

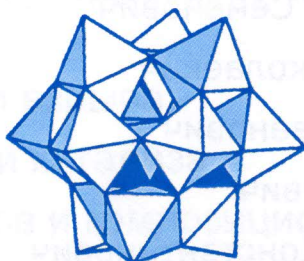
**Российская академия наук  
Секция кристаллохимии научного совета по  
кинетике и реакционной способности  
Институт проблем химической физики РАН**



02097305

# **IV Национальная кристаллохимическая конференция**

**сборник тезисов**



**ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ  
БЕСПЛАТНЫЙ  
ЭКЗЕМПЛЯР**

**Черноголовка, 26-30 июня 2006 года**

where the most strong chemical bonds Hg-Y, M-Y, Hg-Hg (~ 3.5 Å), Hg-M are concentrated. By analogy with the oxo-centered tetrahedron [Me<sub>4</sub>O] (Me = Cu, Pb, Ln...) it may be called a Y-centered one. The cation tetrahedra around the anion have sufficiently stable characteristics. For instance, the Hg-Hg edges lie between 3.56-3.60 Å, Cu-Cu - 4.08-4.14, Hg-Cu - 3.8-3.90, Hg-Ag - 3.63-4.08 Å, and the Ag-Ag edges – between 4.56-4.83 Å. Taking into account the small variations of the cation-anion spacings (Hg-S = 2.35-2.38; Cu-S = 2.26-2.32; Ag-S = 2.49-2.63 Å), we may assume that the (Hg,M)<sub>4</sub>Y tetrahedron is a “rigid” atomic fragment or a “building block” involved in the crystal structure as a whole. This is caused by the already known covalent interactions Hg-S and Hg-Hg as well as by less studied M-S, M-Hg, and M-M. The chains, layers, and frameworks of (Hg,M)<sub>4</sub>Y tetrahedra form a “skeleton” and, thus, determine the structure form and the sizes of elementary cells.

C 3-26

### РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКАЛЕННОГО ОБРАЗЦА КЛАТРАТНОГО ГИДРАТА АЦЕТОНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO·6H<sub>2</sub>O

**А.Ю. Манаков<sup>1</sup>, В.Ю. Комаров<sup>1</sup>, А.Г. Огиенко<sup>1</sup>, А.И. Анчаров<sup>2</sup>, М.А. Шеромов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия,*

<sup>2</sup> *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,*

<sup>3</sup> *Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск Россия*

Водные каркасы немногих структурно изученных к настоящему времени клатратных гидратов высокого давления содержат, как правило, один тип полиэдрических полостей со значительным количеством напряженных граней. Молекулы гостя в полостях таких каркасов кристаллографически эквивалентны и имеют одинаковое окружение. В последнее время было проведено моделирование возможных топологических типов полиэдрических каркасов этого класса (В.Ю. Комаров и др., 2005; О. Delgado-Friedrichs et al., 2005), показавшее существование ограниченного их числа для полиэдрических полостей с заданным количеством граней. Так, существует всего 23 вида упаковок симметрически эквивалентных простых 14-гранников; упаковки полиэдров с меньшим числом граней невозможны. Дальнейшее экспериментальное изучение газовых гидратов при высоких давлениях необходимо для развития кристаллохимии как соединений этого класса, так и соединений с топологически родственными каркасами (клатрасилы, полупроводниковые клатраты и др.).

В данной работе представлены результаты рентгеноструктурного исследования гидрата ацетона, стабильного при давлениях выше 120 МПа. Синтезированный нами образец этого соединения был закален от давления 800 МПа при температуре жидкого азота, после чего для него была получена серия порошковых дифрактограмм при атмосферном давлении в интервале температур 78 – 263 К.

