
К 300-ЛЕТИЮ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 548

DOI: 10.15372/KhUR2024567

EDN: ISWMLS

**Лаборатория кристаллохимии ИНХ СО РАН:
этапы большого пути**

С. А. ГРОМИЛОВ, С. Ф. СОЛОДОВНИКОВ

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: grom@niic.nsc.ru*

(Поступила 06.05.2024; принята к печати 20.05.2024)

Аннотация

Освещены основные этапы развития рентгеноструктурных и кристаллохимических исследований в лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН за период 1958–2024 гг.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, кристаллохимия, минералы, молибдаты, вольфраматы, сложные оксиды, фториды редкоземельных элементов, халькогениды, соединения ртути, дифрактометрия поликристаллов, комплексные соединения

Оглавление

Введение	361
Первый заведующий Г. Б. Бокий	362
Первые структуры и первые защиты диссертаций	365
Кристаллохимия молибдатов и вольфраматов	369
Развитие кристаллохимии неорганических соединений	371
От фотометода к современным дифрактометрам	376
Структуры молекулярных и комплексных соединений	378
Заключение	380
Список литературы	381

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллическая структура – одна из фундаментальных характеристик вещества, во многом определяющая его свойства и поведение. Структурная информация позволяет не только получить представление о межатомных расстояниях и последовательностях химических связей в со-

единениях, но и сделать выводы о механизмах химических превращений, некоторых физико-химических свойствах и наметить пути синтеза новых веществ и материалов. Степень использования этой информации – один из главных показателей уровня развития естественных наук. Перевести структурные данные на язык химии, физики, минералогии и других наук помогает

кристаллохимический анализ (зачастую основанный на сопоставлении десятков и даже сотен структур), без которого невозможно более глубокое понимание взаимосвязей между синтезом, составом, структурой и свойствами.

Структурные задачи в течение многих лет успешно решает основанная в 1958 г. лаборатория кристаллохимии Института неорганической химии СО РАН (ИНХ СО РАН, ранее ИНХ СО АН СССР) – почти ровесница Сибирского отделения РАН и самого института. Организаторами ИНХ в 1957 г. стали профессора А. В. Николаев и Г. Б. Бокий, избранные в 1958 г. членами-корреспондентами Академии наук. В 1959 г. в программной статье [1], посвященной задачам в области неорганической химии, директор ИНХ А. В. Николаев писал, что *“нужно всячески развивать кристаллохимические исследования. В Институте неорганической химии Сибирского отделения АН СССР специально создается такой центр, который будет обеспечен объектами для изучения съемочной и счетной аппаратурой. Намечается поставить работы по получению монокристаллов, в частности, труднорастворимых веществ, а также по широкому изучению физических свойств (оптические, магнитные, радиоспектроскопия и др.). Эти данные важны для характеристики типа связи”*.

Реализуя эти планы, основоположники отечественной кристаллохимии чл.-корр. Г. Б. Бокий и акад. Н. В. Белов приложили много усилий для создания мощного кристаллоструктурного направления в ИНХ и оснащения лаборатории кристаллохимии кадрами и приборами, благодаря чему она быстро заняла важное место в структуре института, стала ведущим центром структурных исследований в Сибири и вошла в число передовых в Советском Союзе. Костяк лаборатории составили ученики Н. В. Белова – Р. Ф. Клевцова, С. В. Борисов, В. В. Бакакин, на плечи которых легло создание основных методик, обучение новых сотрудников, а затем и руководство лабораторией после вынужденного отъезда Г. Б. Бокия из Новосибирска в 1963 г. За свою более чем 60-летнюю историю в лаборатории на основе огромного опыта сложились традиции в проведении структурных и кристаллохимических исследований различных сое-

динений, в ее высокопрофессиональном коллективе выросли 5 докторов и более 30 кандидатов наук. Лаборатория проводит исследования по трем основным направлениям: рентгеноструктурный анализ монокристаллов, рентгеновская дифрактометрия поликристаллов и кристаллохимия неорганических и комплексных соединений.

ПЕРВЫЙ ЗАВЕДУЮЩИЙ Г. Б. БОКИЙ

Становление лаборатории кристаллохимии ИНХ в первую очередь связано с именем Георгия Борисовича Бокия (1909–2001), который был ее заведующим с 1958 по 1963 г. В 1958 г. он организовал Теоретический отдел (ныне отдел структурной химии) Института неорганической химии СО АН СССР, который имел ярко выраженный структурно-кристаллографический характер. В состав отдела (рис. 1) входили четыре лаборатории: кристаллохимии, оптическая, рентгеноспектральная и роста кристаллов. Под основные научные тематики отдела по инициативе Г. Б. Бокия в 1959 г. создан “Журнал структурной химии”, и до 1963 г. Георгий Борисович был его главным редактором.

В. В. Бакакин*: *Руководителем моих курсовых и аспирантской работ был Н. В. Белов, учеба шла “штатно”, и особых пересечений с Г. Б. как заведующим кафедрой не возникало. Однако окончание аспирантуры совпадало с активизацией работы Г. Б. Бокия, теперь члена-корреспондента АН СССР, во вновь образованном Сибирском отделении АН. Вместе с другим новоиспеченным членком – Анатолием Васильевичем Николаевым, директором-организатором Института неорганической химии – они формировали его структуру, штаты и научные направления. Наряду с деловыми и прочими факторами здесь сказалось многолетнее личное знакомство: Георгий Борисович, прежде чем создать современную кафедру кристаллографии и кристаллохимии в МГУ (Московский государственный университет), заведовал лабораторией в Институте общей и неорганической химии АН СССР (ИОНХ), где другой лабораторией заведовал Анатолий Васильевич. На ИОНХ как на эталон и ориентировались оба при создании ИНХ. Г. Б. отвечал за струк-*

* **Бакакин Владимир Васильевич** родился в 1933 г. в г. Иваново. В 1950–1955 гг. – студент геологического факультета МГУ. В 1955–1958 гг. – аспирант того же факультета на кафедре кристаллографии и кристаллохимии. В 1963 г. защитил диссертацию к. г.-м. н. Работа в ИНХ: 1958–1963 гг. – м. н. с., 1963–1987 гг. – зав. лабораторией, 1987–2023 гг. – в. н. с., вед. инженер-технолог. Автор и соавтор более 200 работ, в том числе двух монографий.



Рис. 1. Теоретический отдел ИНХ в 1963 г. 1-й ряд: С. В. Борисов, Р. Ф. Клевцова, Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, Н. Н. Неронова, П. В. Клевцов, В. В. Бакакин. 2-й ряд: В. С. Григорьева, Л. П. Соловьева, А. Н. Ребенко, Г. Блохина, В. Н. Третьякова, Л. А. Глинская, Л. Городская, Т. Г. Притчина, Н. В. Подберезская, Л. Абаулина, Н. Торопова. 3-й ряд: Ю. И. Веснин, В. Н. Коломийчук, Ф. А. Брусенцев, Н. Н. Коломийчук, Е. В. Соболев, Е. Ручкин, Г. М. Заднепровский, Э. М. Григорьев.

турно-химическое направление и создавал возглавляемый им Теоретический отдел”.

С. В. Борисов*: Любимое выражение Бокия: “Руководить – значит предвидеть” – не было красивым лозунгом. Он раньше других понял необходимость собирать и упорядочивать научную информацию и в те годы был организатором и руководителем одного из отделов ВИНТИ – института, издающего реферативные журналы по всем отраслям науки. В это же время он включился и в издание международного справочника по кристаллическим структурам “Structure Reports” – предшественника современных банков структурных данных. Нам на память от этой работы остались купленные им за рубежом бесценные “Интернациональные таблицы” (International Tables for Crystallography) – своеобразная Библия структурника.

В 1962 г. на факультете естественных наук (ФЕН) Новосибирского госуниверситета Г. Б. Бокий организовал кафедру структурной химии и начал преподавать курс “Кристаллохимия”, который ранее читал студентам МГУ. Активное участие в организации кафедры принимал В. Ф. Дворянкин: вместе с к. г.-м. н. Б. Г. Эренбургом он читал курс лекций по кристаллохимии. Для чтения лекций по кристаллографии был приглашен к. г.-м. н. И. Т. Бакуменко (позднее стал преподавать кристаллографию на геолого-геофизическом факультете Новосибирского государственного университета (НГУ)). После отъезда Г. Б. Бокия кафедру и теоретический отдел ИНХ возглавил его ученик и ближайший сотрудник С. С. Бацанов, руководивший в отделе лабораторией оптических измерений. С 1970-х годов лекции по кристаллохимии на ФЕН НГУ стал читать В. В. Бакакин, затем его сменил

* **Борисов Станислав Васильевич** (1930–2023) родился в селе Троицкое Княгининского района Горьковской области, в 1953 г. закончил физико-математический факультет Горьковского университета им. Н. И. Лобачевского. В 1953–1956 гг. – аспирант ГГУ по специальности рентгеноструктурный анализ (руководитель Н. В. Белов), в 1956–1958 гг. – ассистент кафедры кристаллографии и физики металлов ГГУ. Работа в ИНХ: 1958–1965 гг. – м. н. с., 1965–1987 гг. – с. н. с., 1987–2000 гг. – зав. лабораторией, 2000–2023 гг. – г. н. с. Автор и соавтор более 300 работ, в том числе 7 монографий.

С. В. Борисов, а с 1996 г. читает лекции и ведет семинары по спецкурсу “Основы кристаллохимии” С. Ф. Солодовников.

Судя по всему, Г. Б. Бокий, разрабатывая план создания в новосибирском Академгородке мощного кристаллографического центра и школы сибирских кристаллохимиков, также хотел осуществить свою идею сквозного исследования кристаллов от роста до свойств. По примеру знаменитого “треугольника М. А. Лаврентьева” (“наука – кадры – производство”) Георгий Борисович начал создавать свой “треугольник”, в который входили бы фундаментальные исследования по кристаллографии и кристаллохимии, подготовка специалистов в этих областях и использование полученных результатов для промышленного производства крупных технических кристаллов. К сожалению, этот прекрасный замысел, реализация которого стала бы вершиной научно-организационной деятельности Г. Б. Бокия, так и не был доведен до конца. Возникшие организационные трудности и разногласия с А. В. Николаевым по вопросу развития кристаллоструктурных исследований помешали Георгию Борисовичу продолжить свою деятельность в стенах ИНХ и вынудили его уехать из Новосибирска. Однако заложенная Г. Б. Бокием в ИНХ “кристаллографическая инфраструктура” и другие лаборатории бывшего теоротдела продолжили успешно развиваться, плодотворно работать и по-прежнему вносят большой вклад в научную деятельность института.

Формирование лаборатории кристаллохимии началось практически одновременно с постановлением Президиума АН СССР от 9 августа 1957 г. о создании ИНХ, первые сотрудники были зачислены в штат в 1958 г. Организационные работы проводились одновременно в Москве и Новосибирске. До 1962 г., пока не было построено здание института, сотрудники лабораторий работали в разных местах. В Новосибирске таких мест было три: модуль площадью около 100 м² на ул. Советской, 20, модуль в Институте гидродинамики и квартира в доме 3б на ул. Академической (ныне Морской проспект, 3). Кроме того, несколько человек работали в Москве.

С. В. Борисов: “Попал я в Сибирское отделение благодаря моему шефу по аспирантуре академику Николаю Васильевичу Бело-

ву (Н. В.). Из-за отсутствия в Горьковском госуниверситете нужного рентгеноструктурного оборудования аспирантура моя кончилась без диссертации, хотя дала мне возможность подковаться теоретически. Видимо, Н. В. не хотелось, чтобы этот задел пропадал – а время совпало с организацией нового необычного научного центра в Сибири – он и посоветовал мне обратиться к одному из выбранных по Сибири члену-корреспонденту АН, своему давнему знакомому профессору МГУ Георгию Борисовичу Бокию. Я уже почти два года преподавал в родном Горьковском университете и смог приехать в Москву в студенческие каникулы в начале февраля 1958 года. Г. Б. Бокий, которого я заочно знал по учебникам, встретил меня в своей квартире в главном корпусе МГУ. У него был в голове четкий план, чем будет заниматься теоретический отдел организуемого А. В. Николаевым и им Института неорганической химии. Рентгеноструктурной лаборатории в теоротделе отводилась главная роль и, естественно, это мне понравилось. Георгий Борисович также произвел на меня очень хорошее впечатление и как целеустремленный руководитель, и как простой, понятный и доброжелательный человек. Надо сказать, что и дальше он всегда оставался таким”.

Первым научным сотрудником лаборатории кристаллохимии (в должности с. н. с.) стала ученица Н. В. Белова Римма Федоровна Клевцова*, которая приехала в Новосибирск уже защитившимся специалистом [2].

