

© А.П. ШЕВЧЕНКО, В.А. БЛАТОВ, В.Н. СЕРЕЖКИН

**СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛА –  
МОДЕЛЬ ДЕФОРМИРУЕМЫХ СФЕР**

*(Представлено академиком Б.К. Вайнштейном 19 II 1992)*

Одной из известных моделей строения ионных соединений является правило двенадцати соседей Н.В. Белова [1], согласно которому ведущие атомы или группировки атомов структуры (А) располагаются по принципу плотнейшей упаковки равных жестких сфер. Таким образом, в подрешетке атомов А каждый атом окружен двенадцатью другими. В дальнейшем указанное положение развивалось в работах [2, 3], в том числе для объяснения особенностей упаковки структурных единиц в координационных соединениях [4].

Данная работа посвящена исследованию особенностей упаковки комплексных урансодержащих группировок в соединениях уранила. Анализу были подвергнуты 429 комплексов, содержащих 520 кристаллографических сортов атомов урана, сведения о которых включены в базу кристаллоструктурных данных по соединениям уранила [5]. Изучение проводили методом построения полиэдров Дирихле для подрешетки атомов урана по программе DIRICHLET, входящей в комплекс топологических программ [6]. В соответствии с [7] полиэдром Дирихле данного атома называется выпуклый полиэдр, ограниченный плоскостями, проведенными перпендикулярно серединам отрезков, соединяющих данный атом с остальными атомами решетки. Для подрешетки однотипных атомов число граней полиэдра Дирихле данного атома однозначно указывает количество его ближайших соседей.

Результаты расчета числа граней полиэдров Дирихле для изученной выборки представлены на рис. 1а. Следует отметить, что абсолютная погрешность в определении

Т а б л и ц а 1

**Комбинаторика полиэдров Дирихле атомов урана\***

Комбинаторика полиэдра**	Число граней полиэдра	Число полиэдров
4/6; 6/8	14	188
4/4; 5/4; 6/6	14	70
4/8; 6/4	12	34
4/6; 6/2	8	17
4/3; 5/6; 6/5	14	17
3/4; 4/2; 5/4; 6/2; 8/4	16	15
3/2; 4/6; 5/2; 6/2; 8/4	16	9
4/12	12	7
3/8; 4/2; 6/4; 10/4	18	7

\* Приведены полиэдры, количество которых превышает 1% от объема изученной выборки.

\*\* В числителе указано число вершин грани, а в знаменателе – число граней данного типа.

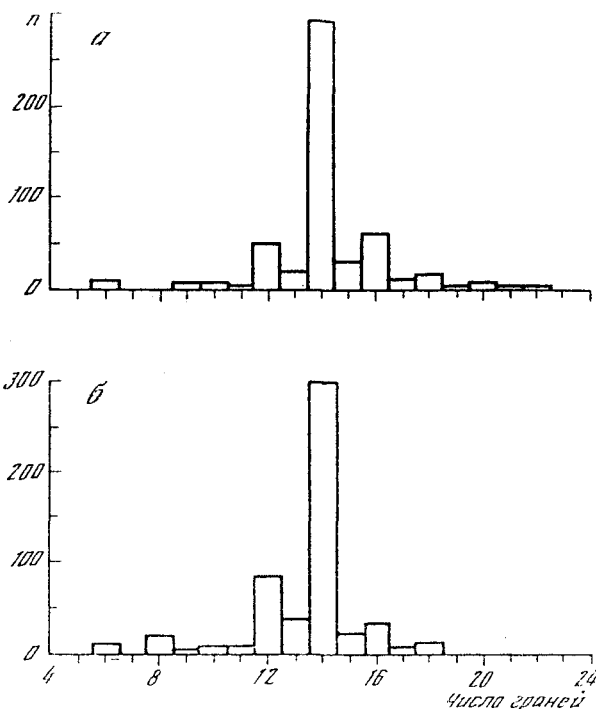


Рис. 1. Количество полиэдров Дирихле  $n$  с заданным числом граней в изученной выборке:  $a$  – без учета погрешности в определении относительной площади граней;  $b$  – с учетом погрешности (0,1%)

площади грани полиэдра Дирихле (выраженной в процентах по отношению к общей площади поверхности полиэдра), определяемая, в первую очередь, погрешностями структурного эксперимента, для рассматриваемой выборки не превышает 0,1%. На рис. 1б проведена коррекция исходного распределения (рис. 1а) с учетом указанной погрешности (грани, имеющие относительную площадь менее 0,1%, не принимались во внимание). Видно, что основные максимумы двух распределений отвечают числу соседей 12, 14 или 16 (высота пиков соответственно 51, 296 и 57, рис. 1а, или 85, 298 и 30, рис. 1б).

