

Пирожков Павел Александрович

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

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Самара — 2025

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

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

Официальные оппоненты:

Буланов Евгений Николаевич, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», кафедра неорганической химии, заведующий кафедрой;

Шорец Ольга Юрьевна, кандидат геолого-минералогических наук, филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, лаборатория структурной химии оксидов, старший научный сотрудник.

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск.

Защита состоится 22 декабря 2025 года в 13:30 на заседании диссертационного совета 24.2.379.04 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, Самарский университет, корпус 22-в, зал заседаний, аудитория Л-13.

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

Автореферат разослан «____» октября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Савченков Антон Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, метод полиэдров Вороного-Дирихле не дает информации об энергии взаимодействий, сложность квантовой теории Бейдера значительно ограничивает область ее применения. 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.

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 взаимодействий 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) 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 «2nd 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 «26th 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).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, степень её разработанности, а также её практическая и теоретическая значимость; сформулированы цели и основные задачи исследования; указаны научная новизна и положения, выносимые на защиту.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Глава содержит краткую характеристику химии урана: способы получения простого вещества, электронное строение, характерные степени окисления. Приводится более подробное описание комплексных соединений иона-уранила как наиболее устойчивой формы урана в растворах при атмосферных условиях.

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 (UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , 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 близких по химическому составу соединений. Обнаруженные структуры распределялись по группам в соответствии с идентичностью мотива упаковки, который определяли путём расчёта состава координационных сфер. Все 136 структура были распределены по 43 группам в зависимости от мотива упаковки.

Для расчёта состава координационных сфер выбирался центральный атом металла, и все лиганды стягивались в одну точку. Тогда получалось, 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.

Глава также посвящена проблеме конформационного полиморфизма и включает описание ряда примеров высокополиморфных систем, таких как ROY, арипипразол, флуфенамовая кислота, галунисертиб.

Особое внимание уделяется обсуждению некоторых методов анализа кристаллической структуры: стереоатомной модели, методу поверхностей Хиршфельда, квантовой теории атомов в молекулах Бейдера.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вторая глава посвящена описанию синтеза новых соединений и исследованию их свойств.

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

Полиморф β -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) (0.200 г, 0.70 ммоль), бутановой кислоты (0.550 г, 6.25 ммоль) и карбоната кобальта (0.080 г, 0.67 ммоль) в 10 мл смеси воды и этанола (1:1).

Синтезы проводили при перемешивании и нагревании до 50°C. Нерастворимый осадок отфильтровывали, раствор выдерживали при комнатной температуре для испарения растворителя до образования жёлтых кристаллов.

Для синтеза Mg-, Ca- и Sr-содержащих соединений с комплексным трикротонатоуранилат-ионом навески карбоната магния/кальция/стронция (0.042/0.050/0.074 г, 0.50 ммоль) вносили в 10 мл водного раствора, содержащего кротоновую кислоту (0.086 г, 1.00 ммоль), при перемешивании и нагревании до 80°C. К полученному раствору приливали ацетон (1:1) и вносили навеску α -кротоната уранила (0.238 г, 0.50 ммоль). Спустя 2-5 дней при комнатных условиях образовались жёлтые прозрачные кристаллы, имеющие форму призм.

Рентгеноструктурный эксперимент был проведён при помощи дифрактометра Bruker Quest с использованием MoK_α излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Асимметричные части ячейки синтезированных соединений приведены на рис. 1. Основная кристаллографическая информация о новых соединениях приведена в табл. 1.

Для подтверждения фазового состава был также проведён рентгенофазовый анализ на дифрактометре Bruker D8 Advance, который показал, что в синтезах β -полиморфов образовалось по одной фазе.

Инфракрасная спектроскопия β -полиморфов кротоната и бутирата уранила была проведена на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801, а производных иона уранила с катионами Mg, Ca и Sr – на спектрометре PerkinElmer Spectrum 100 FTIR путём прессования в таблетки с KBr.