Из характеристики Н. В. Белова: Р. Ф. Клевцова по окончании университета в 1951 г. была принята в аспирантуру Института кристаллографии, которую закончила точно в три года с защитой работы по одному из ценных материалов, структура которого разрешена ею до конца по новому прямому методу. Ее работа долгое время оставалась у нас в СССР единственной, в достижение которой пока еще только строятся другие.

С. В. Борисов [3]: Римма Федоровна Клевцова переехала в Новосибирск еще в начале 1958 года. Оказавшись здесь единственным научным сотрудником существовавшей пока на бумаге лаборатории кристаллохимии, она занялась нелегким делом ее создания. Приходи-

* Клевцова Римма Федоровна (1928–2010) родилась в г. Горьком, в 1946–1951 гг. – студентка физико-математического факультета Горьковского государственного университета, в 1951–1954 гг. – аспирантка Института кристаллографии АН СССР (руководитель Н. В. Белов). В 1954–1958 гг. – м. н. с. Института кристаллографии, в 1958–2010 г. – с. н. с., в. н. с. ИНХ СО РАН. Автор и соавтор более 300 работ.

ТАБЛИЦА 1

Состав лаборатории кристаллохимии ИНХ в разные годы

1959 г.	1964 г.	1988 г.	2024 г.
Бокий Г. Б. – зав. лаб.	Бакакин В. В. – зав. лаб.	Борисов С. В. – зав. лаб.	Громилов С. А. – зав. лаб.
Клевцова Р. Ф. – с. н. с.	Клевцова Р. Ф. – с. н. с.	Бакакин В. В. – в. н. с.	Солодовников С. Ф. – в. н. с.
Борисов С. В. – м. н. с.	Борисов С. В. – м. н. с.	Лисойван В. И. – с. н. с.	Байдина И. А. – с. н. с.
Неронова Н. Н. – м. н. с.	Брусенцев Ф. А. – м. н. с.	Клевцова Р. Ф. – с. н. с.	Комаров В. Ю. – с. н. с.
Дворянkin В. Ф. – м. н. с.	Соловьева Л. П. – м. н. с.	Подберезская Н. В. – с. н. с.	Куратьева Н. В. – с. н. с.
Дворянкина Г. Г. – м. н. с.	Заднепровский Г. М. – м. н. с.	Магарилл С. А. – м. н. с.	Первухина Н. В. – с. н. с.
Бакакин В. В. – м. н. с.	Коломийчук В. Н. – м. н. с.	Полянская Т. М. – м. н. с.	Сухих Т. С. – с. н. с.
Сурнина Л. В. – м. н. с.	Лисойван В. И. – м. н. с.	Алексеев В. И. – м. н. с.	Корольков И. В. – н. с.
Брусенцев Ф. А. – ст. лаб.	Неронова Н. Н. – м. н. с.	Байдина И. А. – м. н. с.	Солодовникова З. А. – н. с.
Коломийчук В. Н. – ст. лаб.	Подберезская Н. В. – м. н. с.	Балко В. П. – м. н. с.	Сухих А. С. – н. с.
Малицкая Г. И. – ст. лаб.	Шрамко Г. Т. – инж.	Глинская Л. А. – м. н. с.	Юдин В. Н. – н. с.
Шабанов К. А. – ст. лаб.	Притчина Т. Г. – ст. лаб.	Громилов С. А. – м. н. с.	Наузов Д. Ю. – вед. инж.
Мискинянц А. Е. – ст. лаб.	Григорьев Э. М. – ст. лаб.	Первухина Н. В. – м. н. с.	Глинская Л. А. – с. н. с.
Капустина Л. К. – ст. лаб.	Бондаренко Л. А. – лаб.	Потапова О. Г. – м. н. с.	Кочелаков Д. В. – м. н. с.
Соловьева Л. П. – ст. лаб.	Коломийчук Н. Н. – лаб.	Солодовников С. Ф. – м. н. с.	Серебrenникова П. С. – м. н. с.
Касатова С. И. – лаб.	Нуйкина В. Ф. – лаб.	Шушунов В. Н. – ст. инж.	Улыбин Д. А. – инж.
	Третьякова В. Н. – лаб.	Петров Б. К. – инж.	Шин М. О. – инж.
	Ребенко А. Н. – лаб.	Юданова Т. С. – вед. переводчик	Кудрявцев А. Л. – ст. лаб.
	Воротилкина А. В. – лаб.	Солодовникова З. А. – ст. лаб.	
	Калашникова В. А. – лаб.	Смолякова В. Ф. – ст. лаб.	
		Нечепоренко З. Р. – ст. лаб.	
		Короткевич Н. П. – ст. лаб.	

Примечание. Курсивом выделены сотрудники с ученой степенью.

лось и подбирать людей, и получать оборудование, и добывать дефицитные материалы. Вскоре во временном помещении института на ул. Советская, 20 заработал рентгеновский кабинет, и химики получили редкую в тех условиях возможность вести эксперименты.

К концу 1959 года численность лаборатории кристаллохимии составляла 16 человек (табл. 1). В ее “ядро” входили ученики горьковской школы Н. В. Белова – выпускники кафедры кристаллографии физического факультета Горьковского госуниверситета: рентгеноструктуристы Р. Ф. Клевцова, С. В. Борисов, Н. Н. Неронова (выпуски 1951, 1953 и 1954 гг. соответственно) и электронографисты В. Ф. Дворянkin и Г. Г. Дворянкина (оба – выпуск 1955 г.). Кристаллохимическое направление было представлено Г. Б. Бокием и выпускниками геофака МГУ В. В. Бакакиным и Л. П. Соловьевой (выпуски 1955 и 1958 гг. соответственно). Были приглашены “смежные” специалисты – выпускники МГУ математик Ф. А. Брусенцев (матфак, 1958 г.) и электронографист В. Н. Коломийчук (физфак, 1958 г.). Кроме того, Г. Б. Бокий перевез в Новосибирск копии чертежей моделей основных кристаллических структур (“джентльменского набора”, по выражению Г. Б.), которые впоследствии были использованы для создания учебно-

демонстрационной коллекции шаростержневых и полиэдрических структурных моделей.

Сформированный состав лаборатории, как показало время, успешно справился с решением основной задачи – постановкой метода рентгеноструктурного анализа кристаллов, который в те годы делался фотометодом и требовал больших усилий. Состояние дел в этой области науки хорошо передают слова С. В. Борисова: “В пятидесятые годы прошлого века расшифровка каждой структуры была событием, так как требовала и знания кристаллохимии, и многодневных «ручных» расчетных процедур, и, конечно, фарты, удачи”.

ПЕРВЫЕ СТРУКТУРЫ И ПЕРВЫЕ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИЙ

Становление коллектива новосибирских структурщиков пришлось на годы быстрого развития новых методов и вычислительных возможностей рентгеноструктурного анализа и связанных с ними успехов кристаллохимии, в первую очередь минералогической. В этом же направлении до середины 1960-х годов шло и развитие структурных исследований в лаборатории кристаллохимии, многие сотрудники которой были учениками крупнейшего в мире специалиста в

области кристаллографии и структурной минералогии акад. Н. В. Белова.

Первой структурной работой, выполненной в стенах лаборатории, стала вышедшая в 1960 г. в журнале “Кристаллография” статья “Кристаллическая структура сперрита (спуррита)” [4] – результат сотрудничества Н. В. Белова с его любимой ученицей Р. Ф. Клевцовой. Затем последовали работы по определению структуры других минералов – парацельзиана, бертрандита, сирлезита, эвклаза, чухровита, стронциевых апатитов, хочкинсонита, беловита, кридита, уклонсковита, симпсонита, глауберита и др. До середины 1970-х годов были расшифрованы или уточнены структуры более чем 30 минералов, причем особое внимание уделялось соединениям с бериллием, бором, титаном и редкоземельными элементами (РЗЭ). Среди них можно отметить сложнейшие структуры нептунита $\text{KNa}_2\text{Li}(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$ [5, 6], где найден уникальный структурный мотив с двумя взаимопроникающими, но независимыми кремнекислородными каркасами, и нордита $\text{Na}_2(\text{Na},\text{Mn})(\text{Sr},\text{Ca})\text{TR}(\text{Zn},\text{Mg},\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}_6\text{O}_{17}$ [7] со сложным составом, изоморфизмом и новым типом тетраэдрической кремнекислородной сетки.

Первые кандидатские диссертации сотрудников лаборатории кристаллохимии также в основном содержали доработанные в ИНХ результаты исследований минералов, выполненных ранее в Институте кристаллографии и Институте общей и неорганической химии под руководством Н. В. Белова и Г. Б. Бокия. Первым кандидатом наук стал в 1962 г. В. Ф. Дворянkin, а в следующем году прошла защита В. Б. Кравченко (табл. 2). В 1964 г. оба новоиспеченных кандидата покинули ИНХ и перешли на работу в руководимый Г. Б. Бокием отдел монокристаллических материалов Фрязинского филиала Института радиотехники и электроники АН СССР (сейчас – ИРЭ РАН им. В. А. Котельникова).

В 1963 г. по результатам рентгеноструктурного исследования ряда минералов бериллия и бора В. В. Бакакин защитил кандидатскую диссертацию и в том же году (после отъезда Г. Б. Бокия в Москву) принял на себя заведование лабораторией. Благодаря деятельности нового заведующего лаборатория, которой с отъездом Бокия грозило небытие, сохранила свой состав, завязала крепкие научные связи как внутри института, так и окрест, стала необходимой и значимой не только в масштабе Сибири. В 1988 г. лабораторию возглавил С. В. Борисов, а с 2001 г. по настоящее время ею руководит С. А. Громилов.

Тема структурных исследований минералов бериллия была продолжена в кандидатской диссертации Л. П. Соловьевой (работала в лаборатории в 1958–1970 гг.), защищенной в 1964 г. Л. П. Соловьева – одна из пионеров в области использования ЭВМ в структурной кристаллографии, в течение многих лет занималась разработкой ряда программ для решения и уточнения структур по монокристалльным и порошковым данным.

С самого начала структурные исследования в лаборатории обеспечивались группой математиков, в задачи которой входила разработка современных алгоритмов и программ рутинных расчетов на ЭВМ. Большой вклад в решение этих задач внес Ф. А. Брусенцев (работал в лаборатории в 1958–1967 гг.), впервые в СССР создавший и внедривший в практику программу уточнения структуры методом наименьших квадратов, включающую анизотропные тепловые факторы [8, 9]. Он защитил в 1964 г. кандидатскую диссертацию и в дальнейшем стал крупным специалистом в области вычислительной математики и ее приложений к задачам рентгеноструктурного анализа.

Активно развивалось в лаборатории и направление, связанное с разработкой новых методов расшифровки кристаллических структур. Ведущее место в этих вопросах занял С. В. Борисов, который начинал свою карьеру структурщика, совершенствуясь как теоретик в области анализа функции Патерсона. Развитию и практическому применению этого метода расшифровки посвящена его кандидатская диссертация, защищенная в 1964 г. Как знаток приемов анализа патерсоновской функции, С. В. Борисов принимал активное участие в определении структур многих минералов и синтетических соединений сотрудниками лаборатории.

Из характеристики Н. В. Белова (1965 г.):
О высоких деловых качествах С. В. Борисова мне неоднократно приходилось говорить директору ИНХ академику А. В. Николаеву. Я лично очень горжусь своим учеником по Горьковскому госуниверситету и не могу не отметить большое достоинство С. В. Борисова уже сейчас проявлять себя старшим научным сотрудником в смысле оказания существенной помощи в работе тем, кто его окружает...

