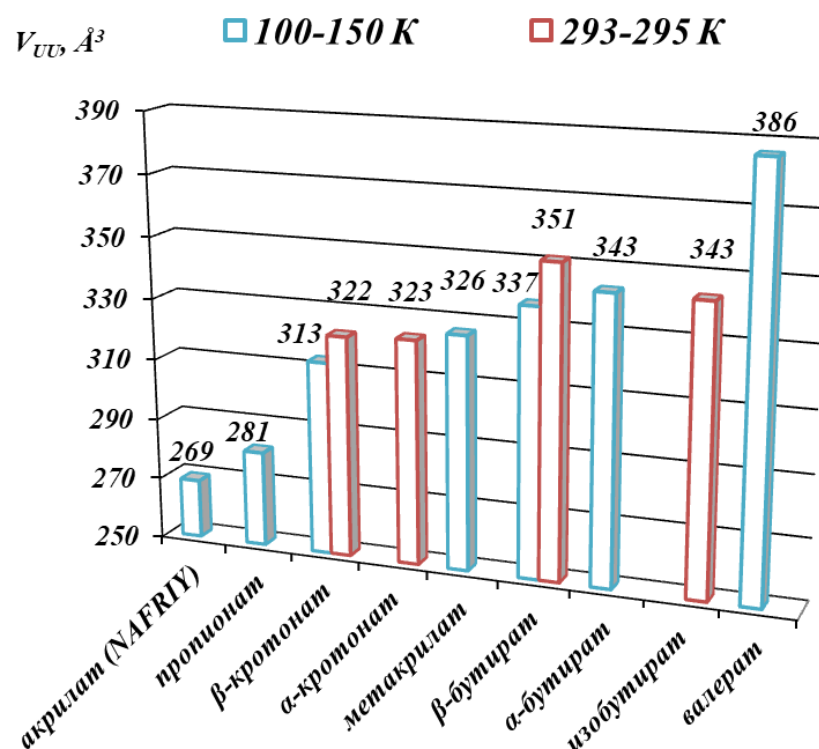


Рисунок 20 — Диаграмма зависимости объёма ПВД атома урана в урановой подрешётке,  $V_{UU}$ , от природы углеводородной цепи при пониженной и комнатной температурах проведения рентгеноструктурного эксперимента

Таким образом, новые структуры обладают многими чертами, которые роднят их с ранее опубликованными карбоксилатами уранила. В частности, они имеют аналогичный мотив упаковки многим ранее полученным соединениям. Наряду с этим, они характеризуются отличительными признаками, по которым их можно отличить от соответствующих  $\alpha$ -полиморфов.

### 3.4. Комплексные соединения уранила с щелочноземельными металлами и кротонат-ионами

В ходе исследования нами были синтезированы новые комплексные соединения уранил-иона с остатком кротоновой кислоты и катионами щелочноземельных металлов: Mg, Ca и Sr. Указанный ряд новых соединений в целях сравнения можно дополнить аналогичным соединением с катионом Ba, который был получен ранее [80]. Поскольку, несмотря на близкий химический состав, кристаллические структуры четырёх рассматриваемых производных отличаются друг от друга, нами была предпринята попытка охарактеризовать кристаллохимическую роль внешнесферного катиона металла.

Соединение  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в пространственной группе  $P\bar{1}$  триклинной сингонии с  $Z = 2$ . Все атомы структуры занимают общие позиции, и некоторые алкильные радикалы эквивалентно разупорядочены по двум позициям. Асимметричная часть ячейки включает в себя два сорта уран-содержащего аниона, один сорт магний-содержащего катиона и одну кристаллизационную молекулу воды (рис. 21). Оба аниона имеют общую формулу  $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ , характерную для большинства алифатических лигандов (L) [193].

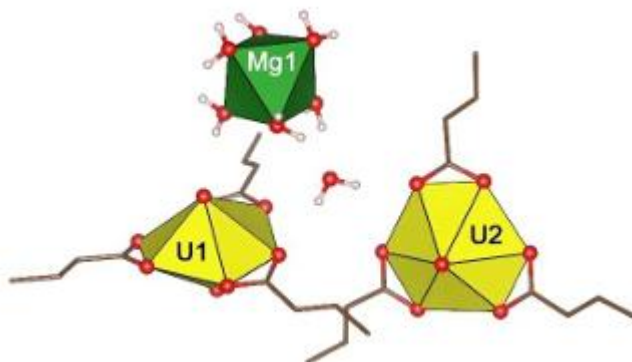


Рисунок 21 — Асимметричная часть ячейки  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Атомы водорода углеводородных радикалов не показаны.

Вокруг трикротонатоуранилат-иона над и под экваториальной плоскостью катиона уранила располагаются три октаэдрических аквакатиона  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . В свою очередь, гексааквамагний окружён шестью комплексными частицами, которые, однако, не формируют октаэдр. Комплекс имеет кристаллохимическую формулу  $A'M_6^1 + AB_3^{01}$ , где  $A' = \text{Mg}^{2+}$ ,  $M^1 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $B^{01} = \text{C}_3\text{H}_5\text{COO}^-$ . В соответствии с табл. 1, такой мотив упаковки является уникальным и ранее не встречался среди родственных соединений.

Соединение  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/c$  моноклинной сингонии с  $Z = 4$ . Все атомы структуры занимают общие позиции, и часть С, Н и О атомов эквивалентно разупорядочены по двум позициям. В асимметричной части ячейки находятся два уран-содержащих аниона, один кальций-содержащий катион и полторы кристаллизационные молекулы воды (рис. 22). Эта структура также содержит фрагменты  $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ , которые, в отличие от соединения с Mg, химически связаны с гидратированным катионом кальция с образованием трёхъядерной нейтральной уголковой комплексной частицы. Комплекс имеет кристаллохимическую формулу  $A'A_2B_4^{11}B_2^{01}M_3^1$ ,  $A' = \text{Ca}$ ,  $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $B^{11}$  и  $B^{01} = \text{C}_3\text{H}_5\text{COO}^-$ ,  $M^1 = \text{H}_2\text{O}$ . Аналогичные по строению частицы известны для Sr-содержащих комплексов уранил-иона с ацетат- и *n*-бутират-ионами (KOWFEJ и KOWFIN), а также для Ca-содержащего комплекса с метакрилат-ионами (GENBOU). Однако мотив упаковки, так же как и у соединения с Mg, является уникальным (табл. 1).

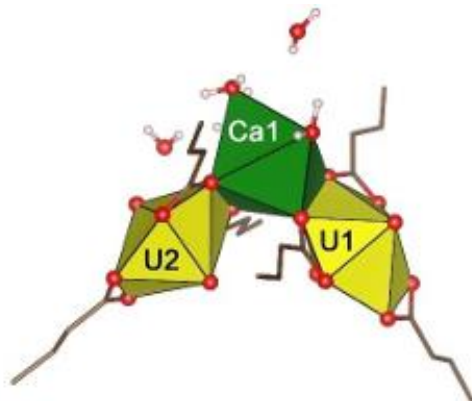


Рисунок 22 — Асимметричная часть ячейки  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ .

Атомы водорода углеводородных радикалов не показаны.

Соединения с катионами Sr и Ba очень похожи с точки зрения состава и кристаллической структуры. Оба кристаллизуются в пространственной группе  $P\bar{1}$  триклинной сингонии с  $Z = 2$  с очень близкими параметрами элементарной ячейки. Все атомы структуры занимают общие позиции, и часть C, H и O атомов разупорядочены с вероятностями 25 или 50%. Асимметричная часть ячейки включает четыре уран-содержащих аниона, и два Sr/Ba-содержащих катиона (рис. 23). Единственная разница между структурами, которая не даёт назвать их изоструктурными, заключается в том, что структура со Sr содержит 3.5 кристаллизационных молекулы воды, а с Ba – 3. Следовательно, эти структуры в полной мере можно назвать изотипными, что свидетельствует об идентичной кристаллохимической роли катионов Sr и Ba. Отметим, что такой мотив упаковки характерен лишь для этих двух соединений (табл. 1).

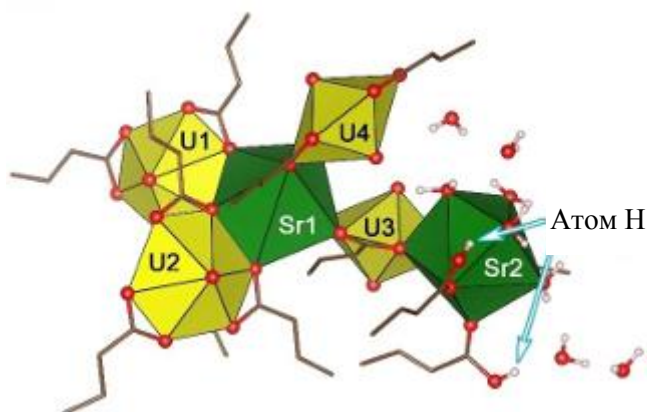


Рисунок 23 — Асимметричная часть ячейки

$\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH})_2[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ . Атомы водорода углеводородных радикалов не показаны.

Структурными единицами в кристаллах нового Sr-содержащего соединения являются гексаядерные нейтральные комплексы состава  $\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH})_2[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_4$ . Они включают в себя четыре уран-содержащих комплексных фрагмента  $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ , объединённых с двумя гидратированными атомами Sr, которые, в свою очередь, связаны с молекулами кротоновой кислоты. Кристаллохимическая формула комплексного соединения

имеет вид  $A'_2A_4B_8^{11}B_3^{01}B^{21}M_6^1$ , где  $A' = \text{Sr}$ ;  $A = \text{UO}_2^{2+}$ ;  $B^{11}$ ,  $B^{01}$  и  $B^{21} = \text{C}_3\text{H}_5\text{COO}^-$ ;  $M^1 = \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$ .

Следовательно, новое Sr-содержащее соединение является очередным примером, после бариевого производного, двухосновной кислоты, содержащей уранил-ион в своём составе.

Атом урана во всех четырёх соединениях имеет КЧ, равное 8, а его координационным полиэдром является гексагональная бипирамида. Длина связи  $\text{U}-\text{O}_{\text{акс.}}$  находится в диапазоне 1.736(10)-1.784(4) Å, а  $\text{U}-\text{O}_{\text{лиг.}}$  изменяется от 2.410(7) до 2.512(8) Å. Угол  $\text{O}_{\text{акс.}}-\text{U}-\text{O}_{\text{акс.}}$  во всех четырёх соединениях равен 178.6(3)-179.6(2)°. В экваториальной плоскости уранил-ион координирует 6 атомов кислорода от трёх кротонат-ионов, образуя анионный комплекс  $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ , который связывается в более крупные частицы во всех соединениях, кроме магниевого производного. Все кротонат-ионы имеют бидентатно-циклическую координацию  $B^{01}$  по отношению к атомам U.

В новых соединениях реализуется большое число водородных связей, в которых, в частности, принимают участие аксиальные атомы O, что обуславливает неравноплечность уранил-иона. Участие этих атомов O в водородной связи приводит к удлинению связи  $\text{U}-\text{O}_{\text{акс.}}$  примерно на 0.01 Å по сравнению с другим атомом кислорода того же уранил-иона. Однако на ИК спектре такое удлинение детектируется лишь для стронциевого производного: происходит расщепление валентного антисимметричного колебания  $\nu_{\text{ас}}(\text{UO}_2^{2+})$  на два пика с волновыми числами 918 и 934  $\text{см}^{-1}$ . Водородные связи объединяют дискретные частицы в магневом производном в каркас, в кальциевом – в слои (011), в стронциевом – в цепи вдоль [010]. Отметим, что критериями водородной связи были установлены  $d(\text{H}\cdots\text{O}) \leq 2.50$  Å,  $d(\text{O}\cdots\text{O}) \leq 3.50$  Å и  $\angle(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}) \geq 120^\circ$ . В соответствии с литературными данными [187, 188, 194], в рассматриваемых структурах реализуются преимущественно водородные связи средней силы (табл. 9), а также некоторое количество более слабых.

