

На правах рукописи

276 ОД

111111

ОД 31 июля 2001

Пушкин Денис Валериевич

**СТЕРЕОЭФФЕКТ НЕПОДЕЛЕННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПАРЫ  
В СТРУКТУРЕ СОЕДИНЕНИЙ  
МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА**

02.00.01. – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Самара - 2000

Работа выполнена на кафедре неорганической химии  
Самарского государственного университета

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Серёжкин В.Н.

Научный консультант: академик РАН Буслаев Ю.А.

Официальные оппоненты: член-корр. РАН Изотов А.Д.

доктор химических наук, профессор Севастьянов В.Г.

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится 26 декабря 2000 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета К.063.94.03 в Самарском государственном университете по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, химический факультет, аудитория 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СамГУ

Автореферат разослан "14" ноября 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Бахметьева Л.М.

Г 125.302-1,0  
Г 285 3-1 0

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В настоящее время известны данные о структуре кристаллов более 50 тысяч неорганических и координационных соединений. Однако, из-за отсутствия методов, позволяющих в автоматическом режиме обрабатывать и анализировать огромные массивы уже накопленной кристаллоструктурной информации, имеющиеся данные в полном объеме сравнительно мало используются для решения такой фундаментальной проблемы химии и кристаллохимии, как выяснение взаимосвязи между составом и структурой кристаллических веществ в зависимости от природы и валентного состояния атомов-комплексообразователей. В частности, в кристаллохимии соединений неполновалентных р-элементов (мышьяка, сурьмы, висмута и др.) до сих пор не решена проблема количественной оценки стереоэффекта неподеленных электронных пар и характера их влияния на координационную сферу центрального атома в зависимости от его валентного состояния, природы атомов ближайшего окружения и других факторов. Особенностью стереохимии атомов р-элементов является сильное искажение их координационной сферы и большой разброс межатомных расстояний в ней. Классические методы кристаллохимического анализа в целом ряде случаев не позволяют однозначно разделить первую и вторую координационные сферы таких атомов и определить их координационные числа в структуре кристаллов. Учитывая, что особенности строения многих соединений, содержащих в своем составе атомы неполновалентных р-элементов (в частности, Sb(III) и Bi(III)), определяют существование у них практически значимого сочетания физико-химических свойств (оптических, магнитных, фотоэлектрических и других), особенно важным представляется изучение факторов, влияющих на активность неподеленных электронных пар в структуре кристаллов подобных соединений. Изменить сложившуюся ситуацию и повысить значимость кристаллоструктурной информации позволяют новые методы кристаллохимического анализа, которые опираются на стереоатомную модель строения кристаллического вещества [1-5], в рамках которой выполнена данная работа.

**Цель работы** заключалась в изучении с позиций стереоатомной модели строения кристаллического вещества стереохимии мышьяка, сурьмы и висмута в структуре неорганических и органических соединений, содержащих координационные полиэдры  $AsX_n$ ,  $SbX_n$  или  $BiX_n$  ( $X=O, S, Se, e, F, Cl, Br, I$ ), а также в исследовании влияния неподеленной пары электронов (Е-пары) атомов As(III), Sb(III) и Bi(III) на особенности их координации атомами X.

**Актуальность работы** обусловлена тем, что развитие новых методов кристаллохимического анализа, не требующих использования кри-

сталлохимических радиусов атомов и априорных суждений о типе химических связей между ними, является необходимым условием для более эффективного использования уже накопленных кристаллоструктурных данных при поиске количественных взаимосвязей между составом, строением и свойствами химических соединений, в перспективе открывая возможность выявления соединений с ценным сочетанием физико-химических и кристаллохимических характеристик на основе компьютерных методов обработки кристаллоструктурной информации.

