

Вологжанина Анна Владимировна

**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ КООРДИНИРОВАННЫХ АТОМОВ
НА СТЕРЕОХИМИЮ ЛАНТАНИДОВ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИЭДРОВ
ВОРОНОГО-ДИРИХЛЕ**

02.00.01 – неорганическая химия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Самара – 2006

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Серезкин Виктор Николаевич

Официальные оппоненты:

академик РАН, профессор

Урусов Вадим Сергеевич

доктор химических наук, профессор

Михайлов Олег Васильевич

Ведущая организация:

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита состоится “13” ноября 2006 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета ДМ 212.218.04 при ГОУ ВПО “Самарский государственный университет” по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО “Самарский государственный университет”.

Автореферат разослан “9” октября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бахметьева Л.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние десятилетия активно ведутся синтез и изучение свойств соединений, содержащих в своем составе атомы лантанидов. Этот интерес обусловлен рядом практически важных свойств таких веществ – электрофизических, магнитных, оптических и др. В частности, среди соединений лантанидов обнаружены высокотемпературные сверхпроводники, соединения с колоссальным магнетосопротивлением, а также люминофоры с каскадной фотолюминесценцией. К настоящему времени известно строение уже более 24 тысяч неорганических и элементоорганических соединений, содержащих атомы лантанидов. Однако отсутствие методов кристаллохимического анализа, не требующих априорных суждений о природе химической связи между взаимодействующими атомами, а также компьютерных программ, позволяющих обрабатывать огромные массивы кристаллоструктурных данных, затрудняло использование уже накопленной информации о строении кристаллических веществ для выявления взаимосвязей между их составом, структурой и свойствами. Необходимость же понимания таких взаимосвязей является актуальнейшей проблемой как кристаллохимии, так и химии в целом. Поэтому для решения ряда задач, представляющих как теоретический, так и практический интерес для химии и кристаллохимии лантанидов было интересно апробировать новые методы кристаллохимического анализа, опирающиеся на использование характеристик полиэдров Вороного-Дирихле.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-03-32315), Федерального агентства по образованию (грант А04-2.11-1084 для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов вузов) и Министерства образования и науки Самарской области (грант 202Е2.5 К).

Целью работы являлся поиск взаимосвязи между составом, строением и некоторыми свойствами кислород- и галогенсодержащих соединений лантанидов. В рамках исследования были поставлены следующие задачи:

- Провести сравнительный кристаллохимический анализ кислород- и галогенсодержащих соединений лантанидов.
- Установить важнейшие факторы, влияющие на характеристики полиэдров Вороного-Дирихле атомов лантанидов в структуре кристаллов.
- Проверить возможность использования характеристик полиэдров Вороного-Дирихле для количественной оценки электронодонорной способности кислородсодержащих лигандов и прогнозирования состава и строения аква-, гидроксо- и нитратсодержащих комплексов лантанидов, а также выявить причины, обуславливающие существование тетраэд-эффекта.
- На примере подрешеток из атомов лантанидов в структуре кристаллических веществ провести проверку принципа максимального заполнения пространства.

Основными новыми научными результатами и положениями, которые автор выносит на защиту, являются:

- Совокупность результатов кристаллохимического анализа 4388 комплексов LnX_n ($Ln = La - Lu$, $X = O, F, Cl, Br, I$), включая данные по геометрическим характеристикам полиэдров Вороного-Дирихле атомов Ln.
- Экспериментальное доказательство, что в комплексах LnX_n объем области действия атомов Ln не зависит от их координационного числа, а определяется валентным состоянием лантанида и природой неметалла X.
- Данные о проявлении тетраэд-эффекта в характеристиках полиэдров Вороного-Дирихле.
- Результаты количественной оценки электронодонорной способности молекул воды, гидроксо- и нитратогрупп в соединениях лантанидов и возможности их использования в кристаллохимическом анализе.
- Сведения о топологических характеристиках химически односортовых подрешеток из атомов Ln в структуре кристаллов 14659 неорганических и координационных соединений.

Научная новизна и практическая ценность работы обусловлены совокупностью результатов систематического исследования особенностей стереохимии атомов лантанидов в кислород- и галогенсодержащих соединениях, впервые проведенного с позиций стереоатомной модели строения кристаллических веществ. С использованием характеристик полиэдров Вороного-Дирихле проведена оценка электронодонорной способности молекул воды, гидроксогрупп и нитрат-анионов при образовании комплексов с лантанидами. Впервые установлено, что атомы лантанидов в структуре известных на сегодняшний день соединений в большинстве случаев стремятся расположиться по мотиву ОЦК решетки. Полученные данные свидетельствуют о том, что атомы лантанидов в структуре кристалла следует аппроксимировать мягкими сферами постоянного объема, количественные характеристики которых позволяют определять валентное состояние атомов металла, выявлять существование фазовых переходов первого и второго рода, а также проводить количественную оценку кристаллохимической стабильности комплексов лантанидов. Результаты работы могут быть использованы в лекционных курсах “Кристаллохимия” и “Неорганическая химия”.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы докладывались на 7 Всероссийских и международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 12 статей в журналах “Журнал неорганической химии”, “Координационная химия” и “Acta Crystallographica”, а также тезисы 7 докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список использованных источников (122 наименования) и приложение. Содержание диссертации изложено на 167 страницах машинописного текста, включает 24 рисунка и 42 таблицы (в том числе 11 таблиц в приложении).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы и практическая значимость работы, сформулирована цель работы, приведены основные новые научные результаты и положения, выносимые на защиту.

Первая глава состоит из двух частей, первая из которых содержит пять разделов. В *первом разделе* рассмотрены особенности химии лантанидов, обусловленные их электронным строением. Обсуждаются современные проблемы кристаллохимии лантанидов (**Ln**): влияние природы лантанида, координированных атомов и условий синтеза на возможность реализации в соединении определенного валентного состояния Ln. Обсуждены гипотезы, объясняющие причины тетрад-эффекта – явления изменения физико-химических свойств и строения химически однотипных соединений (оксидов, гидроксидов, нитратов и др.) лантанидов преимущественно в области Nd-Pm, Gd и Dy-Ho. Во *втором разделе* охарактеризованы основные типы галоген- и кислородсодержащих лигандов в соединениях лантанидов. Анализ природы межатомных взаимодействий в комплексах f-элементов показывает (*третий раздел*), что связи Ln-X (X = O, F, Cl, Br, I) носят преимущественно ионный характер, причем f-электроны практически не участвуют в образовании химических связей, что обуславливает стабильность для лантанидов 18-электронной оболочки. Кроме того, в соединениях лантанидов возможно образование связей металл-металл и, в комплексах с низкими координационными числами (**КЧ**), агостических контактов Ln...H-C. Преимущественно ионный характер связей Ln-X обуславливает большое разнообразие КЧ и форм координационных полиэдров лантанидов. В *четвертом разделе* анализируются причины реализации определенных координационных полиэдров атомов Ln и факторы, обуславливающие их искажение. В *пятом разделе* сформулированы основные закономерности строения и свойств комплексов лантанидов.