В дальнейшем Станислав Васильевич стал одним из признанных в Советском Союзе лидеров в разработке методик систематического анализа функции Патерсона [10, 11], который помогал вскрыть обусловленные симметрией

ТАБЛИЦА 2

Защиты диссертаций в лаборатории кристаллохимии ИНХ

№ п/п	ФИО	Название	Руководитель	Степень	Год
Кандидатские диссертации					
1	Дворянкин Владимир Федорович	Электроннографическое исследование структуры высокотемпературной и низкотемпературной фаз тиомочевинны	Вайнштейн Б. К.	к. ф.-м. н.	1962
2	Кравченко Валерий Борисович	Кристаллохимическое исследование некоторых боратов и боросиликатов	Бокий Г. Б.	к. х. н.	1963
3	Бакакин Владимир Васильевич	Кристаллохимическое исследование минералов со структурой типа данбурита	Белов Н. В.	к. г.-м. н.	1963
4	Соловьева Лидия Павловна	Кристаллическая структура бертрандита и хочкинсонита	Белов Н. В.	к. г.-м. н.	1964
5	Брусенцев Федор Андреевич	Некоторые применения метода наименьших квадратов в структурном анализе кристаллов	Дворянкин В. Ф.	к. ф.-м. н.	1964
6	Борисов Станислав Васильевич	Обобщение импликационных методов расшифровки патерсоновской функции. Практическое применение к решению кристаллических структур кредита, уклонковита и симпсонита	Белов Н. В.	к. ф.-м. н.	1964
7	Неронова Нина Николаевна	Вывод и некоторые применения пространственных групп антисимметрии. Систематика групп обобщенной симметрии	Белов Н. В.	к. ф.-м. н.	1965
8	Коломийчук Всеволод Николаевич	О локализации атомов водорода в кристаллических структурах электроннографическим методом	Пинскер З. Г., Дворянкин В. Ф.	к. ф.-м. н.	1967
9	Лисойван Владимир Иванович	Рентгенографическое изучение дефектов в алмазе	Соболев Е. В.	к. ф.-м. н.	1970
10	Полянская Тамара Михайловна	Рентгеноструктурное исследование $\text{Pr}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ и редкоземельных оксидвольфрамов Nd_2WO_6 и $\text{Nd}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$	Белов Н. В.	к. ф.-м. н.	1971
11	Подберезская Нина Васильевна	Кристаллохимическое изучение некоторых тимо- и селеносульфатов этилендиаминовых комплексных катионов	Бакакин В. В., Борисов С. В.	к. ф.-м. н.	1971
12	Заднепровский Григорий Макарович	Структурные исследования поликристаллических гидратов тетрафторида урана	Гагаринский Ю. В., Борисов С. В.	к. ф.-м. н.	1972
13	Магарилл Светлана Александровна	Кристаллохимическое исследование некоторых изополимолибдатов и изополивольфрамов щелочных элементов	Бакакин В. В., Клевцова Р. Ф.	к. х. н.	1974
14	Кирик Сергей Дмитриевич	Разработка и применение новых методов порошковой рентгенографии к исследованию строения поликристаллических неорганических веществ	Борисов С. В., Федоров В. Е.	к. х. н.	1981
15	Солодовников Сергей Федорович	Синтез и кристаллохимическое исследование ряда двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов	Клевцов П. В., Клевцова Р. Ф.	к. х. н.	1989
16	Громилов Сергей Александрович	Разработка и применение методов дифрактометрии поликристаллов для получения точных рентгенографических данных	Лисойван В. И.	к. ф.-м. н.	1989
17	Первухина Наталья Викторовна	Кристаллоструктурное исследование координационных соединений меди с производными стабильного нитроксильного радикала 3-имидазолина	Подберезская Н. В.	к. х. н.	1990
18	Романенко Галина Владиславовна	Рентгеноструктурное исследование комплексных соединений Co(II) , Ni(II) , Cu(II) и Zn(II) с енаминокетоновыми производными нитроксильного радикала 3-имидазолина	Подберезская Н. В., Ларионов С. В.	к. х. н.	1990
19	Близнюк Нина Александровна	Кристаллохимический анализ катионных размещений в структурах с тяжелыми катионами. Алгоритмы, программы, приложения	Борисов С. В.	к. х. н.	1992

Таблица 2 (Окончание)

№ п/п	ФИО	Название	Руководитель	Степень	Год
20	Вировец Александр Викторович	Рентгеноструктурное и кристаллохимическое исследование соединений, содержащих кластерные фрагменты $M_3X_7^{4+}$ и $M_3X_4^{4+}$ ($M = Mo, W, X = S, Se$)	Подберезская Н. В.	к. х. н.	1993
21	Байдина Ираида Афанасьевна	Кристаллохимическое исследование молекулярных кристаллов комплексов меди(II) с бета-дикетонами	Борисов С. В., Громилов С. А.	к. х. н.	2000
22	Куратьева Наталья Владимировна	Получение монокристаллов и кристаллохимическое исследование фосфорноватистой кислоты и ряда ее неорганических солей	Наумов Д. Ю.	к. х. н.	2007
23	Корольков Илья Викторович	Рентгенографическое исследование твердых растворов $M_{1-x}^H M_x^C$ ($M^H = Re, Os$; $M^C = Ir, Pt, Rh$) и их предшественников	Громилов С. А.	к. х. н.	2007
24	Солодовникова Зоя Александровна	Фазообразование и строение тройных молибдатов и сопутствующих соединений в системах $Li_2MoO_4 - A^+ MoO_4 - M^{2+} MoO_4$ ($A^+ = K, Rb, Cs, M^{2+} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$)	Солодовников С. Ф.	к. х. н.	2008
25	Комаров Владислав Юрьевич	Новые особенности строения клатратных гидратов, определяющие их фазовое многообразие: дифракционный эксперимент и моделирование	Солодовников С. Ф., Манаков А. Ю.	к. х. н.	2009
26	Смоленцев Антон Иванович	Получение монокристаллов и кристаллохимическое исследование хлоритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов	Наумов Д. Ю.	к. х. н.	2010
27	Алексеев Алексей Владимирович	Развитие метода Дебая–Шеррера для характеристики кристаллических фаз, представленных в микроколичествах	Громилов С. А.	к. х. н.	2010
28	Гудкова Ирина Андреевна	Фазовые равновесия, синтез, строение и свойства соединений, образующихся в тройных системах $Li_2MoO_4 - A_2MoO_4 - MMoO_4$ ($A = Na, K, Rb, Cs; M = Ca, Sr, Pb, Ba, Cd$)	Солодовников С. Ф.	к. х. н.	2014
29	Юдин Василий Николаевич	Синтез, фазовые равновесия, строение и свойства соединений в тройных системах $Na_2MoO_4 - Cs_2MoO_4 - MMoO_4$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$)	Солодовников С. Ф.	к. х. н.	2018
30	Сухих Александр Сергеевич	Рентгенографическое исследование структурной организации слоев незамещенных и замещенных фталоцианинов MPc ($M = Co, Pd, Zn, VO$)	Громилов С. А.	к. ф.-м. н.	2018
31	Пирязев Дмитрий Александрович	Кристаллохимический анализ молекулярных комплексов $Co(II)$, $Co(III)$ и $Ir(I)$ с β -дикетонат-ионами и их производными	Громилов С. А.	к. х. н.	2019
Докторские диссертации					
1	Борисов Станислав Васильевич	Кристаллоструктурный анализ соединений с тяжелыми многозарядными катионами	Консультант Белов Н. В.	д. ф.-м. н.	1974
2	Солодовников Сергей Федорович	Особенности фазообразования и кристаллохимии двойных молибдатов и вольфраматов щелочных и двухвалентных металлов и сопутствующих им фаз	—	д. х. н.	2000
3	Подберезская Нина Васильевна	Кристаллохимическое исследование упаковок структурообразующих фрагментов в кристаллах неорганических и координационных соединений	—	д. х. н.	2000
4	Громилов Сергей Александрович	Определение структурных мотивов координационных соединений на основе точных рентгендифрактометрических данных поликристаллов	—	д. ф.-м. н.	2004
5	Вировец Александр Викторович	Кристаллохимия халькогенидных кластерных соединений Mo, W, Re, Nb, Ta , координационных полимеров и супрамолекулярных соединений на их основе	—	д. х. н.	2013

закономерные расположения максимумов, отвечающих расстояниям как между эквивалентными атомами (“пики связи”), так и неэквивалентными (“пики взаимодействия”). Накопленный за более чем десятилетний период активной работы обширный материал по развитию методик систематического анализа функции Патерсона, расшифровке этим методом структур 20 соединений (силикатов, молибдатов, вольфрамов, комплексных солей) и поиску легких анионов в этих структурах был обобщен С. В. Борисовым в 1974 г. в его докторской диссертации.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ

Упор на исследование структур минералов в лаборатории кристаллохимии в 1960-х годах был обусловлен не только принадлежностью многих ее сотрудников к структурно-минералогической школе Н. В. Белова, но в определенной степени стал вынужденным решением.

С. В. Борисов: *В ведущих химических журналах уже в те годы структурные характеристики веществ занимали важное место, чего нельзя было сказать про отечественные химические работы. И наши синтетики не спешили снабжать нас кристаллами, поэтому еще несколько лет мы работали на минералах, доделывали свои кандидатские диссертации.*

Ситуация с объектами сдвинулась в пользу новых неорганических соединений из ИНХ во многом благодаря сотрудничеству с лабораторией роста кристаллов, которую в 1960–1974 гг. возглавлял муж Р. Ф. Клевцовой Петр Васильевич Клевцов – ученик знаменитого профессора минералогии Г. Г. Леммлейна. С 1964 г. под влиянием “лазерного бума” и резкого всплеска в СССР интереса к молибдатам и вольфраматам в ИНХ произошел поворот к получению и исследованию их кристаллов, структурный анализ которых выполнялся Р. Ф. Клевцовой и С. В. Борисовым. Первой в 1966 г. была определена структура $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [12, 13], за которой последовали молибдаты и вольфраматы лития-железа, а новым этапом стали расшифровки структур $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ [14] и $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ [15], выполненные соответственно в 1967 и 1968 гг. Впоследствии кристаллы со структурами $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ и $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ оказались эффективными лазерными материалами, и ИНХ имеет приоритет на их открытие.

Уже на этой стадии структурных исследований были обнаружены различные кислородные координации атомов молибдена и воль-

фрама и виды полимеризации их координационных полиэдров: от изолированных тетраэдров в $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ до октаэдрических цепочек $[\text{W}_2\text{O}_8]$ в $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$. В структурах $(\text{Li, Fe})_2\text{WO}_4 = \text{Li}_{11}\text{Fe}[\text{WO}_4]_3[\text{W}_4\text{O}_{16}]$ и $\text{KNd}(\text{WO}_4)_2$ найдены разные октаэдрические анионы $[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$ – с тетраэдрическим и ромбовидным строением соответственно. В структуре $\text{Pr}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ [16] впервые был обнаружен неожиданный для W(VI) кислородный полиэдр в виде тригональной призмы. Эта необычная структура вошла в диссертацию сотрудника лаборатории Т. М. Полянской, защищенной в 1971 г. Ее работа знаменательна и тем, что в ней рассматривались методические вопросы определения легких атомов (O, Cl) в присутствии тяжелых W и PЗЭ, которые затем были распространены на гораздо более широкий круг соединений в докторской диссертации С. В. Борисова.

Новые структурные закономерности были вскрыты в результате исследований более 250 двойных молибдатов и вольфрамов PЗЭ состава $M^+R^{3+}(\text{EO}_4)_2$ ($M = \text{Li-Cs, Ag, Tl; R} = \text{PЗЭ, Bi, Al, Fe, Ga, Cr, Sc, In; E} = \text{Mo, W}$), обобщенных в 1977 г. в обзоре П. В. и Р. Ф. Клевцовых [17]. Карта 22 структурных типов этих соединений в координатах “температура – ионный радиус R^{3+} (M^+)” состоит из закономерно сменяющих друг друга неразрывных полей, границами которых служат полиморфные и морфотропные переходы. Большинство структур $M^+R^{3+}(\text{EO}_4)_2$ было сведено к четырем семействам родоначальных структурных типов: шеелита CaWO_4 (8 типов), $\gamma\text{-RbPr}(\text{MoO}_4)_2$ (3 типа), $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ (4 типа) и вольфрамит $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$ (3 типа), в которых родственные структуры связаны общими мотивами расположения катионов и соотношениями векторов элементарных ячеек. По этим критериям в семействе шеелита оказались не только три структурных типа с тетраэдрической координацией молибдена, но и четыре структурных типа двойных вольфрамов, хотя координация вольфрама в них октаэдрическая. Полученные П. В. и Р. Ф. Клевцовыми с сотрудниками данные о термической стабильности, условиях кристаллизации двойных молибдатов и вольфрамов $M^+R^{3+}(\text{EO}_4)_2$ (в основном калий-, рубидий-, цезий- и PЗЭ-содержащих), их строении и свойствах послужили прочной основой для разветвления с середины 1970-х годов работ по выращиванию крупных функциональных кристаллов (прежде всего лазерных материалов) в ИНХ.

Дальнейшие исследования двойных молибдатов и вольфрамов с двух-, трех- и четырех-

валентными металлами выявили между ними сквозные кристаллохимические связи. Среди них шеелитоподобные $\text{Na}_5\text{Lu}(\text{WO}_4)_4$, $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, семейство литий- и натрийсодержащих двойных молибдатов, изоструктурных $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, а также родственные по строению минералу аллюодиту $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$, $\alpha\text{-K}_4\text{Zn}(\text{WO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$, в которых реализуются разнообразные схемы гетеровалентных замещений на основе материнских структур (в том числе и с участием катионных вакансий), часто со статистическим размещением катионов щелочных и поливалентных металлов.