**Основными новыми научными результатами и положениями**, которые автор выносит на защиту, являются:

- совокупность впервые полученных данных о параметрах полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) 2146 кристаллографических сортов атомов As, Sb и Bi в структуре соединений, содержащих группировки  $AsX_n$ ,  $SbX_n$  или  $BiX_n$  ( $X=O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I$ ), а также сведения о координационных числах (КЧ) атомов, определенных с использованием метода пересекающихся сфер;

- результаты количественной оценки стереоэффекта E-пары атомов As(III), Sb(III) и Bi(III) с использованием характеристик их полиэдров ВД (величин  $D_A$ ,  $G_3$ , распределения ( $r, \phi$ ));

- существование корреляции между параметрами полиэдров ВД и экспериментальными значениями градиента электрического поля для ядер  $^{121}Sb$  и  $^{209}Bi$  в кислородсодержащих соединениях по данным ядерного квадрупольного резонанса;

- сведения о топологических характеристиках катионных и анионных подрешеток в структуре изученных неорганических соединений.

**Практическая значимость работы** определяется совокупностью полученных данных, позволяющих проводить количественное сравнение стереоэффекта E-пары в структуре различных соединений и прогнозировать корреляции в ряду «состав - структура», а также использовать рентгеноструктурные данные для интерпретации спектров ядерного квадрупольного резонанса кислородсодержащих соединений сурьмы и висмута.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Интеграция» (проекты 2.1-212 и А0056) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 97-03-33218 и 00-03-32609).

**Апробация работы и публикации.** Результаты диссертационной работы докладывались на I и II Национальных кристаллохимических конференциях (Черноголовка, 1998 г., 2000 г.), II Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 1999 г.), X Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Ка-

ань, 1999 г.), а также на ежегодных научных конференциях Самарского государственного университета. По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 7 статей в журналах «Доклады Академии Наук», «Координационная химия» и «Журнал неорганической химии», а также тезисы 3 докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений и сокращений, введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованных источников (115 наименований) и приложения. Текст диссертации изложен на 131 странице машинописного текста, содержит 4 рисунка и 36 таблиц (в том числе 17 рисунков и 6 таблиц в приложении).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и практическая значимость работы, сформулирована цель работы, приведены основные новые научные результаты и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертационной работы представляет собой обзор литературы и состоит из трех частей. В *первой части* приводится общая характеристика особенностей строения соединений, содержащих в своем составе атомы неполновалентных р-элементов (в частности, As(III), Sb(III) и Bi(III)). Обсуждается влияние неподеленной пары электронов на координацию указанных атомов, проблема определения их координационного числа, а также рассматриваются характерные координационные полиэдры с учетом и без учета Е-пары. Дан критический обзор существующих методов количественной оценки стереоэффекта Е-пары.

Во *второй части* даются основные понятия стереоатомной модели строения кристаллического вещества, основанной на использовании полиэдров ВД [1], представляющих собой наименьший по объему выпуклый многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через середины отрезков, связывающих некоторый атом в структуре кристалла с каждым из его предполагаемых соседей, перпендикулярно этим отрезкам. Основной характеристикой парного взаимодействия двух атомов является величина площади грани, общей для их полиэдров ВД, или пропорциональное ей значение телесного угла  $\Omega$ , под которым эта грань «видна» из точки, отвечающей положению любого из этих атомов. Рассмотрен метод пересекающихся сфер [2] для определения КЧ атомов, опирающийся на модель межатомного взаимодействия, в рамках которой каждый атом аппроксимируется двумя сферами (радиус одной -  $r_s$ , второй -  $R_{сд}$ ) с общим центром в ядре атома. Одна из сфер характеризует условно изолированный (химически несвязанный) атом и ее радиус ( $r_s$ ) является константой,

которая для атомов данного химического сорта в структуре любого соединения равна квазиорбитальному слейтеровскому радиусу. Сфера другого радиуса ( $R_{CD}$ ) характеризует химически связанный атом и совпадает со сферой, объем которой равен объему полиэдра ВД соответствующего атома в структуре конкретного кристалла. В качестве критерия образования между двумя атомами в структуре соединения сильной химической связи (ковалентной, ионной или металлической) принято одновременное наличие двух ( $\Pi_2$ ), трех ( $\Pi_3$ ) или всех четырех ( $\Pi_4$ ) возможных попарных пересечений указанных сфер этих атомов, при этом перекрывание только внешних сфер ( $\Pi_1$ ) рассматривается как ван-дер-ваальсово взаимодействие и при определении КЧ не учитывается.