Во **второй части** первой главы, состоящей из трех разделов, проведен сравнительный анализ классических и новых методов кристаллохимического анализа. В *первом разделе* обсуждены понятия упаковки, разбиения и покрытия пространства. Во *втором* – показаны затруднения, с которыми при анализе соединений лантанидов сталкиваются классические методы кристаллохимического анализа, основанные на представлении структуры кристалла как плотнейшей упаковки атомов и/или молекул. В *третьем разделе* рассмотрена стереоатомная модель структуры кристаллических веществ [1], в рамках которой атомы аппроксимируются легко деформируемыми сферами постоянного объема, а структура кристалла рассматривается как разбиение Вороного-Дирихле трехмерного пространства.

Полиэдром Вороного-Дирихле (ВД) атома А в окружении атомов {Y_i} называется выпуклый многогранник, поверхность которого образована плоскостями, проведенными через середины отрезков А-Y_i, перпендикулярно этим отрезкам. В общем случае полиэдр ВД атома А имеет состав AX_nZ_m, где X – хи-

мически связанные атомы, n – координационное число атомов А, Z – атомы, образующие невалентные контакты А...Z. Каждому кристаллографическому сорту атомов в структуре кристалла отвечает полиэдр ВД определенной формы и размера, поэтому полиэдр ВД является геометрическим образом атома в кристаллическом поле. При этом объем атомного домена равен объему полиэдра ВД ($V_{ВД}$), число граней полиэдра ВД (N_f) равно сумме валентных и невалентных контактов, образованных атомом А. Телесный угол Ω_i , соответствующий некоторой грани полиэдра ВД, характеризует прочность межатомного взаимодействия. Считая, что валентные возможности атома А распределены по связям А-Х, пропорционально значениям телесных углов Ω_i , количество электронов E_i , которые предоставляются в N-электронную валентную оболочку лантанида атомом X_i , можно найти как

$$E_i = \frac{N \cdot \Omega_i}{100} \quad (1)$$

В частности, для 18-электронной оболочки

$$E_i = 0.18 \cdot \Omega_i, \quad (2)$$

Во второй главе приведены объекты, методика исследования (первая часть) и основные результаты кристаллохимического анализа (вторая часть). В *первом разделе* первой части кратко описан комплекс структурно-топологических программ *TOPOS*, используемый в данной работе. Во *втором разделе* рассмотрены объекты и методология анализа влияния природы координированных атомов на характеристики полиэдров ВД атомов Ln. В базах данных *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* и *Cambridge Structural Database System (CSDS)* были найдены все соединения, содержащие координационные полиэдры LnO_n или $LnHal_n$ ($Hal = F, Cl, Br, I$) с надежно установленной структурой ($R < 0.1$), в которых отсутствует статистическое размещение атомов Ln или X ($X = O, Hal$). Указанным условиям удовлетворяли данные о структуре 2917 соединений, содержащих в своем составе 3903 кристаллографически неэквивалентных координационных полиэдра LnO_n и 337 соединений, содержащих 485 комплексов $LnHal_n$. Рассмотрен метод пересекающихся сфер [2] для определения координационных чисел атомов, в рамках которого каждый атом аппроксимируется двумя сферами с общим центром в ядре атома. Радиус первой сферы, характеризующей условно изолированный атом, равен слейтеровскому радиусу атома (r_s). Радиус второй ($R_{сд}$) равен радиусу сферы, объем которой равен объему полиэдра ВД атома в данной структуре и характеризует химически связанный атом в определенном кристаллическом поле. В качестве критерия образования между двумя атомами в структуре соединения сильной химической связи принято одновременное наличие двух (Π_2), трех (Π_3) или всех четырех (Π_4) возможных парных пересечений указанных сфер этих атомов, а перекрывание внешних сфер (Π_1) или отсутствие перекрываний (Π_0) отвечает невалентным контактам и при определении КЧ не учитывается.

В *третьем разделе* обсуждены основные положения метода кристаллохимического анализа координационных соединений с полидентатно-мостиковыми σ -лигандами [3]. Предлагаемый подход опирается на анализ кристаллохимических формул (КХФ), заменяющих словесное или графическое описание основных особенностей топологии структуры соединения. Число атомов лиганда, участвующих в образовании координационных связей с атомами металла А, называется общей дентатностью (D_i). Она обозначается буквенным символом: М – моно-, В – би-, Т – тридентатность. Характер окружения лиганда атомами А обозначается надстрочными цифровыми индексами в символе D_i^{mbt} , последовательность которых определяет «парциальную» дентатность лиганда по отношению к каждому из атомов А (соответственно m – моно-, b – би-, t – тридентатность), а сама цифра – количество атомов А, по отношению к которым лиганд проявляет данную дентатность. С целью систематизации данных о топологии структурных группировок $[Ln_nX_b]$, реализующихся типах координационных полиэдров и типе их сочленения для всех галоген- и кислородсодержащих соединений были определены КХФ комплексных группировок, содержащихся в структуре кристаллов.

В *четвертом разделе* изложена методика проведения анализа электронодонорной способности кислородсодержащих лигандов в соединениях лантанидов. В основе метода, позволяющего изучить влияние природы лиганда на стереохимию лантанидов, лежит предположение о повышенной устойчивости для атомов Ln 18-электронной оболочки. При этом постулируется, что:

- В рассматриваемых соединениях лантаниды находятся в виде ионов Ln^{3+} и за счет своих вакантных валентных орбиталей играют по отношению к атомам кислорода только роль акцепторов электронов. Атомы кислорода, окружающие атомы лантанидов и присутствующие в составе одно- или многоатомных лигандов, выступают по отношению к атомам металла только в роли доноров электронов.
- Взаимодействуя с атомами кислорода лигандов, атом лантанида стремится образовать 18-электронную валентную оболочку, при этом электронодонорная способность E_i лиганда может быть рассчитана по уравнению (2).
- Зная электронодонорную способность E_i лигандов, входящих в комплекс некоторого стехиометрического и химического состава, а также число m_i атомов кислорода i -го лиганда, входящего в координационный полиэдр состава LnO_n , можно решить обратную задачу – установить общее число электронов N_{Ln} в валентной оболочке атома Ln(III) по уравнению

$$N_{Ln} = \sum_i E_i \cdot m_i \cdot \quad (3)$$

Объектами исследования явились 43 аква-, 83 гидроксо- и 439 нитратсодержащих комплексов лантанидов. Установлено, что во всех случаях молекулы воды выступают в качестве монодентатного концевых лиганда, гидроксогруппы чаще всего являются монодентатными мостиковыми лигандами, образуя-

щими до четырех связей с атомами Ln. Нитрат-ионы по отношению к атомам лантанидов проявляют пять разных типов координации (рис. 1), используя от одного до трех своих атомов кислорода и выступая при этом соответственно в роли моно- (M^1), би- (B^2 или B^{01}) или тридентатного лиганда (T^{11} или T^{02}).

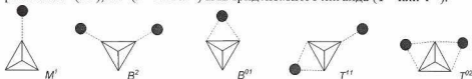


Рис. 1. Схематическое изображение пяти возможных типов координации нитрат-ионов атомами Ln. Круги – атомы Ln, пунктир – связи Ln-O, атомы O и N треугольных нитрат-ионов не указаны.

