

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O(SeO}_3\text{)Cl}_5$ – НОВОГО СОЕДИНЕНИЯ С РАЗНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ МЕДИ

© 2004 г. С. В. Кривовичев, С. К. Филатов, Т. Армбрустер, О. Ю. Панкратова

Представлено академиком В.С. Урусовым 20.05.2004 г.

Поступило 27.05.2004 г.

Кислородные соединения с разной валентностью меди представляют большой интерес в связи с их необычными магнитными свойствами [1–3]. В настоящем сообщении приведены данные о синтезе и кристаллической структуре $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O(SeO}_3\text{)Cl}_5$ – первого селенита меди, содержащего как одновалентные, так и двухвалентные катионы меди. Это соединение относится к группе селенит-хлоридов меди, изучение которых интересно как для физики [3–6], так и для минералогии [8–10]. Кроме того, $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O(SeO}_3\text{)Cl}_5$ содержит так называемые “дополнительные” атомы кислорода и, таким образом, является одним из объектов исследуемой авторами кристаллохимии минералов и неорганических соединений с комплексами оксоцентрированных тетраэдров [11–13].

Кристаллы $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O(SeO}_3\text{)Cl}_5$ были получены методом химических транспортных реакций из 1 г смеси CuO , Al_2O_3 , SeO_2 и CuCl_2 , взятых в отношении 3:1:2:3. Синтез проведен в кварцевой ампуле в условиях вакуума при температурном градиенте от 530(10) до 600(10)°C в “холодной” и “горячей” частях ампулы соответственно. Изучение продуктов синтеза показало, что оксид алюминия в реакцию не вступил. В средней и “холодной” части ампулы наблюдались скопления оливково-зеленых пластинчатых кристаллов синтетического хлороменита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ [8, 9] и коричневых игольчатых кристаллов CuCl_2 (синтетический толбацит). Ближе к “горячей” части ампулы на дне были обнаружены сферические агрегаты черных непрозрачных пластинок $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O(SeO}_3\text{)Cl}_5$.

Для рентгеноструктурного анализа был отобран монокристалл размерами $0.08 \times 0.04 \times 0.007$ мм³. Массив интенсивностей дифракционных максимумов получен при помощи дифрактометра Bruker SMART, оснащенного плоским 1К CCD (charge-coupled device) детектором. Параметры элементарной ячейки рассчитаны методом наименьших квадратов на основе 865 сильных рефлексов. Ячей-

ка имеет моноклинную симметрию, $a = 9.203(3)$, $b = 6.232(2)$, $c = 9.557(3)$ Å, $\beta = 91.970(8)^\circ$, $V = 547.8(3)$ Å³. Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пр. гр. $P2_1/m$. Массив структурных факторов получен при помощи программы SAINT после введения соответствующих поправок. Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.052$ ($wR_2 = 0.102$) для 793 рефлексов с $|F_{hkl}| \geq 4\sigma|F_{hkl}|$. Окончательная модель включала координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов (табл. 1). Межатомные расстояния приведены в табл. 2. Суммы валентностей связей, сходящихся на катионах и анионах, рассчитанные с использованием параметров из работ [14, 15], приведены в табл. 1.

Расшифровка кристаллической структуры $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O(SeO}_3\text{)Cl}_5$ показала, что оно принадлежит к новому структурному типу неорганических соединений. В структуре имеют место четыре позиции атомов Cu(II), координированные атомами кислорода и хлора. Координация атома Cu(I) состоит из трех атомов кислорода и двух атомов хлора, расположенных по вершинам искаженной тригональной бипирамиды. В апикальных вершинах бипирамиды расположены атомы Cl и O, тогда как экваториальную плоскость составляют два атома O и один атом Cl. Координационный полиэдр $\text{Cu(2)O}_2\text{Cl}_2$ представляет собой плоский квадрат, в центре которого расположен атом Cu(2), а по вершинам – атомы O и Cl. Интересно, что атомы Cl в квадрате находятся в *цис*-позициях. Атом Cu(3) также имеет квадратную координацию, но состоящую из трех атомов Cl и одного атома O. Атом Cu(4) имеет плоскую квадратную координацию из четырех атомов O. Единственной позицией в структуре, занятой одновалентными катионами меди, является позиция Cu(5). Эта позиция имеет заселенность 50% и координирована четырьмя атомами хлора (координация представляет собой тригональную пирамиду или сильно искаженный тетраэдр Cu(I)Cl_4). Необходимо отметить повышенное значение изотропного теплового фактора для позиции Cu(5), что, по всей видимости, связано с расположением катиона Cu^+ в прост-