В *третьей* части кратко обсуждается способ оценки градиента электрического поля в области ядер со спином  $I > 1/2$  с помощью ядерного квадрупольного резонанса. В частности, отмечается, что ядро с несферическим распределением положительного заряда обладает электрическим квадрупольным моментом  $eQ$ , который может взаимодействовать с градиентом электрического поля  $eq_{ij}$ , создаваемым окружающим это ядро зарядовым распределением. Экспериментально измеряемые спектры ядерного квадрупольного резонанса позволяют определить константу квадрупольной связи (ККС), выраженную в единицах частоты, как

$$ККС = e^2 Q q_{zz} / h, \quad (1)$$

где  $e$ -заряд электрона,  $h$ - постоянная Планка. При этом в кристалле каждому кристаллографически неэквивалентному квадрупольному атому отвечает определенное значение ККС. Причем для химически идентичных, но кристаллографически разных атомов соответствующие значения ККС должны различаться тем сильнее, чем больше различие градиента электрического поля в месте нахождения ядра.

Во *второй* главе описана методика отбора исходных данных и охарактеризованы методы расчета, использованные в данной работе. Отбор первичной кристаллоструктурной информации из баз данных о структуре координационных [6] и неорганических [7] соединений был осуществлён с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS [3]. При этом в рассмотрение брались только те соединения, для которых одновременно выполнялись следующие условия: 1) определение структуры проведено с фактором расхожимости  $R_f \leq 0.1$ ; 2) в структуре отсутствует статистическое размещение атомов; 3) определены координаты всех атомов, включая атомы водорода. Указанным условиям удовлетворяли данные о структуре 1734 соединений, содержащих в своем составе 2146 кристаллографических сортов координационных полиэдров  $AX_n$  ( $A=As, Sb$  или  $Bi$ ). Формулы всех рассмотренных соединений, а также буквенные или цифровые коды, под которыми они зарегистрированы в базах данных

[6, 7] (RefCode и Collection Code соответственно), размещены на WWW сервере Самарского государственного университета по адресу <http://www.ssu.samara.ru/common/structure/chemistry/ICchemistry/compounds.txt>. Геометрические характеристики полиэдров ВД атомов рассчитывали с помощью комплекса TOPOS. Координационные числа атомов As, Sb и Bi определяли с использованием метода пересекающихся сфер по следующей методике [2]:

I. Для анализируемой структуры строится разбиение ВД, на основе которого проводится расчет характеристик полиэдров ВД всех кристаллографически разных сортов атомов, содержащихся в структуре соединения;

II. На основании полученных результатов для каждого базисного атома определяется реализующееся значение  $R_{cd}$ , а также устанавливается природа и количество атомов, окружающих анализируемый атом в структуре кристалла. Атомами окружения считаются все атомы, полиэдры ВД которых имеют общую грань с полиэдром ВД анализируемого атома (т.е.  $\Omega > 0$ );

III. Для анализируемого атома и каждого из атомов его окружения рассчитываются численные значения попарных перекрываний  $r_s \cdot r_s$ ,  $r_s \cdot R_{cd}$ ,  $R_{cd} \cdot r_s$  и  $R_{cd} \cdot R_{cd}$  соответствующих сфер;

IV. Проводится классификация всех парных межатомных взаимодействий с участием анализируемого атома;

V. Значение КЧ атома принимается равным общему количеству образованных им сильных химических связей (или перекрываний типа  $P_4$ ,  $P_3$  и  $P_2$ ). Основные характеристики полиэдров ВД атомов As, Sb и Bi в изученных соединениях представлены в табл. 1. В структуре обсуждаемых соединений КЧ атомов А менялось от 3 до 10, причем применение метода пересекающихся сфер позволило обнаружить в ряде случаев валентные контакты А-Q (Q – атом металла).