Таблица 9 — Водородные связи в кристаллах соединений

$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  и

$\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH})_2[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

| O–H⋯O                                                                                                                                                                                                    | <i>d</i> , Å |       |       | ∠(O–H⋯O),<br>град. | Ω(H⋯O),<br>% |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------|-------|--------------------|--------------|
|                                                                                                                                                                                                          | O⋯O          | O–H   | H⋯O   |                    |              |
| [Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O                                                                   |              |       |       |                    |              |
| O17–H31⋯O23                                                                                                                                                                                              | 2.715        | 0.852 | 1.866 | 173.92             | 17.30        |
| O18–H33⋯O11                                                                                                                                                                                              | 2.778        | 0.853 | 2.062 | 140.97             | 18.98        |
| O18–H34⋯O5                                                                                                                                                                                               | 2.740        | 0.853 | 2.126 | 128.49             | 19.71        |
| O19–H35⋯O10                                                                                                                                                                                              | 2.847        | 0.872 | 2.049 | 151.68             | 21.38        |
| O19–H36⋯O16                                                                                                                                                                                              | 2.742        | 0.871 | 1.940 | 152.59             | 23.81        |
| O20–H37⋯O23                                                                                                                                                                                              | 2.790        | 0.871 | 2.058 | 141.09             | 15.99        |
| O20–H38⋯O4                                                                                                                                                                                               | 2.761        | 0.870 | 1.930 | 159.06             | 21.09        |
| O21–H39⋯O2                                                                                                                                                                                               | 2.873        | 0.853 | 2.130 | 145.27             | 21.65        |
| O21–H40⋯O8                                                                                                                                                                                               | 2.743        | 0.853 | 2.076 | 134.59             | 19.92        |
| O22–H41⋯O3                                                                                                                                                                                               | 2.756        | 0.853 | 1.932 | 162.20             | 21.60        |
| O23–H43⋯O6                                                                                                                                                                                               | 2.962        | 0.850 | 2.179 | 153.28             | 18.07        |
| O23–H44⋯O13                                                                                                                                                                                              | 2.815        | 0.850 | 1.989 | 163.39             | 23.17        |
| [Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O                                                                |              |       |       |                    |              |
| O17–H1⋯O20                                                                                                                                                                                               | 2.861        | 0.952 | 1.938 | 162.87             | 9.88         |
| O17–H2⋯O3                                                                                                                                                                                                | 2.810        | 0.947 | 2.158 | 125.01             | 16.09        |
| O18–H3⋯O11                                                                                                                                                                                               | 2.931        | 0.914 | 2.225 | 133.63             | 16.65        |
| O20–H39⋯O2                                                                                                                                                                                               | 3.007        | 0.868 | 2.330 | 135.09             | 18.18        |
| O20–H40⋯O8                                                                                                                                                                                               | 2.849        | 0.873 | 2.107 | 142.53             | 19.43        |
| O21–H38⋯O11                                                                                                                                                                                              | 2.833        | 0.869 | 2.096 | 142.15             | 19.40        |
| Sr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COOH) <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O* |              |       |       |                    |              |
| O34–H1⋯O38                                                                                                                                                                                               | 2.701        | 0.841 | 1.928 | 152.33             | 15.57        |
| O36–H2⋯O41                                                                                                                                                                                               | 2.673        | 0.840 | 1.840 | 171.42             | 22.24        |
| O37–H3⋯O9                                                                                                                                                                                                | 2.994        | 0.852 | 2.216 | 151.81             | 20.13        |
| O38–H5⋯O13                                                                                                                                                                                               | 2.775        | 0.849 | 1.974 | 156.85             | 21.53        |
| O38–H6⋯O44                                                                                                                                                                                               | 2.670        | 0.850 | 2.106 | 123.33             | 14.14        |
| O39–H7⋯O25                                                                                                                                                                                               | 2.784        | 0.965 | 1.958 | 142.14             | 19.92        |
| O39–H8⋯O44                                                                                                                                                                                               | 2.931        | 0.973 | 2.302 | 121.55             | 13.31        |
| O40–H79⋯O6                                                                                                                                                                                               | 2.819        | 0.888 | 2.236 | 122.93             | 16.18        |
| O41–H82⋯O42                                                                                                                                                                                              | 2.734        | 0.871 | 1.937 | 151.60             | 18.91        |
| O42–H84⋯O14                                                                                                                                                                                              | 3.051        | 0.868 | 2.470 | 124.87             | 10.58        |

\* водородные связи рассчитаны для наиболее вероятного расположения атомов (без разупорядочения).

Таким образом, тот факт, что система, идентичная по химическому составу остальных компонентов (кроме катиона металла), приводит к совершенно разным кристаллическим структурам, свидетельствует о том, что катион внешнесферного металла играет важную кристаллохимическую роль, определяющую строение кристалла.

Координационные числа катионов Mg, Ca, Sr и Ba в рассматриваемых структурах составляют 6, 7, 8 и 8 соответственно, а в вершинах их КП располагаются атомы кислорода. Увеличение объёма ПВД вниз по подгруппе (табл. 10) согласуется с увеличением радиуса этих катионов. Наибольшая величина  $D_A$  наблюдается для катиона кальция, что находится в согласии с образуемой им несимметричной уголковой молекулярной комплексной частицей.

Таблица 10 — Характеристики щелочноземельных металлов и их полиэдров Вороного-Дирихле в кристаллических структурах с катионами Mg, Ca, Sr и Ba [80]

| КП                      | Mg1O <sub>6</sub> | Ca1O <sub>7</sub> | Sr1O <sub>8</sub> | Sr2O <sub>8</sub> | Ba1O <sub>8</sub> | Ba2O <sub>8</sub> |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| КЧ                      | 6                 | 7                 | 8                 | 8                 | 8                 | 8                 |
| $V_{ПВД}, \text{\AA}^3$ | 8.53              | 12.67             | 14.68             | 14.21             | 17.32             | 17.81             |
| $D_A, \text{\AA}$       | 0.007             | 0.104             | 0.013             | 0.039             | 0.012             | 0.063             |
| $G_3$                   | 0.0822            | 0.0837            | 0.0816            | 0.0806            | 0.0815            | 0.0811            |
| Тип связи               | Ковал.            | Ковал.            | Ионная            | Ионная            | Ионная            | Ионная            |

Как известно, величина  $G_3$  позволяет оценить преобладающую природу связи: ковалентную или ионную. Если  $G_3$  не превышает 0.082, тогда окружение атома близко к сферическому и, соответственно, этот атом образует ненаправленные связи, т.е. ионные [191]. Если  $G_3 > 0.082$ , то окружение атома менее равномерное, и его связи носят направленный характер, т.е. являются ковалентными. Результаты расчётов показали, что атомы Mg и Ca образуют связи преимущественно ковалентного характера, в то время как Sr и Ba – ионного (табл. 10). Такой результат согласуется с увеличением радиуса атомов и металлических свойств сверху вниз по подгруппе, а также с увеличением КЧ.

Анализ невалентных контактов показал, что суммарная площадь граней межмолекулярных контактов ( $PG = 0$ ) на 95% состоит из контактов Н/Н, Н/С и Н/О, а суммарная площадь граней внутримолекулярных контактов ( $PG > 1$ ) на 96% состоит из контактов Н/Н, Н/С, Н/О и О/О (рис. 24). Общая площадь граней с  $PG = 0$  равна 1129, 914, 1701 и 1719  $\text{\AA}^2$  для соединений с Mg, Ca, Sr и Ba соответственно. Уменьшение площади граней при переходе от структур с Mg к Ca обусловлено объединением частиц в единую полиядерную частицу, а дальнейшее увеличение происходит благодаря возрастанию числа атомов этой полиядерной частицы. Суммарные площади граней внутримолекулярных контактов равны 321, 353, 929 и 922  $\text{\AA}^2$ . Несмотря на разные абсолютные значения сумм площади граней, парциальные вклады различных контактов приблизительно равны для всех четырёх соединений.

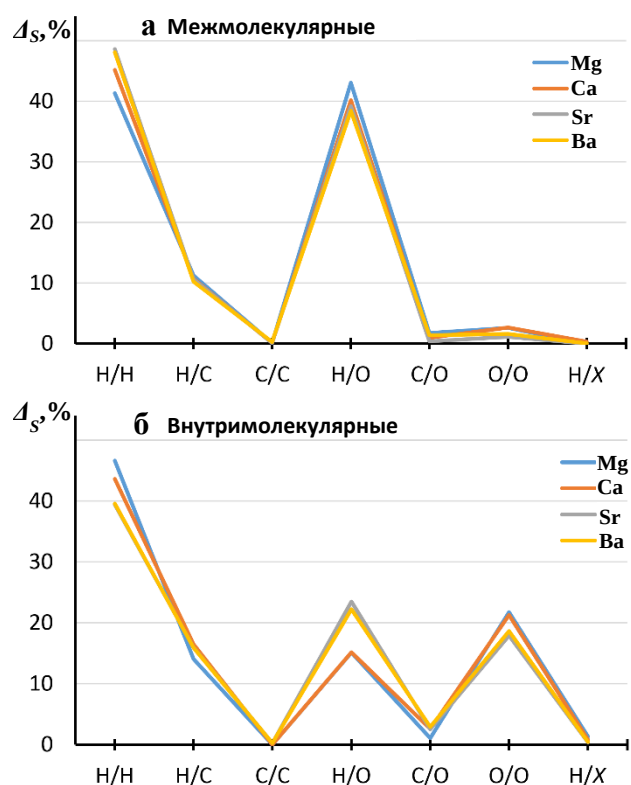


Рисунок 24 — Парциальный вклад межмолекулярных (а) и внутримолекулярных невалентных контактов (б) в кристаллических структурах с Mg, Ca, Sr и Ba.

Символ X означает атом металла (U, Mg, Ca, Sr и Ba)

Для анализа молекулярных упаковок были проанализированы ПВД атомов металлов X (X = U, Mg, Ca, Sr и Ba) в собственных подрешётках (табл. 11). Во всех четырёх соединениях суммарно содержится 12 сортов атомов U, которые занимают позиции с сайт-симметрией  $C_1$ . Для производных Sr и Ba наблюдается небольшое увеличение этого объёма ввиду присутствия в их структурах координированных молекул кислоты и большего размера катионов металлов. Расстояния U...U для них также больше, чем для Mg- и Ca-содержащих структур, что связано с формированием полиядерных частиц.

Таблица 11 — Параметры полиэдров Вороного-Дирихле атомов металлов в собственных подрешётках в структурах трикротонатоуранилатов X, где X = U, Mg, Ca, Sr и Ba