Из экспериментальных данных определены пространственная группа, параметры элементарной ячейки ( $P2_12_12_1$ ,  $a = 12.764 \pm 0.007$  Å,  $b = 11.203 \pm 0.012$  Å,  $c = 6.587 \pm 0.003$  Å,  $V = 942.0 \pm 1.2$  Å<sup>3</sup> при 85 К) и структурный тип гидрата – РС-III, который ранее был известен только для клатратного гидрата тетрагидрофурана C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O·6H<sub>2</sub>O. Полученные кристаллографические данные позволяют определить стехиометрию гидрата как (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO·6H<sub>2</sub>O. На примере гексагидрата ацетона мы впервые столкнулись с новым явлением, не известным для существующих при низких давлениях газовых гидратов – понижением симметрии хозяйского каркаса вследствие упорядочения гостевой подсистемы. Необходимо отметить, что для газовых гидратов высокого давления до сих пор были выявлены только случаи частичного упорядочения в гостевой подсистеме (например, в гидрате SF<sub>6</sub> типа КС-I при 9.3 кбар, 293 К) не приводившие к понижению симметрии структуры гидрата в целом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 05-03-32378 и Интеграционного проекта СО РАН.

## X-RAY DIFFRACTION STUDY OF QUENCHED SAMPLE OF HIGH-PRESSURE CLATHRATE HYDRATE OF ACETONE (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO·6H<sub>2</sub>O

Andrey Yu. Manakov<sup>1</sup>, Vladislav Yu. Komarov<sup>1</sup>, Andrey G. Ogienko<sup>1</sup>, Aleksei I. Ancharov<sup>2</sup>,  
Michail A. Sheromov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation,*

<sup>2</sup> *Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation;*

<sup>3</sup> *Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation.*

The development of the crystal chemistry of high-pressure clathrate hydrates as well as structurally related compounds (e.g. clathrasils, "clathrate semiconductors" etc.) makes essential the acetone expansion of experimental structural data. In this work, we report results obtained for a sample of clathrate hydrate (stable at pressures above 120 Mpa), which was quenched and then studied at ambient pressure.

The processing of powder X-ray diffraction data shows that the hydrate crystallizes in the space group  $P2_12_12_1$  with unit cell parameters  $a = 12.764 \pm 0.007 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.203 \pm 0.012 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.587 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $V = 942.0 \pm 1.2 \text{ \AA}^3$  (ambient pressure, 85 K). The hydrate has a host water framework of Orthorhombic Structure III type, which was previously discovered for tetrahydrofuran hexahydrate C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O·6H<sub>2</sub>O. The obtained data make it possible to describe the stoichiometry of this compound as (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO·6H<sub>2</sub>O. The symmetry of the host framework of this acetone hydrate is reduced due to ordering guests. This phenomenon has not been detected up to now for both ambient pressure and high-pressure clathrate hydrates.

This work was financially supported by RFBR grant 05-03-32378 and Integration project of SB RAS.

C 3-27

### НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ БОРАТОВ В СИСТЕМЕ $n\text{Bi}_2\text{O}_3 - m\text{B}_2\text{O}_3$

Т.И.Мельникова, Г.М.Кузьмичева

*Государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Москва*

В настоящее время нелинейно-оптические свойства обнаружены у  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{CsB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ca}_4\text{CdO}(\text{BO}_3)_3$  и  $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$  и пьезоэлектрические у  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . На сегодняшний день большой интерес представляют бораты висмута: у кристаллов  $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$  обнаружено высокое двойное лучепреломление,  $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  проявляют люминесцентные свойства,  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  – многообещающий материал для нелинейной оптики, а  $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$  могут быть использованы в качестве нелинейно-оптической среды для твердотельных лазеров. Известно, что ряд физических свойств зависит от состава и строения. Поэтому цель данной работы – систематизировать известные структурные данные фаз в системе  $n\text{Bi}_2\text{O}_3 - m\text{B}_2\text{O}_3$  [1-6] и провести сравнительный кристаллохимический анализ с соединениями аналогичных составов.

На основе выявленных структурных особенностей фаз общего состава  $n\text{Bi}_2\text{O}_3 - m\text{B}_2\text{O}_3$ :  $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$  ( $n=12, m=1$ ),  $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$  ( $n=2, m=1$ ),  $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  ( $n=5, m=3$ ),  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  ( $n=3, m=1$ ),  $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$  ( $n=1, m=4$ ) и фаз аналогичного состава  $\text{M}_x(\text{B}_3\text{O}_6)$  с  $\text{M} = \text{H, K, La, (Ba, Zn)}$  и  $\text{M}_x(\text{B}_8\text{O}_{15})$  с  $\text{M} = (\text{K, Al})$  можно сделать следующие выводы:

1. Строение фаз общего состава  $n\text{Bi}_2\text{O}_3 - m\text{B}_2\text{O}_3$  с возрастанием содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  усложняется. С увеличением  $m:n$  увеличивается число координационных полиэдров треугольников ( $\text{BO}_3$ ) и тетраэдров ( $\text{BO}_4$ ), а также усложняется характер их сочленения:

( $r_g(N-CH_3)=1.472(2)$  в метиламине,  $1.456(1)$  в триметиламине), однако амидная связь  $C(O)-N$  ( $1.388(3)$  Å) существенно короче экзосвязи  $N-CH_3$ .

Проведенные нами квантово-химические расчеты геометрии молекул N-фтор (MP2(FC)/сс-pVTZ(seg-opt)) и N-йод (MP2(FC), базис SDB-сс-pVTZ для атома йода и сс-pVTZ для остальных атомов) производных также однозначно предсказывают плоскую конформацию этих молекул в газовой фазе, хотя в связи с большой электроотрицательностью атома фтора можно было бы ожидать пирамидальную конфигурацию атома азота в N-фтор производном. В то же время расчеты MP2(FC) и B3LYP геометрии незамещенного сукцинимиды дают различные результаты: плоскую конформацию в расчете B3LYP/6-311G(3df,2pd) и неплоскую в расчете MP2(FC)/6-311G(df,p).

Работа поддержана грантом РФФИ 05-03-32445а.

### Abstract

The molecular structure of N-chloro, N-bromo and N-methylsuccinimide has been studied by means of GED method and quantum-chemical calculations. Additional *ab initio* investigations were performed for succinimide and its N-iodo and N-fluoro derivatives. Some features of geometrical structure of these molecules in vapor and crystal phases is discussed.

С 8-3

### СЖИМАЕМОСТЬ ВОЛОКНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ: ДИФРАКТОМЕТРИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**А.Ю. Лихачева, Ю.В. Сереткин, А.Ю. Манаков, С.В. Горяйнов, А.И. Анчаров,  
М.А. Шеромов**

*Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск*

Для изучения влияния индуцированной давлением сверхгидратации на эластичные свойства микропористых алюмосиликатов исследовалась сжимаемость волокнистых цеолитов сколецита  $CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$  (*F1d1*) и томсонита  $NaCa_2Al_5Si_5O_{20} \cdot 6H_2O$  (*Pncn*) в проникающей водной среде в камере высокого давления с алмазными наковальнями. Порошковые дифракционные измерения проводились на 4 канале ускорителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН ( $\lambda=0.3675$ Å).

Вблизи 1 ГПа регулярность сжатия сколецита нарушается (рис.1), что связано с дополнительной гидратацией под давлением и частичным заселением исходно вакантных позиций  $H_2O$  в структурных каналах (заселенность при 1.1 ГПа около 10 %). При 1.23 ГПа происходит структурное превращение с увеличением количества молекул  $H_2O$  с 3 (в исходной фазе) до 4.6, увеличением объема на 5.2% и понижением симметрии до *C1*. Подобный эффект наблюдался в структурно близком цеолите натролите [1]. При дальнейшем повышении давления сжатие структуры идет только по осям *a* и *b*.

При сжатии томсонита в воде наклон кривой сжимаемости заметно меньше по сравнению с данными [2], где эксперимент проводился в номинально проникающей среде, содержащей 6% воды. При 1.9 ГПа в томсоните зафиксировано структурное превращение с понижением симметрии ячейки, что не наблюдалось в работе [2]. Все это может быть связано с