Таблица 1

Характеристики полиэдров ВД атомов А в комплексах  $AX_n$ 

Комплекс	КЧ	Число сортов атомов	$R_{cd}$ Å	$D_A$ Å	$G_3$	$\Delta r$ , Å*	Число связей А-Х
$As^{III}O_n$	3÷5	62	1.54(6)	0.61(8)	0.104(5)	0.96	198
$As^VO_n$	4÷6	249	1.23(3)	0.04(3)	0.097(4)	0.30	1020
$As^{III}S_n$	3÷4	123	1.71(4)	0.37(8)	0.090(2)	0.80	371
$As^VS_n$	4	12	1.56(3)	0.04(2)	0.092(2)	0.11	48
$As^{III}Se_n$	3÷5	23	1.79(7)	0.4(1)	0.089(2)	0.40	84
$As^VSe_n$	4	4	1.64(5)	0.05(4)	0.091(4)	0.03	16

$As^{III}Te_n$	3÷6	10	1.82(2)	0.07(5)	0.084(1)	0.54	57
$As^{III}F_n$	3÷5	7	1.44(3)	0.56(5)	0.102(2)	1.17	25
$As^VF_n$	5÷6	168	1.05(2)	0.009(9)	0.084(1)	0.35	1007
$As^{III}Cl_n$	3÷6	16	1.64(5)	0.3(1)	0.090(4)	0.99	62
$As^VCl_n$	4	1	1.45	0	0.089	-	4
$As^{III}Br_n$	3÷6	20	1.71(6)	0.2(1)	0.087(3)	1.13	97
$As^{III}I_n$	3÷6	12	1.81(2)	0.15(4)	0.085(1)	0.84	55
$Sb^{III}O_n$	3÷8	120	1.57(8)	0.5(1)	0.098(6)	1.15	672
$Sb^VO_n$	6	124	1.23(2)	0.02(3)	0.084(1)	0.47	1206
$Sb^{III}S_n$	3÷6	167	1.77(3)	0.31(7)	0.086(2)	1.08	754
$Sb^VS_n$	4	9	1.64(5)	0.04(3)	0.089(3)	0.11	36
$Sb^{III}Se_n$	3÷6	30	1.83(3)	0.27(9)	0.085(2)	1.01	127
$Sb^VSe_n$	4	3	1.76(4)	0.002(3)	0.089(2)	0.07	12
$Sb^{III}Te_n$	3÷7	11	1.93(3)	0.1(1)	0.084(1)	0.79	61
$Sb^{III}F_n$	5÷9	62	1.45(4)	0.4(1)	0.092(5)	1.24	415
$Sb^VF_n$	6	162	1.16(1)	0.02(2)	0.0836(4)	0.65	972
$Sb^{III}Cl_n$	3÷6	35	1.71(4)	0.31(7)	0.087(2)	1.13	143
$Sb^VCl_n$	6	135	1.465(6)	0.004(4)	0.0833(1)	0.20	810
$Sb^{III}Br_n$	3÷6	5	1.77(2)	0.23(7)	0.085(1)	0.81	52
$Sb^VBr_n$	6	2	1.585(1)	0.003(4)	0.0832(1)	0.02	12
$Sb^{III}I_n$	3÷6	24	1.91(3)	0.18(8)	0.084(1)	0.90	131
$Bi^{III}O_n$	3÷10	220	1.52(6)	0.3(1)	0.088(5)	0.93	1415
$Bi^VO_n$	6	12	1.31(1)	0.01(1)	0.084(1)	0.17	72
$Bi^{III}S_n$	3÷8	113	1.77(2)	0.13(9)	0.084(1)	1.14	665
$Bi^{III}Se_n$	4÷7	34	1.86(7)	0.1(1)	0.084(2)	0.94	186
$Bi^{III}Te_n$	6÷7	6	2.00(5)	0.1(1)	0.084(1)	0.47	33
$Bi^{III}F_n$	6÷9	21	1.41(4)	0.12(1)	0.084(3)	0.90	165
$Bi^VF_n$	6	4	1.227(5)	0.02(2)	0.084(1)	0.18	24
$Bi^{III}Cl_n$	4÷8	31	1.69(2)	0.11(9)	0.084(1)	1.01	203
$Bi^{III}Br_n$	5÷8	27	1.78(2)	0.09(7)	0.084(1)	0.92	158
$Bi^{III}I_n$	6	33	1.92(1)	0.07(5)	0.084(1)	0.68	216

\* Разность между минимальным и максимальным расстоянием  $r(A-X)$  в координационном полиэдре  $AX_n$ .