| № | Соединение                                                                                                                                                                                              | Пр.гр.     | Атом X | $V_{XX}, \text{\AA}^3$ | $d_{XX}, \text{\AA}$ |         | $D_A, \text{\AA}$ | $G_3$  | $N_f$ | КТТ                                                                                          |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------|------------------------|----------------------|---------|-------------------|--------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
|   |                                                                                                                                                                                                         |            |        |                        | диапазон             | среднее |                   |        |       |                                                                                              |
| 1 | [Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O                                                                  | $P\bar{1}$ | U1     | 487.9                  | 7.18–11.67           | 9.46    | 0.21              | 0.0822 | 14    | [4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>6</sup> ]-2                                            |
|   |                                                                                                                                                                                                         |            | U2     | 516.6                  | 6.87–11.67           | 9.58    | 0.46              | 0.0820 | 14    | [4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>6</sup> ]-2                                            |
| 2 | [Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O                                                               | $P2_1/c$   | U1     | 465.3                  | 5.73–12.56           | 9.36    | 1.10              | 0.0875 | 15    | [4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>7</sup> ]                                              |
|   |                                                                                                                                                                                                         |            | U2     | 476.7                  | 5.73–12.56           | 9.22    | 0.98              | 0.0862 | 13    | [4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 4]                                                            |
| 3 | Sr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COOH) <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O | $P\bar{1}$ | U1     | 483.5                  | 5.40–13.61           | 9.96    | 0.76              | 0.0882 | 15    | [3 <sup>4</sup> 4 <sup>5</sup> 5 <sup>3</sup> 6 <sup>4</sup> 7 <sup>8</sup> 2]               |
|   |                                                                                                                                                                                                         |            | U2     | 543.3                  | 5.40–13.50           | 10.16   | 1.23              | 0.0903 | 15    | [3 <sup>2</sup> 4 <sup>3</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>3</sup> 7 <sup>2</sup> 8 <sup>1</sup> ] |
|   |                                                                                                                                                                                                         |            | U3     | 511.6                  | 5.42–13.61           | 10.13   | 0.97              | 0.0881 | 16    | [3 <sup>2</sup> 4 <sup>4</sup> 5 <sup>3</sup> 6 <sup>3</sup> 7 <sup>3</sup> 8 <sup>1</sup> ] |
|   |                                                                                                                                                                                                         |            | U4     | 538.1                  | 5.42–13.27           | 10.24   | 0.95              | 0.0898 | 16    | [3 <sup>2</sup> 4 <sup>5</sup> 5 <sup>2</sup> 6 <sup>2</sup> 7 <sup>4</sup> 8 <sup>1</sup> ] |
| 4 | Ba <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COOH) <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O   | $P\bar{1}$ | U1     | 541.9                  | 5.59–12.93           | 10.06   | 0.83              | 0.0888 | 15    | [4 <sup>3</sup> 5 <sup>3</sup> 6 <sup>6</sup> 7 <sup>1</sup> ]                               |
|   |                                                                                                                                                                                                         |            | U2     | 526.8                  | 5.59–13.56           | 10.04   | 0.97              | 0.0876 | 15    | [3 <sup>1</sup> 4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>4</sup> 7 <sup>8</sup> 1]               |
|   |                                                                                                                                                                                                         |            | U3     | 496.4                  | 5.57–13.56           | 9.54    | 0.71              | 0.0873 | 13    | [3 <sup>1</sup> 4 <sup>5</sup> 5 <sup>5</sup> 6 <sup>5</sup> ]                               |
|   |                                                                                                                                                                                                         |            | U4     | 540.9                  | 5.57–13.25           | 10.13   | 1.11              | 0.0889 | 15    | [4 <sup>5</sup> 5 <sup>2</sup> 6 <sup>8</sup> ]                                              |
| 1 | [Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O                                                                  | $P\bar{1}$ | Mg1    | 1004.5                 | 9.24–16.16           | 12.41   | 0.22              | 0.0843 | 14    | [4 <sup>6</sup> 6 <sup>8</sup> ]                                                             |
| 2 | [Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O                                                               | $P2_1/c$   | Ca1    | 942.1                  | 8.49–16.14           | 12.36   | 0.39              | 0.0901 | 14    | [4 <sup>6</sup> 6 <sup>8</sup> ]                                                             |
| 3 | Sr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COOH) <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O | $P\bar{1}$ | Sr1    | 2076.5                 | 11.65–20.18          | 15.66   | 0.34              | 0.0840 | 14    | [4 <sup>6</sup> 6 <sup>8</sup> ]                                                             |
| 4 | Ba <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COOH) <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O   | $P\bar{1}$ | Ba1    | 2105.9                 | 11.49–20.79          | 15.77   | 0.29              | 0.0840 | 14    | [4 <sup>6</sup> 6 <sup>8</sup> ]                                                             |

Для остальных параметров в табл. 11 наблюдаются сильные различия. Если величина  $D_A$  в структуре с Mg для атома U в собственной подрешётке равна 0.3 Å, то для остальных структур она составляет примерно 1 Å. Параметр  $G_3$  тоже заметно увеличивается в ряду от Mg к Ba, указывая на заметную неоднородность расположения атомов урана. Заметные различия в упаковке следуют также из КТТ. В магниевом производном ПВД имеет 14 граней и принадлежит к распространённому типу КТТ [4<sup>4</sup>5<sup>4</sup>6<sup>6</sup>]-2, т.е. имеющему четыре четырёхугольных, четыре пятиугольных и шесть шестиугольных граней [192]. В противоположность этому, в трёх остальных соединениях такие полиэдры имеют нечётное число

граней (13 или 15) и являются более редкими. Кроме того, каждый сорт атома урана в Sr- и Ba-содержащих структурах имеет собственный КТТ, что усложняет анализ упаковок частиц  $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$  в этих структурах.

В структурах с катионами Ca, Sr и Ba комплексные частицы  $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$  объединяются в более массивные полиядерные частицы. Анализ их упаковки удобно проводить, исследуя подрешётки катионов внешнесферных металлов. Если сортов катионов больше, чем 1, то анализ проводится в подрешётках каждого из сортов по-отдельности. В структуре с Mg такой анализ покажет характер расположения его гексааквакомплексов. Величины  $V_{xx}$  и  $d_{xx}$  значительно выше для соединений со Sr и Ba из-за большей по размеру молекулярной частицы.

Отметим, что ПВД каждого из катионов в собственной подрешётке имеет 14 граней и КТТ  $[4^6 6^8]$  (табл. 11). Такой тип КТТ топологически эквивалентен объёмно-центрированной решётке, которая отвечает редчайшему покрытию трёхмерного пространства.

Таким образом, исследование кристаллических структур соединений, содержащих кротонат-ионы, катион уранила и катион щелочноземельного металла показало, что тонкую регулировку мотива упаковки нельзя проводить, учитывая лишь размер катиона даже при сохранении остальных параметров системы. Именно по этой причине ранее было предложено учитывать не столько размер катиона или лиганда, сколько соответствие их размеров друг другу [62, 73].

## ВЫВОДЫ

1. Методом молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле в структурах 2-(фениламино)никотиновой, (2-(2-метил-3-хлорфенил)амино)никотиновой, *N*-(2-метил-3-хлорфенил)антраниловой и 2-(метилфениламино)никотиновой кислот, а также во всех структурах полиморфов Y и OP соединения ROY (5-метил-2-(2-нитрофенил)аминотиофен-3-карбонитрил), расшифрованных при различных давлениях и температурах, были рассчитаны характеристики всех межатомных контактов. Метод визуализации изменения невалентных контактов и критерий  $k$ -Ф позволили обнаружить, что среди всех этих кристаллических структур лишь три полиморфа OP являются упаковочными полиморфами, в то время как остальные относятся к конформационным полиморфам.

2. Продemonстрировано, что по сравнению с температурой давление оказывает более сильное влияние на межатомные контакты. Количественно показано, что большую чувствительность к изменению внешних условий проявляют межмолекулярные контакты, а не внутримолекулярные невалентные или валентные контакты. Кроме того, найдено, что отдельные единичные контакты по-разному откликаются на изменение давления и температуры: характеристики полиэдров Вороного-Дирихле соответствующих контактов могут увеличиваться, уменьшаться или же демонстрировать постоянство.

3. Обнаружена взаимосвязь между парциальными вкладами парных межатомных контактов, обеспечивающих  $\pi$ -стэкинг молекул, и температурами полиморфных переходов в кристаллических структурах 2-(фениламино)никотиновой кислоты.

4. Выдвинуто предположение о том, что появление межмолекулярных контактов N/N, наряду с изменением электронного сопряжения внутри молекулы, увеличением доли  $\pi$ -стэкинга и, возможно, другими эффектами, является причиной изменения окраски полиморфа Y при увеличении давления.

5. Получены монокристаллы 5-ти новых веществ: по одному новому полиморфу кротоната и бутирата уранила, трикротонатоуранилаты с катионами Mg, Ca и Sr. Все они были исследованы методом инфракрасной спектроскопии, а их кристаллические структуры решены при помощи рентгеноструктурного эксперимента. Для новых полиморфов кротоната и бутирата уранила были дополнительно проведены рентгенофазовый и термогравиметрический анализы, а также дифференциальная сканирующая калориметрия, которые, совместно с рентгеноструктурным экспериментом при двух разных температурах (100 и 295 К), показали отсутствие полиморфных переходов вплоть до температур разложения.

6. Систематизация известных к настоящему моменту близких по химическому составу соединений актинилов позволила обнаружить, что совокупная кристаллохимическая роль структурных фрагментов в соединениях с катионами Mg и Ca привела к формированию двух ранее не описанных мотивов упаковок.

7. Показано, что полиэдры Вороного-Дирихле катионов щелочноземельных металлов в собственных подрешётках у всех трёх новых соединений и ранее полученного производного с катионом Ba топологически эквивалентны полиэдрам Вороного-Дирихле, построенным для атомов объёмно-центрированной кубической решётки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McKinnon J.J., Fabbiani F.P.A., Spackman M.A. Comparison of polymorphic molecular crystal structures through hirshfeld surface analysis // *Cryst. Growth Des.* 2007. Vol. 7, № 4. P. 755–769.
2. Kazakova A.V., Savchenkov A.V. Features of noncovalent interactions in the group of highly polymorphic benzenesulfonamide derivatives // *CrystEngComm.* 2024. Vol. 26, № 22. P. 2928–2939.
3. Vologzhanina A.V., Kats S.V., Penkova L.V., Pavlenko V.A., Efimov N.N., Minin V.V., Eremenko I.L. Combined analysis of chemical bonding in a Cu<sup>II</sup> dimer using QTAIM, Voronoi tessellation and Hirshfeld surface approaches // *Acta Cryst. B.* 2015. Vol. 71, № 5. P. 543–554.
4. Gilligan R., Nikoloski A.N. The extraction of uranium from brannerite – A literature review // *Miner. Eng.* 2015. Vol. 71. P. 34–48.
5. Farjana S.H., Huda N., Mahmud M.A.P., Lang C. Comparative life-cycle assessment of uranium extraction processes // *J. Clean. Prod.* 2018. Vol. 202. P. 666–683.
6. Gandhi T.P., Sampath P.V., Maliyekkal S.M. A critical review of uranium contamination in groundwater: Treatment and sludge disposal // *Sci. Total Environ.* 2022. Vol. 825. P. 153947.
7. Carter K.P., Smith K.F., Tratnjek T., Deblonde G.J.-P., Moreau L.M., Rees J.A., Booth C.H., Abergel R.J. Controlling the reduction of chelated uranyl to stable tetravalent uranium coordination complexes in aqueous solution // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, № 2. P. 973–981.
8. U.S. Department of Health and Human Services. Food and Drug Administration. Center for Drug Evaluation and Research (CDER). Guidance for Industry. Internal Radioactive Contamination — Development of Decorporation Agents. Rockville, MD: Clinical Medical, 2006.

9. Nangia A. Conformational polymorphism in organic crystals // *Acc. Chem. Res.* 2008. Vol. 41, № 5. P. 595–604.
10. Cruz-Cabeza A.J., Bernstein J. Conformational polymorphism // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, № 4. P. 2170–2191.
11. Elishav O., Podgaetsky R., Meikler O., Hirshberg B. Collective variables for conformational polymorphism in molecular crystals // *J. Phys. Chem. Lett.* 2023. Vol. 14, № 4. P. 971–976.
12. Бернштейн Дж. Полиморфизм молекулярных кристаллов. Москва: Наука, 2007. 500 с.
13. Bauer J., Spanton S., Henry R., Quick J., Dziki W., Porter W., Morris J. Ritonavir: an extraordinary example of conformational polymorphism // *Pharm. Res.* 2001. Vol. 18, № 6. P. 859–866.
14. Полиморфизм [Электронный ресурс]. URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/1/1-1/polimorfizm/> (доступ: 06.02.2025).
15. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database // *Acta Cryst. B.* 2016. Vol. 72, № 2. P. 171–179.
16. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. Учебник для вузов. М.: Атомиздат, 1978. 336 с.
17. Вдовенко В.М. Химия урана и трансурановых элементов. Акад. наук СССР. Радиевый ин-т им. В.Г. Хлопина: М.; Л. : Изд-во Акад. наук СССР, 1960. 700 с.
18. Savchenkov A.V., Uhanov A.S., Grigoriev M.S., Fedoseev A.M., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Halogen bonding in uranyl and neptunyl trichloroacetates with alkali metals and improved crystal chemical formulae for coordination compounds // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50, № 12. P. 4210–4218.

19. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Stereochemistry of uranium in oxygen-containing compounds // *Appl. Solid State Chem.* 2018. Vol. 2. P. 2–16.
20. Platts J.A., Baker R.J. A computational investigation of orbital overlap: Versus energy degeneracy covalency in  $[\text{UE}_2]^{2+}$  (E = O, S, Se, Te) complexes // *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49, № 4. P. 1077–1088.
21. Giesting P.A., Burns P.C. Uranyl-organic complexes: structure symbols, classification of carboxylates, and uranyl polyhedral geometries // *Crystallogr. Rev.* 2006. Vol. 12, № 3. P. 205–255.
22. Berthet J.-C., Thuéry P., Dognon J.-P., Guillaneux D., Ephritikhine M. Sterically congested uranyl complexes with seven-coordination of the  $\text{UO}_2$  unit: the peculiar ligation mode of nitrate in  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{Rbtp})]$  complexes // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, № 15. P. 6850–6862.
23. Carter K.P., Kalaj M., Kerridge A., Ridenour J.A., Cahill C.L. How to bend the uranyl cation via crystal engineering // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 5. P. 2714–2723.
24. Hayton T.W. Understanding the origins of  $\text{O}_{\text{yl}}\text{--U--O}_{\text{yl}}$  bending in the uranyl ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) ion // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 1003–1009.
25. Pedrick E.A., Schultz J.W., Wu G., Mirica L.M., Hayton T.W. Perturbation of the O–U–O angle in uranyl by coordination to a 12-membered macrocycle // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 11. P. 5693–5701.
26. Thuéry P., Harrowfield J. Recent advances in structural studies of heterometallic uranyl-containing coordination polymers and polynuclear closed species // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46, № 40. P. 13660–13667.
27. Leciejewicz J., Alcock N.W., Kemp T.J. Carboxylato complexes of the uranyl ion: Effects of ligand size and coordination geometry upon molecular and crystal structure // *Coordination Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1995. P. 43–84.

28. Yaghi O.M., O’Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M., Kim J. Reticular synthesis and the design of new materials // *Nature*. 2003. Vol. 423, № 6941. P. 705–714.
29. Alexandrov E.V., Shevchenko A.P., Nekrasova N.A., Blatov V.A. Topological methods for analysis and design of coordination polymers // *Russ. Chem. Rev.* 2022. Vol. 91, № 4. P. RCR5032.
30. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. The first uranyl complexes with valerate ions // *Acta Cryst. C*. 2013. Vol. 69, № 7. P. 721–726.
31. Serezhkina L.B., Peresypkina E.V., Virovets A.V., Abdul’myanov A.R., Serezhkin V.N. A single crystal X-ray diffraction study of  $R[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$  ( $R = \text{K}$  or  $\text{NH}_4$ ) // *Radiochemistry*. 2013. Vol. 55, № 1. P. 31–35.
32. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Shimin N.A., Stefanovich S.Y., Serezhkin V.N. Morphotropy in alkaline uranyl methacrylate complexes // *Polyhedron*. 2017. Vol. 133. P. 40–47.
33. Pushkin D.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Savchenkov A.V., Korlyukov A.A., Serezhkin V.N. Synthesis, crystal structure, and IR spectral study of  $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}[(\text{UO}_2)(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]$  // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57, № 7. P. 939–944.
34. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Y. Crystallochemical formula as a tool for describing metal–ligand complexes – a pyridine-2,6-dicarb-oxylate example // *Acta Cryst. B*. 2009. Vol. 65, № 1. P. 45–53.
35. Thuéry P. Two uranyl-organic frameworks with formic acid. A novel example of a uranyl-based nanotubular assemblage // *Inorg. Chem. Commun.* 2008. Vol. 11, № 6. P. 616–620.

36. Mentzen B.F., Puaux J.-P., Loiseleur H. The crystal structure of uranyl diformate monohydrate,  $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Acta Cryst. B*. 1977. Vol. 33, № 6. P. 1848–1851.
37. Grigor'ev M.S., Antipin M.Yu., Krot N.N. Behavior of anhydrous uranyl acetate at heating in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Crystal structures of new uranyl acetates // *Radiochemistry*. 2004. Vol. 46. P. 224–231.
38. Charushnikova I.A., Krot N.N., Starikova Z.A. Behavior of uranyl malonate in concentrated acetic acid under hydrothermal conditions // *Radiochemistry*. 2008. Vol. 50, № 2. P. 117–120.
39. Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Alekseev E.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Sergeeva O.A., Knyazev A.V., Serezhkin V.N. Structural diversity of uranyl acrylates // *CrystEngComm*. 2016. Vol. 18, № 10. P. 1723–1731.
40. Howatson J., Grev D.M., Morosin B. Crystal and molecular structure of uranyl acetate dihydrate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. Vol. 37, № 9. P. 1933–1935.
41. Zhao X., Bai L., Li J., Jiang X. Photouranium-catalyzed C–F activation hydroxylation via water splitting // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. Vol. 146, № 16. P. 11173–11180.
42. Mikeska E.R., Wilson R.E., Sen A., Autschbach J., Blakemore J.D. Preparation of neptunyl and plutonyl acetates to access nonaqueous transuranium coordination chemistry // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. Vol. 146, № 31. P. 21509–21524.
43. Serezhkin V.N., Grigor'ev M.S., Abdul'myanov A.R., Fedoseev A.M., Serezhkina L.B. Synthesis and structure of  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Np(VI)}$ , and  $\text{Pu(VI)}$  propionates // *Crystallogr. Rep.* 2015. Vol. 60, № 6. P. 844–852.
44. Pirozhkov P.A., Vologzhanina A.V., Savchenkov A.V. New polymorphic structures of uranyl butyrate and crotonate // *ChemistrySelect*. 2024. Vol. 9, № 18. P. e202401019.

45. Alcock N.W., Kemp T.J., de Meester P. The structure of diaquabis(crotonato)dioxouranium(VI) // *Acta Cryst. B*. 1982. Vol. 38, № 1. P. 105–107.
46. Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Shimin N.A., Klepov V.V., Serezhkin V.N. First uranyl methacrylate complexes: Synthesis and structure // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60, № 6. P. 672–683.
47. Yuranov I.A., Dunaeva K.M. Crystal structure and properties of isobutyrate uranyl dihydrate // *Koord. Khimii*. 1989. Vol. 15, № 6. P. 845–847.
48. Charushnikova I.A., Grigor'ev M.S., Fedoseev A.M. Synthesis and crystal structure of An(VI) complexes with cyclobutanecarboxylic acid anions,  $[\text{AnO}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (An = U, Np) and  $[\text{AnO}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (An = Np, Pu) // *Radiochemistry*. 2017. Vol. 59, № 5. P. 439–447.
49. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. X-Ray diffraction and IR-spectroscopic studies of  $\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]_2$  // *Crystallogr. Rep.* 2014. Vol. 59, № 2. P. 190–195.
50. Ivanova A.G., Yusov A.B., Grigor'ev M.S., Fedoseev A.M. Complexation of hexavalent U, Np, and Pu with cyclopropanecarboxylate anions. Crystal structure of the uranyl complexes  $\{[\text{UO}_2(\text{bipy})(\text{cpc})]_2\text{O}_2\}$  and  $[\text{UO}_2(\text{cpc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (bipy = 2,2'-Bipyridine, cpc<sup>−</sup> = cyclopropanecarboxylate anion) // *Radiochemistry*. 2014. Vol. 56, № 4. P. 374–379.
51. Mentzen B.F., Puaux J.-P., Sautereau H. The crystal structure of diammonium uranyl tetraformate:  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{HCOO})_4$  // *Acta Cryst. B*. 1978. Vol. 34, № 6. P. 1846–1849.
52. Charushnikova I.A., Krot N.N., Starikova Z.A., Dolgushin F.M., Polyakova I.N. Structure of the double formate  $\text{KNpO}_2(\text{OOCH})_2$  // *Radiochemistry*. 2008. Vol. 50. P. 34–37.
53. Korniyakov I.V., Kalashnikova S.A., Gurzhiy V.V., Britvin S.N., Belova E.V., Krivovichev S.V. Synthesis, characterization and morphotropic

transitions in a family of  $M[(UO_2)(CH_3COO)_3](H_2O)_n$  ( $M=Na, K, Rb, Cs$ ;  $n=0-1.0$ ) compounds // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2020. Vol. 235, № 3. P. 95–103.

54. Zachariasen W.H., Plettinger H.A. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXV. The crystal structure of sodium uranyl acetate // *Acta Cryst.* 1959. Vol. 12, № 7. P. 526–530.

55. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Sergeeva O.A., Stefanovich S.Yu., Serezhkin V.N. Tris(acrylato)uranylates as a scaffold for NLO materials // *Inorg. Chem. Commun. Elsevier*, 2014. Vol. 46. P. 5–8.

56. Charushnikova I.A., Krot N.N., Starikova Z.A. Variation of the An-O bond lengths in  $NaAnO_2(OOCCH_3)_3$  and  $(NH_4)_4AnO_2(CO_3)_2$ , An = U(VI), Np(VI) and Pu(VI) // *Radiochemistry*. 2007. Vol. 49. P. 565–570.

57. Templeton D.H., Zalkin A., Ruben H., Templeton L.K. Redetermination and absolute configuration of sodium uranyl(VI) triacetate // *Acta Cryst. C*. 1985. Vol. 41, № 10. P. 1439–1441.

58. Navaza A., Charpin P., Vigner D., Heger G. Single-crystal neutron diffraction: structure of sodium tris(acetato)dioxouranate(1–) // *Acta Cryst. C*. 1991. Vol. 47, № 9. P. 1842–1845.

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

60. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Stefanovich S.Y., Serezhkin V.N. Synthesis, structure, and nonlinear optical activity of K, Rb, and Cs tris(crotonato)uranylates(VI) // *ZAAC*. 2015. Vol. 641, № 6. P. 1182–1187.

61. Burkov V.I., Mistryukov V.E., Mikhailov Yu.N., Chuklanova E.B. Chiroptical properties and structures of gyrotropic crystals of uranyl propionates // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997. Vol. 42, № 3. P. 391–395.

62. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. Synthesis and structure of  $\text{AUO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3$  ( $\text{A}=\text{Rb}$  or  $\text{Cs}$ ) and  $\text{RbUO}_2(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_3$  // *Polyhedron*. 2015. Vol. 91. P. 68–72.
63. V. Savchenkov A., V. Vologzhanina A., O. Dmitrienko A., V. Zubavichus Y., V. Pushkin D., B. Serezhkina L., N. Serezhkin V. Crystal structures of uranyl complexes with isobutyrate and isovalerate anions // *Dalton Trans*. 2018. Vol. 47, № 6. P. 1849–1856.
64. Savchenkov A.V., Peresypkina E.V., Pushkin D.V., Virovets A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Structural features of two polymorphs of ammonium uranyl crotonate // *J. Mol. Struct. Elsevier*, 2014. Vol. 1074. P. 583–588.
65. Chekhomova O.A., Klepov V.V., Pushkin D.V., Alekseev E.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Structural features of uranyl acrylate complexes with s-, p-, and d-monovalent metals // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater*. 2019. Vol. 234, № 4. P. 247–256.
66. Charushnikova I.A., Grigor'ev M.S., Fedoseev A.M. Complexes of  $\text{Np(VI)}$  with cyclobutanecarboxylic acid anions and single-charged cations in the outer sphere:  $[\text{NH}_4][\text{NpO}_2(\text{cbc})_3]$ ,  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{NpO}_2(\text{cbc})_3]$ , and  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{NpO}_2(\text{cbc})_3]$  // *Radiochemistry*. 2019. Vol. 61, № 4. P. 420–426.
67. Grigor'ev M.S., Charushnikova I.A., Fedoseev A.M. Complexes of  $\text{An(VI)}$  with cyclobutanecarboxylic acid anions and outer-sphere alkali metal cations // *Radiochemistry*. 2018. Vol. 60, № 5. P. 514–520.
68. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Klepov V.V., Serezhkin V.N. Crystal structure of  $\text{R}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  ( $\text{R} = \text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ , or  $\text{Cs}^+$ ) // *Crystallogr. Rep*. 2010. Vol. 55, № 5. P. 773–779.
69. Anisimova N., Hoppe R., Serafin M. The crystal structure of an “old” potassium uranyl acetate,  $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  // *ZAAC*. 1997. Vol. 623, № 1–6. P. 35–38.
70. Cortois G. // *C.R.Acad.Sci*. 1914. № 158. P. 1688.