Санкт-Петербургский государственный университет
Бернский университет, Берн, Швейцария

Таблица 1. Координаты и параметры смещений атомов (\AA^2) в кристаллической структуре $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O(SeO}_3\text{)Cl}_5$

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U_{eq} | CBC* |
|---------|--------------|------------|-------------|-----------------|------|
| Se | 0.24288(13) | 1/4 | 0.31815(14) | 0.0166(4) | 4.02 |
| Cu(1) | 0.27863(18) | -1/4 | 0.49740(19) | 0.0263(5) | 2.04 |
| Cu(2) | 0.10980(17) | -1/4 | 0.77315(18) | 0.0223(4) | 1.91 |
| Cu(3) | -0.12606(17) | -1/4 | 0.01184(17) | 0.0223(4) | 1.90 |
| Cu(4) | 0 | 0 | 1/2 | 0.0194(4) | 2.08 |
| Cu(5)** | 0.5859(4) | -0.1188(7) | 0.2094(4) | 0.083(1) | 1.02 |
| Cl(1) | 0.1253(4) | -1/4 | 0.0102(4) | 0.0276(8) | 0.92 |
| Cl(2) | 0.3556(3) | -1/4 | 0.7419(4) | 0.0262(8) | 0.99 |
| Cl(3) | 0.4917(4) | -1/4 | 0.3983(5) | 0.044(1) | 0.97 |
| Cl(4) | -0.1187(4) | -1/4 | 0.2486(4) | 0.0286(8) | 0.56 |
| Cl(5) | -0.3686(4) | -1/4 | 0.9947(4) | 0.042(1) | 0.86 |
| O(1) | 0.0900(9) | -1/4 | 0.5747(9) | 0.017(2) | 2.21 |
| O(2) | 0.1045(9) | 1/4 | 0.1934(9) | 0.022(2) | 2.15 |
| O(3) | 0.1886(6) | 0.039(1) | 0.4159(7) | 0.023(2) | 2.14 |

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|---------|-----------|------------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Se | 0.0134(7) | 0.0166(7) | 0.0203(8) | 0 | 0.0059(5) | 0 |
| Cu(1) | 0.0177(9) | 0.0262(10) | 0.036(1) | 0 | 0.0109(8) | 0 |
| Cu(2) | 0.0158(9) | 0.0288(10) | 0.023(1) | 0 | 0.0031(7) | 0 |
| Cu(3) | 0.0195(9) | 0.0268(10) | 0.021(1) | 0 | 0.0045(7) | 0 |
| Cu(4) | 0.0149(8) | 0.0158(9) | 0.028(1) | 0.0038(8) | 0.0053(7) | 0.0017(7) |
| Cu(5)** | 0.082(3) | 0.111(3) | 0.060(2) | -0.020(2) | 0.0418(19) | -0.020(2) |
| Cl(1) | 0.022(2) | 0.036(2) | 0.025(2) | 0 | 0.0015(15) | 0 |
| Cl(2) | 0.016(2) | 0.033(2) | 0.030(2) | 0 | 0.0029(14) | 0 |
| Cl(3) | 0.025(2) | 0.036(2) | 0.072(3) | 0 | 0.0280(19) | 0 |
| Cl(4) | 0.028(2) | 0.035(2) | 0.023(2) | 0 | 0.0035(15) | 0 |
| Cl(5) | 0.024(2) | 0.077(3) | 0.026(2) | 0 | 0.0048(16) | 0 |
| O(1) | 0.012(5) | 0.013(5) | 0.026(5) | 0 | 0.005(4) | 0 |
| O(2) | 0.012(5) | 0.025(5) | 0.029(6) | 0 | 0.007(4) | 0 |
| O(3) | 0.020(4) | 0.019(4) | 0.031(4) | 0.009(3) | 0.011(3) | 0.004(3) |

* CBC – суммы валентностей связей для соответствующих позиций, рассчитанные при помощи параметров, взятых из работ [14, 15].
 ** Заселенность позиции 50%.