В пятом разделе описана методика топологического анализа подрешеток из атомов лантанидов (далее Ln-подрешетках) в структуре всех известных на сегодняшний день соединений. Объектами анализа явились все соединения, структура которых была определена с $R < 0.10$, в кристаллах которых отсутствует статистическое размещение атомов Ln. В базах кристаллоструктурных данных было обнаружено 14659 соединений, содержащих 20526 кристаллографически разных атомов Ln. Для всех атомов лантанидов в соответствующих Ln-подрешетках были определены параметры полиэдров ВД, установлено распределение по длине обнаруженных межатомных контактов Ln-Ln, проведен анализ позиционной симметрии и характеристик полиэдров ВД атомов Ln.

Основные результаты проведенных расчетов содержатся в четырех разделах второй части второй главы. В первом разделе приведены характеристики полиэдров ВД лантанидов в кислород- и галогенсодержащих соединениях (в табл. 1 приведены данные для полиэдров LnO_n). Показано, что координационные числа 4388 сортов атомов Ln в структуре кислород- и галогенсодержащих соединений изменяются от 3 до 12, причем КЧ < 6 реализуются только в структуре координационных соединений. Полиэдры ВД 4388 сортов атомов Ln в сумме имеют 49915 граней, 35054 из которых, по данным метода пересекающихся сфер [2], отвечают связям Ln-X (в том числе при $X = O, F, Cl, Br$ и I соответственно 31248, 1374, 1343, 673 и 279 граней). В структуре кислородсодержащих соединений было обнаружено 137 граней, эквивалентных химическим связям Ln-Q ($Q = Be, Ba, Co, Cu, Li, Mn, Nd, Ni, Zn$). Оставшиеся 14861 граней отвечают невалентным контактам Ln...Z, 50 из которых (все типа C-H...Ln) характеризуются $\Omega > 5\%$ и, в соответствии с критериями [4], относятся к агостическим взаимодействиям. Указанные агостические контакты реализуются в 34 соединениях, содержащих атомы лантанидов с КЧ ≤ 6 . На примере соединений лантанидов подтверждена применимость метода пересекающихся сфер [2] для определения координационных чисел атомов в соединениях с любым типом связей (ионной, ковалентной, металлической) без априорных суждений о природе связи.

Таблица 1. Характеристики полиэдров ВД атомов Ln в комплексах LnO_n
(Ln = La – Lu)*

| Атом | КЧ | Число сортов атомов Ln | V _{пвд} , Å ³ | R _{сд} , Å | D _A , Å | G ₃ | Среднее r(Ln-O), Å |
|---------|-------------|------------------------|-----------------------------------|---------------------|--------------------|----------------|--------------------|
| La(III) | 4 – 12 | 762 | 13.9(7) | 1.49(2) | 0.04(4) | 0.081(2) | 2.59(13) |
| Ce(IV) | 6–10, 12 | 95 | 11.1(3) | 1.38(2) | 0.02(3) | 0.082(2) | 2.36(12) |
| Ce(III) | 4, 6–12 | 211 | 13.2(6) | 1.47(2) | 0.04(4) | 0.081(1) | 2.55(11) |
| Pr(IV) | 5 – 9 | 29 | 11.8(7) | 1.41(3) | 0.03(2) | 0.084(3) | 2.35(14) |
| Pr(III) | 5 – 12 | 302 | 13.0(6) | 1.46(2) | 0.04(3) | 0.081(2) | 2.52(11) |
| Nd(III) | 4 – 12 | 417 | 13.0(8) | 1.46(3) | 0.05(4) | 0.082(2) | 2.50(13) |
| Sm(III) | 4 – 12 | 151 | 12.7(8) | 1.44(3) | 0.03(3) | 0.082(2) | 2.44(12) |
| Sm(II) | 5, 7, 9 | 4 | 15.5(8) | 1.55(3) | 0.04(2) | 0.082(2) | 2.57(12) |
| Eu(III) | 6 – 12 | 143 | 12.1(7) | 1.43(3) | 0.04(3) | 0.081(2) | 2.43(9) |
| Eu(II) | 6 – 12 | 18 | 16(1) | 1.56(4) | 0.06(7) | 0.082(2) | 2.71(19) |
| Gd(III) | 5 – 12 | 225 | 12.0(6) | 1.42(2) | 0.04(4) | 0.082(2) | 2.42(10) |
| Tb(IV) | 6 | 22 | 10.0(3) | 1.34(2) | 0.01(1) | 0.083(1) | 2.16(4) |
| Tb(III) | 6 – 10, 12 | 173 | 11.8(6) | 1.41(3) | 0.03(3) | 0.082(2) | 2.16(4) |
| Dy(III) | 6 – 10 | 191 | 11.6(6) | 1.41(3) | 0.03(3) | 0.082(2) | 2.38(9) |
| Ho(III) | 6 – 9 | 184 | 11.5(6) | 1.40(2) | 0.03(3) | 0.082(2) | 2.36(9) |
| Er(III) | 4 – 10 | 393 | 11.3(6) | 1.39(3) | 0.03(3) | 0.082(2) | 2.35(9) |
| Tm(III) | 6 – 10 | 91 | 11.4(6) | 1.39(3) | 0.03(3) | 0.083(2) | 2.33(9) |
| Yb(III) | 4 – 10 | 306 | 11.2(6) | 1.39(3) | 0.03(3) | 0.083(2) | 2.30(9) |
| Yb(II) | 3 – 6, 8, 9 | 21 | 13.8(8) | 1.49(3) | 0.04(4) | 0.085(3) | 2.36(14) |
| Lu(III) | 5 – 10 | 165 | 10.9(5) | 1.38(2) | 0.03(3) | 0.083(2) | 2.30(10) |

* КЧ - координационное число атомов Ln по отношению к атомам кислорода; V_{пвд} - объем полиэдра ВД; R_{сд} - радиус сферы, объем которой равен V_{пвд}; D_A - смещение атома Ln из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G₃ - безразмерная величина второго момента инерции полиэдра ВД. Во всех случаях в скобках даны среднеквадратичные отклонения.

Результаты анализа кислородсодержащих соединений в целом подтвердили предположение В.С. Урусова [5] о том, что телесные углы Ω_i граней полиэдров ВД пропорциональны валентным усилиям s_i связей Ln-O_i, соответствующих этим граням:

$$\Omega_y = k_i \cdot s_y = \frac{100}{z_i} \cdot s_y = \frac{100}{z_i} \cdot \exp\left(\frac{r_0 - r_y}{b_0}\right), \quad (4)$$

где коэффициент пропорциональности k_i зависит только от степени окисления z_i металла. При этом коэффициент корреляции для распределений (r_{ij}, Ω_i) и уравнений (4), построенных при b₀ = 0.37Å и r₀, полученных авторами [6], изменяется в диапазоне от 0.92 (для Ce) до 0.97 (Tm).