71. Serezhkina L.B., Peresypkina E.V., Virovets A.V., Neklyudova N.A. Synthesis and X-ray diffraction study of  $R[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  ( $R = \text{H}_3\text{O}^+$  or  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ ) // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55, № 7. P. 1020–1025.
72. Klepov V.V., Peresypkina E.V., Serezhkina L.B., Karasev M.O., Virovets A.V., Serezhkin V.N. Crystal structure of  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ) // Polyhedron. 2013. Vol. 61. P. 137–142.
73. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Mitina D.S., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. Uranyl iodoacetates of magnesium, manganese and nickel // Polyhedron. 2024. Vol. 258. P. 117018.
74. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Abdulmyanov A.R., Fedoseev A.M., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. Synthesis and X-ray crystallography of  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_2$  ( $\text{An} = \text{U}$ ,  $\text{Np}$ , or  $\text{Pu}$ ) // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, № 15. P. 7688–7693.
75. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Alekseev E.V., Grigor'ev M.S., Sergeeva O.A., Shimin N.A., Serezhkin V.N. Uranyl complexes with (meth)acrylate anions // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 2016, № 1. P. 118–125.
76. Zalkin A., Ruben H., Templeton D.H. Structure of nickel uranyl acetate hexahydrate // Acta Cryst. B. 1982. Vol. 38, № 2. P. 610–612.
77. Serezhkin V.N., Shimin N.A., Grigoriev M.S., Serezhkina L.B. Cobalt and calcium methacrylatouranylates: synthesis and structure // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 48, № 9. P. 579–585.
78. Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Klepov V.V., Shimin N.A., Serezhkin V.N. Synthesis and structure of strontium and barium uranyl methacrylates // Crystallogr. Rep. 2019. Vol. 64. P. 270–276.
79. Savchenkov A.V., Pirozhkov P.A., Vologzhanina A.V., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Uranyl coordination compounds with alkaline earth metals and crotonate ligands // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4, № 29. P. 8416–8423.

80. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Unusual heteronuclear uranyl clusters with aliphatic monocarboxylate ligands and coordination modes of crotonate, butyrate, and valerate ions // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. Vol. 2018, № 18. P. 1869–1876.
81. Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Synthesis, structure, and properties of  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_2$  // *Radiochemistry*. 2013. Vol. 55, № 1. P. 36–40.
82. Benetollo F., Bombieri G., Herrero P., Rojas R.M. Synthesis, thermogravimetry and X-ray analysis of uranyl benzoate and butyrate derivatives // *J. Alloys Compd. Elsevier*, 1995. Vol. 225, № 1–2. P. 400–405.
83. Savchenkov A.V., Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. Trinuclear  $\{\text{Sr}[\text{UO}_2\text{L}_3]_2(\text{H}_2\text{O})_4\}$  and pentanuclear  $\{\text{Sr}[\text{UO}_2\text{L}_3]_4\}^{2-}$  uranyl monocarboxylate complexes (L-acetate or *n*-butyrate ion) // *CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 17, № 4. P. 740–746.
84. Mentzen B.F., Puaux J.-P., Sautereau H. The crystal structure of strontium uranyl tetraformate hydrate:  $\text{SrUO}_2(\text{HCOO})_4 \cdot (1+x)\text{H}_2\text{O}$  // *Acta Cryst. B*. 1978. Vol. 34. P. 2707–2711.
85. AlDamen M.A., Juwhari H.K., Al-zuheiri A.M., Alnazer L.A. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and photoluminescent properties of  $\text{Li}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$  // *Crystallogr. Rep.* 2017. Vol. 62, № 7. P. 1160–1164.
86. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N., Alekseev E.V. Synthesis and crystal structure analysis of uranyl triple acetates // *J. Solid State Chem.* 2016. Vol. 244. P. 100–107.
87. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Karasev M.O., Peresypkina E.V., Virovets A.V., Serezhkin V.N. Synthesis and X-ray diffraction study of  $\text{Li}(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_4[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{NO}_3)_3$  // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60, № 1. P. 38–45.

88. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Klepov V.V., Serezhkin V.N. Synthesis and X-ray diffraction study of  $(\text{Cs}_{0.5}\text{Ba}_{0.25})[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  and  $\text{Ba}_{0.5}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  // *Crystallogr. Rep.* 2011. Vol. 56, № 2. P. 265–269.
89. Serezhkina L.B., Peresypkina E.V., Virovets A.V., Klepov V.V. Synthesis and structure of  $(\text{Rb}_{0.50}\text{Ba}_{0.25})[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  // *Crystallogr. Rep.* 2010. Vol. 55, № 2. P. 221–223.
90. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Abdulmyanov A.R., Fedoseev A.M., Savchenkov A.V., Stefanovich S.Y., Serezhkina L.B. Syntheses, crystal structures, and nonlinear optical activity of  $\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_4$  ( $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ ) and unprecedented octanuclear complex units in  $\text{KR}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_5$  ( $\text{R} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 12. P. 7151–7160.
91. Klepov V.V., Peresypkina E.V., Serezhkina L.B., Virovets A.V., Serezhkin V.N. Synthesis and structure of  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57, № 10. P. 1341–1347.
92. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Klepov V.V., Serezhkin V.N. Crystal structure of  $\text{PbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$  // *Crystallogr. Rep.* 2011. Vol. 56, № 1. P. 132–135.
93. Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Shimin N.A., Serezhkin V.N. Synthesis and structure of  $\text{PbUO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4$  // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64. P. 342–350.
94. Rojas R.M., Herrero P., Benetollo F., Bombieri G. An X-ray and thermogravimetric study of the lanthanum(III) uranyl propionate-acetate systems // *J. Common Met. Elsevier*, 1990. Vol. 162, № 1. P. 105–116.
95. Haynes W.M. Handbook of chemistry and physics. 95th ed. CRC Press, 2014.
96. Case D.H., Srirambhatla V.K., Guo R., Watson R.E., Price L.S., Polyzois H., Cockcroft J.K., Florence A.J., Tocher D.A., Price S.L. Successful

computationally directed templating of metastable pharmaceutical polymorphs // Cryst. Growth Des. 2018. Vol. 18, № 9. P. 5322–5331.

97. Ranjan S., Devarapalli R., Kundu S., Saha S., Deolka S., Vangala V.R., Reddy C.M. Isomorphism: “molecular similarity to crystal structure similarity” in multicomponent forms of analgesic drugs tolfenamic and mefenamic acid // IUCrJ. 2020. Vol. 7, № 2. P. 173–183.

98. Brog J.-P., Chanez C.-L., Crochet A., Fromm K.M. Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review // RSC Adv. 2013. Vol. 3, № 38. P. 16905.

99. IUPAC - conformation (C01258) [Электронный ресурс] // Chemistry (IUPAC). URL: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/C01258>.

100. Shenderovich I.G. Editorial to the special issue “Gulliver in the country of lilliput: an interplay of noncovalent interactions” // Molecules. 2020. Vol. 26, № 1. P. 158.

101. Savchenkov A.V., Serezhkin V.N. A method for visualization of the variation of noncovalent interactions in crystal structures of conformational polymorphs // Acta Cryst. B. 2018. Vol. 74, № 2. P. 137–147.

102. Yu L., Stephenson G.A., Mitchell C.A., Bunnell C.A., Snorek S.V., Bowyer J.J., Borchardt T.B., Stowell J.G., Byrn S.R. Thermochemistry and conformational polymorphism of a hexamorphic crystal system // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122, № 4. P. 585–591.

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

104. Lévesque A., Maris T., Wuest J.D. ROY reclaims its crown: new ways to increase polymorphic diversity // J. Am. Chem. Soc. 2020. Vol. 142, № 27. P. 11873–11883.

105. Li X., Ou X., Rong H., Huang S., Nyman J., Yu L., Lu M. The twelfth solved structure of ROY: single crystals of Y04 grown from melt microdroplets // *Cryst. Growth Des.* 2020. Vol. 20, № 11. P. 7093–7097.
106. Weatherston J., Probert M.R., Hall M.J. Polymorphic ROYalty: the 14<sup>th</sup> ROY polymorph discovered via high-throughput crystallization // *J. Am. Chem. Soc.* 2025. Vol. 147, № 14. P. 11949–11954.
107. Nogueira B.A., Lopes S.M.M., Milani A., Andre V., Paixao J.A., Eusebio M.E.S., Pinho e Melo T.M.V.D., Duarte M.T., Castiglioni C., Fausto R. Color polymorphs of ROY-ol // *Cryst. Growth Des.* 2022. Vol. 22, № 9. P. 5375–5389.
108. Tessler L., Goldberg I. Crystal structures of aripiprazole, a new anti-psychotic drug, and of its inclusion compounds with methanol, ethanol and water // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2006. Vol. 55, № 3–4. P. 255–261.
109. Braun D.E., Gelbrich T., Kahlenberg V., Tessadri R., Wieser J., Griesser U.J. Conformational polymorphism in aripiprazole: preparation, stability and structure of five modifications // *J. Pharm. Sci.* 2009. Vol. 98, № 6. P. 2010–2026.
110. Zeidan T.A., Trotta J.T., Tilak P.A., Oliveira M.A., Chiarella R.A., Foxman B.M., Almarsson Ö., Hickey M.B. An unprecedented case of dodecamorphism: the twelfth polymorph of aripiprazole formed by seeding with its active metabolite // *CrystEngComm.* 2016. Vol. 18, № 9. P. 1486–1488.
111. López-Mejías V., Kampf J.W., Matzger A.J. Nonamorphism in flufenamic acid and a new record for a polymorphic compound with solved structures // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 24. P. 9872–9875.
112. Bhardwaj R.M., McMahon J.A., Nyman J., Price L.S., Konar S., Oswald I.D.H., Pulham C.R., Price S.L., Reutzel-Edens S.M. A prolific solvate former, galunisertib, under the pressure of crystal structure prediction, produces ten diverse polymorphs // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, № 35. P. 13887–13897.

113. Блатов В.А., Шевченко А.П., Сerezhкин В.Н. TOPOS - комплекс программ для анализа топологии кристаллических структур // Журнал структурной химии. 1993. Т. 34, № 5. С. 183–185.
114. Tsai J., Taylor R., Chothia C., Gerstein M. The packing density in proteins: standard radii and volumes // J. Mol. Biol. Academic Press, 1999. Vol. 290, № 1. P. 253–266.
115. van Oosterom A., Strackee J. The solid angle of a plane triangle // IEEE Trans Biomed Eng. 1983. Vol. BME-30, № 2. P. 125–126.
116. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. Computer-aided crystallochemical analysis: TOPOS program package // Russ. J. Coord. Chem. 1999. Vol. 25, № 7. P. 453–465.
117. Costa S.I.R., Oggier F., Campello A., Belfiore J.-C., Viterbo E. Lattices applied to coding for reliable and secure communications. Springer, 2018. 123 p.
118. Conway J.H., Sloane N.J.A. Sphere packings, lattices and groups. New York, NY: Springer, 1999. Vol. 290.
119. Fischer R.F.H. Precoding and signal shaping for digital transmission. Wiley, 2005. 504 p.
120. Zamir R. Lattice coding for signals and networks: a structured coding approach to quantization, modulation, and multiuser information theory. Cambridge University Press, 2014. 459 p.
121. Blatov V.A., Serezhkin V.N. Stereoatomic model of the structure of inorganic and coordination compounds // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. Vol. 45, № 2. P. S105–S222.
122. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Analysis of the conformational polymorph crystal structures by means of molecular Voronoi-Dirichlet polyhedra // Crystallogr. Rep. 2010. Vol. 55, № 4. P. 554–562.