Таким образом, правило двенадцати соседей для соединений уранила выполняется лишь в  $\sim 16\%$  случаев. В  $\sim 57\%$  случаев число соседей равно четырнадцати, причем 36% всех полиэдров (табл. 1) комбинаторно равны федоровскому кубоктаэдру, характеризующему окружение атома в объемноцентрированной решетке Браве. Вместе с тем известно [8], что ОЦК-решетка отвечает наиболее экономному решетчатому покрытию трехмерного евклидова пространства равными пересекающимися сферами. Иначе говоря, если способные к деформации ("мягкие") сферы стремятся заполнить все пространство, то деформация каждой из них будет наименьшей в том случае, если центры сфер распределены по ОЦК-решетке. Таким образом, когда структурные единицы способны к значительной деформации (например, при наличии объемных лигандов или лабильности связей в первой координационной сфере) и их приближенно можно аппроксимировать сферами, их упаковка должна соответствовать правилу четырнадцати соседей, а форма полиэдров Дирихле для подрешетки центров тяжести структурных единиц будет приближаться к идеальному федоровскому кубоктаэдру, в то время как упаковка абсолютно жестких (или малодеформируемых) сферических группировок подчиняется правилу двенадцати соседей Н.В. Бе-

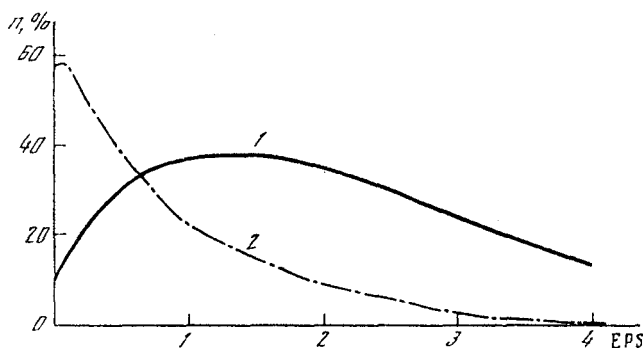


Рис. 2. Изменение количества полиэдров Дирихле  $n$  с данным числом граней  $N$  (в процентах от общего объема выборки) при отбрасывании граней, имеющих относительную площадь меньше заданной величины (EPS);  $N = 12$  (1) и  $14$  (2)

лова (полиэдр Дирихле — ромбододекаэдр). Реальные структурные единицы, обладающие промежуточной степенью жесткости (деформируемости) или имеющие форму, в той или иной степени отклоняющуюся от сферической, должны образовывать упаковки, переходные между двумя указанными, что демонстрируют рис. 1 и табл. 1. Так, помимо того, что не все полиэдры Дирихле обладают двенадцатью или четырнадцатью гранями (рис. 1), не все додекаэдры и тетрадекаэдры комбинаторно равны соответственно ромбододекаэдру и федоровскому кубоктаэдру (табл. 1). Кроме того, практически все полиэдры Дирихле в изученной выборке в той или иной степени искажены. На рис. 2 показано изменение комбинаторики полиэдров Дирихле атомов урана при отбрасывании граней, имеющих относительную площадь меньше заданной величины (указана на оси абсцисс). Рис. 2 демонстрирует, что при пренебрежении гранями с относительной площадью менее ~2% количество четырнадцатигранных становится незначительным, в то время как число двенадцатигранных достигает максимума. Таким образом, правило двенадцати соседей является господствующим только в рамках указанной погрешности, которая в ~20 раз превышает приведенную выше погрешность вычисления относительной площади грани полиэдра.

В целом правила двенадцати и четырнадцати соседей являются конкретизацией известного правила Гольдшмидта [9], согласно которому поляризуемость структурных группировок (которая коррелирует с их деформируемостью) является одним из основных факторов, определяющих строение кристалла.

Самарский государственный университет

Поступило  
11 III 1992

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 238 с.
2. Борисов С.В., Подберезская Н.В. Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. Новосибирск: Наука, 1984. 64 с.
3. Борисов С.В., Подберезская Н.В., Клевцова Р.Ф., Стопорева Н.А. В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. М.: Наука, 1986, с. 158–170.
4. Подберезская Н.В., Юданова Т.С., Магарилл С.А. и др. — Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1990, с. 82–98.
5. Блатов В.А., Серезжин В.Н. Деп. ВИНТИ 08.12.89, № 7303–В89.
6. Шевченко А.П., Блатов В.А., Серезжин В.Н. Тез. докл. IX всес. конф.: Химическая информатика. Черногоровка, 1992. т. 2, с. 268.
7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987, т. 1, с. 88.
8. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1990, т. 1. 413 с.
9. Боксий Г.Б. Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ, 1954, с. 130.