Образование низких КЧ(Ln) (меньше 6) возможно исключительно в структуре соединений с объемными органическими лигандами. Всего в структуре обсуждаемых соединений реализуется 22 разных по форме координационных полиэдра L_nX_n . Наиболее распространенными координационными полиэдрами в случае галогенидов лантанидов являются октаэдр (КЧ 6), одношапочная тригональная призма (КЧ 7), двухшапочная тригональная призма (КЧ 8), трехшапочная тригональная призма (КЧ 9), двухшапочная квадратная антипризма (КЧ 10) и икосаэдр (КЧ 12), которые, согласно теории отталкивания электронных пар валентной оболочки, являются и наиболее устойчивыми. Другие типы полиэдров реализуются чаще всего в случае одноядерных группировок. В то же время в кислородсодержащих соединениях ситуация принципиально иная, поскольку галогены выступают в 99% случаев в виде монодентатных анионов Hal^- , тогда как атомы кислорода часто содержатся в составе сложных полидентатных лигандов. Лантанид может присоединить два, реже три атома кислорода, принадлежащих одному лиганду, в результате чего атомы кислорода становятся как бы “связаны” общим ребром координационного полиэдра. В результате для полидентатных лигандов накладывается дополнительное ограничение в виде псевдо-связи между атомами окружения. Поэтому для кислородсодержащих соединений лантанидов реализация таких координационных полиэдров, как тригональный додекаэдр и пентагональная бипирамида, становится возможной даже для слоистых и каркасных структур. Заметим также, что в тех случаях, когда в структуре соединения содержатся одновременно несколько сортов атомов Ln с разными КЧ, соответствующие координационные полиэдры в подавляющем большинстве случаев являются производными от треугольной призмы: трехшапочная, двухшапочная и одношапочная тригональная призма для КЧ 9, 8 и 7 соответственно.

В большинстве случаев координационные полиэдры L_nX_n в той или иной степени искажены. Вместе с тем, смещение атомов Ln из центра тяжести их полиэдров ВД (D_A) в пределах $2\sigma(D_A)$ равно нулю (табл. 1). Этот факт в сочетании с видом распределений (ρ , ϕ), на которых точки, отвечающие связям Ln-X, образуют контактные кривые в виде полуокружностей, свидетельствует о квазисферическом распределении электронной плотности в области атомов лантанидов в структуре рассмотренных соединений. В качестве примера на рис. 2 изображено распределение (ρ , ϕ) для 165 сортов полиэдров $Lu(III)O_n$. Значение параметра G_3 , характеризующего равномерность окружения атомов Ln атомами Y, изменяется в диапазоне от 0.079 до 0.094 (для сферы $G_3 = 0.077$). С ростом КЧ параметр G_3 закономерно уменьшается, то есть равномерность окружения атомов Ln в структуре увеличивается. Независимо от природы атомов окружения при КЧ ≥ 8 среднее значение $G_3 \leq 0.082$, что свидетельствует о формировании координационной сферы атомов Ln в структуре кристаллов преимущественно ионными межатомными взаимодействиями.

$r(\text{Lu(III)}-\text{O}), \text{ \AA}$

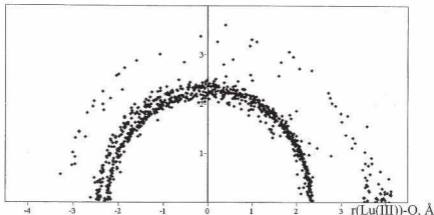


Рис. 2. Распределение (r, φ) для 1324 контактов $\text{Lu(III)}-\text{O}$. Положение каждой точки определяется межатомным расстоянием $r(\text{Lu}-\text{O})$ и полярным углом φ между линией, соответствующей связи $\text{Lu}-\text{O}$, и вектором D_A полиэдра ВД атома Lu , направленным из начала координат (в нем располагаются ядра всех атомов Lu) вправо вдоль горизонтальной оси.

Согласно полученным данным, атомы Ln характеризуются большим разнообразием КЧ и формы координационных полиэдров. С ростом КЧ средние межатомные расстояния $r(\text{Ln}-\text{X})$ увеличиваются (в качестве примера на рис. 3 приведены данные для полиэдров SmO_n). Вместе с тем, объем полиэдра ВД атома лантанида в пределах погрешности рентгеноструктурного эксперимента остается константой, зависящей только от природы и валентного состояния атома металла и природы атома окружения (табл. 1). Это позволяет в качестве одномерной характеристики атомов Ln в кислородном окружении рассматривать радиус сферы ($R_{\text{сд}}$), объем которой равен объему полиэдра ВД. Постоянство $R_{\text{сд}}$ атомов лантанидов свидетельствует в пользу точки зрения, согласно которой атом-комплексообразователь в структуре кристалла следует рассматривать в виде мягкой, легко деформируемой сферы постоянного объема.

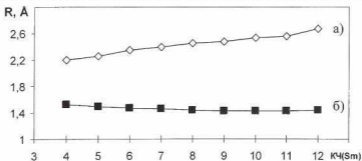


Рис. 3. Зависимость среднего межатомного расстояния $r(\text{Sm(III)}-\text{O})$ (а) и величины $R_{\text{сд}}$ для полиэдров SmO_n (б) от $\text{КЧ}(\text{Sm})$.

Анализ способа сочленения координационных полиэдров с образованием цепочечных, слоистых или каркасных структур показал, что в структуре фторсодержащих соединений лантанидов независимо от способа сочленения полиэдров LnF_n контакты $\text{Ln}\dots\text{Ln}$ в структуре кристалла отсутствуют. Вероятно, именно эта особенность является причиной отличия химии фторидов лантанидов от химии остальных галогенидов. В структуре же кислородсодержащих соединений, хлоридов, бромидов и иодидов контакты $\text{Ln}\dots\text{Ln}$ отсутствуют только при соединении полиэдров LnX_n вершинами. В целом при сочленении координационных полиэдров атомов лантанидов общими вершинами, ребрами или гранями максимальные телесные углы, отвечающие контактам $\text{Ln}\dots\text{Ln}$, увеличиваются. Тем не менее, в 46% случаев полиэдры LnX_n сочленены общими ребрами, в 16% случаев – общими гранями и лишь в 4% – общими вершинами. Таким образом, взаимное отталкивание атомов Ln, принадлежащих связанным полиэдрам LnX_n , не может являться главной причиной, определяющей тип сочленения группировок в структуре кристалла.

Во *втором разделе* представлены результаты топологического анализа структурных группировок состава $[\text{Ln}_a\text{X}_b]$. Установлено, что в структуре 2917 кислород- и 337 галогенсодержащих соединений реализуется соответственно всего 291 и 65 топологических типов группировок. Атомы X играют роль как концевых, так и мостиковых (связывающих от 2 до 6 атомов Ln) монодентатных лигандов. При этом в кислородсодержащих комплексах отношение b/a принимает значения от 12 до 1, а в комплексах $[\text{Ln}_a\text{Hal}_b]$, в зависимости от природы галогена, изменяется в диапазонах от 12 до 3 (F), от 8 до 2 (Cl и Br) и от 6 до 1 (I). Независимо от природы атома окружения, при соотношении $X : \text{Ln} > 4$ группировки $[\text{Ln}_a\text{X}_b]$ имеют преимущественно островное либо цепочечное строение, тогда как при $X : \text{Ln} \leq 4$ образуются в основном слоистые или каркасные структуры. Установлено, что среди всех соединений 43% координационных полиэдров приходится на островные группировки, в случае координационных соединений их доля еще выше – 80%.

