

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 549.252+549.747+549.4+548.3

СЕЛЕНИТ-ГАЛОГЕНИДЫ СВИНЦА(II) $Pb_3(SeO_3)_2X_2$ ($X = Br, I$):
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

© 2012 г. П. С. Бердонос, А. В. Оленев, В. А. Долгих

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: berdonosov@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 02.03.2011 г.

Путем твердофазного синтеза получены и структурно охарактеризованы два селенит-галогенида свинца $Pb_3(SeO_3)_2Br_2$ и $Pb_3(SeO_3)_2I_2$. Указанные соединения изотипны и могут рассматриваться как трехмерные с микропористым каркасом, построенным из полиэдров атомов свинца, — искаженных архимедовых антипризм, сформированных атомами кислорода и галогена. Внутри такого каркаса образуются каналы вдоль направления [010]. В этих каналах расположены атомы селена, которые связаны с каркасными атомами кислорода, принадлежащими различным полиэдрам свинца.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время сложные селениты металлов привлекли к себе пристальное внимание исследователей, вызванное необычностью структур этих фаз (подчас не имеющих аналогов среди соединений других классов [1, 2]), которая обусловлена стереохимической активностью неподеленных электронных пар Se(IV). Эти пары характеризуются достаточно большим объемом, сопоставимым с объемом кислородного аниона [3], не участвуют в образовании химических связей и поэтому выступают в качестве концевых лигандов, вызывающих образование в структуре различных “пустот”, вплоть до формирования слоистых структур. Усилению “рыхлости” структуры должно способствовать наличие в составе соединений галогенидных атомов, обладающих низкими координационными числами [4]. Кристаллы с открытыми каркасами и слоистые фазы интересны с точки зрения целого ряда прикладных возможностей: они перспективны как матрицы для нанокатализаторов, ионообменных материалов и т.п. [5]. С другой стороны, стереохимическая активность неподеленных электронных пар порождает резко асимметричное координационное окружение селена, что повышает вероятность формирования в классе селенитных производных нецентросимметричных структур, необходимых для возникновения в кристаллах нелинейно оптических явлений [6].

Представляется целесообразным с рассмотренных позиций провести поиск и структурную характеристику фаз, в составе которых будут присутствовать два иона с неподеленной электронной парой, например наряду с Se^{4+} еще один из катионов Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} и некоторых других. Проводится систематический поиск таких соединений.

Цель настоящей работы — синтез и исследование структурных характеристик двух новых селенит-галогенидов свинца $Pb_3(SeO_3)_2X_2$ ($X = Br, I$). Следует отметить, что $Pb_3(SeO_3)_2I_2$ является вторым соединением, в котором совместно присутствуют SeO_3 -группы и иодид анион. До настоящего времени структурно охарактеризован только селенит оксо-иодид $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2I$ [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и первичная характеристика образцов. Для синтеза целевых соединений использованы коммерческие иодид свинца(II) квалификации “ч” и PbO “чда” и предварительно полученные бромид свинца и диоксид селена.

Для приготовления бромида свинца проводили смешение горячих водных растворов нитрата свинца (II) (чда) с раствором $NaBr$ (хч) (в мольном соотношении 1:1.2), в процессе которого выпадал белый осадок. Последний отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали холодной дистиллированной водой и спиртом и сушили при $120^\circ C$. Конечный продукт тестировали методом РФА (STADI-P (STOE), $CuK_{\alpha 1}$ -излучение, IP-детектор, рентгенометрическая база данных ICDD PDF 2 версии 2002 г.). Результаты РФА показали, что препарат представлял собой монофазный образец бромида свинца.

Диоксид селена получали по методике [8] из H_2SeO_3 “ч” обезвоживанием ее в вакууме и последующей возгонкой продукта в токе сухого воздуха с NO_2 .