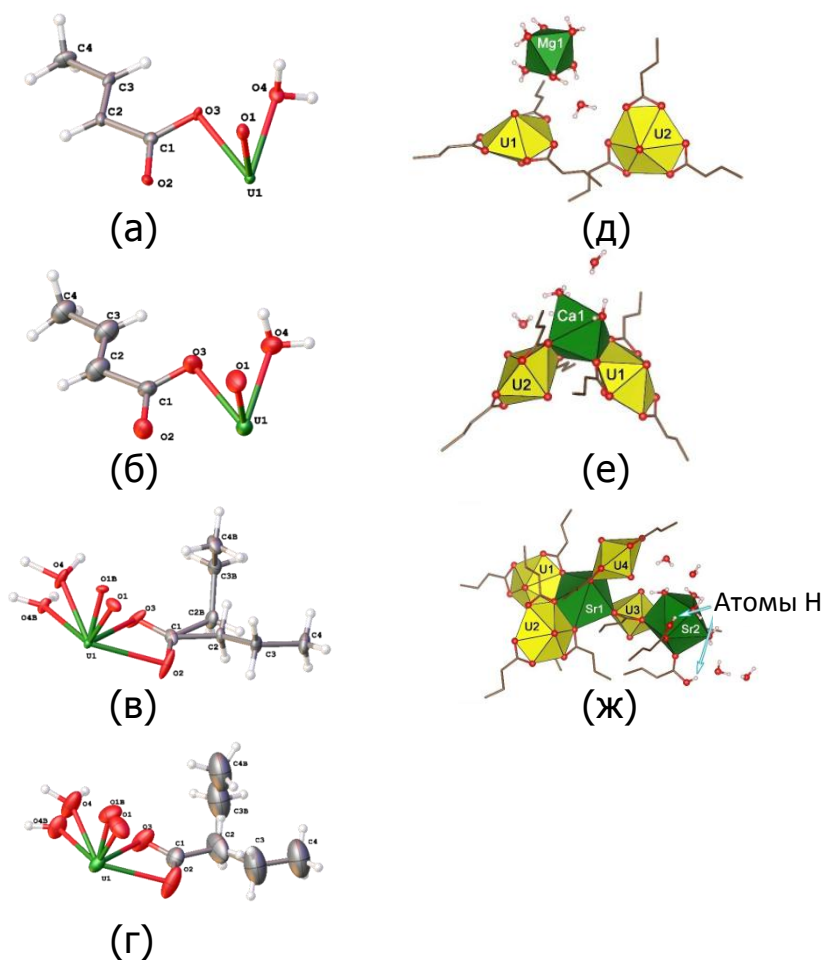


Рисунок 1 – Асимметричные части ячеек β - $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ при 100 (а) и 295 (б) К, β - $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ при 100 (в) и 295 (г) К, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (д), $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (е), $\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH})_2[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (ж)

Таблица 1 — Кристаллографические данные полученных в рамках настоящей работы соединений иона уранила

№ п/п	Формула	Пр.гр., Z	a, b, c, Å	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	R_f
1	$\beta\text{-UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (100 К)	$C2/m$, 2	10.5077(6), 7.6105(9), 7.8398(7)	90, 94.370(3), 90	0.0444
2	$\beta\text{-UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (295 К)	$C2/m$, 2	10.5644(6), 7.6538(6), 7.9995(5)	90, 95.090(6), 90	0.0289
3	$\beta\text{-UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (100 К)	$P2_1/n$, 2	9.0843(2), 7.8139(2), 10.3807(3)	90, 113.9512(10), 90	0.0330
4	$\beta\text{-UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (295 К)	$P2_1/n$, 2	9.5249(4), 7.7701(3), 10.4994(5)	90, 115.287(2), 90	0.0429
5	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$, 2	10.395(8), 13.235(10) 16.361(13)	70.150(15), 71.692(19), 85.405(15)	0.0450
6	$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$, 4	14.0298(6), 16.7600(7) 16.9066(8)	90, 108.5780(10), 90	0.0676
7	$\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH})_2[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$, 2	12.886(3), 15.798(3) 21.821(4)	107.69(3), 100.13(3), 91.20(3)	0.0685

При анализе полиморфных структур β -кротоната и β -бутирата уранила нами была предпринята попытка идентификации температур фазовых переходов. Термогравиметрический анализ (ТГА) на анализаторе TA Instruments SDT650 показал, что исследуемые образцы устойчивы при температуре ниже 40-50°C. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) на калориметре Discovery DSC 25 (TA Instruments) тепловых эффектов ниже температуры разложения не выявила (рис. 2).