В *третьем разделе* представлены результаты расчета электронодонорной способности молекул воды, гидроксо-, оксо- и нитрат-ионов для всех лантанидов. Полученные данные позволяют определить среднюю электронодонорную способность этих лигандов в комплексах лантанидов (табл. 2). Величины E_i характеризуются сравнительно высокими значениями $\sigma(E_i) \sim 0.1$, что, на наш взгляд, вызвано высокой степенью ионности связей Ln-O, обуславливающей изменение $r(\text{Ln-O})$ на $0.2 - 1.0 \text{ \AA}$ и, как следствие, вариацию соответствующих телесных углов $\Omega(\text{Ln-O})$.

В обсуждаемых соединениях молекулы воды во всех случаях выступают в качестве монодентатного концевой лиганда, причем среднее значение $E(\text{H}_2\text{O}) = 2.1(2)$ электрона хорошо согласуется с классическим взглядом на молекулу воды как донора одной электронной пары. Более того, один координированный атом кислорода любого из рассмотренных лигандов независимо от типа коор-

динации также является донором примерно двух электронов (табл. 2), что хорошо согласуется с классическим представлением о количестве электронов, необходимом для образования одинарной двухцентровой химической связи.

Таблица 2. Электронодонорная способность некоторых лигандов

| Лиганд | Типы координации * | E_i, \bar{e} | Объем выборки |
|----------|---|----------------|---------------|
| O^{2-} | $M^2, M^3, \underline{M^4}, M^5, M^6$ | 2.75(24) | 88 |
| ОН | $M^1, M^2, \underline{M^3}, M^4$ | 2.05(27) | 184 |
| H_2O | M^1 | 2.10(22) | 940 |
| NO_3^- | $M^1, \underline{B^{01}}, B^{11}, T^{11}, T^{02}$ | 1.65(16) | 1486 |

* Подчеркнуты характерные типы координации.

Третья глава содержит анализ особенностей стереохимии лантанидов в кислород- и галогенсодержащих соединениях. В **первой части** обсуждаются возможности применения характеристик полиэдров ВД атомов лантанидов в кристаллохимическом анализе. Согласно полученным данным, увеличение порядкового номера Ln(III) сопровождается симбатным уменьшением величины $R_{CD}(Ln)$, что хорошо согласуется с классическим представлением о лантанидном сжатии в ряду La – Lu. На рис. 4 изображена зависимость R_{CD} атомов Ln(III) в окружении атомов кислорода или галогена от порядкового номера лантанида (для La $Z^* = 1$, а для Lu $Z^* = 15$). По данным МНК, уменьшение $R_{CD}(Ln)$, происходящее с увеличением Z^* в ряду La(III)–Lu(III), описывается линейной зависимостью:

$$R_{CD}(LnX_n) = d_0 - 0.008 \cdot Z^*, \quad (5)$$

где значения d_0 для полиэдров LnF_n , LnO_n , $LnCl_n$, $LnBr_n$ и LnI_n равны соответственно 1.428, 1.485, 1.722, 1.807 и 1.964 Å, а коэффициенты корреляции ρ составляют -0.99 , -0.99 , -0.97 , -0.86 и -0.99 . Зависимость (5) позволяет установить величины R_{CD} атомов лантанидов, отсутствующих в исследуемой выборке (в частности, Pm). Увеличение на единицу порядкового номера Ln приводит к лантанидному сжатию в среднем на 0.008 Å независимо от природы атомов окружения, а уменьшение электроотрицательности атома окружения сопровождается симбатным увеличением d_0 (рис. 4). Поскольку для некоторых атомов экспериментально найденное значение R_{CD} отклоняется от линии регрессии (рис. 4), введем величину ΔR_{CD} , равную для каждого Ln модулю разности экспериментально найденного R_{CD} и рассчитанного по (5). На примере фтор- и кислородсодержащих соединений установлено, что зависимость величины ΔR_{CD} от порядкового номера лантанида носит тетрадный характер (рис. 5).

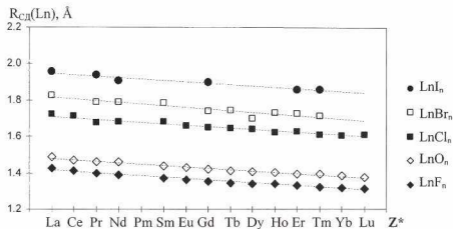


Рис. 4. Зависимость R_{CD} от природы Ln(III) в полиэдрах LnX_n . Использованы значения R_{CD} атомов Ln без учета КЧ последних. Соответствующие уравнения (5) во всех случаях изображены пунктирной линией.

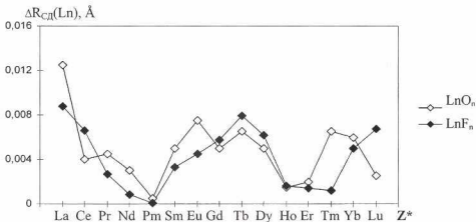


Рис. 5. Зависимость ΔR_{CD} от природы Ln(III). Во всех случаях использованы значения R_{CD} атомов Ln без учета КЧ последних.

Природа галогена оказывает влияние на реализующиеся степени окисления атомов Ln. Так, Ln(IV) встречается только в кислород- (95, 29 и 22 сорта атомов соответственно Ce, Pr и Tb из 3903 сортов атомов Ln), фтор- (17 атомов Ce или Tb из 166 атомов Ln) и хлорсодержащих (2 атома Ce из 182 атомов Ln) соединениях лантанидов. В соединениях, содержащих полиэдры LnO_n , LnF_n , $LnCl_n$, $LnBr_n$ и LnI_n , на атомы Ln(III) приходится соответственно 95, 82, 55, 54 и 39% атомов. В том же ряду увеличивается доля атомов Ln(II): соответственно 2, 8, 30, 36 и 61% всех случаев. Начиная с хлоридов встречаются также атомы в промежуточных между Ln(II) и Ln(III) степенях окисления. Постоянство объема полиэдра ВД позволяет использовать величину $V_{ВД}$ (или R_{CD}) при опреде-

лении валентного состояния атома Ln в структуре кристалла. Переход $\text{Ln}(Z) \rightarrow \text{Ln}(Z+1)$ сопровождается уменьшением $V_{\text{ВД}}(\text{Ln})$ на $1.2 - 5.8 \text{ \AA}^3$, что свидетельствует об уменьшении переноса электронной плотности с валентных орбиталей атома металла при понижении его степени окисления.

Существенно, что с помощью значений $R_{\text{СД}}$ можно определять степень окисления Ln в структуре кристаллов даже в тех случаях, когда классические методы кристаллохимического анализа приводят к затруднениям. В качестве примера в табл. 3 приведены результаты расчета валентного состояния атомов Ce в структуре некоторых веществ с помощью метода валентных усилий и на основании $R_{\text{СД}}(\text{Ce})$. Особо отметим структуру $[\text{Ce}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_{13}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})]$ {VIX-MEU}, содержащую два сорта атомов церия, и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_6[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ {1986}. Здесь и далее в фигурных скобках приведен буквенный или числовой код соединения в базах данных *CSDS* и *ICSD* соответственно. Согласно [7] значения суммы валентных усилий (z_i) на атомах церия в этих соединениях равны 3.88 и 3.60 в первом случае и 3.59 – во втором. Поскольку в соответствии с требованием электронейтральности в {VIXMEU} атомы церия должны иметь разную степень окисления, авторы [7] считают, что атом с более низким z_i (3.60) находится в степени окисления +3. В то же время в случае $(\text{CN}_3\text{H}_6)_6[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ {1986}, даже несмотря на еще более низкое значение суммы валентных усилий ($z_i = 3.59$), степень окисления церия в [7] принимают равной +4. По нашим данным в указанных соединениях величины $R_{\text{СД}}$ в пределах $2\sigma(R_{\text{СД}})$ совпадают со средней величиной $R_{\text{СД}}$ при соответствующих степенях окисления (табл. 1, 3).

