

ОКСОЦЕНТРИРОВАННЫЕ КЛАСТЕРЫ $[\text{O}_8\text{Pb}_9\text{Te}_4]^{18+}$ И $[\text{O}_8\text{Cu}_{12}\text{Te}]^{12+}$ В СТРУКТУРАХ СЛОЖНЫХ СЛОИСТЫХ ТЕЛЛУРИТОВ МЕДИ И СВИНЦА

Зиняхина Д.О. (diana.zinyakhina@yandex.ru), Сийдра О.И. (o.siidra@spbu.ru), Лукина Е.А. (eugenialukina@mail.ru), Назарчук Е.В. (e_nazarchuk@mail.ru)

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет.

$[\text{O}_8\text{Pb}_9\text{Te}_4]^{18+}$ AND $[\text{O}_8\text{Cu}_{12}\text{Te}]^{12+}$ OXOCENTERED CLUSTERS IN STRUCTURES OF COMPLEX LAYERED LEAD-COPPER TELLURITES

Zinyakhina D.O., Siidra O.I., Lukina E.A., Nazarchuk E.V.
Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University

Теллуриг-хлориды свинца и меди демонстрируют тенденцию к образованию сложных и необычных структурных архитектур. Данное явление объясняется наличием неподеленных электронных пар на катионах свинца и теллура, а также влиянию эффекта Яна-Теллера на катионах двухвалентной меди

Два новых соединения $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}\text{Pb}^{2+}_{11}(\text{TeO}_3)_8\text{Cl}_{12}$ (I) и $\text{Pb}^{2+}_8\text{Cu}^{10+}[\text{Te}^{6+}\text{Cu}^{2+}_{12}\text{O}_8](\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_8\text{Cl}_{24}$ (II) были получены в результате газотранспортной реакции из смеси реактивов CuCl , CuCl_2 , TeO_2 и PbO . По данным рентгеноструктурного анализа соединение I кристаллизуется в ромбической сингонии, $Aba2$: $a = 11.231(5)$, $b = 22.713(5)$, $c = 18.171(5)$ Å, $V = 4634.8(26)$ Å³, $R_1 = 4.1\%$. Соединение II кристаллизуется в тригональной сингонии, $P-3$: $a = 11.4589(11)$, $c = 14.7763(15)$ Å, $V = 1680.28(36)$ Å³, $R_1 = 4.9\%$.

В кристаллической структуре I весьма интересным является обнаружение атомов свинца со стереохимически-пассивной $6s^2$ неподеленной электронной парой с образованием симметричных полиэдров PbO_8 . Дополнительные атомы кислорода являются центральными в гетерометаллических тетраэдрах OPb_3Te . Восемь тетраэдров объединяются по общим ребрам с образованием кластера $[\text{O}_8\text{Pb}_9\text{Te}_4]^{18+}$. В кристаллической структуре II катион Te^{6+} координируется восемью атомами кислорода с образованием искаженного куба TeO_8 . По аналогии с предыдущей структурой, дополнительные атомы координируются атомами Cu и Te и образуют гетерометаллические тетраэдры OCu_3Te . Тетраэдры OCu_3Te полимеризуются с образованием кластеров $[\text{O}_8\text{Cu}_{12}\text{Te}]^{12+}$. Схожие кластеры ранее были описаны в кристаллических структурах $\text{Pb}_6\text{LaO}_7\text{Cl}$ (Siidra et al. 2007), $\text{Pb}_{13}\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_4$ (Li et al. 2000), $\text{Pb}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ (Porter and Halasyamani 2003). В докладе рассматриваются структурные механизмы образования структур, а также нелинейно-оптические свойства соединения I.