Третья глава состоит из пяти частей. В первой части представлена общая характеристика межатомных взаимодействий А-Х. Установлено, что при фиксированной природе атомов А и Х независимо от степени окисления атомов А наблюдаются единые линейные зависимости между угловыми  $\Omega$  граней полиэдров ВД и межъядерными расстояниями  $r(A-X)$ , соответствующими тем же граням, которые по данным МНК описываются уравнениями типа

$$\Omega(A-X) = b - a \cdot r(A-X) \quad (2)$$

с коэффициентом корреляции  $|\rho| > 0.9$ . Наличие зависимостей (2) является следствием ближнего порядка в размещении атомов, обусловленного химическим взаимодействием, и дает основание полагать, что межатомные взаимодействия А-Х в структуре кристаллов подчиняются некоторой единой закономерности, не зависящей от валентного состояния атома А. Отмечено, что вид зависимости  $\Omega(r)$  для контактов  $A^{III}-X$  и  $A^V-X$  принципиально отличается. В качестве примера на рис. 1 приведены распределе-

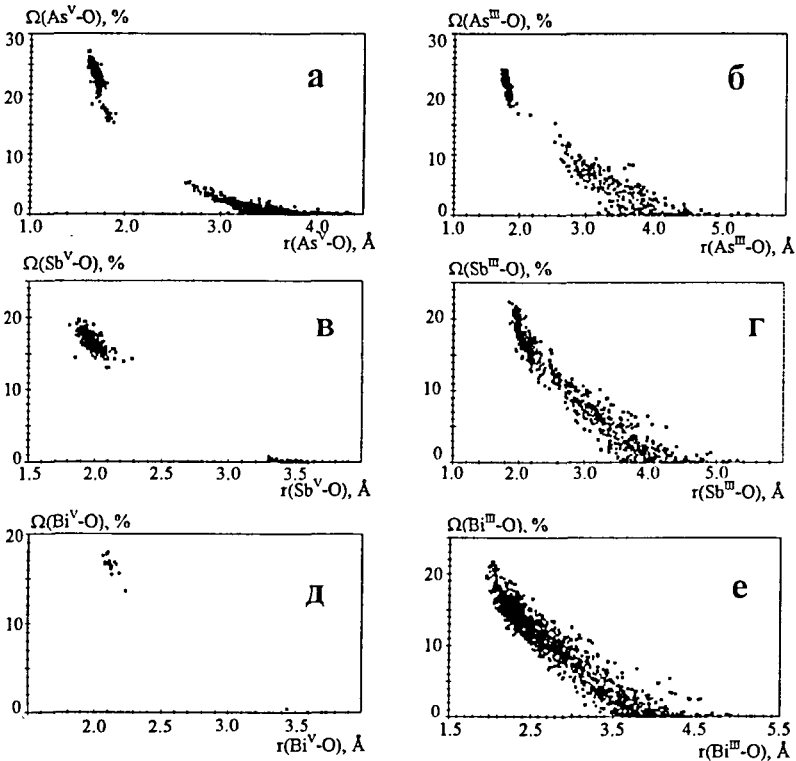


Рис.1. Распределения  $\Omega(r)$  для комплексов  $AO_n$  ( $A=As^V$  (а),  $As^{III}$  (б),  $Sb^V$  (в),  $Sb^{III}$  (г),  $Bi^V$  (д) и  $Bi^{III}$  (е)).

ния  $\Omega(r)$  для контактов А-О. В частности, для соединений Sb(V) точки на распределении  $\Omega(r)$  образуют две непересекающиеся области, одна из которых отвечает валентным, а другая - невалентным взаимодействиям (рис. 1а, 1в и 1д). В случае соединений А(III) точки, отвечающие контактам А(III)-О, образуют непрерывную последовательность (рис. 1б, 1г и 1е), что не позволяет провести четкую границу между валентными и невалентными взаимодействиями Sb(III)-О только на основе анализа величин  $\Omega$  или  $g$ .

Во второй части обсуждаются обнаруженные в структуре изученных соединений валентные взаимодействия А-Q (Q=Li, Na, K, Rb, Cs, Tl(I) или Cu(I)). Показано, что в большинстве случаев межатомные расстояния А-Q близки к сумме атомных или слейтеровских радиусов соответственных элементов, а химически связанные атомы А и Q образуют островные фрагменты с  $KЧ(A)=1$  или цепочечные фрагменты с  $KЧ(A)=2$ .