К заслугам Р. Ф. Клевцовой и ее учеников следует отнести определяющий вклад в структурные исследования еще более сложных по строению и разнообразных по составу тройных молибдатов, общая численность которых превышает 700. Исследования по фазообразованию и синтезу тройных молибдатов начаты в 1980-х годах школой чл.-корр. АН СССР М. В. Мохоусова (Байкальский институт природопользования СО АН СССР, в настоящее время Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ) и ведутся вплоть до настоящего времени. Благодаря совместным работам химиков Бурятии с Р. Ф. Клевцовой и ее первой ученицей и помощницей Л. А. Глинской были выполнены десятки структурных расшифровок и открыты структурные типы $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$, $\text{K}_5(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5})(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Rb}_5\text{FeHf}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{K}_5\text{Pb}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Cs}(\text{AlZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$, установлена изоструктурность тройных молибдатов $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8$ и $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$; $R = \text{Ln}, \text{Bi}$) и двойного молибдата $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$. Соединения этих структурных типов составляют большую часть тройных молибдатов, многие из них являются перспективными ионными проводниками, люминесцентными и лазерными материалами.

Римму Федоровну и Петра Васильевича Клевцовых можно смело отнести к числу отечественных классиков в области химии и кристаллохимии молибдатов и вольфраматов. Продуктивность их семейно-научного дуэта характеризуют цифры 500 и 200 – столько вместе с сотрудниками и учениками изучено соединений и расшифровано структур (около половины из них – нового типа). За свой вклад в научные исследования Института неорганической химии Р. Ф. Клевцова в 2007 г. – в год 50-летия СО РАН и ИХХ – была награждена медалью ордена “За заслуги перед Отечеством” II степени.

Начиная с 1967 г. Р. Ф. Клевцова вырастила несколько учеников, основными темами работ

которых были, конечно, исследования молибдатов и вольфраматов. Диссертация С. А. Магарилл, защищенная в 1974 г., содержала данные по цепочечным структурам $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_8\text{Mo}_{10-x}\text{O}_{34-3x}$ ($x \approx 0.67$) и кристаллохимии этих и родственных соединений. Получению и исследованию новых двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов была посвящена диссертация С. Ф. Солодовникова, защищенная в 1989 г. Итогом этого исследования стал обзор [18], посвященный анализу взаимосвязи состава, строения и физических свойств известных к тому времени двойных молибдатов и вольфраматов одно- и двухвалентных металлов.

Дальнейшее развитие и обобщение эта тема получила в докторской диссертации С. Ф. Солодовникова, защищенной в 2000 г., в которую вошли исследования полимолибдатов и поливольфраматов. В работе существенно дополнена картина фазообразования и кристаллохимии этих соединений, их полиморфных и морфотропных переходов, впервые показана нестехиометрическая природа фаз, изоструктурных $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$. Были уточнены составы и предложены структурные модели поливольфраматов калия, рубидия и цезия с высоким содержанием WO_3 , которые совсем недавно полностью подтверждены [19]. Тем самым решена старая научная проблема, связанная с составом и строением поливольфраматов, родственных гексагональной вольфрамовой бронзе (ГВБ). В этой же работе показано, что структуры $A_4W_{11}O_{35}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}$) и $A_2W_7O_{22}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) входят в гомологический ряд ГВБ-подобных слоистых фаз $A_{n+2x}M_{3n+2}X_{9n+8}$, где $0 \leq x \leq 2$; $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}$; M – октаэдрический катион; $X = \text{O}, \text{F}$; n – число рядов гексагональных туннелей, укладываемых по ширине слоя (рис. 2).

Выполненные в лаборатории кристаллохимии под руководством С. Ф. Солодовникова исследования тройных молибдатов лития, натрия, двухвалентных и тяжелых щелочных металлов нашли свое отражение в диссертационных работах З. А. Солодовниковой (2008), И. А. Гудковой (2014), В. Н. Юдина (2018). Из наиболее интересных результатов можно отметить выявление стабилизирующей функции лития при образовании семейств литийсодержащих тройных молибдатов [20], родственных II- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$, $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$, $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$, а также критический анализ и обобщение данных по строению, сверхструктурным искажениям, нестехиометрии и ионной подвижности двойных и тройных молибдатов, вольфраматов и других соединений, относящихся к семейству аллюодита [21].

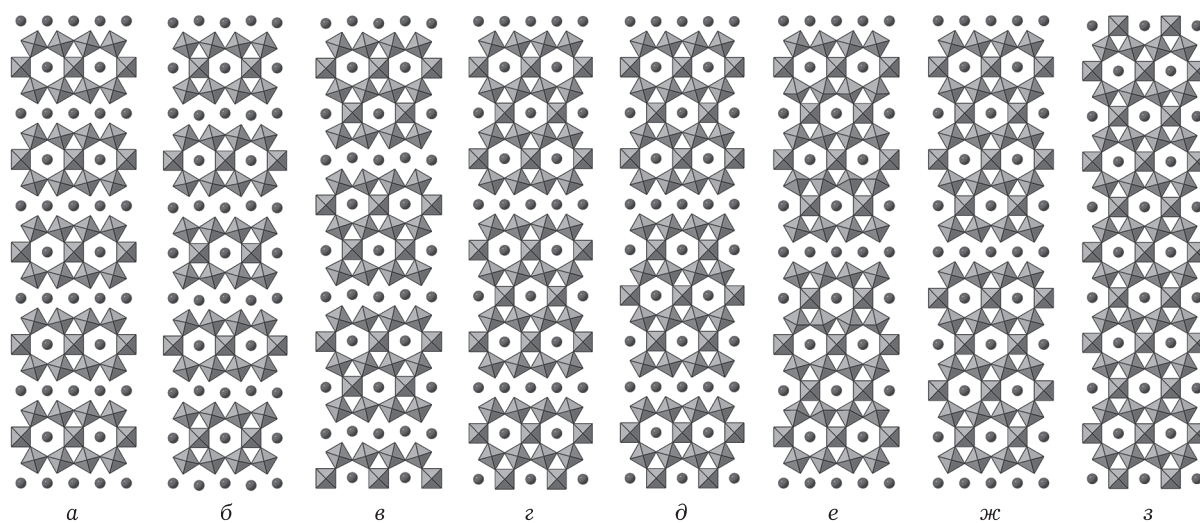


Рис. 2. Идеализированные ГВБ-подобные структуры гомологического ряда $A_{n+2\text{вак}}M_{3n+2}X_{9n+8}$: а – $n = 1$ ($\text{Rb}_2\text{Fe}_5\text{F}_{17}$); б – $n = 1$ (тевит $\text{K}_{1.61}\text{Na}_{0.06}\square_{0.33}(\text{Te}^{4+}_{1.06}\text{W}_{0.35}\square_{0.59}\text{O}_2)\text{W}_5\text{O}_{17}$); в – $n = 2$ ($\text{Tl}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$); г – $n = 3$ ($\text{K}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$); д – $n = 3$ ($\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$); е – $n = 4$ ($\text{K}_2\text{W}_7\text{O}_{22}$); жс – $n = 4$ ($\text{Rb}_2\text{W}_7\text{O}_{22}$); з – $n = \infty$ (ГВБ) [19], где $\square$ – катионная вакансия.

РАЗВИТИЕ КРИСТАЛЛОХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

На основе обобщения литературных данных и результатов собственных расшифровок структур в лаборатории кристаллохимии ИНХ с самого начала разрабатывались различные аспекты кристаллохимии халькогенидов, боратов, титанатов, силикатов и их аналогов. Позднее на основе анализа строения минералов, а также структур синтетических солей кислородных кислот, сложных оксидов и фторидов в лаборатории было выдвинуто несколько оригинальных кристаллохимических концепций, которые применимы как к описанию структур, так и к их классификации.

Проблема кристаллохимической систематизации структурных данных минералов и других неорганических соединений может быть решена в рамках ряда подходов, сводящихся к упрощению структур и поиску генетических связей между ними на основе выбранной условной кристаллохимической схемы. Формально-геометрические подходы, предложенные в 1970–1980-х годах В. В. Бакакиным, связаны с приведением структур к схемам плотнейших шаровых упаковок (метод тригонных сеток) [22] и объемноцентрированных матриц [23] или к разбиениям кристаллического пространства на элементарные тетраэдры – сфеноиды с вершинами в атомах плотной упаковки [24]. Далее сфеноиды группируются по общим граням и составляют координационные полиэдры вокруг занятых или незанятых пустот упаковки. Таким образом, сфе-

ноидальный подход является более общим, универсальным по сравнению с обычным полиэдрическим представлением плотноупакованных структур. Он дает возможность с единых позиций подойти к анализу многих относительно равномерных распределений матричных атомов, в частности, наводя мосты между плотнейшей и объемноцентрированной упаковками [24].

Примерами названных выше трансформаций является сведение структуры ретциана $\text{Mn}_2\text{Y}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4$ с вольфрамитовыми лентами MnO_6 -октаэдров, связанными квадратными антипризмами иттрия и AsO_4 -тетраэдрами (рис. 3, а), к схеме тригонных сеток (см. рис. 3, б) или к сфеноидальной схеме с укладкой четырехзвенных стержней двух сортов (см. рис. 3, в). Сфеноидальные преобразования “нестандартных” структур позволили идеализировать их до определенных стандартных плотноупакованных схем, что в некоторой степени облегчает сравнение и кристаллохимическую систематику структур. В некоторых случаях в роли плотноупакованных рассматривались смешанные катионно-анионные или даже частично дефектные матрицы. Это сделало сфеноидальный подход максимально гибким и применимым к анализу и систематизации большого круга соединений – оксидов, галогенидов, халькогенидов, интерметаллидов [24, 25].

Присущее В. В. Бакакину глубокое видение структуры проявилось также в примерах гармоничного сочетания им разных кристаллохимических подходов, которые, по сути, отражают взаимодействие ведущих структурообразующих факторов. Так, анализ ряда структур

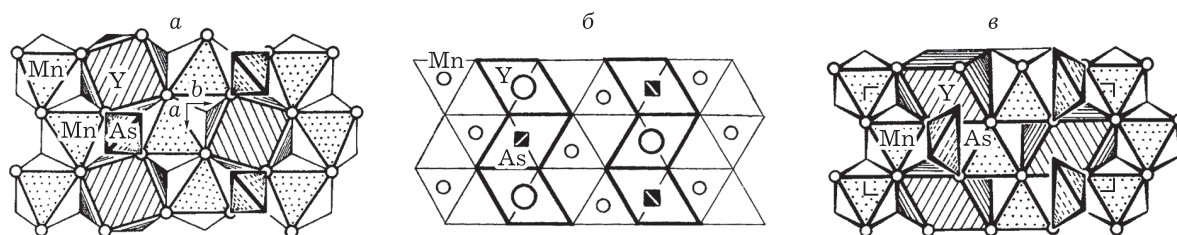


Рис. 3. Структура ретциана $\text{Mn}_2\text{Y}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4$ в реальном (а), тригонно-сеточном (б) и сфеноидальном (в) представлениях [22, 23].

фторидоортоборатов (и их аналогов) с крупными катионами привел к выводу, что в образовании их катионных подрешеток определяющую роль играют “темплаты” в виде стерически жестких треугольных или тетраэдрических оксоанионов BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} и другие, которые организуют свое катионное окружение в зависимости от заряда катионов и свободных для связей с ними валентных усилий на атомах кислорода анионов [26]. Интересна также попытка применения концепции оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OT}_4]$ Кривовичева–Филатова [27] к классификации соединений с тетраэдрическими суперкаркасами $\{[\text{OT}_4](\text{T}'\text{O}_4)_6\}$ (T – в основном Al^{3+} , Ga^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ; $\text{T}' = \text{P}$, As) [28], а также расширения этого подхода на анионоцентрированные кластеры $[\text{X}^{2-}\text{M}_n]$ в халькогенидах $\text{A}_m\text{M}_n\text{X}_{(m+n)/2}$ (A – крупные катионы K^+ , Rb^+ , Tl^+ , Cs^+ и M – некрупные Cu^+ и Ag^+), где эти кластеры выполняют темплатную функцию вместе с крупными катионами [29]. Очевидно, что похожие трактовки могут быть применимы и к другим соединениям.

В. В. Бакакин также известен своими работами по структурному анализу, изучению нестандартных случаев изоморфизма и кристаллохимии боро-, берилло- и титаносиликатов, боратов, цеолитов (в том числе под давлением), многих других минералов и синтетических соединений, систематике природных оксидов, халькогенидов, соединений p -элементов с неподеленными электронными парами (совместно с А. А. Годовиковым) [30], а также как основоположник “стихохимии” [31]. Признанием его заслуг в развитии кристаллохимии минералов является названный в его честь в 2022 г. новый минерал бакакинит $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, обнаруженный в отложениях вулкана Толбачик на Камчатке [32].

