**Пересыпкина, Евгения Владимировна.**

## Сравнительный кристаллохимический анализ неорганических молекулярных соединений : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.01. - Самара, 2003. - 215 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат химических наук Пересыпкина, Евгения Владимировна

Содержание.

Список используемых сокращений.

Введение.

Глава 1. Обзор литературы.

Часть 1.1. Основные группы неорганических молекулярных структур и их кристаллохимические особенности строения.

1.1.1. Основные группы неорганических молекулярных соединений.

1.1.1.1. Молекулы с центральным атомом.

1.1.1.2. «Олигомерные» молекулы с центральным атомом.

1.1.1.3. Цепочечные молекулы.

1.1.1.4. Молекулы, содержащие циклический фрагмент.

1.1.1.5. «Полиэдрические» молекулы.

1.1.2. Кристаллохимические особенности строения кристаллов, образованных заряженными частицами.

1.1.2.1. Кристаллохимические закономерности строения ионных фторидов Зё-металлов.

1.1.3. Вторичные взаимодействия и их влияние на структуру молекулярного кристалла.

Часть 1.2. Современные методы и возможности кристаллохимического анализа молекулярных соединений.

1.2.1. Классические методы анализа молекулярных кристаллических соединений.

1.2.1.1. Модель молекулярного кристалла Китайгородского: модель плотной упаковки молекул.

1.2.1.2. Размер атома в молекуле и понятие ван-дер-ваальсова радиуса

1.2.1.3. Методы определения ван-дер-ваальсовых радиусов и существующие системы ван-дер-ваальсовых радиусов.

1.2.1.4. Сравнительный анализ систем ван-дер-ваальсовых радиусов

1.2.1.5. Молекулярное координационное число и правило 12-ти соседей.

1.2.1.6. Метод определения молекулярного координационного числа при помощи ван-дер-ваальсовых радиусов.

1.2.1.7. Способы определения мотива упаковки молекул в кристаллах

1.2.1.8. Стоячие волны в кристалле и плотные упаковки структурных единиц.

1.2.2. Альтернативные методы анализа молекулярных кристаллических соединений.

1.2.2.1. Упаковка шаров, покрытие шарами и разбиение пространства. Редчайшее покрытие и правило 14-ти соседей.

1.2.2.2. Выбор коэффициента деления к.

1.2.2.3. Кристаллохимически значимые характеристики полиэдров Вороного-Дирихле.

1.2.2.4. Геометрический анализ молекулярной упаковки при помощи полиэдров Вороного-Дирихле.

1.2.2.5. Метод определения молекулярного координационного числа при помощи полиэдров Вороного-Дирихле.

1.2.2.6. Метод топологического анализа кристаллических структур в рамках теории графов.

1.2.2.7. Метод топологического анализа атомных подрешеток.

1.2.2.7.1. Метод координационных последовательностей.

1.2.2.7.2. Критерий равномерности атомных подрешеток.

1.2.2.7.3. Метод пересекающихся сфер.

Глава 2. Экспериментальная часть.

Часть 2.1. Описание объектов исследования и методик расчета

2.1.1. Комплекс программ для многоцелевого кристаллохимического анализа TOPOS.

2.1.2. Объекты исследования и критерии отбора соединений.

2.1.3. Методики расчета.

2.1.3.1. Коэффициент деления при построении молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле.

2.1.3.2. Метод сферических секторов.

2.1.3.3. Усовершенствованный метод определения молекулярного координационного числа.

2.1.3.4. Сглаженные и решеточные молекулярные полиэдры ВД.

2.1.3.5. Изменение комбинаторики полиэдра Вороного-Дирихле.

2.1.3.6. Оценка степени сферичности молекул.

2.1.3.7. Метод анализа глобальной топологии молекулярных упаковок

2.1.3.8. Метод поиска структурообразующих подрешеток в молекулярных кристаллах.

2.1.3.9. Методика расчета энтальпий сублимации молекулярных соединений.

Часть 2.2. Результаты расчетов.

2.2.1. Основные характеристики ближайшего окружения молекул.

2.2.1.1. Молекулярные координационные числа.

2.2.1.1.1. Сравнение молекулярных координационных чисел,

Ф рассчитанных по двум методикам.

2.2.1.1.2. Результаты расчета МКЧ.

2.2.1.2. Сглаженные и решеточные молекулярные полиэдры ВД.

2.2.1.3. Степень сферичности молекул.

2.2.2. Топология дальних координационных сфер.

2.2.2.1. Молекулярные сетки и решетки.

2.2.3. Расчет энтальпий сублимации.

2.2.4. Структурообразующие решетки атомов и молекул.

2.2.4.1. Молекулярные соединения состава АХП. Поиск структурообразующих подрешеток.

2.2.4.2. Неорганические ионные фториды 3<1-металлов. Поиск структурообразующих подрешеток.

Глава 3. Систематический кристаллохимический анализ неорганических молекулярных соединений.

Часть 3.1. Правило 14 соседей и взаимосвязанные модели плотной упаковки и редчайшего покрытия.

3.1.1. Молекулярные координационные числа и сглаженные полиэдры Вороного-Дирихле.

3.1.2. Упаковка молекул и решеточные полиэдры Вороного-Дирихле

3.1.3. Квазисферические молекулы и взаимосвязь моделей плотной упаковки и редчайшего покрытия.

3.1.3.1. Квазисферические молекулы.

3.1.3.2. Несферические молекулы.

Часть 3.2. Степень сферичности молекулы.

3.2.1. Сила межмолекулярных взаимодействий.

3.2.2. Поляризуемость атомов окружения.

3.2.3. Взаимодействие атомов в молекуле.

Часть 3.3. Топологические особенности структуры молекулярного кристалла.

3.3.1. Бинарные молекулярные неорганические соединения состава АХп

3.3.2. Влияние поляризуемости атомов окружения на молекулярную упаковку.

3.3.2.1. Упаковка молекул с высоко поляризуемыми атомами окружения.

3.3.2.2. Упаковка молекул с низко поляризуемыми атомами окружения.

3.3.3. Влияние природы центрального атома молекулы на молекулярную упаковку.

3.3.4. Глобальная топология молекулярных упаковок.

Часть 3.4. закономерности при полиморфных превращениях

3.4.1. Термический полиморфизм.

3.4.2. Барический полиморфизм.

Глава 4. Сравнительный анализ молекулярных соединений различной природы.

Часть 4.1. МКЧ и правило 14 соседей.

4.1.1. Сравнение распределений МКЧ.

4.1.2. Степень сферичности молекул.

4.1.3. Статистический анализ органических молекулярных соединений. Взаимосвязанные модели плотной упаковки и редчайшего покрытия.

4.1.4. Решеточные полиэдры Вороного-Дирихле и причины комбинаторной устойчивости федоровского кубооктаэдра.

4.1.5. Особенности локальной топологии молекулярных упаковок. Недостатки анализа локальной топологии.

Часть 4.2. Молекулярные сетки и решетки и их топологические особенности.

Часть 4.3. Энтальпии сублимации титаноорганических соединений.

Часть 4.4. Влияние заряда на молекулярную упаковку.

Неорганические фториды Зэ-металлов.

4.4.1. Особенности структурообразующих решеток в структуре ионных соединений.

4.4.2. Классификация неорганических комплексных фторидов 3d-металлов.

4.4.3. Факторы, влияющие на структурообразующую роль катионной подрешетки.

4.4.3.1. Размер катиона.

4.4.3.2. Заряд катиона.

4.4.3.3. Предсказание структуры комплексных фторидов Зё-металлов Ml„M2mM3F6.

ВЫВОДЫ.