В сухой камере, заполненной аргоном, готовили стехиометрические смеси в соответствии с уравнением реакции

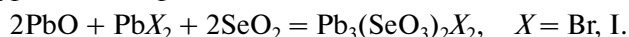


Таблица 1. Параметры съемки и уточнения кристаллических структур **I** и **II**

Соединение	I	II
Пр. гр., Z	$C2/c, 4$	
$a, b, c, \text{Å}$	13.401(2), 5.6548(9), 13.306(4)	13.493(3), 5.7360(11), 14.188(3)
β , град	92.94(2)	92.98(3)
$V, \text{Å}^3$	1007.0(4)	1096.6(4)
$D_x, \text{г/см}^3$	6.829	6.840
$\lambda, \text{Å}$	0.71069	
$\mu, \text{мм}^{-1}$	65.190	58.207
Дифрактометр	CAD-4	
Размеры кристалла, мм	$0.05 \times 0.04 \times 0.02$	$0.10 \times 0.07 \times 0.05$
θ , град	2.88–27.49	2.88–27.48
Собрано рефлексов/независимых	1219/1156 [$R_{int} = 0.1155$]	1334/1266 [$R_{int} = 0.0245$]
Данные/параметры	1156/61	2416/61
Программа уточнения	SHELX97 [10]	
R_1	0.0489	0.0702
wR_2	0.1340	0.2067
Добротность (по F^2)	1.091	1.093
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}, \text{э \AA}^{-3}$	4.905/–4.764	8.129/–7.053
Номер ICSD	422640	422641

Суммарная масса навески составляла около 1 г. Смеси тщательно перетирали в агатовой ступке, помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. и отпаивали. Приготовленные таким способом образцы отжигали при температуре 300°C в течение одних суток и при 490°C – 12 сут, после чего образцы охлаждали в режиме отключенной печи. Конечные продукты отжига представляли собой спеки (грязно-оранжевого цвета в случае бромсодержащей шихты и серого в случае иодсодержащей шихты), в которых сформировалось небольшое количество кристалликов.

РФА усредненных поликристаллических проб показал, что в обоих случаях образуются новые фазы, рентгенограммы которых близки к описанной в [9] рентгенограмме $Pb_3(SeO_3)_2Cl_2$ с соответствующим сдвигом дифракционных максимумов в сторону увеличения межплоскостных расстояний при переходе $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$. Рентгенограммы образцов новых соединений полностью проиндексированы методом аналогии с $Pb_3(SeO_3)_2Cl_2$ в предположении пр. гр. $C2/c$ (№ 15) с параметрами элементарных ячеек $a = 13.400(7)$, $b = 5.639(3)$, $c = 13.285(7) \text{Å}$, $\beta = 92.75(4)^\circ$ в случае $Pb_3(SeO_3)_2Br_2$ (**I**) и $a = 13.445(7)$, $b = 5.7079(25)$, $c = 14.124(5) \text{Å}$, $\beta = 93.08(3)^\circ$ в случае $Pb_3(SeO_3)_2I_2$ (**II**).

Структурные исследования. Подходящие для структурных исследований монокристаллы (**I**) и (**II**) выбрали из реакционной смеси и смонтировали на автоматическом дифрактометре CAD-4

(Nonius) (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK_\alpha) = 0.71073$, комнатная температура, $\omega/2\theta$ -сканирование). Основные характеристики дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Параметры моноклинных элементарных ячеек фаз **I** и **II** уточняли по 24-м хорошо сцентрированным рефлексам в диапазоне углов θ : 12.0° – 12.6° и 18.2° – 19.5° для **I** и **II** соответственно. Поправку на поглощение вводили по азимутальным сканированиям не менее пяти рефлексов, имеющих значения угла χ , близкие к 90° . Систематические погасания отражений в обоих случаях указывали на единственно возможную пр. гр. $C2/c$. Решение структур проводили прямыми методами, которые позволили локализовать атомы свинца, селена и галогенов. Атомы кислорода находили чередованием МНК-уточнений и разностных фурье-синтезов. Окончательное анизотропное уточнение привело к $R1 = 0.0489$ (**I**) и 0.0702 (**II**). Следует отметить, что качество монокристалла в случае соединения **II** оказалось значительно более низким, чем для **I**, что привело к существенно худшим значениям факторов достоверности, а также высоким значениям остаточной электронной плотности. Максимальные разностные пики электронной плотности группируются в случае **II** вблизи позиций атомов свинца. Попытки приписать таким максимумам электронной плотности альтернативные позиции атомов металла в предположении о разупорядочении его позиций не привели к существенному улучшению качества уточнения. Свободное уточнение заселенности