Таблица 3. Определение валентного состояния атомов Ce в структуре некоторых соединений *

| Соединение | КЧ(Ce) | z_i | $R_{\text{СД}}, \text{ \AA}$ | среднее $R_{\text{СД}}, \text{ \AA}$ | Степень окисления |
|---|--------|-------------|------------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| $[\text{Ce}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_{13}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})]$ | 6 и 7 | 3.88 и 3.60 | 1.410 и 1.455 | 1.38(2) и 1.47(2) | IV и III |
| $(\text{NC}_{16}\text{H}_{36})_3[\text{CeMo}_{10}\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{36}] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ | 8 | 2.51 | 1.494 | 1.47(2) | III |
| $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4]$ | 8 | 4.07 | 1.359 | 1.38(2) | IV |
| $\text{Na}_4[\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_4] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ | 8 | 3.64 | 1.380 | 1.38(2) | IV |
| $(\text{CN}_3\text{H}_6)_6[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 10 | 3.59 | 1.387 | 1.38(2) | IV |
| $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6$ | 12 | 2.88 | 1.463 | 1.47(2) | III |

* Значения z_i рассчитаны по методу валентных усилий; степень окисления атомов церия в последней колонке определена на основании сравнения экспериментального $R_{\text{СД}}(\text{Ce})$ в соединении со средней величиной $R_{\text{СД}}(\text{Ce})$ при соответствующей степени окисления металла.

Использование величин $R_{CD}(Ln)$ позволяет установить валентное состояние лантанида и в соединениях с формально нецелочисленной степенью окисления. Например, атомы празеодима в кристаллах Pr_9O_{16} {80308} и $Pr_{10}O_{18}$ {80309}, которым авторы структурного определения были вынуждены приписать дробные степени окисления, удалось надежно разделить на атомы $Pr(III)$ и $Pr(IV)$, а формулы рассмотренных оксидов представить в виде: $Pr_9O_{16} = Pr_4^{3+}Pr_5^{4+}O_{16}$ и $Pr_{10}O_{18} = Pr_6^{4+}Pr_4^{3+}O_{18}$. Анализ галогенидов, содержащих атомы Ln с формально промежуточными между $Ln(II)$ и $Ln(III)$ степенями окисления, показал, что все галогениды можно разделить на две группы. В первую попадают комплексы, в которых возможна реализация состояния $Ln(II)$ ($Ln = Sm, Eu, Nd, Dy, Tm, Yb$) – случай, аналогичный оксидам празеодима. Во второй находятся соединения, в которых лантаниды не могут находиться в низковалентном состоянии: $LaI, LaBr_2, LnI_2$ ($Ln = La, Pr$) и Ln_2Hal_5 ($Ln = La, Pr$). Соединения второй группы характеризуются металлической проводимостью, что позволяет записать их формулу в виде $La(III)(2\bar{e})I, Ln(III)(\bar{e})Hal_2$ и $Ln(III)_2(\bar{e})Hal_5$ соответственно. Характеристики полиэдров ВД формально низковалентных лантанидов в структуре бромидов и иодидов согласуются с указанной выше трактовкой, поскольку значения $R_{CD}(Ln)$ в структуре рассматриваемых соединений в пределах $2\sigma(R_{CD})$ совпадают с таковыми для соответствующих $Ln(III)$.

Анализ характеристик контактов металл-металл в соединениях лантанидов показал, что во фторидах отсутствуют даже невалентные контакты $Ln-Q$ (Q – металл), а в кислородсодержащих соединениях образуются либо невалентные контакты, либо связи $Ln-Q$ ($Q = Be, Ba, Co, Cu, Li, Mn, Nd, Ni, Zn$). В то же время для хлоридов, бромидов и иодидов характерно образование контактов $Ln-Ln$, в том числе валентных – с образованием кластерных соединений. Обнаруженные кластеры характеризуются большим разнообразием строения: среди них можно выделить островные, цепочечные и даже слоистые структуры, состоящие только из атомов металла. Ряд соединений содержит октаэдры Ln_6 , пустые (для некоторых простых галогенидов) или включающие в себя атомы d-элемента (M). Во всех случаях $R_{CD}(Ln)$ практически совпадает с соответствующим значением в структуре соответствующего металла, а для атомов d-металла $R_{CD}(M)$ в соединениях примерно на 0.3Å выше, чем в металле. С учетом того, что переход $M(Z) \rightarrow M(Z+1)$ сопровождается уменьшением $R_{CD}(M)$, постоянство объема полиэдра ВД лантанида говорит о сохранении электронной оболочки лантанида в том же виде, что и в металле. То есть в структуре кластерных галогенидов реализуются металлические связи $Ln-Ln$ или $Ln-M$. Поэтому не удивительно, что многие из этих соединений характеризуются анизотропной электропроводностью.

Установлено, что увеличение давления или температуры приводит к уменьшению значений G_3 , что свидетельствует об уменьшении искажений в окружении отдельных атомов и возрастании вследствие этого равномерности структуры. Изменение характеристик полиэдров ВД в зависимости от природы Ln в ряду соединений однотипного состава рассмотрено на примере трифтори-

дов лантанидов. Установлено, что внутри одного структурного типа изменение параметров D_A и G_3 атомов Ln происходит монотонно, тогда как структурные переходы на атомах La, Nd-Sm и Ho сопровождаются скачкообразным изменением величины D_A и G_3 , что характерно для тетрад-эффекта. Анализ $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, одного из представителей перовскитоподобных манганитов, обладающих колоссальным магнетосопротивлением, показал, что на всех графиках, характеризующих температурную зависимость $V_{\text{ПВД}}$, G_3 и D_A атомов La или Ca, имеется отчетливый излом или скачок именно при температуре, соответствующей точке Кюри (T_c). В качестве примера на рис. 6 приведена температурная зависимость $G_3(\text{La})$.

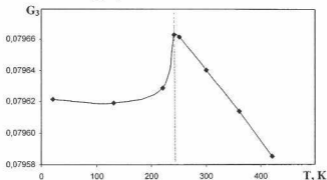


Рис. 6. Зависимость от температуры параметра G_3 полиэдров ВД атомов La(Ca) в структуре $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$. Вертикальная пунктирная линия отвечает $T_c = 240\text{К}$.