В третьей части обсуждается стереоэффект Е-пары атомов А(III). Выяснено, что наличие стереохимически активной Е-пары значительно сказывается на форме полиэдров ВД атомов А. Так, если атомы А(V) во всех случаях имели полиэдры ВД в виде незначительно искаженного куба (при  $KЧ=6$ ) или тетраэдра (при  $KЧ=4$ ), то для атомов А(III) с Е-парой полиэдры ВД были сильно искажены, так что в большинстве случаев невозможно приписать им какую-либо форму. Примером могут служить полиэдры ВД атомов сурьмы в структуре  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4 = \text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_4$  (рис. 2).

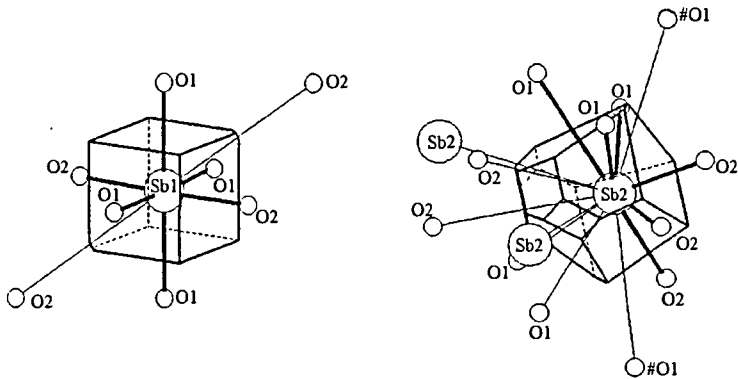


Рис.2. Полиэдры ВД атомов Sb(1)=Sb(V) и Sb(2)=Sb(III) в структуре  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ . Жирными линиями отмечены валентные контакты.

Как видно из табл. 1, для атомов As, Sb или Bi, находящихся в трех- или пятивалентном состоянии, при фиксированной природе атомов окружения X разности  $\Delta r(A-X)$  между самой длинной и самой короткой связью

А-Х в координационных полиэдрах  $AX_n$  изменяются в очень широких пределах от 0 (единственный пример – тетраэдрический катион  $AsCl_4^+$ ) до  $1.24\text{\AA}$  для полиэдров  $Sb^{III}F_n$  ( $n=5-9$ ). На фоне столь значительной вариации длины связей в полиэдрах  $AX_n$  среднеквадратичные отклонения в значениях радиусов сферических доменов ( $\sigma(R_{сд})$ ) атомов А не превышают  $0.08\text{\AA}$  (табл.1) и сопоставимы с экспериментальными погрешностями в определении межатомных расстояний (обычно  $0.01-0.04\text{\AA}$ ). Поскольку для достаточно представительных выборок величины  $\sigma(R_{сд})$  в 10-60 раз меньше соответствующих значений  $\Delta r(A-X)$ , объем полиэдров ВД атомов А в первом приближении можно считать постоянным. Существенно, что объем полиэдров ВД атомов А определяется только их валентным состоянием и природой атомов окружения, но практически не зависит от КЧ атомов А. Этот факт, на наш взгляд, еще раз свидетельствует, что в согласии с положениями стереоатомной модели строения кристаллов атомы следует моделировать мягкими (деформируемыми) сферами постоянного объема, а не жесткими сферами фиксированного радиуса (объема), как принято в классической кристаллохимии.