Противовесом формально-геометрическим схемам, предложенным В. В. Бакакиным, выглядит подход, который с конца 1960-х годов разрабатывался С. В. Борисовым (в сотрудничестве с Р. Ф. Клевцовой, Н. В. Подберезской, Н. А. Близ-

нюк, С. А. Магарилл, Н. В. Первухиной) на основе выделения в структуре “катионного каркаса” (катионной матрицы), состоящего в основном из тяжелых атомов. Первоначально такой подход использовался как методический прием на этапе решения структуры, позволяющий путем анализа межкатионных расстояний найти положения более легких анионов и выявить способы сочленения координационных полиэдров катионов (вершиной, ребром или гранью) [33, 34]. Параллельно у некоторых молибдатов и вольфраматов была обнаружена необычная правильность и устойчивость взаимного расположения катионов независимо от симметрии, их общего числа и позиций анионов: например, гранатового мотива в $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [12, 13] и шеелитового в Nd_2WO_6 и $\text{Nd}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$. Сходство катионных матриц выявилось затем в рядах $(\text{K}, \text{Nd})\text{Nd}(\text{WO}_4)_2$ – $\alpha\text{-MnMoO}_4$ – CoMoO_4 и CaWO_4 – CdWO_4 – $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$ – $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$ – $\beta\text{-RbDy}(\text{WO}_4)_2$, хотя катионы в них имеют разную координацию [35].

Катионно-матричный подход, успешно применявшийся для решения структур молибдатов и вольфраматов, в дальнейшем был распространен на структуры с другими тяжелыми атомами, такими как фториды РЗЭ и урана(IV), и помог выявлению как родственных структур, так и факторов, определяющих их устойчивость. Так, было показано, что катионные матрицы простых и двойных фторидов РЗЭ связаны между собой соотношениями политипии и сходны с многослойными шаровыми упаковками: в структурах YF_3 и LaF_3 укладка тригональных сеток ионов РЗЭ соответствует ГПУ (гексагональная плотная упаковка), в CaF_2 и $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ – КПУ (кубическая плотнейшая упаковка), а в $(\text{NH}_4)\text{Er}_3\text{F}_{10}$ и $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$ реализуются четырех- и шестислойная упаковка соответственно [35]. Эти примеры – только небольшая часть “флюоритоподобных” структур сложных фторидов, оксофторидов и оксидов с катионными каркасами из пакетов плоских тригонных сеток.

Здесь катионно-матричный подход противопоставляется привычному принципу компактной анионной упаковки с расположением катионов в ее пустотах, заменяя его на новый принцип – доминирование энергетически устойчивого (симметричного) катионного каркаса в неорганических структурах с тяжелыми и высоковалентными катионами [35], предопределяющего позиции анионов и структуру в целом. В такой формулировке этот подход перекликается с принципами «Второй главы кристаллохимии силикатов» Н. В. Белова, согласно которым «...основная роль в силикатных структурах принадлежит катионам, к которым лишь приспосабливаются кремнекислородные радикалы» [36]. Таким образом, принципы «Второй главы» были подтверждены и перенесены на гораздо более широкий круг сложных оксидов и фторидов [35], где ведущая роль катионов приобретает определенную геометрическую (в основном сеточную) форму.

В результате кристаллохимического анализа десятков неорганических структур было найдено три основных типа расположения катионов: линейное, линейно-блочное и нелинейное [37]. Линейная катионная матрица состоит из плотно заполненных атомами сеток, параллельных одной, двум или трем кристаллографическим плоскостям. Самыми многочисленными являются структуры с тремя семействами плотных сеток, где катионы обычно располагаются вблизи точек пересечения соответствующих кристаллографических плоскостей. К таковым относятся упоминавшиеся выше катионные матрицы из тригонных сеток 3^6 , характерные для больших семейств флюорито-, шеелиито- и вольфрамитоподобных структур (рис. 4, а), а также часто встречающиеся квадратно-ромбические сетки (см. рис. 4, б). В соединениях с сетками, включающими пяти- и шестиугольники, их центры часто содержат катионные вакансии, нарушающие регулярность катионной матрицы (см. рис. 4, в, г).

В ряде структур не удается выделить плоские сетки катионов, проходящие через весь кристалл, и тогда катионная матрица разбивается на блоки из линейных фрагментов, не подчиняющихся единым кристаллографическим плоскостям. В качестве примера можно привести структуры $KY(MoO_4)_2$, $Li_3Fe(MoO_4)_3$, $NdWO_4OH$, KU_2F_9 , хейровскита $Pb_6Bi_2S_9$ (см. рис. 4, д) и другие. Нелинейные катионные матрицы, где нет плоскостей с высокой плотностью заполнения [37], характерны для кубических структур с непересекающимися тройными осями, такими как β -W, β -Mn, Th_3P_4 , гранат и др.

Позднее при анализе структур сульфидов не только подтвердилась ведущая роль катионов, но выяснилось существенное влияние анионов, при этом и те, и другие часто упорядочиваются разными семействами кристаллографических плоскостей [39, 40]. В пользу ведущей роли тяжелых катионов в неорганических структурах свидетельствуют удивительные примеры их согласованного («когерентного»), но весьма неплотного расположения по узлам плоских сеток в структурах гидратов солей изополи- и гетерополианионов (см. рис. 4, е), а также специфические структуры соединений ртути с кластерами $[Hg_2]^{2+}$ и $[Hg_3]^{4+}$, где функцию одноатомных катионов исполняют центры тяжести этих кластеров [39, 40].

За полвека своего развития катионно-матричный подход вместе с его математическим и программным аппаратом превратился в удобный инструмент так называемого кристаллографического анализа неорганических соединений [39, 40], который позволяет искать, находить и систематизировать не только мотивы расположения катионов, но и регулярные анионные и катионно-анионные подрешетки. Этот подход также лег в основу разработки С. В. Борисовым оригинальной механико-волновой трактовки механизма кристаллизации, объясняющей зарождение решетки кристалла. Высокой оценкой этих работ стало присуждение премии имени Е. С. Федорова за 2000 год совместно Г. Б. Бокию и С. В. Борисову за цикл работ «Систематика природных силикатов и оксидов и законы структурообразования в неорганических соединениях» [41, 42].

Знаком признания новых кристаллохимических идей структурщиков ИНХ стал организованный ими в марте 1979 г. Сибирский кристаллохимический семинар, посвященный проблемам систематики кристаллических структур. В семинаре приняли участие многие крупные ученые, в том числе акад. Н. В. Белов, чл.-корр. Г. Б. Бокий и М. А. Порай-Кошиц, проф. В. А. Франк-Каменецкий и другие. Семинар открыл доклад Н. В. Белова о специфике кристаллохимии кальциевых силикатов, за ним последовал доклад Г. Б. Бокия о принципах классификации химических соединений, в том числе минералов. Сотрудники лаборатории кристаллохимии ИНХ (состав лаборатории показан на рис. 5) выступили с докладами по геометрическим принципам классификации структур (В. В. Бакакин), классификации на основе сходства катионных каркасов (С. В. Борисов, Н. В. Подберезская), систематике структур двойных молибдатов и вольфраматов (Р. Ф. Клевцова, П. В. Клевцов),

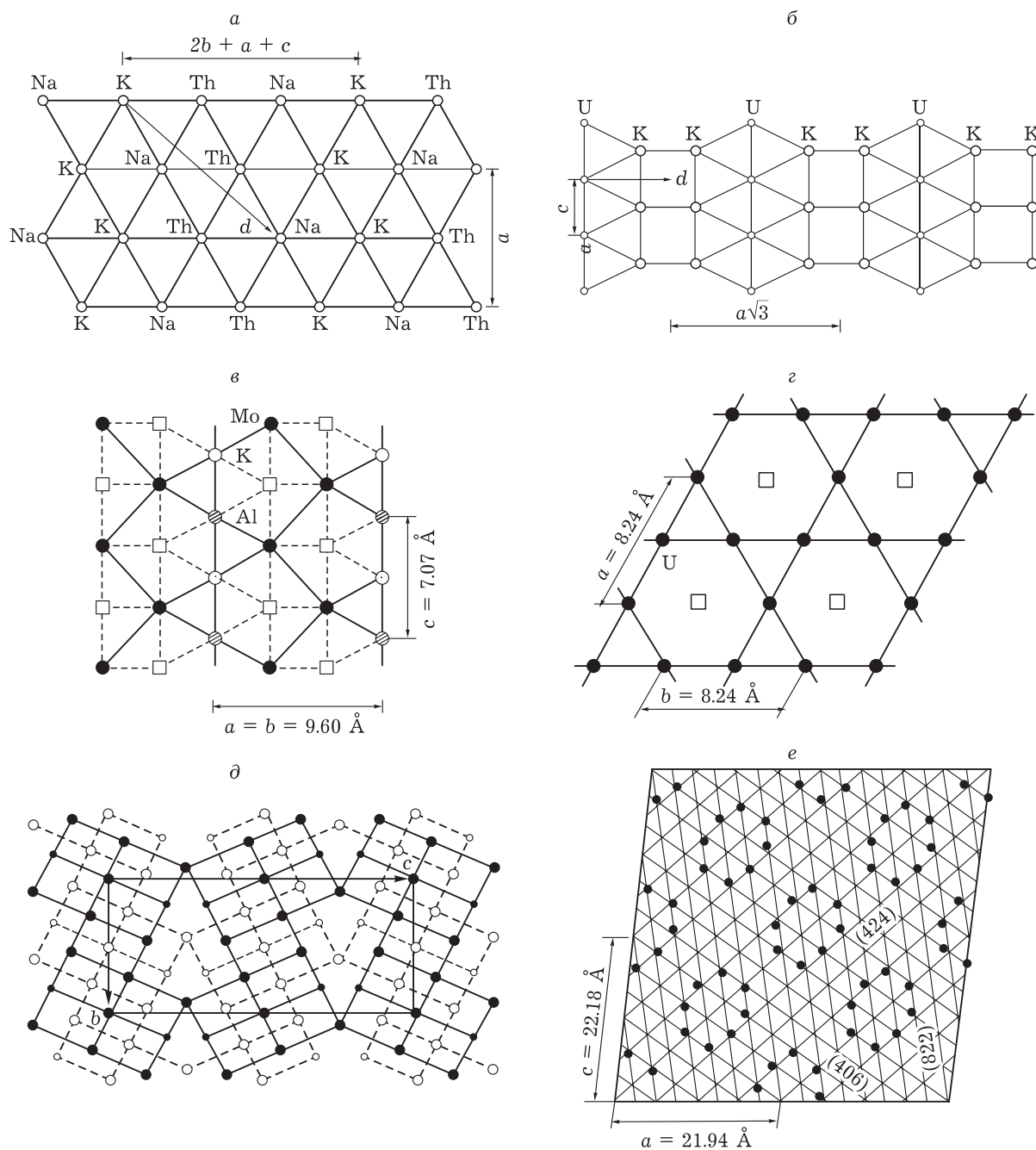


Рис. 4. Катионные сетки: а – сетка 3^6 в плоскости (012) структуры KNaThF_6 ; б – сетка $3^3 4^2 + 3^6$ (2:1) в плоскости (110) структуры $\beta\text{-K}_2\text{UF}_6$ [38]; в – сетка $3^{25} 2 + 3^{15} 3$ (1:1) в плоскости (110) в $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$; г – сетка кагомэ $3^2 6^2$ в плоскости (004) в $\text{CsU}_6\text{F}_{25}$ [32]; д – линейно-блочная катионная сетка в структуре хейровскита $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ [38], составленная из двойникованных фрагментов структуры PbS ; е – сечение структуры соли полианиона Даусона $(\text{NH}_4)_7[\text{H}_2\text{AsW}_{18}\text{O}_{60}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ плоскостью (040) с атомами W (черные кружки) в узлах катионной подрешетки, образуемой из семейств плоскостей (424), (8 2 2) и (4 0 6) [38]. Квадратики – катионные вакансии.

основам химической и химико-структурной систематики минералов, в частности силикатов (А. А. Годовиков, В. В. Бакакин).

Еще более крупным событием стало организованное лабораторией в июле 1983 г. III Всесоюзное совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений и при-

уроченная к нему сессия секции кристаллохимии по проблеме “Закономерности строения и систематика кристаллических структур”. В работе совещания участвовали более 220 специалистов (заявок на участие было подано вдвое больше) из 24 городов, в том числе два академика, 4 члена-корреспондента, 20 докторов и 90 кандидатов



Рис. 5. Лаборатория кристаллохимии ИНХ в 1979 г. 1-й ряд: В. Н. Шушунов, Н. П. Короткевич, О. Г. Потапова, Л. А. Глинская, Л. П. Соловьева (работала в лаборатории с 1958 по 1970 г.), Р. Ф. Клевцова, В. Ф. Смолякова. 2-й ряд: Б. К. Петров, С. Ф. Солодовников, З. Р. Нечепоренко, Н. В. Кожемяк (Первухина), Н. В. Подберезская, И. А. Байдина, С. В. Борисов, Т. С. Юданова, В. В. Бакакин, В. П. Балко.

наук. Участники прослушали 164 доклада как по фундаментальным кристаллохимическим исследованиям, так и по их практическому приложению.