Полученные данные свидетельствуют, что использование параметров полиэдров ВД атомов дает возможность исключительно на основе структурных данных без привлечения кристаллохимических радиусов атомов и априорных суждений о типе межатомных взаимодействий объективно выявлять наличие критических точек при анализе температурной зависимости строения и свойств кристаллических веществ при фазовых переходах как первого, так и второго рода. Таким образом, $R_{\text{СД}}$, D_A и G_3 являются интегральными характеристиками атома в конкретном химическом окружении, которые могут быть успешно использованы для выявления ошибок в больших массивах структурных данных. В шестом разделе рассмотрено несколько примеров подобного рода.

Вторая часть третьей главы состоит из трех разделов и содержит анализ комплексообразования в системах $\text{Ln}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}^{3+} - \text{OH}^-$ и $\text{Ln}^{3+} - \text{OH}^- - \text{NO}_3^-$. В этой части содержится также информация о возможности использования величины электронодонорной способности лиганда для прогноза химического состава комплексов. Показано, что подавляющее большинство аква-, гидроксо- и нитратокомплексов лантанидов, для которых известна структура, характеризуются $N_{\text{Ln}} = 18 \pm 1.5 \text{ е}$. В качестве примера в табл. 4 представлены результаты расчета N_{Ln} и $|\Delta N_{\text{Ln}}|$ для всех простых нитратов лантанидов, структура которых известна к настоящему времени.

Установлено, что для гипотетических комплексов, имеющих $|\Delta N_{Ln}| > 1.5\bar{e}$, происходит изменение состава и строения комплекса таким образом, чтобы возникающий комплекс имел $|\Delta N_{Ln}| < 1.5\bar{e}$ (табл. 4). Возможные пути изменения – выход одного из лигандов во внешнюю сферу комплекса или реализация другого типа координации лиганда. Показано, что в аква-, гидроксо- и нитрато-комплексах лантанидов (в том числе и гетеролигандных) изменение строения и состава комплекса, обусловленное стремлением к реализации $N_{Ln} \approx 18\bar{e}$, чаще всего приходится на области Ce-Nd, Gd и Dy-Ho. Таким образом, из постулата о повышенной устойчивости для лантанидов 18-электронной оболочки, рассмотренного в рамках стереоатомной модели вещества, непосредственно следует существование тетрад-эффекта.

Таблица 4. Значения N_{Ln} и $|\Delta N_{Ln}|$ (\bar{e}) в структуре $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_x]$

| Состав соединения | КХФ комплекса* | Ln | $KЧ_{Ln}$ | N_{Ln} | $ \Delta N_{Ln} $ |
|------------------------------------|------------------|----|-----------|----------|-------------------|
| $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_5] \cdot H_2O$ | $AB^0_3M^1_5$ | La | 11 | 19.2 | 1.2 |
| | | Ce | 11 | 19.4 | 1.4 |
| $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ | $AB^0_3M^1_4$ | Nd | 10 | 17.9 | 0.1 |
| | | Sm | 10 | 18.1 | 0.1 |
| | | Eu | 10 | 18.6 | 0.6 |
| | | Tb | 10 | 18.6 | 0.6 |
| $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_4] \cdot H_2O$ | $AB^0_3M^1_4$ | Eu | 10 | 18.6 | 0.6 |
| | | Gd | 10 | 19.1 | 1.1 |
| | | Yb | 10 | 19.3 | 1.3 |
| $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_4]$ | $AB^2B^0_2M^1_4$ | La | 10 | 17.2 | 0.8 |
| | | Ce | 10 | 17.4 | 0.6 |
| $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_4]$ | $AT^1B^0_2M^1_4$ | La | 11 | 17.4 | 0.6 |
| $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3] \cdot H_2O$ | $AB^0_3M^1_3$ | Lu | 9 | 17.4 | 0.6 |
| $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3]$ | | Yb | 9 | 17.1 | 0.9 |
| | | Lu | 9 | 17.4 | 0.6 |

* КХФ – кристаллохимическая формула комплекса, записанная по методике [3]; $KЧ_{Ln}$ – координационное число атома Ln, значение N_{Ln} рассчитано по уравнению (3), $|\Delta N_{Ln}| = |18 - N_{Ln}|$.

В **четвертой главе** рассмотрены особенности топологии Ln-подрешеток. Показано, что в рассмотренных 14459 соединениях число граней полиэдров ВД атомов Ln изменяется от 4 до 36. При этом наиболее распространенным типом полиэдров для всех Ln являются 14-гранники, доля которых в обсуждаемых выборках изменяется в сравнительно широких пределах от $\approx 28\%$ (для Ho) до $\approx 48\%$ в случае Sm (рис. 7). Хотя лидирующая роль 14-гранников в подрешетках согласуется со стереоатомной моделью строения кристаллов, однако достаточно неожиданным оказался факт, что вторыми по частоте реализации не всегда являлись полиэдры ВД с 12-ю гранями. В ряде случаев 16-гранники почти столь же распространены (для Gd, Tm, Yb), как 12-гранники, или превышают их (для Sm, Eu, Lu) по распространенности. В сумме на 12-ти и 14-тигранники приходится от $\approx 42\%$ (Tm) до $\approx 56\%$ (Yb) всех полиэдров.

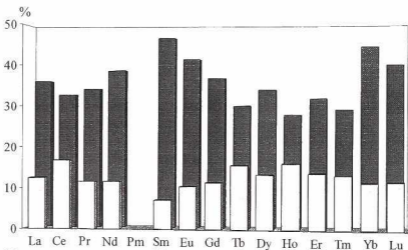


Рис. 7. Частота встречаемости 14-гранников (темные столбцы) и 12-гранников (светлые столбцы) в процентах от общего объема выборки для атомов Ln.

Проведенный анализ показал, что в рассмотренных соединениях атомы Ln чаще всего имеют позиционную симметрию C_1 (в 48% случаев) или C_2 (15.7%), а на остальные типы приходится не более 6.6% выборки. Между природой атомов в Ln-подрешетках и предпочтительной симметрией занимаемых ими позиций в структуре кристаллических веществ существует определенная взаимосвязь. Так, распространенность симметрии C_1 в целом увеличивается от начала к концу цериевой и иттриевой подгрупп, а позиции с симметрией C_2 более характерны для металлов иттриевой подгруппы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен кристаллохимический анализ 4388 комплексов LnX_n ($Ln = La - Lu$, $X = O, F, Cl, Br, I$). Установлено, что в структуре рассматриваемых соединений реализуется 326 типов комплексных группировок $[Ln_nX_b]$. Впервые исследовано влияние природы координированных атомов на форму координационных полиэдров LnX_n , тип их сочленения и возможность реализации контактов Ln-Ln в структуре соединения.

2. Рассчитаны характеристики полиэдров Вороного-Дирихле для всех атомов Ln, систематизированы данные о размерах и степени искажения атомных областей действия. Установлено, что объем полиэдров Вороного-Дирихле атомов Ln определяется их валентным состоянием и природой атомов окружения, но практически не зависит от КЧ атомов Ln.

3. Обнаружено, что область действия атома Ln линейно уменьшается с ростом порядкового номера лантанида, причем величина лантанидного сжатия не зависит от природы атома окружения. Переход $Ln(Z) \rightarrow Ln(Z+1)$ сопровождается уменьшением объема полиэдра Вороного-Дирихле атома Ln, что свиде-

тельствует об уменьшении переноса электронной плотности с валентных орбиталей атома металла при понижении его степени окисления. При фиксированном валентном состоянии атома Ln рост электроотрицательности атома X в ряду I – Br – Cl – O – F сопровождается уменьшением объема полиэдра Вороного-Дирихле лантанида.