Таблица 2. Длины связей d (Å) в структурах I и II

I		II	
Pb1–O1 (×2)	2.580(12)	Pb1–O1	2.578(14)
Pb1–O2 (×2)	2.734(15)	Pb1–O2	2.742(15)
Pb1–O3 (×2)	2.741(13)	Pb1–O3	2.77(2)
Pb1–Br (×2)	3.142(2)	Pb1–I	3.3199(15)
Pb2–O1	2.508(13)	Pb2–O3	2.543(13)
Pb2–O1	2.558(14)	Pb2–O1	2.545(14)
Pb2–O2	2.560(15)	Pb2–O1	2.564(13)
Pb2–O3	2.573(14)	Pb2–O2	2.587(15)
Pb2–O3	2.682(13)	Pb2–O3	2.77(2)
Pb2–Br	3.096(2)	Pb2–I	3.2351(15)
Pb2–Br	3.290(33)	Pb2–I	3.460(11)
Pb2–Br	3.305(7)	Pb2–I	3.492(52)
Se–O2	1.691(15)	Se–O2	1.668(15)
Se–O3	1.714(14)	Se–O3	1.723(14)
Se–O1	1.757(14)	Se–O1	1.760(14)

позиций свинца приводит к значениям, не отличающимся от 100%. В итоге структура II описана как полностью упорядоченная. Для расчетов использовали программы SHELX97 [10]. Дополнительные детали исследования кристаллических структур могут быть получены от Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: +(49)7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) со ссылкой на депозитные номера CSD-422640 и CSD-422641.

Параметры съемки и уточнения кристаллических структур приведены в табл. 1, межатомные расстояния – в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структуры двух новых фаз близки между собой. В обеих имеются два кристаллохимически независимых атома свинца, окруженные атомами кислорода и галогена (табл. 3). Pb1 находится в восьмивершиннике $[Pb1O_6X_2]$, который можно рассматривать как сильно искаженную архимедову антипризму, оба основания которой образова-

ны атомами O1, O2, O3 и X – атомами галогена. Сумма валентных усилий (СВУ) [11] связей Pb1–X (X – лиганд) с использованием значений констант¹ [12] при такой координации немного меньше 2 в.ед. (табл. 3), но следующие ближайшие к Pb1 атомы кислорода в бромидной фазе находятся на расстоянии 3.66 Å, в иодидной – более 4 Å и не должны включаться в число координирующих. Pb2 располагается в восьмивершиннике $[Pb2O_5X_3]$, который тоже может быть представлен как искаженная архимедова антипризма.

В бромидном соединении сумма валентных усилий для связей Pb2 (табл. 4) имеет несколько завышенное значение, но межатомные расстояния Pb(2)–Br до двух наиболее удаленных атомов брома предельно близки между собой (табл. 3), поэтому они оба должны рассматриваться в качестве лигандов. В координационных антипризмах $[Pb2O_5X_3]$ одно основание образовано двумя атомами O1 и двумя O3, а другое – атомами O2 и тремя атомами галогена X (табл. 2, рис. 1). Координационное окружение атома селена в рассматриваемых структурах – треугольная пирамида $[SeO_3]$ (табл. 2, 3) – типичное для селенитов.

Восьмивершинники $[Pb2O_5X_3]$, сочленяясь между собой через общие ребра, формируют слои, параллельные плоскости bc . В перпендикулярном направлении эти полиэдры в шахматном порядке обобщают ребра с восьмивершинниками $[Pb1O_6X_2]$, благодаря чему происходит сшивка слоев в каркас со сквозными каналами вдоль направления $[010]$ (рис. 2 показывает структуру на примере I). В углах этих каналов располагаются атомы селена (рис. 2), которые связаны с тремя атомами кислорода, принадлежащими разным восьмивершинникам атомов свинца (рис. 2). Селенитная группировка играет роль дополнительной “сшивки” каркаса. Обычно эту группировку трактуют как тригональную пирамиду $[SeO_3E]$, где E – неподеленная электронная пара Se (IV), играющая роль самостоятельного лиганда. В описываемых структурах неподеленные пары, вероятно, располагаются в каналах.