Академик Б. К. Вайнштейн, директор Института кристаллографии АН СССР: “...локальные организаторы совещания не только сделали все возможное для его наилучшего проведения, но и представили интересные и ценные результаты собственных работ. Об этом приятно сказать и потому, что когда-то многие из них прошли кристаллографическую структурную выучку в Институте кристаллографии и других московских институтах АН СССР, а теперь являются «вожаками» в этой области в Сибирском отделении” [43].

Ю. А. Дядин, заведующий лабораторией ИНХ СО АН СССР: “Мне, как химику-синтетику, имеющему дело с получением и исследованием клатратов, где невозможно работать без кристаллоструктурных данных, пришлось много сотрудничать с кристаллохимиками, участвовать в работе соответствующих семинаров и совещаний. Третье кристаллохимическое, на мой взгляд, выгодно отличается от подобных совещаний как своей организацией, так и представительностью. Оно собрало практически весь цвет советской кристаллохимии, причем не только неорганической” [43].

Кроме отмеченных выше кристаллохимических идей, выдвинутых В. В. Бакакиным и С. В. Борисовым, исследования неорганических структур в лаборатории в последующие годы

дали несколько крупных результатов, охватывающих десятки соединений.

Следствием научного “бума”, вызванного открытием высокотемпературной сверхпроводимости, стали развернувшиеся в ИНХ с конца 1980-х годов исследования по получению кристаллов, изучению свойств и структуры сверхпроводящих сложных оксидов меди, в основном содержащих РЗЭ и висмут. Были систематизированы кристаллоструктурные данные по сверхпроводящим купратам, другим оксидным сверхпроводникам и родственными соединениям, разработан сеточный подход к представлению и кристаллохимическому дизайну слоистых купратов, изучены структуры различных фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, а также купратов $(\text{Sr}_{0.57}\text{Ca}_{0.43})\text{CuO}_2$ и $(\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})_2\text{CuO}_3$, несоизмерной фазы $(\text{Sr}_{0.61}\text{Ca}_{0.39})\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$ и ряда побочных соединений, образующихся в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O [44, 45].

Кристаллохимические аспекты общих и особых черт строения полихалькогенидов РЗЭ LnX_{2-x} ($x = 0-0.25$) и дихалькогенидов MX_2 других металлов были проанализированы Н. В. Подберезской, С. А. Магарилл, Н. В. Первухиной, И. Г. Васильевой и С. В. Борисовым [46, 47]. Рассмотрены особенности катионных и анионных матриц, симметрия, полиморфизм, нестехиометрия, влияние анионных вакансий и полимеризации анионов на искажение халькогенидных слоев в LnX_{2-x} , межатомные расстояния металл-халькоген, металл-металл и халькоген-халькоген, а также связи со структурными про-

тотипами PbFCl , анти- Cu_2Sb , FeS_2 (пирит и марказит), CdI_2 , CdCl_2 , MoS_2 . Выделены три формы халькогенидных анионов (моно-, ди- и трихалькогенидная), проведена систематизация структурных типов халькогенидов металлов разных групп, выявлены пределы изменения межатомных расстояний и степени отклонения от структур-родоначальников, характерные для каждого структурного типа.

В работах С. А. Магарилл, Н. В. Первухиной, С. В. Борисова, Н. А. Пальчик [39, 48, 49] рассмотрены кристаллохимические закономерности в природных и синтетических соединениях ртути(I) и ртути(II). Установлена ведущая структурообразующая роль кластерных катионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$, $[\text{Hg}_3]^{4+}$ в низковалентных соединениях ртути и на основе анализа расстояний $\text{Hg}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O}, \text{S}$) показано, что ближайшее анионное окружение этих кластеров целесообразно рассматривать как единый координационный полиэдр. Развита альтернативная кристаллохимия кислород- и серосодержащих соединений ртути путем выделения в них структурных мотивов из анионоцентрированных тетраэдров $[\text{OHg}_4]$ и $[\text{S}(\text{Hg}, \text{M})_4]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Sn}$).

ОТ ФОТОМЕТОДА К СОВРЕМЕННЫМ ДИФРАКТОМЕТРАМ

Хотя лаборатория кристаллохимии в 1960-е годы в целом была неплохо оснащена рентгенографической аппаратурой, по качественным характеристикам она уступала московским, и уж тем более западным рентгеноструктурным лабораториям. Основными аппаратами были УРС-50И (позже УРС-60, УРС-70, УРС-2.0), выпускаемые заводом “Буревестник” (Ленинград). На них устанавливали различные рентгеновские фотокамеры: РКОП, КФОР, РКВ, РКСО, камеры Дебая–Шеррера и другие. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили на рентгенгонометрах Вейсенберга по разверткам слоевых линий, что требовало многодневных экспозиций, переклейки образца и дальнейшего кропотливого ручного измерения интенсивностей сотен дифракционных пятен по маркам почернения. Первый дифрактометр, позволяющий проводить съемку монокристаллов в ручном режиме – ДРОН-1 (“Буревестник”, Ленинград), появился в лаборатории в начале 1970-х, несколько позже был приобретен ДАР-УМБ (ИК РАН, Москва), но он оказался достаточно “сырым”. Состояние отечественно-

го парка рентгеновских приборов емко описал С. В. Борисов: “...сколько раз принимались постановления правительства о развитии приборостроения, включая рентгеновское, и столько же раз они саботировались. У интенсивно растущего дерева систематически сужалась экспериментальная база. Ведущие лаборатории вынужденно переходили на приборный импорт, остальным приходилось иметь дело с самодельщиной либо с отечественными малосерийными «монстрами», в которых, по выражению одного из стойков, сначала все должно выгореть”.

В. В. Бакакин в статье о лаборатории [50] в 1974 г. сетовал: “К сожалению, в последнее время на темпах и качестве структурных исследований сказывается нехватка современной аппаратуры. Сейчас в ИНХе произведены возможные усовершенствования имеющихся приборов, в частности, действует монокристалльный дифрактометр с полуавтоматической приставкой. Однако оптимальное решение проблемы многократного повышения точности и скорости эксперимента – это скорейшее приобретение современного автоматического прибора”.

С. В. Борисов: *В нашей стране структурники одними из первых стали использовать вычислительную технику. Долгие годы по качеству программ мы были на одном уровне с продвинутыми иностранцами. Хроническое отставание по “железу” загубило эту интеллектуальную струю в отечественном структурном анализе.*

Причина такого отставания была не только в слабой приборной базе. Сдерживало развитие рентгеновской техники и хроническое непонимание химиками важности проведения структурных исследований, что стало одной из причин отъезда Г. Б. Бокия из Новосибирска. Неудивительно, что импортные дифрактометры стали доступны в первую очередь московским структурникам. В Сибирском отделении АН СССР первый такой прибор неожиданно появился в Новосибирском институте органической химии (НАОХ).

С. В. Борисов: *“Из крупных институтских проектов нельзя не вспомнить тему «Дождь» – поиск новых реагентов-льдообразователей, дешевых заменителей уникального иодистого серебра. И хотя принципиальных результатов получить не удалось, эта работа была хорошей школой пропаганды структурных знаний. Уже не только директор, но и рядовые сотрудники почувствовали необходимость под-*

натужиться и получить не просто новое вещество, но и монокристалл. В других институтах дело шло медленнее. Помню, как на семинаре в НИОХе В. А. Коптюг (тогда еще не академик) делал доклад по структурам органических соединений. Говорил об ИК-спектроскопии, ЯМР, масс-спектрометрии. Мы с В. В. Бакакиным спросили: «... а где же рентгеноструктурный анализ?». Ответ был: «Так там же пространственная структура, а мы ей не занимаемся». Вскоре, однако, и они почувствовали вкус и приобрели (первый в СО АН!) автоматический импортный дифрактометр».

По договоренности руководства долгие годы этот прибор – дифрактометр Syntex P2₁ (США), установленный в 1975 г. в полуподвальном помещении корпуса биохимии Новосибирского института органической химии СО АН СССР (в этом здании ныне расположен Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН) эксплуатировали сотрудники двух институтов – НИОХ и ИНХ. Последним доставались выходные дни, поэтому было организовано постоянное дежурство (контроль темпера-

туры, расхода жидкого азота, запись контрольных рефлексов). Каждый выход на прибор был событием и к нему ответственно готовились, на отбор наиболее совершенного монокристалла и измерение его предварительных параметров на камере РКОП могло уйти несколько недель. При этом были задействованы и синтетики, от которых иногда требовались многочисленные повторные синтезы. Поэтому производительность такой работы была небольшой – около 20–30 расшифровок кристаллических структур в год.

Можно сказать, что эпохальным событием для лаборатории кристаллохимии ИНХ стало приобретение в 1990 г. первого собственного монокристалльного четырехкружного дифрактометра Enraf-Nonius CAD-4 (Нидерланды), что произошло благодаря уже упомянутому выше очередному «буму» в неорганической химии, вызванному открытием высокотемпературной сверхпроводимости пятью годами ранее. Следующим приобретением стал в 2004 г. монокристалльный дифрактометр Bruker X8 Apex (Германия), оснащенный двумерным детектором, что позво-



Рис. 6. Лаборатория кристаллохимии ИНХ в 2003 г. 1-й ряд: В. В. Бакакин, Н. В. Первухина, С. В. Борисов, И. А. Байдина, В. И. Лисойван. 2-й ряд: Н. В. Подберезская, Т. М. Полянская, Р. Ф. Клевцова, В. И. Алексеев, С. Ф. Солодовников, З. А. Солодовникова, С. А. Магарилл, Л. А. Глинская, Т. С. Юданова. 3-й ряд: В. Ф. Смолякова, Г. В. Романенко, В. Н. Шушунов, С. Б. Артемкина, А. Иванченко, А. В. Вировец, С. А. Громилов.

лило полностью отказаться от предварительных исследований образцов фотометодом на камере РКОП и довести производительность рентгеноструктурного анализа в лаборатории до 1000 съёмок кристаллов в год. Состав лаборатории в 2003 г. показан на рис. 6.

В настоящее время лаборатория оснащена тремя современными монокристалльными дифрактометрами Bruker X8 Apex, Bruker DUO и Bruker D8 Venture (последние два оснащены микрофокусными трубками), и количество съёмок, проводимых за год, исчисляется уже несколькими тысячами.

Если изучение кристаллов достаточно стандартизировано, то изучение порошков часто требует особых подходов. Долгое время парк дифрактометров для исследования поликристаллов был представлен только отечественными приборами ДРОН (“Буревестник”, Ленинград), но начиная с 2000-х годов прошла замена на импортные изделия. В настоящее время в арсенале лаборатории три прибора: Shimadzu XRD 7000 (Япония), Bruker D8 Advance (Германия) и Tongda-3700 (Китай). Сотрудник лаборатории С. Д. Кирик одним из первых в СССР стал использовать ЭВМ для индентирования дифрактограмм и проведения полнопрофильного анализа. В 1989 г. вышла монография В. И. Лисойвана и С. А. Громилова “Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов”, в которой был собран и обобщен материал по повышению точности получения и обработки экспериментальных данных. Наряду с известными в монографию были включены и оригинальные методики, разработанные авторами. Дальнейшее продолжение методические разработки получили в докторской диссертации С. А. Громилова и в кандидатской работе А. В. Алексеева. Реализация геометрии Дебая–Шеррера на монокристалльном дифрактометре повлекла разработки методик прецизионного определения параметров элементарных ячеек монокристаллов (С. А. Громилов, П. С. Серебренникова, В. Ю. Комаров).

СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследование комплексных соединений благородных металлов было естественным продолжением работ по изучению транс-влияния в ком-

плексах платины, начатых Г. Б. Бокием в ИОНХ. Поэтому одними из первых в лаборатории были расшифрованы структуры этиленового π -комплекса платины $cis-[Pt(C_2H_4)(NH_3)Br_2]$ и сульфатного комплекса $[Pt(NH_3)_4(SO_4)_2]$ с включением сульфат-иона в координационную сферу Pt(IV). В 1967–1971 гг. выполнены структурные исследования тио- и селеносульфатов этилендиаминных комплексов меди, цинка и кадмия, которые составили кандидатскую диссертацию Н. В. Подберезской*, защищенную в 1971 г. Однако серьезное развертывание структурных исследований комплексных соединений в ИОНХ началось только в 1975 г., когда появилась возможность снимать кристаллы на автодифрактометре Syntex P2₁.