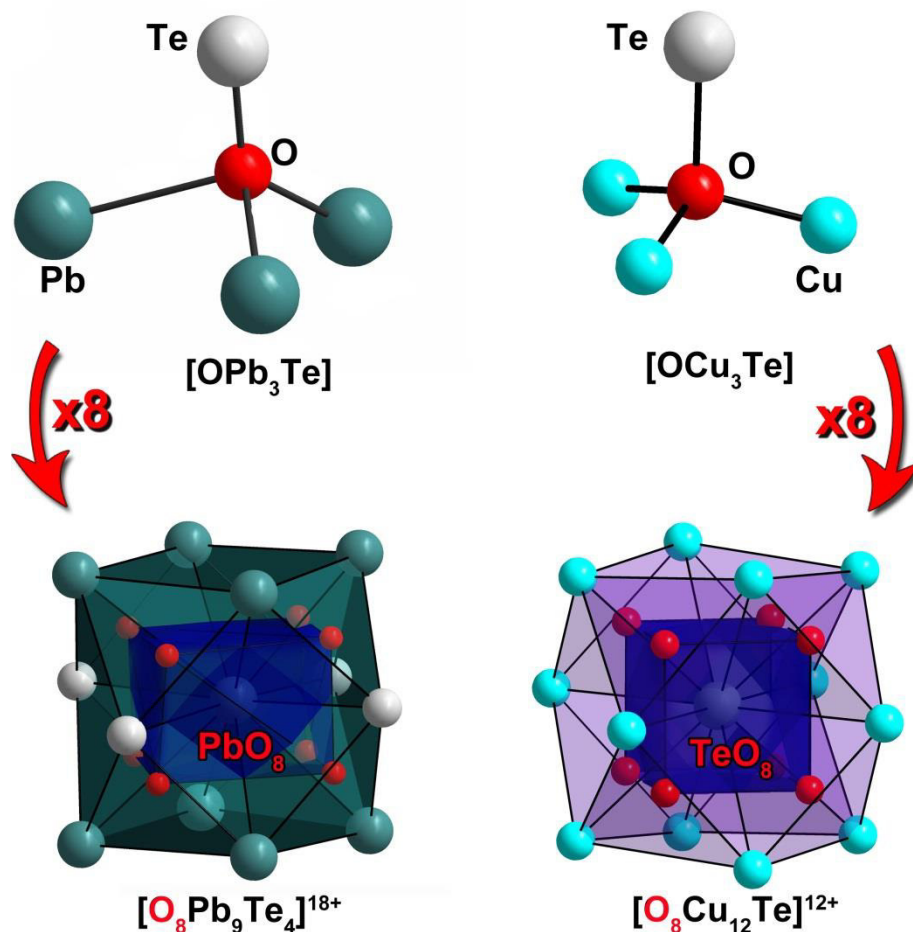


Рисунок 1. Кластеры $[O_8Pb_9Te_4]^{18+}$ и $[O_8Cu_{12}Te]^{12+}$, сложенные гетерометаллическими оксоцентрированными тетраэдрами OPb_3Te и OCu_3Te , в кристаллических структурах **I** и **II**, соответственно.

Работа выполнена при поддержке Мероприятия 2 (3.38.238.2015.) и гранта РФФИ (3.53.853.2016). Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ресурсного центра "Рентгенодифракционные методы исследования".

Siidra, O.I., Krivovichev, S.V, Armbruster, T. & Depmeier, W. Lead Rare-Earth Oxyhalides: Syntheses and Characterization of Pb_6LaO_7X ($X = Cl, Br$). Inorg. Chem. 46, 1523–1525 (2007).

Li, Y., Krivovichev, S.V & Burns, P.C. Crystal Chemistry of Lead Oxide Hydroxide Nitrates I. The Crystal Structure of $[Pb_6O_4](OH)(NO_3)(CO_3)$. J. Solid State Chem. 370, 365–370 (2000).

Porter, Y. & Halasyamani, P.S. Syntheses, Structures, and Characterization of New Lead(II)–Tellurium(IV)–Oxide Halides: $Pb_3Te_2O_6X_2$ and $Pb_3TeO_4X_2$ ($X = Cl$ or Br). Inorg. Chem. 42, 205–209 (2003).