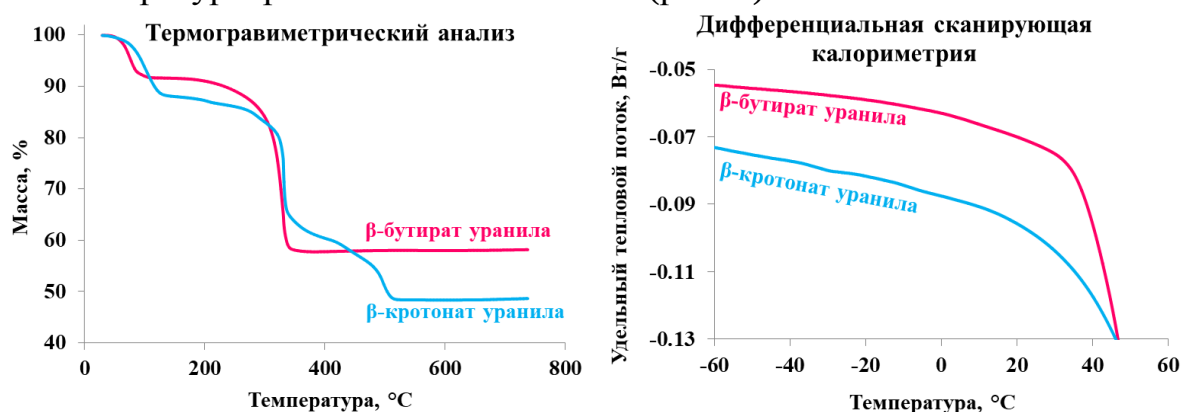


Рисунок 2 — Результаты термогравиметрического анализа (слева) и дифференциальной сканирующей калориметрии (справа) для β -полиморфов кротоната и бутирата уранила

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Настоящая глава включает четыре части.

В *первой части* представлен анализ конформационных полиморфов 2-(фениламино)никотиновой (I), 2-(2-метил-3-хлорфенил)амино)никотиновой (II), N-(2-метил-3-хлорфенил)антраниловой (III) и 2-(метилфениламино)никотиновой (IV) кислот. Особенностью рассматриваемых соединений является их конформационная гибкость, которую будем в дальнейшем характеризовать углом между плоскостями ароматических колец, $\theta_{\text{цикл}}$.

Анализ межатомных контактов был произведен при помощи метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (МПВД), в рамках которого вводится понятие о критерии k -Ф. В соответствии с этим критерием, 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.

Тот факт, что полиморфные структуры четырёх рассматриваемых кислот действительно являются конформационными полиморфами, был подтверждён благодаря критерию k -Ф.

В указанных структурах был проанализирован весь комплекс межатомных контактов в рамках стереоатомной модели строения кристаллов. Отмечено, что молекулы в структурах TOKSAO (соединение I) (здесь и далее код структуры в CSD обозначен шестью заглавными латинскими буквами с добавлением цифр в некоторых случаях), VIXGIY07 (соединение II) и молекула

С в КАХХАІ03 (соединение III) имеют максимальный среди других соответствующих полиморфов парциальный вклад межмолекулярного контакта Н/С и минимальный – Н/Н. Это свидетельствует о высоком вкладе π -стэкинга в формирование этих структур.

Анализ изменения невалентных контактов в полиморфных кристаллических структурах позволил выявить преобладающий тип полиморфизма (конформационный или упаковочный). Для этого был использован графический метод визуализации изменения невалентных контактов в зависимости от угла между плоскостями ароматических колец, $\theta_{\text{цикл}}$. Графики для соединения I (рис. 3а) отличаются наличием локальных монотонных участков, однако монотонность на полном диапазоне углов отсутствует. Это указывает на реализацию упаковочного полиморфизма наряду с конформационным.

Аномальные изменения контактов N1/H6 и N1/H3 в соединении II при $\theta_{\text{цикл}} = 40^\circ$ (рис. 3б) связаны с тем, что структурной единицей является цвиттер-ион. Если анализировать те контакты, которые слабо зависят от миграции протона, например, H10/-CH₃, то для них прослеживается отсутствие точек экстремума и монотонное изменение площади граней, что говорит о преобладании конформационного полиморфизма для данного соединения.

В соединениях III и IV изменение площади граней внутримолекулярных контактов происходит скачкообразно (рис. 3в и 3г), что свидетельствует о высоком вкладе упаковочного полиморфизма.

Вторая часть посвящена анализу межатомных контактов в полиморфах Y и OP соединения ROY (5-метил-2-(2-нитрофенил)аминотиофен-3-карбонитрил), для которых при различных давлениях (до 5.8 ГПа) и температурах (от 40 до 295 К для полиморфа OP) [1, 2] было расшифровано 11 и 19 кристаллических структур соответственно. Известно, что полиморф Y при изменении давления меняет окраску от жёлтого к оранжевому и красному, что делает её кандидатом для использования в качестве датчика давления.

В результате анализа было обнаружено, что в трёх кристаллических структурах полиморфа OP 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.

Следовательно, существование трёх кристаллических структур с одинаковым набором внутримолекулярных невалентных контактов, в которых идентичные молекулы упакованы по-разному, обусловлено исключительно упаковочным полиморфизмом. Таким образом, указанную в первой части проблему определения ведущего типа полиморфизма (конформационный или упаковочный) можно решить не только графически, но и на основании анализа числа невалентных внутримолекулярных и межмолекулярных контактов.