По мере того как рентгеноструктурный анализ становился массовым (доступным) методом, постепенно возрастала его роль в химических исследованиях, что сделало необходимым как тесное взаимодействие с химическими лабораториями, так и приход в структурную лабораторию сотрудников с химическим образованием. Лабораторию кристаллохимии с середины 1960-х годов стали пополнять выпускники ФЕН НГУ, которые прослушали курс лекций по кристаллографии и кристаллохимии: Л. А. Глинская, С. А. Магарилл, И. А. Байдина, С. Ф. Солодовников, Г. В. Романенко, Н. В. Первухина, А. В. Вировец, Д. Ю. Наумов, Н. В. Куратьева, И. В. Корольков, А. В. Алексеев, И. А. Гудкова, В. Н. Юдин, Д. В. Кочелаков. Рентгеноструктурный анализ охватил большое число разных групп соединений, среди которых наиболее многочисленными оказались комплексные соединения (КС) – координационные соединения переходных металлов, соединения включения, молекулярные магнетики, кластерные комплексы и другие.

В настоящее время практически все работы по синтезу новых молекулярных, элементоорганических и комплексных соединений в ИОНХ сопровождаются исследованиями их структур, весь спектр которых невозможно полностью охватить. Были изучены многочисленные структуры моноядерных комплексов d -металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt) с органическими N-, O- и S-содержащими лигандами, обладающими различной дентатностью и возможностями хелатообразования. Полученные структурные данные использованы для объяснения практически важ-

* Подберезская Нина Васильевна родилась в 1938 г. в г. Краснотурьинске Свердловской области. В 1956–1961 гг. – студентка физического факультета Горьковского университета им. Н. И. Лобачевского. В 1961–1962 гг. – старший лаборант, в 1962–2020 гг. – м. н. с., с. н. с., в. н. с. лаб. кристаллохимии ИОНХ. Автор и соавтор более 300 работ, в том числе одной монографии.

ных качеств КС – их реакционной способности, летучести, каталитических, магнитных, люминесцентных, биоактивных и других свойств. Среди изученных соединений, в частности, можно назвать комплексы переходных металлов с производными боранов и карборанов; клатраты α - и β -гидрохинона и КС с метилпиридином $[M(4\text{-MePy})_4(\text{NCS})_2] \cdot G$ ($M = \text{Co, Ni, Cu, Mn, Cd}$; G – гость) с различными молекулами-гостями; алкилсилсесквиоксаны $(\text{RSiO}_{1.5})_n$; молекулярные магнетики – комплексы Cu, Co, Ni с нитроксильными радикалами – производными 3-имидазолина и разнолигандные гексафторацетил-ацетонатные КС меди(II) с парамагнитными лигандами – нитроксильными радикалами; хелаты трехвалентных Sb, Bi, Rh и двухвалентных Pb, Pd, Ni с 1,1-дитиолат-ионами; нитрозокомплексы рутения; комплексные соли Au(III) ; разнолигандные КС двухвалентных металлов с алкилксантогенат- и алкилфосфинат-ионами, фенантролином и 2,2'-бипиридилом; летучие КС щелочных, двух- и трехвалентных металлов, Zr и Hf с β -дикетонами, β -кетоиминами, диалкилдитиокарбаматами, дипивалоилметаном и тетрадентатными основаниями Шиффа; оптически активные КС 3d-металлов с хиральными лигандами на основе терпеноидов или полидентатными лигандами; КС железа(II) со спиновыми переходами; изополи- и гетерополисоединения W, Mo, V, Nb и других металлов с комплексными и органическими катионами; супрамолекулярные соединения на основе объемных органических молекул типа краун-эфиров и кукурбитурилов; карбонильные кластеры Os, Fe, Pd и многочисленные кластерные соединения W, Mo, Re, Nb, Ta с неорганическими (галоген-, халькоген-, цианид-ионы и пр.) и органическими лигандами; двойные комплексные соли благородных и неблагородных металлов – предшественники их наносплавов; металл-органические координационные полимеры на основе комплексов переходных металлов с дикарбоновыми кислотами и иными O-, N-, S- содержащими мостиковыми лигандами и многие другие.

Заметным вкладом в изучение соединений включения стала первая в Советском Союзе расшифровка в 1976 г. строения клатратного гидрата $(\text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{PBr} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ с новым типом водородно-связанного каркаса из молекул воды и ионов брома, в котором впервые были обнаружены полости в виде декаэдра 4^25^8 и четверок пентаэдра $5^{12}6^3$ [51, 52]. За этим последовало определение структуры клатратного гидрата три-*n*-бутилфосфиноксида $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PO} \cdot 34.5\text{H}_2\text{O}$ [53, 54]

с еще одним оригинальным типом водного каркаса, состоящего из додекаэдров 5^{12} и полостей $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$ и $5^{12}6^4$. Установлено топологическое родство структур клатратных полигидратов и тетраэдрических плотноупакованных структур металлов и интерметаллидов, основанное на соотношении двойственности водных полиэдров и многогранников Франка–Каспера. Кристаллохимия и дизайн структур газовых гидратов высокого давления с одинаковыми полостями, ионных клатратных гидратов и родственных им соединений были значительно позже рассмотрены в обзорных работах [55, 56].

В начале 1990-х годов в лаборатории был предложен кристаллохимический подход на основе экстраполяции формы комплексных неорганических ионов моделью жесткой сферы эффективного радиуса. Анализ примерно полутора сотен координационных соединений с квазисферическими анионами $[\text{MX}_6]$, $[\text{MA}_5\text{X}]$ и $[\text{MX}_5\text{A}]$ (A – нейтральные, X – кислые лиганды) [57, 58] показал, что их кристаллические структуры в своей основе имеют плотнейшую кубическую упаковку этих комплексных анионов и могут быть включены в единую схему описания. Прослежены последовательные переходы от кубической до моноклинной симметрии с сохранением общих мотивов упаковки. Модель жесткой сферы в координационных соединениях подтвердила универсальность законов плотнейших и плотных упаковок в кристаллическом пространстве независимо от состава соединений, размеров и реальной формы фрагментов.

Проведен кристаллохимический анализ структурных особенностей полиморфных модификаций разных типов координационных соединений с различными металлами-комплексобразователями, лигандами и типами координационного окружения. В результате выявлены: 1) особенности влияния растворителей на закономерности образования кристаллов; 2) зависимости типа упаковки от общей симметрии кристалла; 3) основные типы упаковок – принцип “кирпичной кладки” – параллельно ориентированные (со сдвигом или трансляционно) комплексные частицы и “паркетно-елочный” (комплексы располагаются под углом друг к другу, со сдвигом или без такового); 4) образование centrosymmetричных димеров с подобными же законами укладки в кристаллах-полиморфах.

В двух обзорах 1994 г. обобщены данные по КС β -дикетонатов, карбоксилатов и галогенидов металлов ($\text{Mn, Co, Ni, Cu, Rh, Pd}$ и др.) со стабильными нитроксильными радикалами [59, 60].



Рис. 7. Лаборатория кристаллохимии ИНХ в 2022 г. 1-й ряд: Д. В. Кочелаков, Н. В. Первухина, С. А. Магарилл, З. А. Солодовникова, Л. А. Глинская, Т. С. Сухих, М. О. Шин, И. В. Корольков. 2-й ряд: А. С. Сухих, С. В. Борисов, В. В. Бакакин, С. А. Громилов, Д. Ю. Наумов, Н. В. Куратьева, П. А. Серебrenникова, С. Ф. Солодовников, В. Н. Юдин

Проведен анализ строения координационного узла, стереохимических характеристик нитроксильной группы, внутри- и межмолекулярных расстояний между парамагнитными центрами комплексов, изложены результаты поиска общих закономерностей укладки моно- и полиядерных комплексов в кристаллах и выполнено сопоставление особенностей строения соединений с их магнитными свойствами.

В работе [61] были выявлены и проанализированы невалентные взаимодействия в еще более сложных структурах трехъядерных кластеров $M_3X_7^{4+}$ и $M_3X_7^{4+}$ ($M = Mo, W$; $X = O, S, Se$). Показано, что реализация специфических невалентных контактов для одноименных атомов галогена или халькогена, которые заметно короче сумм их ван-дер-ваальсовых или ионных радиусов, происходит вопреки их кулоновскому отталкиванию, приводя к необычной димеризации кластеров. Геометрические центры образующихся “димеров” далее укладываются по типу плотнейших упаковок.

Общий подход к анализу индексов наиболее интенсивных линий на порошковых дифрактограммах по методике выделения трансляционной подрешетки продемонстрирован в [62]. Описаны наиболее часто встречающиеся случаи и предложена общая стратегия анализа, рассмотрены условия перехода от ромбоэдрической подрешетки к кубическим решеткам с разными центрировками.

На рис. 7 представлен состав лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН в 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все исследования и разработки за время существования лаборатории кристаллохимии ИНХ им. А. В. Николаева СО РАН охватить просто невозможно. За эти годы лаборатория прошла большой путь от структур минералов, определенных по рентгенограммам, снятым на фотопленку, до рентгеноструктурного анализа сложнейших супрамолекулярных структур на современных монокристалльных автодифрактометрах. Число расшифровок увеличилось от единиц до сотен структур в год, а рентгеноструктурный анализ стал мощным методом исследования, который помогает химикам определять состав вещества, взаимное расположение атомов, последовательность химических связей, длины и углы между ними. Благодаря этому открываются и изучаются новые интересные объекты – сложные неорганические оксиды и сульфиды, координационные, кластерные и супрамолекулярные соединения, твердые электролиты, молекулярные магнетики, люминесцентные и биоактивные комплексы, несоразмерные фазы и пр. Разработаны эффективные методы рентгенографических и кристаллохимических исследований, которые позволяют получать точные данные и обрабатывать большие объемы дифракционной

и структурной информации. Можно без преувеличения сказать, что лаборатория кристаллохимии сейчас во многом обеспечивает продуктивность синтетических исследований и высокий уровень научных публикаций ИХХ.

В лаборатории кристаллохимии успешно готовятся квалифицированные научные кадры – выполняют дипломные работы бакалавры, магистранты и аспиранты ФЕН и физфака Новосибирского госуниверситета. Лаборатория поддерживает тесные научные и дружеские связи с НГУ, рядом институтов СО РАН (Институт катализа, НИОХ, Институт геологии и минералогии, Томографический центр и др.) и научными учреждениями Москвы, Санкт-Петербурга, Екатеринбурга, Красноярска, Улан-Удэ, Владивостока и других городов. Сотрудники лаборатории выступают с научными докладами на международных и российских научных конференциях, ежегодно по результатам исследований публикуют 80–90 статей в отечественных и зарубежных журналах, активно пополняют международные структурные базы данных (до 100 структур в год). Проводимые кристаллоструктурные исследования были поддержаны многими грантами Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и Российского научного фонда (РНФ), полученные в лаборатории результаты используются не только для интерпретации данных химических и физических исследований, но и для структурно-химического дизайна новых веществ и материалов (клатратные гидраты, слоистые купраты, ионные проводники, теплозащитные и другие материалы).