123. СЕРЕЖКИН В.Н., СЕРЕЖКИНА Л.Б. Новый критерий конформационного полиморфизма // Кристаллография. 2012. Т. 57, № 1. С. 39–49.
124. Hirshfeld F. I., Rzotkiewicz (Miss) S. Electrostatic binding in the first-row AH and A<sub>2</sub> diatomic molecules // Mol. Phys. 1974. Vol. 27, № 5. P. 1319–1343.
125. Mitchell A.S., Spackman M.A. Molecular surfaces from the promolecule: A comparison with Hartree–Fock ab initio electron density surfaces // J. Comput. Chem. 2000. Vol. 21, № 11. P. 933–942.
126. Spackman M.A., Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis // CrystEngComm. 2009. Vol. 11, № 1. P. 19–32.
127. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // Theoret. Chim. Acta. 1977. Vol. 44. P. 129–138.
128. Бушмаринов И.С., Лысенко К.А., Антипин М.Ю. Энергия атомов в теории “атомы в молекулах” и ее использование для решения химических задач // Усп. хим. 2009. Т. 78, № 4. С. 307–327.
129. СЕРЕЖКИН В.Н., СЕРЕЖКИНА Л.Б., ШЕВЧЕНКО А.П., ПУШКИН Д.В. Новый метод анализа межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов: насыщенные углеводороды // Журнал физической химии. 2005. Т. 79, № 6. С. 1058–1069.
130. Шевченко А.П., СЕРЕЖКИН В.Н. Стереoaтомная модель и строение кристаллов насыщенных углеводородов // Журнал Физической Химии. 2004. Т. 78, № 10. С. 1817–1825.
131. Shevchenko A.P. Metric characteristics of atomic domains in He, Ne, Ar, Kr, Xe, and Rn crystals // Russ. J. Phys. Chem. 2001. Vol. 75, № 9. P. 1506–1510.
132. Пушкин Д.В., СЕРЕЖКИН В.Н., Карасев М.О., Кравченко Э.А. О взаимосвязи результатов структурного анализа и спектроскопии ядерного

квадрупольного резонанса: галогениды и халькогениды сурьмы // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, № 4. С. 576–582.

133. Smol'yakov A.F., Korlyukov A.A., Dolgushin F.M., Balagurova E.V., Chizhevsky I.T., Vologzhanina A.V. Studies of multicenter and intermolecular dihydrogen B–H $\cdots$ H–C Bonding in [4,8,8'-*exo*-{PPh<sub>3</sub>Cu}-4,8,8'-( $\mu$ -H)<sub>3</sub>-*commo*-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)]: Multicenter and intermolecular dihydrogen B–H $\cdots$ H–C bonding // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 2015, № 36. P. 5847–5855.

134. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. Analysis of lanthanide  $\pi$ -complexes in terms of Voronoi–Dirichlet polyhedra // Russ. J. Coord. Chem. 2000. Vol. 26, № 12. P. 847–856.

135. Dolgushin F.M., Smol'yakov A.F., Suponitsky K.Yu., Vologzhanina A.V., Fedyanin I.V., Shishkina S.V. Intermolecular interactions in polymorphs of the cyclic trimeric perfluoro-ortho-phenylene mercury from geometric, energetic and AIM viewpoints: DFT study and Hirshfeld surface analysis // Struct. Chem. 2016. Vol. 27, № 1. P. 37–49.

136. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. Application of the method of molecular Voronoi–Dirichlet polyhedra for analysis of noncovalent interactions in crystal structures of flufenamic acid – the current record-holder of the number of structurally studied polymorphs // Cryst. Growth Des. 2015. Vol. 15, № 6. P. 2878–2882.

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

138. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. Application of the Method of Molecular Voronoi–Dirichlet Polyhedra for Analysis of Noncovalent Interactions in Aripiprazole Polymorphs // Cryst. Growth Des. 2020. Vol. 20, № 3. P. 1997–2003.

139. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Voronova E.D., Godovikov I.A.,

Korlyukov A.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. Exploitation of knowledge databases in the synthesis of zinc(II) malonates with photo-sensitive and photo-insensitive N,N'-containing linkers // *IUCrJ*. 2018. Vol. 5, № 3. P. 293–303.

140. Vologzhanina A.V., Aleshin D.Yu., Volodin A.D., Savchenkov A.V., Ushakov I.E., Korlyukov A.A. Solid-state photoinitiated cycloaddition reaction of 4,4'-(ethene-1,2-diyl)bis(pyridinium) dinitrate: Charge-density perspective on initial stage of the reaction // *Crystals*. 2019. Vol. 9, № 12. P. 613.

141. Vologzhanina A.V., Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Sidorov A.A., Korlyukov A.A., Eremenko I.L. Intermolecular interactions in crystals of the photosensitive coordination compounds of zinc(II) // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. Vol. 44, № 12. P. 733–737.

142. Vologzhanina A.V., Ushakov I.E., Korlyukov A.A. Intermolecular interactions in crystal structures of imatinib-containing compounds // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. Vol. 21, № 23. P. 8970.

143. Korlyukov A.A., Malinska M., Vologzhanina A.V., Goizman M.S., Trzybinski D., Wozniak K. Charge density view on bicalutamide molecular interactions in the monoclinic polymorph and androgen receptor binding pocket // *IUCrJ*. 2020. Vol. 7, № Pt 1. P. 71–82.

144. Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V., Trzybinski D., Malinska M., Wozniak K. Charge density analysis of abiraterone acetate // *Acta Cryst. B*. 2020. Vol. 76, № 6. P. 1018–1026.

145. Grabowsky S., Dean P.M., Skelton B.W., Sobolev A.N., Spackman M.A., White A.H. Crystal packing in the 2-R,4-oxo-[1,3-a/b]-naphthodioxanes – Hirshfeld surface analysis and melting point correlation // *CrystEngComm*. 2012. Vol. 14, № 3. P. 1083–1093.

146. Novikov S.A., Peresyphkina E.V., Serezhkina L.B., Virovets A.V., Serezhkin V.N. Synthesis and crystal structure of  $[\text{UO}_2(\text{L})(\text{OH})]$ ,  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[(\text{UO}_2)_2\text{CrO}_4(\text{L})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  and  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5][(\text{UO}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{L})_4]$  (where L is picolinate ion) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59, № 2. P. 63–71.

147. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Highly conjugated systems with pedal motion in uranyl crotonate compounds with 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene as a neutral ligand or a counter cation // *Inorganica Chim. Acta*. 2019. Vol. 498. P. 119089.
148. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. Advancing the use of Voronoi–Dirichlet polyhedra to describe interactions in organic molecular crystal structures by the example of galunisertib polymorphs // *CrystEngComm*. 2021. Vol. 23, № 3. P. 562–568.
149. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. Features of the conformation of galunisertib molecules in the crystal structures of its solvates // *CrystEngComm*. 2021. Vol. 23, № 47. P. 8269–8275.
150. Korlyukov A.A., Stash A.I., Romanenko A.R., Trzybiński D., Woźniak K., Vologzhanina A.V. Ligand-receptor interactions of lamivudine: A view from charge density study and QM/MM calculations // *Biomedicines*. 2023. Vol. 11, № 3. P. 743.
151. Savchenkov A.V., Ahmed E., Karothu D.P., Naumov P. Voronoi–Dirichlet analysis of elastic and plastic molecular crystals // *Cryst. Growth Des.* 2023. Vol. 23, № 9. P. 6484–6490.
152. Под. ред. Брауэра Г. Руководство по неорганическому синтезу. В 6 томах. М.: Мир, 1986. Т. 6. 1315 с.
153. Coelho A.A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++ // *J. Appl. Crystallogr.* 2018. Vol. 51, № 1. P. 210–218.
154. Järvinen M. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect // *J. Appl. Crystallogr.* 1993. Vol. 26, № 4. P. 525–531.
155. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. A*. 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.

156. Winn M.D., Ballard C.C., Cowtan K.D., Dodson E.J., Emsley P., Evans P.R., Keegan R.M., Krissinel E.B., Leslie A.G.W., McCoy A., McNicholas S.J., Murshudov G.N., Pannu N.S., Potterton E.A., Powell H.R., Read R.J., Vagin A., Wilson K.S. Overview of the CCP4 suite and current developments // *Acta Cryst. D*. 2011. Vol. 67, № Pt 4. P. 235–242.
157. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C*. 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
158. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J. a. K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
159. Sheldrick, SADABS v. 2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program G.M. SADABS v. 2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison, WI: Bruker AXS, 1998.
160. Fausto R. An infrared and raman spectroscopic study of crystalline trans-crotonic acid // *J. Mol. Struct.* 1996. № 377. P. 181–192.
161. Havey D.K., Vaida V. Near infrared spectroscopy of organic acids: comparing OH and CH oscillator frequencies and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. Vol. 228, № 1. P. 152–159.
162. Pereira F., Ponte-e-Sousa J.C., Fartaria R.P.S., Bonifacio V.D.B., Mata P., Aires-de-Sousa J., Lobo A.M. Sonified infrared spectra and their interpretation by blind and visually impaired students // *J. Chem. Educ.* 2013. Vol. 90, № 8. P. 1028–1031.
163. Ramos Moita M.F., Duarte M.L.T.S., Fausto R. An infrared spectroscopic study of crystalline copper (II) propionate and butyrate // *Spectrosc. Lett.* 1994. Vol. 27, № 10. P. 1421–1430.
164. Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: Theory and applications in inorganic chemistry. 6th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2008. 433 p.

165. Pretsch E., Bühlmann P., Badertscher M. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. 4th ed. Heidelberg: Springer, 2009. 433 p.
166. Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric identification of organic compounds. 7th ed. John Wiley & Sons, 2005. 502 p.
167. Groenewold G.S., de Jong W.A., Oomens J., Van Stipdonk M.J. Variable denticity in carboxylate binding to the uranyl coordination complexes // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2010. Vol. 21, № 5. P. 719–727.
168. Platts J.A., Baker R.J. Non-covalent interactions of uranyl complexes: a theoretical study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 20. P. 15380–15388.
169. Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. 2-е изд. Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2005. 655 с.
170. Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Buslaev Yu.A. The method of intersecting spheres for determination of coordination numbers of atoms in crystal structures // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. Vol. 42, № 12. P. 1871–1910.
171. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. New criterion for conformational polymorphism // Crystallogr. Rep. 2012. Vol. 57, № 1. P. 33–42.
172. Pirozhkov P.A., Uhanov A.S., Savchenkov A.V. Application of the method for visualization of noncovalent interactions in conformational polymorphs of four organic acids // Acta Cryst. B. 2023. Vol. 79, № 3. P. 233–244.
173. Long S., Parkin S., Siegler M.A., Cammers A., Li T. Polymorphism and phase behaviors of 2-(phenylamino)nicotinic acid // Cryst. Growth Des. 2008. Vol. 8, № 11. P. 4006–4013.
174. Takasuka M., Nakai H., Shiro M. Infrared spectral and X-ray studies of polymorphic forms of 2-(2-methyl-3-chloroanilino)nicotinic acid // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. The Royal Society of Chemistry, 1982. № 9. P. 1061–1067.

175. Long S., Mao T., Chen P., Liu M., Parkin S., Zhang M., Li T., Zhou P., Yu F. Strong hydrogen bond leads to a fifth crystalline form and polymorphism of clonixin // *ChemistrySelect*. 2017. Vol. 2, № 17. P. 4942–4950.
176. Andersen K.V., Larsen S., Alhede B., Gelting N., Buchardt O. Characterization of two polymorphic forms of tolfenamic acid, *N*-(2-methyl-3-chlorophenyl)anthranilic acid: their crystal structures and relative stabilities // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1989. № 10. P. 1443.
177. López-Mejías V., Kampf J.W., Matzger A.J. Polymer-induced heteronucleation of tolfenamic acid: structural investigation of a pentamorph // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 13. P. 4554–4555.
178. Blade H., Blundell C.D., Vitorica-Yrezabal I.J. Crystal structures of tolfenamic acid polymorphic forms I and II with precise hydrogen-atom positions for nuclear magnetic resonance studies // *Acta Cryst. E*. 2020. Vol. 76, № 9. P. 1421–1426.
179. Sacchi P., Reutzel-Edens S.M., Cruz-Cabeza A.J. The unexpected discovery of the ninth polymorph of tolfenamic acid // *CrystEngComm*. 2021. Vol. 23, № 20. P. 3636–3647.
180. Long S., Parkin S., Siegler M., Brock C.P., Cammers A., Li T. Polymorphism of an organic system effected by the directionality of hydrogen-bonding chains // *Cryst. Growth Des.* 2008. Vol. 8, № 9. P. 3137–3140.
181. Hunter C.A., Lawson K.R., Perkins J., Urch C.J. Aromatic interactions // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 2001. № 5. P. 651–669.
182. Harty E.L., Ha A.R., Warren M.R., Thompson A.L., Allan D.R., Goodwin A.L., Funnell N.P. Reversible piezochromism in a molecular wine-rack // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, № 53. P. 10608–10611.
183. Funnell N.P., Bull C.L., Ridley C.J., Capelli S. Structural behaviour of OP-ROY at extreme conditions // *CrystEngComm*. 2019. Vol. 21, № 30. P. 4473–4483.