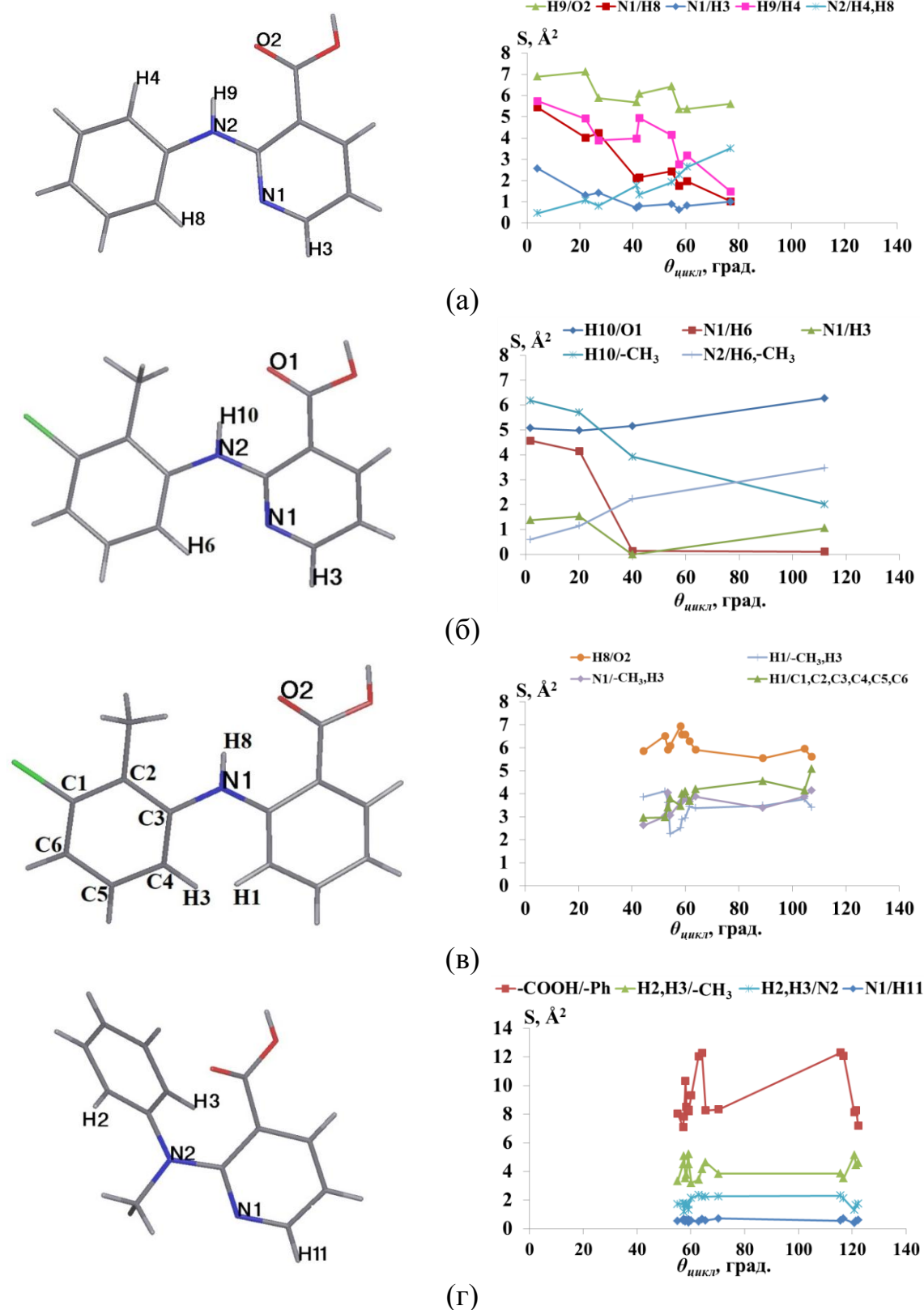


Рисунок 3 — Изменение площади граней некоторых внутримолекулярных невалентных контактов или их совокупностей в зависимости от угла между плоскостями ароматических колец, $\theta_{\text{цикл}}$, в соединениях I (а) – IV (г)

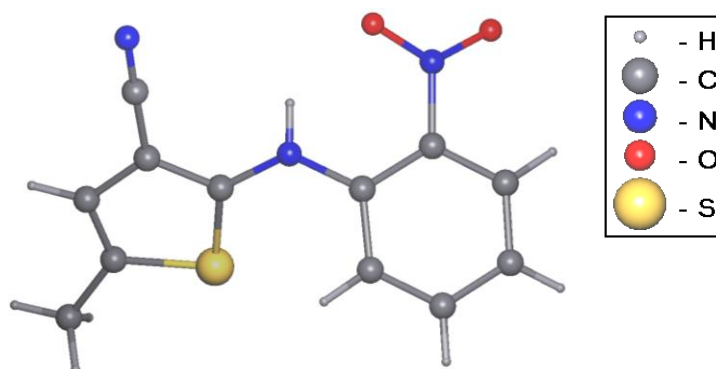


Рисунок 4 — Структурная формула молекулы ROY

Приведённые на рис. 5 графики позволяют оценить, какие типы контактов подвержены влиянию давления или температуры в большей степени.