¹ R_0 (Pb–O) = 1.963, b = 0.49; R_0 (Pb–Br) = 2.68, b = 0.37; R_0 (Pb–I) = 2.83, b = 0.37; R_0 (Se–O) = 1.811; b = 0.37.

Таблица 3. Сумма валентных усилий (СВУ) связей (в. ед.) в I и II

I			II		
Атом	Окружение	СВУ	Атом	Окружение	СВУ
Pb1	6O + 2Br	1.96	Pb1	6O + 2I	1.90
Pb2	5O + 2Br	1.96	Pb2	5O + 3I	2.06
	5O + 3Br	2.14			
Se	3O	3.84	Se	3O	3.89

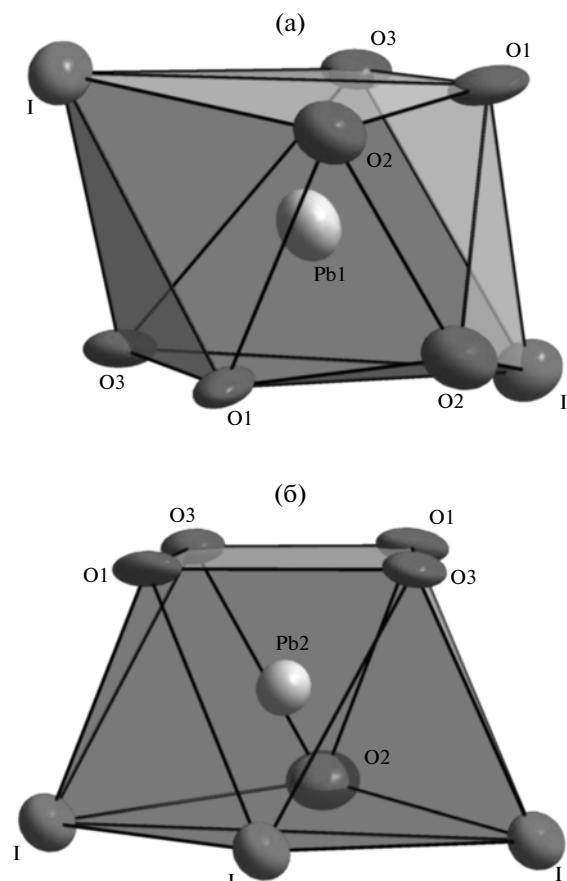


Рис. 1. Координационные полиэдры атомов Pb1 (а) и Pb2 (б) в структуре $Pb_3(SeO_3)_2I_2$.

Новые фазы структурно схожи с $Pb_3(SeO_3)_2Cl_2$ [9]. В этой работе описана структура $Pb_3(SeO_3)_2Cl_2$ как псевдослоистая, построенная из полиэдров $[Pb1O_6Cl_2]$ и $[Pb2O_5Cl]$, включая в последний полиэдр лишь один атом хлора на расстоянии 3.089 Å. Расчет валентных усилий с константами [12] для связей Pb2–X в случае упомянутого координационного окружения Pb2 приводит к значению 1.67, тогда как включение еще двух атомов хлора на расстояниях Pb2–Cl 3.162 и 3.194 Å дает значение 2.019. Таким образом, более корректно, на наш взгляд, описывать окружение Pb2 как $[Pb2O_5Cl_3]$. В таком случае все три селенит-галогенида свинца изотипны.