ранстве между слоями (см. ниже), а также с низкой заселенностью этой позиции.

Структура $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O(SeO}_3\text{)Cl}_5$ содержит одну симметрично независимую позицию Se(IV), которая координирована тремя атомами кислорода. Образованная таким образом группа SeO_3 представляет собой тригональную пирамиду с катионом Se(IV) в вершине. Такая координация характерна для селенитов и обусловлена стереохимической активностью неподеленной пары электронов на катионах Se(IV).

Описание структуры $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O(SeO}_3\text{)Cl}_5$ целесообразно провести в рамках кристаллохимии неорганических соединений с комплексами оксоцентрированных тетраэдров [11–13]. Структура содержит два типа атомов O – атомы, входящие в состав

Таблица 2. Межатомные расстояния (\AA) в кристаллической структуре $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O(SeO}_3\text{)Cl}_5$

| | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Se(1)–O(3) | 1.697(6) 2× | Cu(3)–O(2) | 1.979(9) |
| Se(1)–O(2) | 1.714(9) | Cu(3)–Cl(5) | 2.233(4) |
| | | Cu(3)–Cl(4) | 2.261(4) |
| Cu(1)–O(1) | 1.910(8) | Cu(3)–Cl(1) | 2.314(4) |
| Cu(1)–O(3) | 2.120(6) 2× | | |
| Cu(1)–Cl(3) | 2.206(4) | Cu(4)–O(1) | 1.893(5) 2× |
| Cu(1)–Cl(2) | 2.419(4) | Cu(4)–O(3) | 1.953(6) 2× |
| | | | |
| Cu(2)–O(1) | 1.899(9) | Cu(5)–Cl(3) | 2.188(5) |
| Cu(2)–O(2) | 2.008(8) | Cu(5)–Cl(5) | 2.261(5) |
| Cu(2)–Cl(1) | 2.265(4) | Cu(5)–Cl(2) | 2.402(5) |
| Cu(2)–Cl(2) | 2.292(4) | Cu(5)–Cl(4) | 2.860(5) |