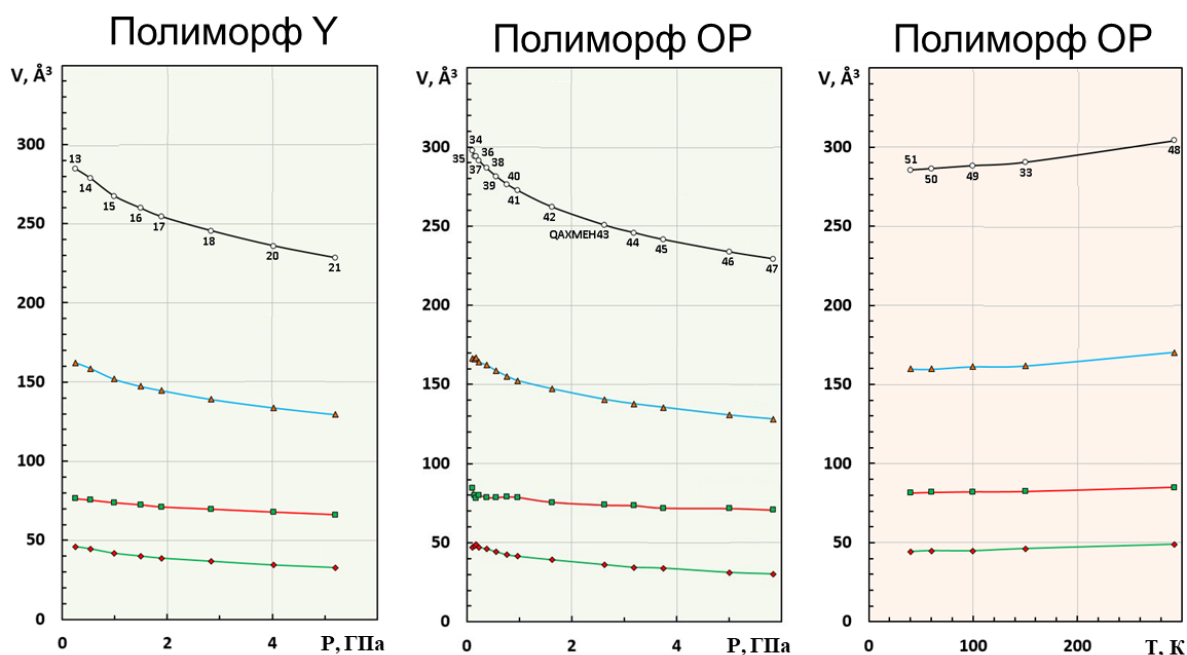


Рисунок 5 — Влияние давления и температуры на объём МПВД (чёрные кривые) и на суммарный объём пирамид, отвечающих межмолекулярным (голубые кривые), валентным (красные кривые) и внутримолекулярным невалентным контактам (зелёные кривые). Цифры на чёрных кривых обозначают код структуры в CSD (например, 51 соответствует структуре QAXMEN51)

Повышение давления приводит к монотонному уменьшению объёма МПВД, суммарного объёма пирамид, отвечающих межмолекулярным, валентным и внутримолекулярным невалентным контактам. Из рис. 5 следует, что объём МПВД при максимальном и минимальном давлениях различается на 56 и 69 Å³ для полиморфов Y и ОР 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 ОР, однако процентное распределение сохраняется.

Таким образом, изменению внешних условий в большей степени подвержены межмолекулярные контакты.

При давлении выше 1.89 ГПа нами было отмечено появление межмолекулярных контактов N/N в структуре полиморфа У. Примечательным оказывается то, что, по данным абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра [1] при различных давлениях, 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). Это может являться одной из причин резкого изменения цвета полиморфа У при увеличении давления.

В *третьей части* содержится описание особенностей строения полученных в данной работе полиморфных структур β -кротоната и β -бутирата уранила.

Во всех четырёх модификациях (α - и β -кротонат, α - и β -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. Структуры являются островными с кристаллохимической формулой молекулярных частиц $AB_2^{01}M_2^1$, где $A = UO_2^{2+}$, B^{01} – карбоксилат-ион, $M^1 = H_2O$. Указанный тип координации является достаточно распространённым среди карбоксилатных комплексов уранила.

