

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРЕХ НОВЫХ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ**Корняков И.В. (ikornyakov@mail.ru), Кривовичев С.В. (skrivovi@mail.ru)**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский Государственный Университет

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE THREE NEW OXYGEN-
CONTAINING COPPER COMPOUNDS**Korniyakov I.V., Krivovichev S.V.**

Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

Монокристаллы соединений $\text{Rb}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ (**I**), $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_2$ (**II**), и $\text{RbCu}_3(\text{OH})(\text{SeO}_3)\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (**III**) были получены методом химических транспортных реакций в системе $\text{CuO} - \text{SeO}_2 - \text{RbCl} - \text{CuCl}_2$, при температурах от 450 °С (**I, II**) до 500 °С (**III**).

Параметры элементарной ячейки соединения **I** были определены методом наименьших квадратов на основании 2277 рефлексов, с 2θ в пределах 5.50–60.00°. Ячейка имеет моноклинную симметрию, $C2/c$, $a = 14.907(10)$, $b = 15.094(10)$, $c = 9.079(6)$ Å, $\beta = 104.090(13)^\circ$, $V = 1981(2)$ Å³, $Z = 8$. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена до $R_I = 0.0351$ ($wR_2 = 0.0629$) для 1745 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$ с использованием программного комплекса SHELXL-2013.

Параметры элементарной ячейки соединения **II** были определены методом наименьших квадратов на основе 2146 рефлексов, с 2θ в пределах 5.40–54.10°. Ячейка имеет триклинную симметрию, $P\bar{1}$, $a = 7.856(7)$, $b = 8.162(8)$, $c = 8.940(8)$ Å, $\alpha = 110.356(14)^\circ$, $\beta = 109.905(14)^\circ$, $\gamma = 100.567(14)^\circ$, $V = 474.7(8)$ Å³, $Z = 1$. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена до $R_I = 0.0448$ ($wR_2 = 0.0984$) для 1612 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$ с использованием программного комплекса SHELXL-2013.

Параметры элементарной ячейки соединения **III** были определены методом наименьших квадратов на основе 3241 рефлекса, с 2θ в пределах 5.38–55.00°. Ячейка имеет моноклинную симметрию, $P2_1/c$, $a = 10.972(9)$ Å, $b = 8.879(7)$ Å, $c = 15.430(13)$ Å, $\beta = 110.347(14)^\circ$, $V = 1409(2)$ Å³, $Z = 2$. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена до $R_I = 0.0328$ ($wR_2 = 0.0440$) для 1680 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$ с использованием программного комплекса SHELXL-2013.

Соединение **I** является рубидиевым аналогом пономаревита, $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ (Вергасова и др., 1988; Семенова и др., 1989). Структура **I** содержит комплексы $[(\text{OCu}_4)\text{Cl}_{10}]^{4-}$, основой которых являются анионоцентрированные тетраэдры $(\text{OCu}_4)^{6+}$ (Филатов и др., 1992; Krivovichev et al. 2013). Помимо атома кислорода, каждый атом меди связан с четырьмя атомами хлора. Средняя длина связи $\langle \text{Cu}^{2+} - \text{O} \rangle$ составляет 1.921 Å.

В структуре **II** имеют место димеры $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$, где каждая вторая грань расположена грань-к-грань к тригональным пирамидам $(\text{SeO}_3)^{2-}$ с атомом селена в апикальной вершине. Средняя длина связи $\langle \text{Cu}^{2+}\text{-O} \rangle$ внутри анионоцентрированных тетраэдров равна 1.917 Å. Димеры, связываясь между собой через селенитные группы, образуют слои состава $[\text{Cu}_3\text{O}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_2]^{2-}$, а в межслоевом пространстве расположены атомы рубидия. Соединение является рубидиевым аналогом недавно описанного соединения $\text{K}[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ (Kovrugin et al. 2016).

В структуре **III** содержится три симметрично независимых атома меди, каждый из которых октаэдрически координирован атомами кислорода, хлора, группами $(\text{OH})^-$ и молекулами (H_2O) . Три октаэдра, соединяясь через смежные ребра в одной общей вершине $(\text{OH})^-$, образуют комплекс $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4\text{O}_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^{-11}$, где атомы кислорода принадлежат селенитным группам $(\text{SeO}_3)^{2-}$. Такие комплексы, соединяясь через смежные ребра октаэдров, образуют сложные слои параллельно (100), между которыми расположены атомы рубидия и молекулы воды. Если рассматривать группы $[(\text{OH})\text{Cu}_3]^{5+}$ как анионоцентрированные тетраэдры, то тригональные пирамиды $(\text{SeO}_3)^{2-}$ расположены относительно них по принципу «грань-к-грань» (Krivovichev et al. 1999). Соединение не имеет аналогов среди известных минералов и неорганических соединений и принадлежит к новому структурному типу.

Работа выполнена при поддержке СПбГУ, а также гранта Российского Научного Фонда 14-17-00071. Рентгеновские исследования проведены в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Семенова Т.Ф. Пономаревит $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ – новый минерал из вулканических возгонов // ДАН СССР. 1988. Т. 300. С. 1197-1200.

Семенова Т.Ф., Рождественская И.В., Филатов С.К., Вергасова Л.П. Кристаллическая структура нового минерала пономаревита // ДАН СССР. 1989. Т. 304. С. 427-430.

Филатов С.К., Семенова Т.Ф., Вергасова Л.П. Типы полимеризации тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ в соединениях с дополнительными атомами кислорода // ДАН СССР. 1992. Т. 322. С. 536-539.

Kovrugin V.M., Colmont M., Siidra O.I., Mentre O., Krivovichev S.V. Dimers of oxocentred $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra in two novel copper selenite chlorides, $\text{K}[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ and $\text{Na}_2[\text{Cu}_7\text{O}_2](\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$, and related minerals and inorganic compounds // Mineral. Mag. 2016. Vol. 80. P. 227-238.

Krivovichev S.V., Starova G.L., Filatov S.K. “Face-to-face” relationships between oxocentred tetrahedra and cation-centered tetrahedral oxyanions in crystal structures of minerals and inorganic compounds // Mineral. Mag. 1999. Vol. 63. P. 263-266.

Krivovichev S.V., Mentre O., Siidra O.I., Colmont M., Filatov S.K. Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 6459–6535.