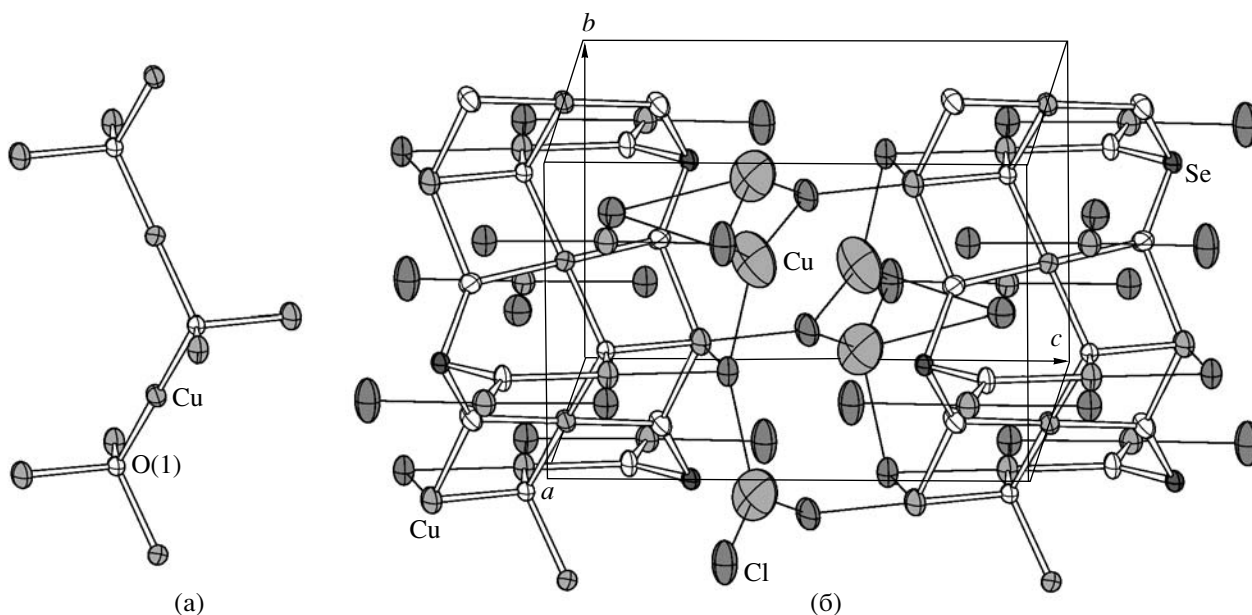


Рис. 1. Цепочка оксоцентрированных тетраэдров OCu_4 в кристаллической структуре $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O(SeO}_3\text{)Cl}_5$ (а) и общий вид структуры (б). Эллипсоиды колебаний атомов изображены со степенью вероятности 50%.

групп SeO_3 (атомы $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$), и так называемые дополнительные атомы O (позиция $\text{O}(1)$). Атом $\text{O}(1)$ имеет тетраэдрическую координацию, состоящую из четырех атомов меди и, таким образом, является центром тетраэдра OCu_4 . Тетраэдры OCu_4 связываются вершинами, образуя двухзвенную цепочку $[\text{O}_2\text{Cu}_6]$, вытянутую вдоль оси b (рис. 1а). Цепочка этого типа ранее отмечена в структурах хлороменита [9] и ряда других соединений с оксоцентрированными тетраэдрами [13]. В состав цепочки входят атомы меди $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(4)$ и $\text{Cu}(2)$, тогда как атом $\text{Cu}(3)$ не связан с “дополнительными” атомами кислорода и осуществляет связь цепочек в слое, параллельные плоскости (100). Группы SeO_3 располагаются по отношению к тетраэдрам OCu_4 по принципу “грань-к-грань”, сформулированному в [13]. Группы SeO_3 связывают медь-кислородные цепочки в слое, параллельные плоскости (100). Между слоями располагаются катионы Cu^+ и Cl^- (рис. 1б).

Соединение $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O(SeO}_3\text{)Cl}_5$ является первым известным на сегодняшний день селенидом меди с разной валентностью Cu(I/II) . Синтез этого соединения методом химических транспортных реакций предполагает возможность образования подобных Cu(I/II) оксидных систем в условиях фумарольных полей на вулканах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 03–05–64853) и программы “Университеты России” (грант УР.09.01.038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Etheredge K.M.S., Hwu S.-J.* // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. P. 5278–5282.
2. *Etheredge K.M.S., Hwu S.-J.* // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 5013–5016.
3. *Millet P., Bastide B., Johnsson M.* // *Solid State Commun.* 2000. V. 113. P. 719–723.
4. *Bastide B., Millet P., Johnsson M., Galy J.* // *Mater. Res. Bull.* 2000. V. 35. P. 847–855.
5. *Millet P., Bastide B., Pashchenko V. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. P. 1152–1157.
6. *Millet P., Johnsson M., Pashchenko V. et al.* // *Solid State Ionics.* 2001. V. 141. P. 559–565.
7. *Вергасова Л.П., Семенова Т.Ф., Филатов С.К. и др.* // *ДАН.* 1999. Т. 364. С. 527–531.
8. *Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Semenova T.F. et al.* // *Eur. J. Mineral.* 1999. V. 11. P. 119–123.
9. *Krivovichev S.V., Filatov S.K., Semenova T.F., Rozhdestvenskaya I.V.* // *Z. Kristallogr.* 1998. Bd. 213. S. 645–649.
10. *Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Starova G.L. et al.* // *Canad. Mineral.* 2002. V. 40. P. 1171–1175.
11. *Филатов С.К., Семенова Т.Ф., Вергасова Л.П.* // *ДАН.* 1992. Т. 322. № 3. С. 536–539.
12. *Кривовичев С.В., Филатов С.К., Семенова Т.Ф.* // *Успехи химии.* 1998. Т. 67. С. 155–174.
13. *Кривовичев С.В., Филатов С.К.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб: Изд-во СПбГУ, 2001.
14. *Brown I.D., Altermatt D.* // *Acta crystallogr.* 1985. V. B41. P. 244–247.
15. *Урусов В.С., Орлов И.А.* // *Кристаллография.* 1999. Т. 44. С. 736–760.