Был проведён анализ невалентных контактов при помощи метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле в полученных соединениях. Молекулы изучаемых карбоксилатов уранила взаимодействуют друг с другом преимущественно за счёт межмолекулярных невалентных контактов Н/Н и Н/О (рис. 6).

Касательно характеристических контактов, из рис. 6 следует, что структуры кротоната уранила таковых не содержат. Среди бутиратов уранила (рис. 6б) можно отметить наличие контакта С/С в β -полиморфе при 295 К 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.

Молекулы воды не только довершают заполнение координационных сфер атомов урана, но и вносят существенный вклад в межмолекулярные взаимодействия. Атомы водорода молекул воды образуют водородные связи с атомами кислорода карбоксилат-ионов, в результате чего мооядерные частицы образуют слои (001) в β -кротонате и β -бутирате уранила.

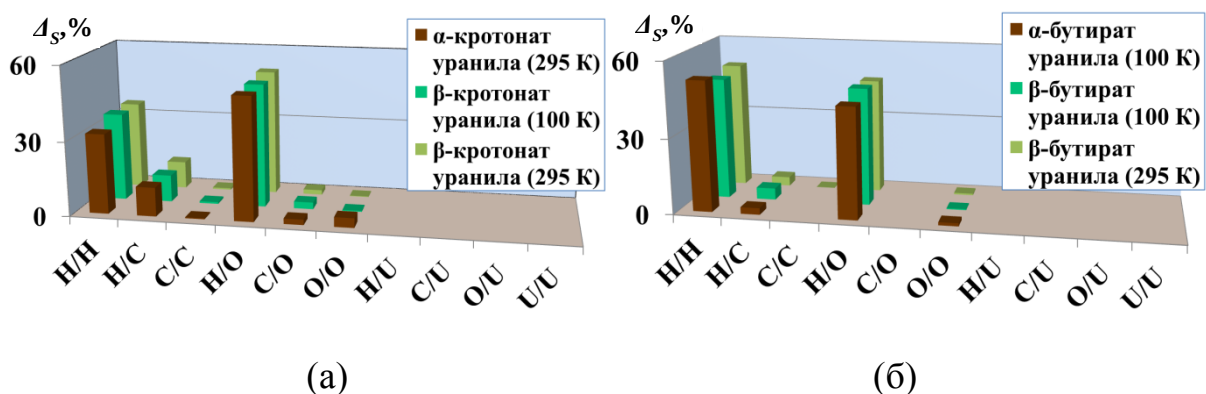


Рисунок 6 — Парциальный вклад межмолекулярных контактов в формирование МПВД в полиморфах кротоната (а) и бутирата (б) уранила. Парциальный вклад выражен в процентах от общей площади поверхности МПВД. В скобках указана температура проведения рентгеноструктурного эксперимента

Анализ упаковок молекул помогает выявлять изменение кристаллической структуры в зависимости от природы структурных фрагментов. Объём ПВД атома урана в урановой подрешётке, V_{UU} , позволяет оценить происходит ли в этом случае сближение или отдаление молекулярных частиц. Возрастание молекулярной массы лиганда и насыщение углеводородной цепи приводят к увеличению V_{UU} (рис. 7).

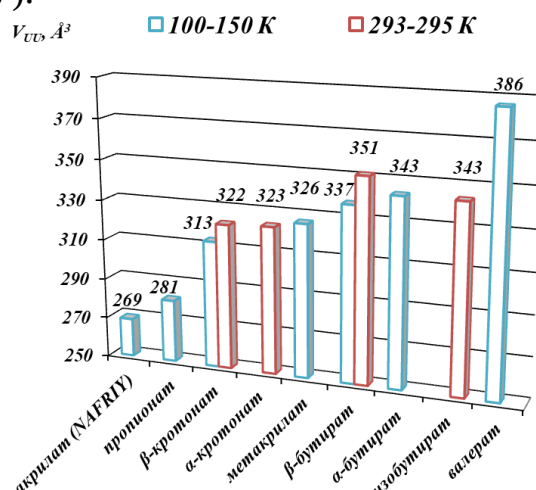


Рисунок 7 — Диаграмма зависимости объёма ПВД атома урана в урановой подрешётке, V_{UU} , от природы углеводородной цепи при пониженной и комнатной температурах проведения рентгеноструктурного эксперимента

Четвёртая часть посвящена особенностям кристаллических структур, содержащих уранил-ион с остатком кротоновой кислоты и катионами щелочноземельных металлов: Mg, Ca и Sr. Указанный ряд новых соединений в целях сравнения дополнили аналогичным соединением с катионом Ba, которое было получено нами ранее [3]. Поскольку, несмотря на близкий химический состав, кристаллические структуры четырёх рассматриваемых производных заметно отличаются друг от друга, нами была предпринята попытка охарактеризовать кристаллохимическую роль внешнесферного катиона металла.