В настоящее время лаборатория кристаллохимии ИХХ – первопроходец структурных исследований в Новосибирске и Сибири – активно работает, развивается, пополняется молодыми перспективными кадрами и продолжает уже в четвертом поколении новосибирских структурщиков славные традиции своих учителей – первых сотрудников лаборатории и учеников отечественных корифеев кристаллохимии Н. В. Белова и Г. Б. Бокия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Николаев А. В. Некоторые задачи неорганической химии в семилетний период 1959–1965 гг. // Изв. Акад. наук СССР. Отд.-ние хим. наук. 1959. № 11. С. 1875–1881.
- 2 Клевцова Р. Ф. Кристаллическая структура купидина: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва, 1954. 11 с.
- 3 Борисов С. В. Славные дочери нашей Родины // За науку в Сибири. 1963. 7 марта (№ 10 (87)). С. 3.
- 4 Клевцова Р. Ф., Белов Н. В. Кристаллическая структура сперрита (спуррита) // Кристаллография. 1960. Т. 5, № 5. С. 689–697.
- 5 Борисов С. В., Клевцова Р. Ф., Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура нептунита // Кристаллография. 1965. Т. 10, № 6. С. 815–821.
- 6 Борисов С. В., Клевцова Р. Ф., Бакакин В. В., Белов Н. В. Трехмерный кремнекислородный каркас в кристаллической структуре нептунита // Докл. Акад. наук СССР. 1966. Т. 166, № 4. С. 933–936.
- 7 Bakakin V. V., Belov N. V., Borisov S. V., Solovyova L. P. Crystal structure of nordite and its relationship to melilite and datolite-gadolinite // Am. Mineral. 1970. Vol. 55, July–August. P. 1167–1181.
- 8 Брусенцев Ф. А., Дворянкин В. Ф. Метод наименьших квадратов в структурном анализе кристаллов // Журн. структ. химии. 1963. Т. 4, № 3. С. 465–481.
- 9 Брусенцев Ф. А. Программа уточнения кристаллических структур на большой электронной машине методом наименьших квадратов // Кристаллография. 1963. Т. 8, № 1. С. 10–15.
- 10 Борисов С. В. Систематический анализ функции Патерсона. Уточнение симметрии и определение фрагментов структуры для кристаллов низших сингоний // Кристаллография. 1964. Т. 9, № 5. С. 603–610.
- 11 Борисов С. В. Систематический анализ функции Патерсона. Пики связи и взаимодействия в практике рентгеноструктурного анализа // Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристаллических структур: [сб. ст.]. Кишинев, Штиинца, 1972. С. 22–41.
- 12 Плясова Л. М., Клевцова Р. Ф., Борисов С. В., Кефели Л. М. Кристаллическая структура молибдата железа // Докл. Акад. наук СССР. 1966. Т. 167, № 1. С. 84–87.
- 13 Плясова Л. М., Борисов С. В., Белов Н. В. Гранатовый мотив в структуре молибдата железа // Кристаллография. 1967. Т. 12, № 1. С. 33–36.
- 14 Клевцова Р. Ф., Борисов С. В. Рентгеноструктурное исследование двойного молибдата $KY(MoO_4)_2$ // Докл. Акад. наук СССР. 1967. Т. 177, № 6. С. 1333–1336.
- 15 Борисов С. В., Клевцова Р. Ф. Кристаллическая структура $KY(WO_4)_2$ // Кристаллография. 1968. Т. 13, № 3. С. 517–519.
- 16 Полянская Т. М., Борисов С. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура $Pr_3WO_6Cl_3$ // Докл. Акад. наук СССР. 1969. Т. 187, № 5. С. 1043–1046.
- 17 Клевцов П. В., Клевцова Р. Ф. Полиморфизм двойных молибдатов и вольфраматов одно- и трехвалентных металлов состава $M^+R^{3+}(EO_4)_2$ // Журн. структ. химии. 1977. Т. 18, № 3. С. 419–439.
- 18 Солодовников С. Ф., Клевцова Р. Ф., Клевцов П. В. Взаимосвязь строения и некоторых физических свойств двойных молибдатов (вольфраматов) одно- и двухвалентных металлов // Журн. структ. химии. 1994. Т. 35, № 6. С. 145–157.
- 19 Solodovnikov S. F., Meshalkin A. B., Sukhikh A. S., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., Yudin V. N., Kadyrova Yu. M., Khaikina E. G., Mateyshina Yu. G., Uvarov N. F., Pugachev A. M., Kovtunets E. V. Resolving old problems with layered polytungstates related to hexagonal tungsten bronze: phase formation, structures, crystal chemistry and some properties // Dalton Trans. 2023. Vol. 52, No. 9. P. 2770–2785.
- 20 Солодовников С. Ф., Хайкина Е. Г., Солодовникова З. А., Кадырова Ю. М., Хальбаева К. М., Золотова Е. С. Новые семейства литийсодержащих тройных молибдатов и стабилизирующая роль лития в их структурообразовании // Доклады Акад. наук. 2007. Т. 416, № 1. С. 60–65.

- 21 Солодовников С. Ф., Гуляева О. А., Савина А. А., Юдин В. Н., Бузлуков А. Л., Солодовникова З. А., Золотова Е. С., Спиридонова Т. С., Хайкина Е. Г., Стефанович С. Ю., Медведева Н. И., Бакланова Я. В., Денисова Т. А. Молибдаты и вольфраматы семейства аллоодита: кристаллохимия, состав и ионная подвижность // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 7. Ст. 96516.
- 22 Бакакин В. В. Сравнительный анализ кристаллических структур силикатов и их аналогов. Метод тригонных секторов // Проблемы кристаллологии. М.: Изд-во Московского ун-та, 1971. С. 50–73.
- 23 Бакакин В. В., Белов Н. В. Объемноцентрированная матричная основа структур циркона, шеелита, ангидрита и близких к ним // Докл. Акад. наук СССР. 1979. Т. 248, № 6. С. 1329–1331.
- 24 Бакакин В. В. Сфероидальное представление кристаллических структур неорганических соединений как инструмент их сравнительного анализа // Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1985. С. 7–38.
- 25 Бакакин В. В. Кристаллические структуры халькогенидов золота, серебра и натрия: сфероидальное представление // Кристаллография. 2011. Т. 56, № 6. С. 1037–1046.
- 26 Бакакин В. В. О двойственной функции анионов в кристаллогенезисе соединений – структурно-направляющей и стабилизирующей // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58, № 5. С. 986–991.
- 27 Кривовичев С. В., Филатов С. К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2001. 199 с.
- 28 Бакакин В. В. Интригующая структурно-функциональная аналогия крупных катионов и анионоцентрированных кластеров ($X^{2-}M_n^{+}$) на примере двойных халькогенидов K, Rb, Cs, $Tl^{(I)}$ и $Ag^{(I)}$, $Cu^{(I)}$ // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60, № 3. С. 467–474.
- 29 Бакакин В. В., Сереткин Ю. В. Две группы соединений с крупнопористыми суперкаркасами на основе анионоцентрированных тетраэдров $[OT_4]$ и особенности их внекаркасных подсистем // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 7. С. 1135–1142.
- 30 Белов Н. В., Годовиков А. А., Бакакин В. В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 208 с.
- 31 Бакакин В. В. Антология химических элементов, или Стихохимия. Новосибирск, 2002. 37 с.
- 32 Pekov I. V., Agakhanov A. A., Koshlyakova N. N., Zubkova N. V., Yapaskurt V. O., Britvin S. N., Vigasina M. F., Turchkova A. G., Nazarova M. A. Bakakinite, $Ca_2V_2O_7$, a new mineral from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Mineral. Mag. 2023. Vol. 87, No. 5. P. 695–701.
- 33 Борисов С. В. Анализ межкатионных расстояний в структурах с тяжелыми многозарядными катионами // Кристаллография. 1972. Т. 17, № 1. С. 5–9.
- 34 Полянская Т. М., Борисов С. В., Белов Н. В. Ключевая роль анализа, межкатионных расстояний в кислородных соединениях с тяжелыми катионами (высокие атомные номера) // Кристаллография. 1973. Т. 18, № 6. С. 1141–1156.
- 35 Борисов С. В., Подберезская Н. В. Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов / отв. ред. В. В. Илюхин. Новосибирск: Наука, 1984. 65 с.
- 36 Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
- 37 Близнюк Н. А., Борисов С. В. Развитие методов геометрического анализа структур неорганических соединений // Журн. структ. химии. 1992. Т. 33, № 2. С. 145–165.
- 38 Борисов С. В., Подберезская Н. В., Клевцова Р. Ф., Стопорева Н. А. Кристаллохимия катионных матриц в структурах с тяжелыми катионами // Кристаллография и кристаллохимия. М.: Наука, 1986. С. 158–179.
- 39 Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В. Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 112 с.
- 40 Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В. Кристаллографический анализ строения ряда неорганических соединений // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 4. С. 393–421.
- 41 Премия имени Е. С. Федорова 2000 г. – Г. Б. Бокию и С. В. Борисову // Вестн. Российской Акад. наук. 2001. Т. 71, № 6. С. 574.
- 42 Юдина Л. Раскрывая загадки кристалла // Наука в Сибири. 2001. 19 янв. (№ 3 (2289)). С. 2.
- 43 Третье кристаллохимическое // За науку в Сибири. 1983. 1 сент. (№ 34 (1115)). С. 5.
- 44 Подберезская Н. В., Клевцова Р. Ф., Глинская Л. А., Вировец А. В., Козеева Л. П., Юданова Л. И., Федоров В. Е., Борисов С. В. Синтез и кристаллоструктурное исследование фаз в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O // Докл. Акад. наук СССР. 1989. Т. 309, № 5. С. 1165–1170.
- 45 Подберезская Н. В., Клевцова Р. Ф., Глинская Л. А., Вировец А. В., Козеева Л. П., Юданова Л. И., Федоров В. Е., Борисов С. В. Синтез монокристаллов в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O и их рентгеноструктурное изучение // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. № 1. С. 94–108.
- 46 Подберезская Н. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В., Васильева И. Г., Борисов С. В. Кристаллохимические аспекты общности структур полихалькогенидов редкоземельных элементов LnX_{2-x} ($x = 0-0.25$) // Журн. структ. химии. 1996. Т. 37, № 6. С. 1140–1169.
- 47 Подберезская Н. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В., Борисов С. В. Кристаллохимия дихалькогенидов состава MX_2 // Журн. структ. химии. 2001. Т. 42, № 4. С. 783–817.
- 48 Магарилл С. А., Первухина Н. В., Борисов С. В., Пальчик Н. А. Кристаллохимия соединений низковалентной ртути. М.: Янус-К, 2001. 167 с.
- 49 Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В., Пальчик Н. А. Кристаллохимия и особенности структурообразования оксо- и халькогалогенидов ртути. М.: Янус-К, 2007. 155 с.
- 50 Бакакин В. Химия кристаллов // За науку в Сибири. 1974. 25 сент. (№ 38 (669)). С. 2.
- 51 Солодовников С. Ф., Полянская Т. М., Алексеев В. И., Дядин Ю. А., Бакакин В. В. Кристаллическая структура клатратного гидрата бромид тетраизоамилфосфония (*изо*- C_5H_{11})₄PBr · 32H₂O // Докл. Акад. наук СССР. 1979. Т. 247, № 2. С. 357–360.
- 52 Солодовников С. Ф., Полянская Т. М., Алексеев В. И., Аладко Л. С., Дядин Ю. А., Бакакин В. В. Новый тип каркаса в серии клатратных гидратов. Кристаллическая структура (*изо*- C_5H_{11})₄PBr · 32H₂O // Кристаллография. 1982. Т. 27, № 2. С. 247–254.
- 53 Полянская Т. М., Алексеев В. И., Бакакин В. В. Новый тип каркаса в серии клатратных гидратов // Журн. структ. химии. 1981. Т. 22, № 6. С. 13–17.
- 54 Алексеев В. И., Гатилов Ю. В., Полянская Т. М., Бакакин В. В., Дядин Ю. А., Гапоненко Л. А. Особенности формирования гидратного каркаса вокруг гидрофобно-гидрофильного ядра в кристаллической структуре клатратного 34,5-водного три-*n*-бутилфосфиноксида // Журн. структ. химии. 1982. Т. 23, № 3. С. 86–91.
- 55 Komarov V. Yu., Solodovnikov S. F., Grachev E. V., Kosyakov V. I., Manakov A. Yu., Kurnosov A. V., Shestakov V. A. Phase formation and structure of high-pressure gas hydrates and modeling of tetrahedral frameworks with uniform polyhedral cavities // Crystallogr. Rev. 2007. Vol. 13, No. 4. P. 257–297.
- 56 Manakov A. Y., Kosyakov V. I., Solodovnikov S. F. 7.09 – Structural chemistry of clathrate hydrates and related com-

- pounds // *Comprehensive Supramolecular Chemistry II* / J. L. Atwood (Ed.). 2nd ed. Vol. 1. General Principles of Supramolecular Chemistry and Molecular Recognition. Amsterdam: Elsevier, 2017. P. 161–206.
- 57 Подберезская Н. В., Юданова Т. С., Магарилл С. А., Ипатова Е. Н., Романенко Г. В., Первухина Н. В., Борисов С. В. Принцип плотнейшей упаковки в структурах неорганических координационных соединений типа $A_2B[MX_6]$ // *Проблемы кристаллохимии: сб. науч. тр. М.: Наука, 1990. С. 82–98.*
- 58 Подберезская Н. В., Юданова Т. С., Магарилл С. А., Ипатова Е. Н., Романенко Г. В., Первухина Н. В., Борисов С. В. Строение кристаллов неорганических координационных соединений с комплексными ионами $[MA_5X]$ и $[MX_5A]$, содержащими нейтральные (А) и кислые (Х) лиганды, в аспекте плотнейшей упаковки // *Журн. структ. химии. 1991. Т. 32, № 6. С. 137–150.*
- 59 Романенко Г. В., Подберезская Н. В., Первухина Н. В. Кристаллохимия координационных соединений с анионными лигандами на основе стабильных нитроксильных радикалов // *Журн. структ. химии. 1993. Т. 34, № 3. С. 119–150.*
- 60 Первухина Н. В., Романенко Г. В., Подберезская Н. В. Кристаллохимия разнолигандных координационных соединений со стабильными нитроксильными радикалами // *Журн. структ. химии. 1994. Т. 35, № 3. С. 103–132.*
- 61 Вировец А. В., Подберезская Н. В. Специфические невалентные взаимодействия в структурах кластеров на основе $M_3X_7^{4+}$ и $M_3X_7^{4+}$ ($M = Mo, W, X = O, S, Se$) // *Журн. структ. химии. 1993. Т. 34, № 2. С. 150–167.*
- 62 Громилов С. А., Быкова Е. А., Борисов С. В. Алгоритмы, программа и примеры анализа псевдотрансляционных подрешеток в кристаллических структурах // *Кристаллография. 2011. Т. 56, № 6. С. 1013–1018.*