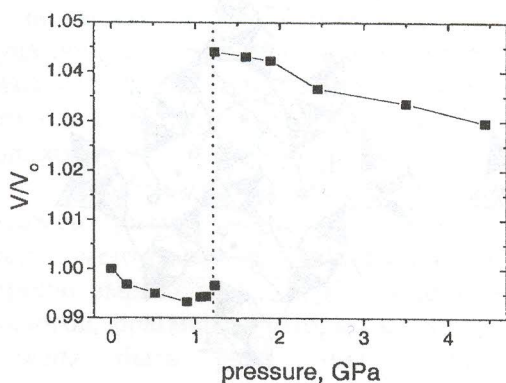


Рис. 1. Сжимаемость сколецита в водной среде

дополнительной гидратацией цеолита под давлением, которая зависит от парциального давления воды в сжимающей среде, и поэтому не наблюдалась при малом содержании воды. Оцененные из наших данных модули упругости  $K_0$  фаз низкого и высокого давления сколецита имеют близкие значения около 150 ГПа, что примерно в три раза превышает модуль упругости сколецита в непроникающей среде ( $K_0 = 54$  ГПа, по данным [3]). В структурно близком натролите дополнительная гидратация не приводит к такому значительному увеличению упругого модуля ( $K_0 \approx 55$  ГПа, [3]), тогда как, например, широкопористый цеолит Na-A, сжатый в воде, имеет  $K_0 = 140$  ГПа [4]. Такое различие может быть связано с тем, что в натролите молекулы воды в основном изолированы друг от друга [1], тогда как в сколеците и в Na-A молекулы воды образуют между собой сложную систему водородных связей, определяющую повышенную упругость всей структуры.

Данная работа поддержана грантами РФФИ 04-05-64351, 06-05-64542.

#### Литература

- [1] Seryotkin et al. (2005) *Eur. J. Mineral.* **17**, 305-313.
- [2] Lee et al. (2004) *Phys. Chem. Mineral.* **31**, 22-27.
- [3] Gatta (2005) *Eur. J. Mineral.* **17**, 411-421.
- [4] Hazen & Finger (1984) *J. Appl. Phys.* **56** (6), 1838-1840.

#### С 8-4

### ИНДУЦИРОВАННАЯ ДАВЛЕНИЕМ СВЕРХГИДРАТАЦИЯ ВОЛОКНИСТОГО ЦЕОЛИТА СКОЛЕЦИТА: СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**А.Ю. Лихачева, Ю.В. Сереткин, А.Ю. Манаков, А.И. Анчаров, М.А. Шеромов**  
*Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск*

Методом порошковой дифрактометрии изучена эволюция структуры сколецита  $CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$  (*F1d1*) в ходе его дополнительной гидратации при сжатии в проникающей водной среде до 1.6 ГПа. Дифракционные измерения проводились на 4 канале ускорителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН ( $\lambda = 0.3675 \text{ \AA}$ ) в камере высокого давления с алмазными наковальнями. При 1.06 ГПа локализованы дополнительные водные позиции с заселенностью  $\sim 10\%$  (Рис.1), что подтверждает формирование сверхгидратированного состояния [1] и объясняет нарушение регулярного сжатия в области 1 ГПа. При 1.2 ГПа в сколеците зафиксирован переход в высокогидратированную фазу с содержанием воды 4.6 молекул  $H_2O$  вместо 3 молекул в исходной фазе.

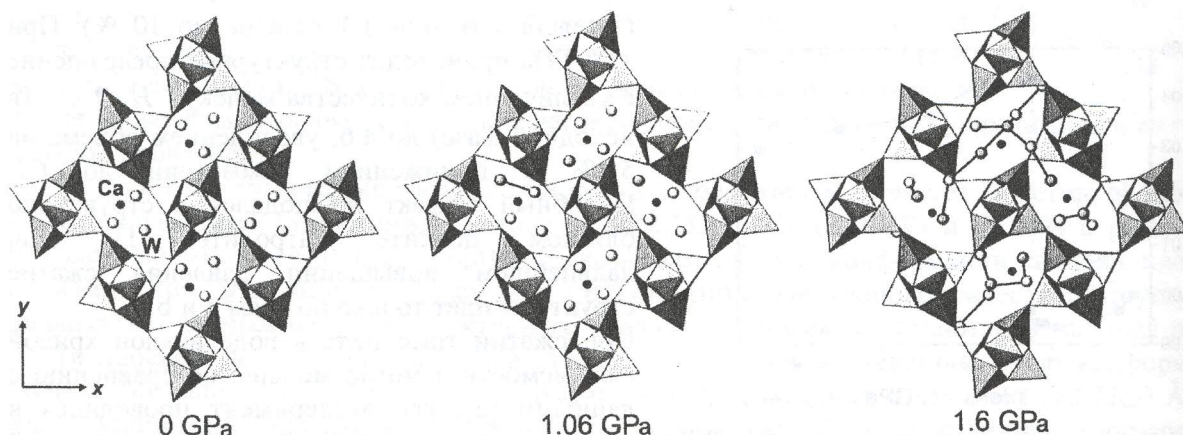


Рис.1. Кристаллическая структура сколецита при нормальных условиях (по данным [2]), 1.06 и 1.6 ГПа. Позиции молекул воды, возникающие при дополнительной гидратации, обозначены большими кружками темно-серого цвета, водородные связи между молекулами воды обозначены сплошными линиями.