4. Показано, что изменение величин, характеризующих размер атомов Ln и анизотропию их окружения, в ряду La – Lu носит тетрадный характер. Установлено, что характеристики полиэдров Вороного-Дирихле являются интегральными величинами, описывающими атом Ln, и могут быть использованы в кристаллохимическом анализе для определения степени окисления атома-комплексообразователя, исследования фазовых превращений в соединениях лантанидов и выявления ошибок в экспериментальных данных.

5. На основе параметров полиэдров Вороного-Дирихле определена электронодонорная способность молекул воды, гидроксогрупп и нитрат-ионов в структуре соединений, содержащих атомы Ln(III). Полученные характеристики могут быть использованы при теоретическом анализе проблем, касающихся "выбора" атомом Ln конкретного значения КЧ и взаимосвязи между составом, строением и некоторыми свойствами как реально существующих, так и гипотетических комплексов. Установлено, что из приближения устойчивости 18-электронной оболочки лантанидов в аква-, гидроксо- и нитратокомплексах, рассмотренного в рамках стереоатомной модели строения кристаллических веществ, непосредственно следует существование тетрад-эффекта.

6. Установлены характеристики полиэдров Вороного-Дирихле атомов лантанидов в химически односортовых подрешетках из атомов Ln в структуре 14659 соединений. Впервые показано, что наиболее распространенным типом полиэдров для всех Ln являются четырнадцатигранники, доля которых в обсуждаемых выборках изменяется от $\approx 28\%$ (Ho) до $\approx 47\%$ (Sm).

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blatov V.A., Serezhkin V.N. Stereoatomic model of the structure of inorganic and coordinaton compounds. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V.45. Suppl. 2. P. S105-S222.
2. Сerezкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. №12. С. 2036-2077.
3. Порай-Кошиц М.А., Сerezкин В.Н. Кристаллоструктурная роль лигандов в диаминных комплексонах. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. №7. С. 1109-1132.
4. Блатова О.А., Блатов В.А., Сerezкин В.Н. Анализ π -комплексов лантанидов с помощью полиэдров Вороного-Дирихле. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 12. С. 903-912.

5. Урусов В.С. Корреляция длина – валентность связи: сходство или эквивалентность двух подходов? // Докл. АН. 2001. Т. 380. № 3. С. 359-362.
6. Trzesowska A., Kruszynski R., Bartczak T.J. New bond-valence parameters for lanthanides. // Acta Cryst. 2004. V. 60B. N 2. P. 174-178.
7. Roulhac P.L., Palenik G.J. Bond valence sums in coordination chemistry. The calculation of the oxidation state of cerium in complexes containing cerium bonded only to oxygen. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. N. 1. P. 118-121.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список публикаций в ведущих рецензируемых научных журналах

1. Вологжанина А.В., Сerezкина Л.Б., Сerezкин В.Н. Координационные полиэдры EuO_n в структуре кристаллов. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 10. С. 760-765.
2. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сerezкин В.Н., Куликовский Б.Н. Координационные полиэдры NdO_n в структуре кристаллов. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 9. С. 1497-1500.
3. Вологжанина А.В., Сerezкин В.Н. Координационные полиэдры SmO_n в структуре кристаллов. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 11. С. 854-860.
4. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сerezкин В.Н. Координационные полиэдры GdO_n в структуре кристаллов. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 9. С. 1507-1510.
5. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сerezкин В.Н. Координационные полиэдры PrO_n в структуре кристаллов. // Коорд. химия. 2005. Т. 31 № 1. С. 55-61.
6. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Шевченко А.П., Сerezкин В.Н. Особенности стереохимии церия в структуре кислородсодержащих соединений. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 4. С. 660-666.
7. Сerezкин В.Н., Сerezкина Л.Б., Пушкин Д.В., Вологжанина А.В. Стереохимия марганца в кислородсодержащих соединениях. // Коорд. химия. 2005. Т. 31 № 10. С. 775-785.
8. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сerezкин В.Н. Координационные полиэдры LaO_n в структуре кристаллов. // Коорд. химия. 2005. Т. 31 № 6. С. 466-471.
9. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сerezкин В.Н. Координационные полиэдры LnO_n ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) в структуре кристаллов. // Коорд. химия. 2005. Т. 31 № 11. С. 858-867.
10. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сerezкин В.Н. Координационные полиэдры LnO_n ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) в структуре кристаллов. // Коорд. химия. 2006. Т. 32 № 1. С. 49-60.
11. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сerezкин В.Н. Координационные полиэдры LnF_n ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) в структуре кристаллов. // Журн. неорган. химии. 2006. Т.51. № 5. С. 813-825.
12. Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezkhin V.N. LnO_n Coordination Polyhedra ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) in Crystal Structures. // Acta Cryst. 2006. V.62B. № 5. P.754-

760. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сержкин В.Н. Координационные полиэдры LnO_n ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) в структуре кристаллов. // *Анналы кристаллографии*. 2006. Т.62В. № 5. С.754-760.

Список публикаций в сборниках тезисов конференций

13. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сержкин В.Н. Координационные полиэдры LnO_n ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) в структуре кристаллов. // III национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка, 19-23 мая 2003 г. Тез. докладов, с. 101.
14. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В. Анализ стереохимии некоторых лантаноидов в структуре кислородсодержащих соединений с помощью комплекса программ TOPOS. // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004», IV семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». Екатеринбург, 25-28 октября 2004 г. Тез. докладов, с. 68.
15. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В. Координационные полиэдры LnF_n ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) в структуре кристаллов. // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Кишинев, 20-24 июня 2005 г. Тез. докладов, с. 315.
16. Vologzhanina A.V., Pushkin D.V. Lanthanides stereochemistry in the structure of oxygen containing compounds. // XX Congress of the international union of crystallography. Florence, Italy, 23-31 August 2005. P. C341. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В. Стереохимия лантанидов в структуре кислородсодержащих соединений. // XX Конгресс международного союза кристаллографов. Флоренция, Италия, 23-31 августа 2005 г. Тез. докладов, с. 341.
17. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В. Анализ стереохимии лантаноидов в структуре хлорсодержащих соединений с помощью комплекса программ TOPOS. // V национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем. ИК РАН, Москва, 14-19 ноября 2005 г. Тез. докладов, с. 300.
18. Вологжанина А.В., Пушкин Д.В. Особенности стереохимии лантанидов в структуре галогенсодержащих соединений. // IV национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка, 26-30 июня 2006 г. Тез. докладов, с. 101.
19. Vologzhanina A.V. Specific features of the lanthanides stereochemistry in the structures of halide containing compounds. // 23rd European Crystallographic Meeting. Leuven, Belgium, 6-11 August 2006. P. 300. Вологжанина А.В. Особенности стереохимии лантанидов в структуре галогенсодержащих соединений. // 23 европейский конгресс кристаллографов. Левен, Бельгия, 6-11 августа 2006 г. Тез. докладов, с. 300.