184. Serezhkin V.N., Pirozhkov P.A., Savchenkov A.V. Quantification and visualization of the effect of pressure and temperature on atomic interactions in crystal structures with the method of molecular Voronoi–Dirichlet polyhedra on the example of ROY polymorphs // *Cryst. Growth Des.* 2024. Vol. 24, № 5. P. 1941–1951.
185. Yu L. Polymorphism in molecular solids: An extraordinary system of red, orange, and yellow crystals // *Acc. Chem. Res.* 2010. Vol. 43, № 9. P. 1257–1266.
186. Smith J.R., Xu W., Raftery D. Analysis of conformational polymorphism in pharmaceutical solids using solid-state NMR and electronic structure calculations // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, № 15. P. 7766–7776.
187. Serezhkin V.N., Verevkin A.G., Smirnov O.P., Plakhtii V.P. Neutron diffraction study of  $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55, № 10. P. 1600–1606.
188. Serezhkin V.N., Neklyudova N.A., Smirnov O.P. Neutron diffraction study of  $\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$  // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57, № 6. P. 864–869.
189. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. Voronoi–Dirichlet tessellation as a tool for investigation of polymorphism in molecular crystals with  $\text{C}_w\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z$  composition and photochromic properties // *Acta Cryst. B.* 2012. Vol. 68, № 3. P. 305–312.
190. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Mitina D.S., Serezhkin V.N. New monoiodoacetate complexes of uranyl: Synthesis and structure // *Radiochemistry.* 2022. Vol. 64, № 6. P. 686–693.
191. Blatov V.A. Voronoi–Dirichlet polyhedra in crystal chemistry: Theory and applications // *Crystallogr. Rev.* 2004. Vol. 10, № 4. P. 249–318.
192. Serezhkin V.N., Rogaleva E.F., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Aspects of the topology of actinide atom substructures in crystal

structures and the concept of antiliquid // *Acta Cryst. A*. 2019. Vol. 75, № 2. P. 370–378.

193. Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. The crystal chemistry of uranium carboxylates // *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 266–267. P. 69–109.

194. Steiner T. The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 2002. Vol. 41, № 1. P. 49–76.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Величины углов между плоскостями ароматических колец,  $\theta_{\text{цикл}}$

| Соединение | Сорт молекулы       | $\theta_{\text{цикл}}$ , град. |
|------------|---------------------|--------------------------------|
| <b>I</b>   | TOKSAO              | 3.99                           |
|            | TOKSAO01 молекула А | 22.12                          |
|            | TOKSAO01 молекула В | 27.01                          |
|            | TOKSAO02 молекула D | 41.33                          |
|            | TOKSAO02 молекула А | 42.46                          |
|            | TOKSAO03 молекула А | 54.61                          |
|            | TOKSAO02 молекула С | 57.52                          |
|            | TOKSAO02 молекула В | 60.59                          |
|            | TOKSAO03 молекула В | 76.90                          |
| <b>II</b>  | BIXGIY05            | 1.72                           |
|            | BIXGIY06            | 20.13                          |
|            | FISZUF              | 40.01                          |
|            | BIXGIY07            | 111.96                         |
| <b>III</b> | KAXXAI10            | 44.34                          |
|            | KAXXAI11            | 52.33                          |
|            | KAXXAI02 молекула В | 53.48                          |
|            | KAXXAI02 молекула А | 54.32                          |
|            | KAXXAI03 молекула С | 58.13                          |
|            | KAXXAI05            | 58.67                          |
|            | KAXXAI07            | 59.88                          |
|            | KAXXAI03 молекула А | 61.48                          |
|            | KAXXAI03 молекула В | 63.78                          |
|            | KAXXAI04            | 89.04                          |
|            | KAXXAI06            | 104.58                         |
|            | KAXXAI09            | 107.18                         |
| <b>IV</b>  | MOTNUF01 молекула А | 55.10                          |
|            | MOTNUF03 молекула H | 57.17                          |
|            | MOTNUF01 молекула В | 57.42                          |
|            | MOTNUF01 молекула С | 57.98                          |
|            | MOTNUF02 молекула В | 58.33                          |
|            | MOTNUF03 молекула J | 59.16                          |
|            | MOTNUF03 молекула В | 59.27                          |
|            | MOTNUF02 молекула А | 60.14                          |
|            | MOTNUF03 молекула С | 62.88                          |
|            | MOTNUF03 молекула E | 64.21                          |
|            | MOTNUF              | 65.56                          |
|            | MOTNUF02 молекула С | 70.34                          |
|            | MOTNUF03 молекула D | 115.73                         |
|            | MOTNUF03 молекула F | 116.8                          |
|            | MOTNUF03 молекула I | 120.78                         |
|            | MOTNUF03 молекула А | 121.40                         |
|            | MOTNUF03 молекула G | 122.29                         |

Таблица П2

Число граней, отвечающих внутримолекулярным невалентным контактам в соединении I

| Сорт молекулы       | Контакт |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                     | H/H     | H/C | C/C | H/N | C/N | N/N | H/O | C/O |
| TOKSAO              | 8       | 19  | 8   | 3   | 0   | 1   | 4   | 2   |
| TOKSAO01 молекула А | 7       | 19  | 9   | 4   | 2   | 1   | 4   | 1   |
| TOKSAO01 молекула В | 7       | 19  | 8   | 4   | 2   | 1   | 3   | 1   |
| TOKSAO02 молекула А | 7       | 18  | 8   | 4   | 1   | 1   | 3   | 1   |
| TOKSAO02 молекула В | 7       | 20  | 9   | 4   | 2   | 1   | 3   | 1   |
| TOKSAO02 молекула С | 7       | 21  | 11  | 4   | 2   | 1   | 3   | 3   |
| TOKSAO02 молекула D | 7       | 21  | 8   | 4   | 1   | 1   | 3   | 2   |
| TOKSAO03 молекула А | 7       | 19  | 8   | 4   | 3   | 1   | 3   | 1   |
| TOKSAO03 молекула В | 8       | 20  | 9   | 5   | 2   | 1   | 3   | 1   |

Таблица П3

Число граней, отвечающих внутримолекулярным невалентным контактам в соединении II

| Сорт молекулы | Контакт |     |     |     |     |     |     |     |     |     |      |      |
|---------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
|               | H/H     | H/C | C/C | H/N | C/N | N/N | H/O | C/O | N/O | O/O | H/Cl | C/Cl |
| BIXGIY07      | 10      | 25  | 9   | 6   | 5   | 1   | 3   | 1   | 0   | 0   | 3    | 1    |
| FISZUF        | 10      | 25  | 7   | 4   | 2   | 0   | 3   | 2   | 0   | 1   | 3    | 1    |
| BIXGIY06      | 9       | 22  | 8   | 4   | 2   | 1   | 5   | 1   | 0   | 0   | 2    | 0    |
| BIXGIY05      | 9       | 21  | 8   | 3   | 0   | 1   | 5   | 1   | 0   | 0   | 2    | 0    |

Таблица П4

Число граней, отвечающих внутримолекулярным невалентным контактам в соединении III

| Сорт молекулы       | Контакт |      |     |     |     |     |     |     |      |      |  |  |
|---------------------|---------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|--|--|
|                     | H/H     | H/C  | C/C | H/N | C/N | H/O | C/O | O/O | H/Cl | C/Cl |  |  |
| KAXXAI09            | 13      | 31   | 9   | 3   | 0   | 3   | 1   | 0   | 3    | 1    |  |  |
| KAXXAI10            | 11      | 29   | 10  | 3   | 1   | 5   | 1   | 0   | 3    | 1    |  |  |
| KAXXAI02 молекула А | 11      | 29   | 11  | 3   | 0   | 3   | 1   | 0   | 3    | 0    |  |  |
| KAXXAI02 молекула В | 12      | 32   | 7   | 3   | 2   | 5   | 2   | 0   | 2    | 0    |  |  |
| KAXXAI03 молекула А | 12      | 32   | 9   | 3   | 0   | 4   | 1   | 0   | 3    | 1    |  |  |
| KAXXAI03 молекула В | 12      | 31   | 10  | 3   | 1   | 3   | 1   | 0   | 3    | 1    |  |  |
| KAXXAI03 молекула С | 11      | 30   | 9   | 3   | 0   | 3   | 1   | 0   | 3    | 0    |  |  |
| KAXXAI04            | 13      | 32.5 | 12  | 3.5 | 1.5 | 3   | 1   | 1   | 3    | 1    |  |  |
| KAXXAI07            | 12      | 31   | 9   | 3   | 1   | 3   | 1   | 0   | 3    | 0    |  |  |
| KAXXAI05            | 12      | 30   | 8   | 3   | 1   | 4   | 1   | 0   | 3    | 0    |  |  |
| KAXXAI06            | 12      | 34   | 17  | 4   | 1   | 3   | 1   | 0   | 3    | 0    |  |  |
| KAXXAI11            | 11      | 29   | 7   | 3   | 0   | 4   | 1   | 0   | 3    | 1    |  |  |

Таблица П5

Число граней, отвечающих внутримолекулярным невалентным контактам в соединении IV

| Сорт молекулы       | Контакт |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                     | H/H     | H/C | C/C | H/N | C/N | N/N | H/O | C/O | N/O | O/O |
| MOTNUF              | 11      | 24  | 18  | 8   | 3   | 1   | 4   | 8   | 1   | 0   |
| MOTNUF01 молекула А | 12      | 26  | 19  | 8   | 4   | 1   | 5   | 8   | 1   | 0   |
| MOTNUF01 молекула В | 10      | 27  | 20  | 9   | 4   | 1   | 4   | 9   | 1   | 0   |
| MOTNUF01 молекула С | 12      | 27  | 18  | 9   | 3   | 1   | 5   | 9   | 1   | 0   |
| MOTNUF02 молекула А | 13      | 27  | 21  | 8   | 4   | 1   | 5   | 9   | 1   | 0   |
| MOTNUF02 молекула В | 12      | 28  | 16  | 9   | 3   | 1   | 5   | 8   | 1   | 0   |
| MOTNUF02 молекула С | 11      | 27  | 16  | 9   | 3   | 1   | 4   | 7   | 1   | 0   |
| MOTNUF03 молекула А | 12      | 24  | 16  | 9   | 4   | 1   | 5   | 7   | 1   | 0   |
| MOTNUF03 молекула В | 12      | 26  | 17  | 9   | 3   | 1   | 5   | 8   | 1   | 0   |
| MOTNUF03 молекула С | 13      | 26  | 17  | 8   | 4   | 1   | 5   | 9   | 1   | 0   |
| MOTNUF03 молекула D | 13      | 27  | 14  | 8   | 4   | 1   | 5   | 9   | 1   | 0   |
| MOTNUF03 молекула E | 13      | 26  | 19  | 8   | 3   | 1   | 5   | 9   | 1   | 0   |
| MOTNUF03 молекула F | 13      | 27  | 18  | 8   | 3   | 1   | 5   | 9   | 1   | 0   |
| MOTNUF03 молекула G | 11      | 27  | 18  | 8   | 4   | 1   | 4   | 7   | 1   | 0   |
| MOTNUF03 молекула H | 11      | 26  | 17  | 8   | 4   | 1   | 4   | 7   | 1   | 0   |
| MOTNUF03 молекула I | 10      | 27  | 16  | 9   | 3   | 1   | 4   | 9   | 1   | 0   |
| MOTNUF03 молекула J | 10      | 27  | 20  | 9   | 3   | 1   | 4   | 9   | 1   | 1   |