При переходе объем возрастает на 5.2%, это связано с расширением структурных каналов в направлении **a** и **b** за счет разворота каркасных цепочек вокруг общих **O** атомов, при этом ячейка сокращается по оси **c** на 1.8%. Такие изменения обусловлены внедрением дополнительных молекул воды в две новые внекаркасные позиции, одна из которых зафиксирована до перехода при 1.06 ГПа. Половина катионов кальция переходит в альтернативные, исходно вакантные позиции, что приводит к понижению симметрии до  $C1$ . Координационное окружение катионов меняется с  $O_4(H_2O)_3$  в исходной фазе на  $O_3(H_2O)_4$  в высокогидратированной фазе; координационный полиэдр представляет уплощенную пентагональную призму. Появление двух новых водных позиций приводит к образованию кластеров из водородно-связанных молекул воды, представляющих короткие зигзагообразные цепочки из 2-6 молекул (рис.1). Возможность образования кластеров  $H_2O$  связывается с дефицитом катионов во внутриканальном пространстве (1 катион кальция) и заселением части катионных позиций молекулами воды. Для сравнения, в высокогидратированном натролите, содержащем 2 катиона натрия на формульную единицу, водородные связи между молекулами воды практически отсутствуют [1].

Данная работа поддержана грантами РФФИ 04-05-64351, 06-05-64542.

#### Литература

[1] Seryotkin et al. (2005) *Eur. J. Mineral.* **17**, 305-313.

[2] Joswig et al. (1984) *Z. Kristallogr.* **166**, 219-223.

## С 9-1

### ФРАГМЕНТАРНАЯ МОДЕЛЬ И ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ РЕНТГЕНОАМОΡФНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко**

*Воронежский Государственный Университет, Воронеж*

Современные технологии всё шире используют нанодисперсные материалы. При переходе к наноразмерам свойства веществ меняются, например, увеличивается прочность нанокристаллического никеля, наночастицы оксида титана оказываются способными к самоочищению и т.д. К нанодисперсным материалам неприменимы стандартные порошковые методы идентификации фаз, т.к. дифракция от таких материалов аналогична дифракции от аморфных веществ.

Основой дифракционного анализа аморфных материалов служит функция радиального распределения атомов (ФРРА). ФРРА является Фурье-образом интерференционной функции, получаемой их экспериментальной кривой интенсивности, и представляет собой обостренную сферически симметричную функцию межатомных расстояний (функцию Патерсона) [1]. Вычисляемая в рамках фрагментарной модели, модельная ФРРА [2] представляет собой ту же функцию, рассчитанную на основе всех межатомных расстояний той или иной кристаллической фазы. Она также однозначно характеризует кристалл в нанодисперсном состоянии, как набор межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей характеризует поликристалл.

Идентификации фаз в нанодисперсном рентгеноаморфном состоянии в рамках фрагментарной модели требует соблюдения следующих условий. Во-первых, экспериментальная ФРРА должна обладать большой областью упорядочения и содержать ~ 10 хорошо выраженных координационных сфер. Во-вторых, модельные ФРРА кристаллических аналогов, фрагменты которых могут присутствовать в исследуемом нанодисперсном материале, должны быть рассчитаны с верхним пределом интегрирования соответствующим экспериментальному значению  $s_{max}$ . При необходимости следует учитывать множитель тепловых колебаний атомов. В-третьих, для идентификации фаз разного формульного состава модельные и экспериментальную ФРРА следует приводить к одной плотности и одному усредненному атому. В-четвертых, сравнивать экспериментальную и модельные кривые можно только по положениям максимумов, т.к. модель строится по структурным данным идеального