Все атомы структуры $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ занимают общие позиции, и некоторые алкильные радикалы эквивалентно разупорядочены по двум позициям. Асимметричная часть ячейки приведена на рис. 1д. 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 $A' = \text{Mg}^{2+}$, $M^1 = \text{H}_2\text{O}$, $A = \text{UO}_2^{2+}$, $B^{01} = \text{C}_3\text{H}_5\text{COO}^-$. Сравнивая кристаллическую структуру этого соединения с найденными нами 136 примерами, можно прийти к выводу о том, что его мотив упаковки является уникальным и ранее не встречался среди родственных соединений.

Атомы структуры соединения $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ занимают общие позиции, и часть С, Н и О атомов эквивалентно разупорядочены по двум позициям. Асимметричная часть ячейки показана на рис. 1е. Эта структура также содержит фрагменты $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$, которые 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 $B^{01} = \text{C}_3\text{H}_5\text{COO}^-$, $M^1 = \text{H}_2\text{O}$. Мотив упаковки, так же как и у соединения с Mg, является уникальным.

Структуры 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. Асимметричная часть ячейки продемонстрирована на рис. 1ж. Единственная разница структур с точки зрения состава, которая не даёт назвать их изоструктурными, заключается в том, что структура со Sr содержит 3.5 кристаллизационных молекулы воды, а с Ba – 3. Такой мотив упаковки характерен лишь для этих двух соединений.

Структурными единицами в кристаллах 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 $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$.

Атом урана во всех четырёх соединениях имеет КЧ, равное 8, а его координационным полиэдром является гексагональная бипирамида. Длина связи между атомом урана и аксиальными атомами кислорода ($\text{O}_{\text{акс.}}$) находится в диапазоне 1.736(10)-1.784(4) Å, а между атомом урана и атомами кислорода карбоксилат-ионов – 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 кротоонат-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.

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 объема ПВД вниз по подгруппе (табл. 2) согласуется с увеличением радиуса этих катионов. Наибольшая величина D_A наблюдается для катиона кальция, что находится в согласии с образуемой им уголковой формой молекулярной комплексной частицы.

Таблица 2 — Характеристики щелочноземельных металлов и их полиэдров Вороного-Дирихле в кристаллических структурах с катионами Mg, Ca, Sr и Ba [3]

КП	Mg1O ₆	Ca1O ₇	Sr1O ₈	Sr2O ₈	Ba1O ₈	Ba2O ₈
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. 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. 2). Такой результат согласуется с увеличением радиуса атомов и металлических свойств сверху вниз по подгруппе, а также с увеличением КЧ.

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 ОР являются упаковочными полиморфами, в то время как остальные относятся к конформационным полиморфам.

2. Продемонстрировано, 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 π -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 π -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 K), 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 ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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 (*Обратимый пьезохромизм на молекулярных «винных стеллажах»*) // Chem.Commun. 2015. V. 51, № 53. P. 10608–10611.
2. Funnell N.P., Bull C.L., Ridley C.J., Capelli S. Structural behaviour of OP-ROY at extreme conditions (*Структурное поведение OP-ROY в экстремальных условиях*) // CrystEngComm. 2019. V. 21, № 30. P. 4473–4483.
3. 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 (*Необычные гетероядерные кластеры уранила с алифатическими монокарбоксилатными лигандами и координационными модами ионов кротоната, бутирата и валерата*) // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018, № 18. P. 1869–1876.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, включённых в установленный Министерством науки и высшего образования Российской Федерации перечень, а также в индексы цитирования Scopus и Web of Science:

1. 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 (*Координационные соединения уранила с щелочноземельными металлами и кротонатными лигандами*) // ChemistrySelect. 2019. V. 4, № 29. P. 8416–8423.
2. 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 (*Применение метода для визуализации нековалентных взаимодействий в конформационных полиморфах четырех органических кислот*) // Acta Cryst. B. 2023. V. 79, № 3. P. 233–244.
3. Pirozhkov P.A., Vologzhanina A.V., Savchenkov A.V. New Polymorphic Structures of Uranyl Butyrate and Crotonate (*Новые полиморфные структуры бутирата и кротоната уранила*) // ChemistrySelect. 2024. V. 9, № 18. P. e202401019.
4. 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 (*Количественная оценка и визуализация влияния давления и температуры на атомные взаимодействия в кристаллических структурах методом молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле на примере полиморфов ROY*) // Cryst. Growth Des. 2024. V. 24, № 5. P. 1941–1951.