Картина изменится при переходе от селенит-галогенидов к теллурит-галогенидам свинца $Pb_3Te_2O_6X_2$ ($X = Cl, Br$). Моноклинная структура последних [13, 14] включает три кристаллографических сорта атомов свинца и два сорта атомов теллура. Координационные полиэдры свинца представлены двумя восьмивершинниками разного состава $[PbO_4X_4]$, $[PbO_5X_3]$ и одним девятивершинником $[PbO_8X]$. Атомы теллура связаны только с атомами кислорода, подобно атому селена в рассмотренных селенит-галогенидах, но в теллуритной фазе наряду с тригональной пирамидой $[TeO_3]$ появляется еще конфигурация $[TeO_4]$. В целом принцип построения фаз сохраняется: каркас из полиэдров свинца со сквозны-

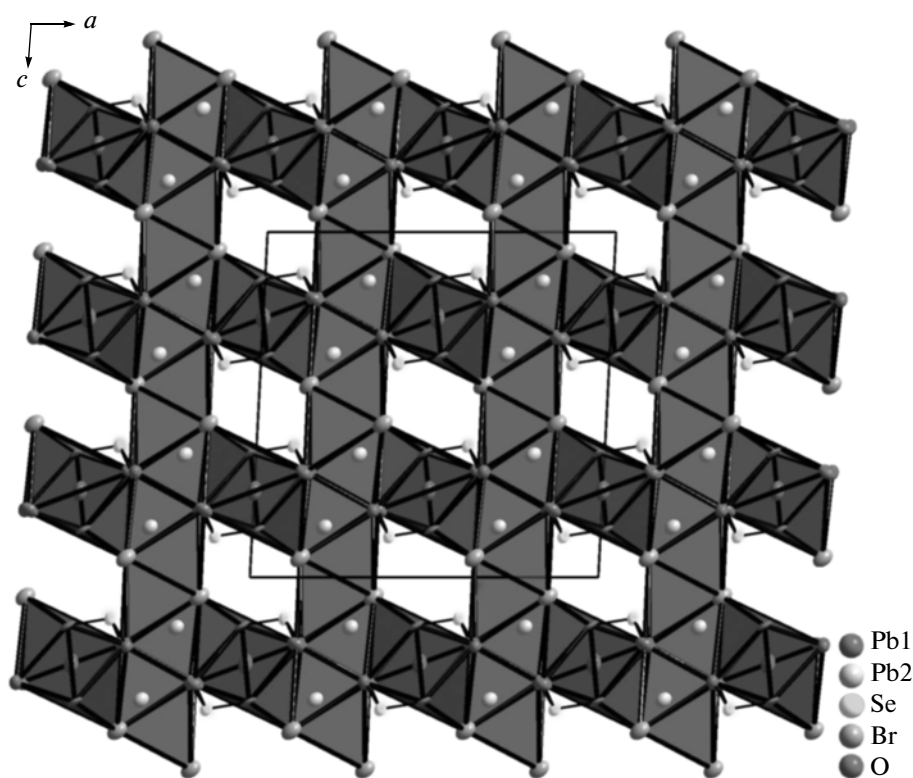


Рис. 2. Вид структуры $Pb_3(SeO_3)_2Br_2$ вдоль $[010]$. Показаны полиэдры Pb1 и Pb2.

ми каналами, в которых размещены атомы теллура.

Таким образом, рассмотренное семейство халькогенид-галогенидов свинца подтверждает правомочность изложенного во введении подхода к поиску фаз с открытыми каркасами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-03-00799-а и 11-03-00776-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wickleder M.S.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 2005. V. 35. P. 45.
2. *Кривовичев С.В., Тананаев И.Г., Каленберг В., Мясо-едов Б.Ф.* // Докл. РАН. 2005. Т. 403. С. 349.
3. *Galy J., Meunier G., Andersson S., Astrom A.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 13. P. 142.
4. *Becker R., Berger H., Johnsson M. et al.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 836.
5. *Zabukovec L.N., Kaučič V.* // Acta Chim. Slov. 2006. V. 53. P. 117.
6. *Halasyamani P.S., Poeppelmeier K.R.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2753.
7. *Millet P., Bastide B., Pashchenko V. et al.* // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 1152.
8. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества М.: Химия, 1974. 408 с.
9. *Porter Y., Halasyamani P.S.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 2640.
10. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
11. *Brown I.D., Altermatt D.* // Acta Cryst. B. 1985. V. 41. P. 244.
12. *Brown I.D.* http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/i_d_brown/bond_valence_param/old/02may2006/bvparam.cif.
13. *Porter Y., Halasyamani P.S.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 205.
14. *Weil M., Stöger B.* // Acta Cryst. E. 2010. V. 66. P. i7.