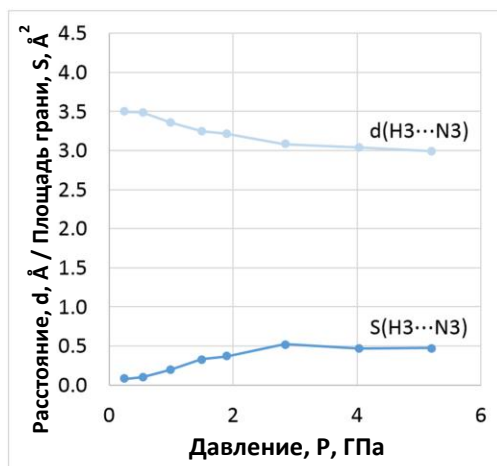
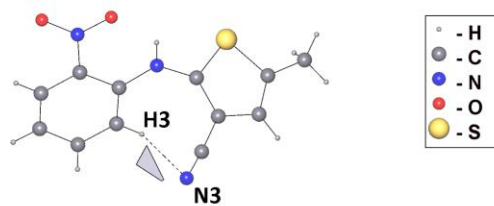
Таблица П6

Число граней, отвечающих внутримолекулярным невалентным контактам в соединении ROY (5-метил-2-(2-нитрофенил)аминотиофен-3-карбонитрил)

| Сорт молекулы | Контакт |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | Общее число граней, $>1_k$ |
|---------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------------|
|               | H/H     | H/C | C/C | H/N | C/N | N/N | H/O | C/O | O/O | H/S | C/S | N/S |                            |
| QAXMEH22      | 14      | 34  | 18  | 8   | 6   | –   | 4   | 2   | 2   | 8   | 2   | 2   | 100                        |
| QAXMEH23      | 14      | 36  | 16  | 8   | 6   | –   | 4   | 2   | 2   | 8   | 2   | 2   | 100                        |
| QAXMEH16      | 14      | 38  | 16  | 8   | 4   | –   | 4   | 4   | 2   | 6   | 2   | 2   | 100                        |
| QAXMEH48      | 14      | 36  | 14  | 8   | 2   | –   | 4   | 8   | 2   | 6   | 6   | 2   | 102                        |
| QAXMEH17      | 14      | 38  | 18  | 8   | 4   | –   | 4   | 4   | 2   | 6   | 2   | 2   | 102                        |
| QAXMEH50      | 14      | 38  | 14  | 8   | 2   | –   | 4   | 8   | 2   | 6   | 6   | 2   | 104                        |
| QAXMEH51      | 14      | 38  | 14  | 8   | 2   | –   | 4   | 8   | 2   | 6   | 6   | 2   | 104                        |
| QAXMEH18      | 14      | 40  | 18  | 8   | 4   | –   | 4   | 4   | 2   | 6   | 2   | 2   | 104                        |
| QAXMEH38      | 14      | 36  | 18  | 8   | 4   | –   | 4   | 6   | 2   | 6   | 6   | 2   | 106                        |
| QAXMEH14      | 14      | 36  | 20  | 8   | 6   | –   | 4   | 4   | 2   | 8   | 2   | 2   | 106                        |
| QAXMEH15      | 14      | 38  | 20  | 8   | 4   | –   | 4   | 4   | 2   | 8   | 2   | 2   | 106                        |
| QAXMEH21      | 14      | 38  | 20  | 8   | 4   | –   | 4   | 6   | 2   | 6   | 2   | 2   | 106                        |
| QAXMEH33      | 16      | 38  | 14  | 8   | 2   | –   | 4   | 8   | 2   | 6   | 6   | 2   | 106                        |
| QAXMEH19      | 14      | 38  | 18  | 8   | 6   | –   | 4   | 6   | 2   | 8   | 2   | 2   | 108                        |
| QAXMEH20      | 14      | 40  | 22  | 8   | 4   | –   | 4   | 4   | 2   | 6   | 2   | 2   | 108                        |
| QAXMEH49      | 14      | 42  | 14  | 8   | 2   | –   | 4   | 8   | 2   | 6   | 6   | 2   | 108                        |
| QAXMEH36      | 16      | 36  | 20  | 8   | 4   | –   | 4   | 4   | 2   | 6   | 6   | 2   | 108                        |
| QAXMEH42      | 14      | 36  | 18  | 8   | 4   | 2   | 4   | 8   | 2   | 6   | 6   | 2   | 110                        |
| QAXMEH41      | 14      | 38  | 18  | 8   | 4   | 2   | 4   | 6   | 2   | 6   | 6   | 2   | 110                        |
| QAXMEH46      | 16      | 38  | 16  | 8   | 4   | 2   | 4   | 6   | 2   | 6   | 6   | 2   | 110                        |
| QAXMEH43      | 14      | 36  | 22  | 8   | 4   | 2   | 4   | 6   | 2   | 6   | 6   | 2   | 112                        |
| QAXMEH34      | 14      | 38  | 20  | 8   | 4   | 2   | 4   | 6   | 2   | 6   | 6   | 2   | 112                        |
| QAXMEH37      | 14      | 38  | 20  | 8   | 4   | 2   | 4   | 6   | 2   | 6   | 6   | 2   | 112                        |
| QAXMEH39      | 14      | 38  | 20  | 8   | 4   | 2   | 4   | 6   | 2   | 6   | 6   | 2   | 112                        |
| QAXMEH13      | 14      | 40  | 24  | 8   | 6   | –   | 4   | 2   | 2   | 8   | 2   | 2   | 112                        |
| QAXMEH35      | 16      | 38  | 20  | 8   | 4   | 2   | 4   | 4   | 2   | 6   | 6   | 2   | 112                        |
| QAXMEH40      | 14      | 40  | 20  | 8   | 4   | 2   | 4   | 6   | 2   | 6   | 6   | 2   | 114                        |
| QAXMEH44      | 16      | 38  | 20  | 8   | 4   | 2   | 4   | 6   | 2   | 6   | 6   | 2   | 114                        |
| QAXMEH45      | 16      | 40  | 18  | 8   | 4   | 2   | 4   | 6   | 2   | 6   | 6   | 2   | 114                        |
| QAXMEH47      | 16      | 44  | 22  | 8   | 4   | 2   | 4   | 6   | 2   | 6   | 6   | 2   | 122                        |

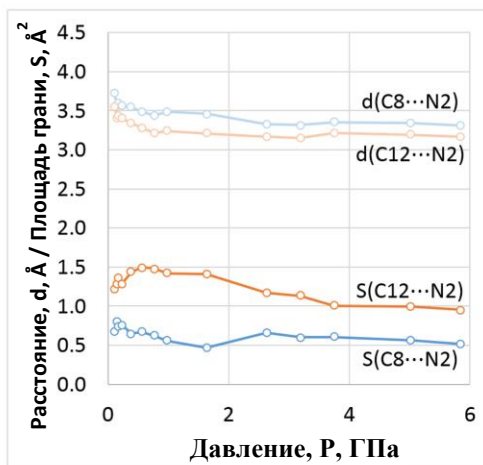
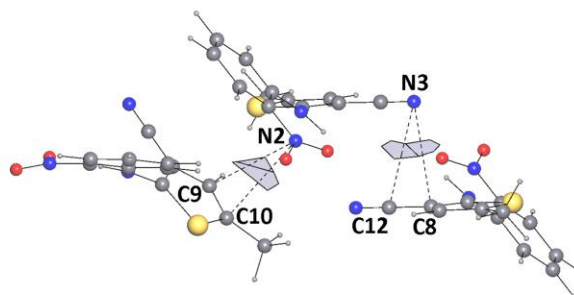
## Полиморф Y

Внутримолекулярный контакт H...N



## Полиморф ОР

Межмолекулярные контакты C...N



## Полиморф ОР

Межмолекулярные контакты C...S

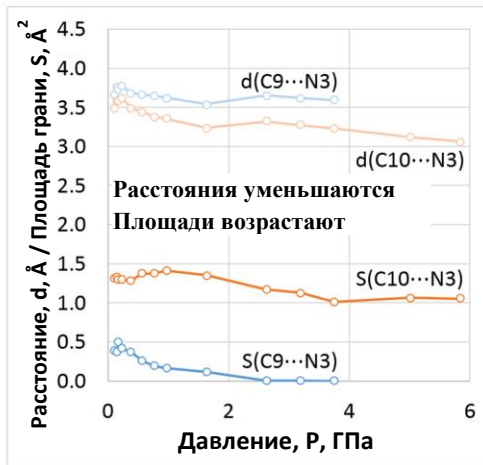
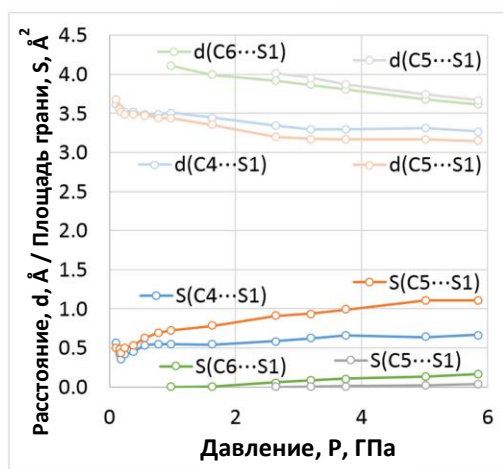
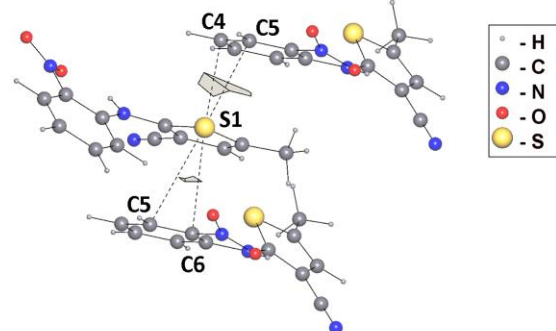


Рисунок П1 — Характеристики некоторых меж- и внутримолекулярных невалентных контактов в полиморфах Y и ОР соединения ROY в зависимости от давления

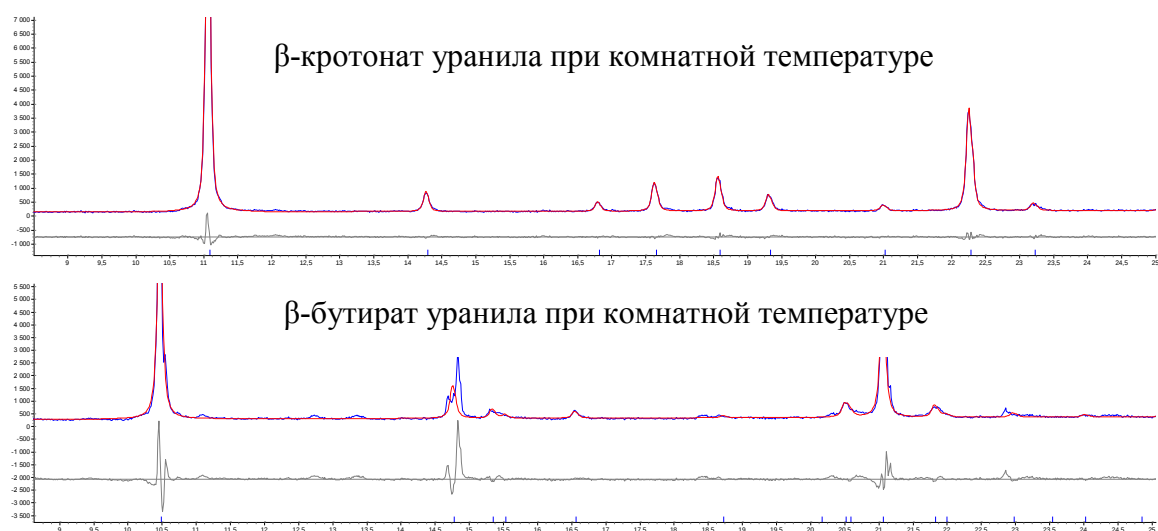


Рисунок П2 — Порошковые рентгенограммы  $\beta$ -кротоната и  $\beta$ -бутирата уранила, полученные при комнатной температуре. Синим цветом обозначены экспериментальные рентгенограммы, красным — расчётные, серым — разница между расчётной и экспериментальной рентгенограммами