Научные работы, опубликованные в трудах конференций:

1. Пирожков П.А., Савченков А.В., Вологжанина А.В., Зубавичус Я.В., Дороватовский П.В., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Кротонатоуранилаты щелочноземельных элементов. XXII Всероссийская

конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 23-25 апреля 2019 г.): тезисы докладов. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2019. С. 252.

2. Anton V. Savchenkov, Pavel A. Pirozhkov, Anna V. Vologzhanina, Yan V. Zubavichus, Pavel V. Dorovatovskii, Denis V. Pushkin, and Larisa B. Serezhkina. Advanced crystal-chemical role of secondary metals in a series of uranyl crotonates (*Расширенная кристаллохимическая роль щелочноземельных металлов в ряду кротонатов уранила*). XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction AND Spectroscopy of Minerals. Dedicated to the memory of Academician E.S. Fedorov (1853 – 1919). Book of Abstracts. Апатиты, Изд-во КНЦ РАН, 2019. С. 136.

3. Пирожков П.А., Савченков А.В. Конформационный полиморфизм 2-(фениламино)никотиновой кислоты. Современные аспекты химии: материалы VII молодежной школы-конференции; Пермский государственный национальный исследовательский университет. Пермь, 2020, С. 136.

4. Пирожков П.А., Савченков А.В. Невалентные взаимодействия в высокополиморфных модификациях производных фенамовой кислоты. Тезисы докладов X Национальной кристаллохимической конференции. Приэльбрусье. 5 – 9 июля, 2021. С. 291-292.

5. Пирожков П.А. Применение метода визуализации для анализа невалентных взаимодействий в структурах конформационных полиморфов. Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022», секция «Химия». Москва, 11-22 апреля, 2022. С. 410.

6. А.В. Савченков, П.А. Пирожков. Описание строения кристаллов при помощи полиэдров Вороного-Дирихле на примере высокополиморфных систем. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (1–7 июля 2022 г., Улан-Удэ – оз. Байкал). С. 150.

7. Пирожков П.А., Савченков А.В. Особенности строения новых полиморфных модификаций карбоксилатов уранила. Сборник тезисов X Российской конференции с международным участием "Радиохимия-2022". Санкт-Петербург, 26-30 сентября, 2022. С. 37.

8. Pirozhkov P.A., Savchenkov A.V. Analysis of Noncovalent Interactions in the Polymorphic Structures of N-(3-Chloro-2-methylphenyl)anthranilic Acid (*Анализ нековалентных взаимодействий в полиморфных структурах N-(2-метил-3-хлорфенил)антраниловой кислоты*). 2nd International symposium "Noncovalent interactions in synthesis, catalysis, and engineering". Moscow, 14-16 November 2022. P. 100.

9. Pirozhkov, P. & Savchenkov, A. Study of noncovalent contacts alteration in conformational polymorphs of 2-[methyl(phenyl)amino]nicotinic acid (*Изучение изменения нековалентных контактов в конформационных полиморфах 2-(метилфениламино)никотиновой кислоты*) // 26th Congress and

General Assembly of the International Union of Crystallography, 22-29 August, 2023, Melbourne, Australia. Acta Cryst. A79, C1275. 2023.

10. А.В. Савченков, П.А. Пирожков, А.В. Вологжанина, Д.В. Пушкин. Комплексы уранила с анионами трифтормасляной кислоты. Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023», посвящённая 65-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и 85-летию академика Бориса Александровича Трофимова: Сборник тезисов докладов / г. Иркутск, (4-8 сентября 2023 г.). – Иркутск: Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 2023. С. 193.

11. Юсупова М.В., Пирожков П.А., Вологжанина А.В., Савченков А.В. Синтез и строение нового комплекса уранила с анионом кротоновой кислоты и катионом бария. XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 16-18 апреля 2024 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2024. С. 257.

12. Пирожков П.А., Савченков А.В. Сравнение некоторых кристаллографических характеристик карбоксилатов уранила и нептунила. Тезисы докладов XI Национальной кристаллохимической конференции. Нальчик, 1-5 июля 2024. С. 240-241.

13. Юсупова М.В., Пирожков П.А., Савченков А.В. Анализ кристаллических структур кротонато- и метакрилатоуранилатов металлов IA и IIA групп. Тезисы докладов XI Национальной кристаллохимической конференции. Нальчик, 1-5 июля 2024. С. 319-320.

14. Савченков А.В., Пирожков П.А., Сережкин В.Н. Применение метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле для количественного описания и визуализации изменений в системах реализующихся межатомных взаимодействий в структурах кристаллов при изменении давления и температуры. Тезисы докладов XI Национальной кристаллохимической конференции. Нальчик, 1-5 июля 2024. С. 259-260.