Анализ величин степени сферичности полиэдров ВД атомов А ( $G_3$ ), характеризующих равномерность их окружения соседними атомами в структуре кристаллов, показывает (табл. 1), что при КЧ(А)=6 переход  $A(III) \rightarrow A(V)$  сопровождается, в целом, значительным уменьшением значений  $G_3$ , что свидетельствует о более равномерном окружении атомов А(V) по сравнению с А(III). В то же время при КЧ(А)=4 аналогичный переход сопровождается в большинстве случаев (кроме пар  $As^{III}O_n - As^V O_4$  и  $As^{III}Cl_n - As^V Cl_4$ ) незначительным ростом  $G_3$ . Данный факт можно объяснить собственной высокой неравномерностью тетраэдрического окружения, достигаемого при КЧ=4. При изменении природы атомов Х в рядах O-S-Se-Te и F-Cl-Br-I и фиксированной природе атомов А происходит закономерное уменьшение величины  $G_3$  полиэдров ВД атомов А(III). Аналогичная закономерность проявляется и при переходе в рядах  $As^{III}X_n - Sb^{III}X_n - Bi^{III}X_n$  с фиксацией природы атомов окружения Х. Рост КЧ атомов А в рассмотренных соединениях сопровождается увеличением равномерности их окружения. В качестве примера на рис. 3 показана зависимость величины  $G_3$  от КЧ атомов Вi(III) в комплексах  $Bi^{III}O_n$  и  $Bi^{III}S_n$ . Поскольку независимо от валентного состояния атомов А, их КЧ и природы атомов окружения Х для их полиэдров ВД  $G_3 > 0.082$ , то в соответствии с [1] можно утверждать, что в формировании координационной сферы атомов А основной вклад вносят направленные (ковалентные) взаимодействия А-Х.

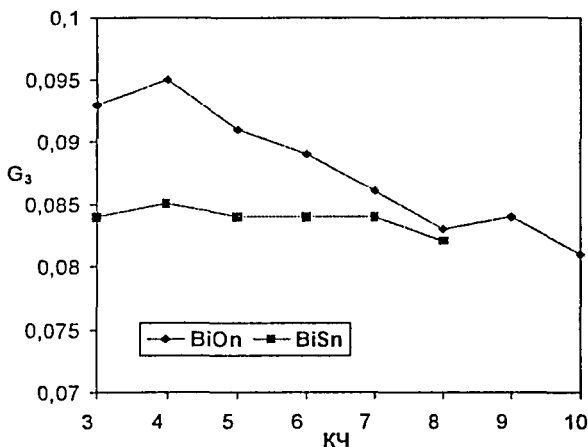


Рис.3. Зависимости  $G_3$  от КЧ для комплексов  $Bi^{III}O_n$  и  $Bi^{III}S_n$ .

В качестве количественной меры стереоэффекта Е-пары предложено использовать величину смещения ядра атома из центра тяжести его полиэдра ВД ( $D_A$ ). Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют, что ядра атомов А(V) находятся в центрах тяжести собственных полиэдров ВД ( $D_A=0$  в пределах погрешности), тогда как все атомы А(III) значительно смещены из них ( $D_A \gg 0$ , табл. 1). Установлено, что в рассматриваемых соединениях стереоэффект Е-пары уменьшается при снижении электроотрицательности как центрального атома А (от As к Bi), так и атомов окружения X. При фиксированной природе атомов А и X Е-пара становится менее активной при росте КЧ атомов А (рис 4).

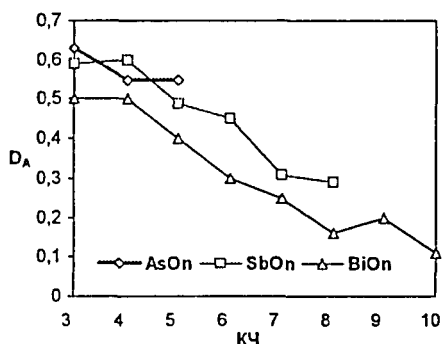


Рис.4. Зависимость величины  $D_A$  от КЧ атома А в комплексах  $AO_n$ .

Для более детального анализа особенностей окружения атомов А в изученных соединениях использовали распределения ( $r$ ,  $\varphi$ ) [4] (на рис. 5 представлены распределения ( $r$ ,  $\varphi$ ) для комплексов  $AO_n$ ). На этих графиках ядра атомов А размещены в полюсе полярной системы координат. Вектор  $D_A$  совмещен с полярной осью абсцисс. Положение каждой точки, отвечающей грани полиэдра ВД, определяется полярным радиусом  $r(A-X)$ , равным по величине межъядерному расстоянию А-Х, и полярным углом  $\varphi$  (угол между векторами  $D_A$  и  $r(A-X)$ ).

Для атомов  $A(V)$  точки образуют две почти правильные полуокружности (рис. 5а, 5в и 5д), вращение которых вокруг полярной оси даёт две квазисферические контактные поверхности. Две контактные поверхности отвечают двум координационным сферам атома  $A(V)$ . В сочетании с

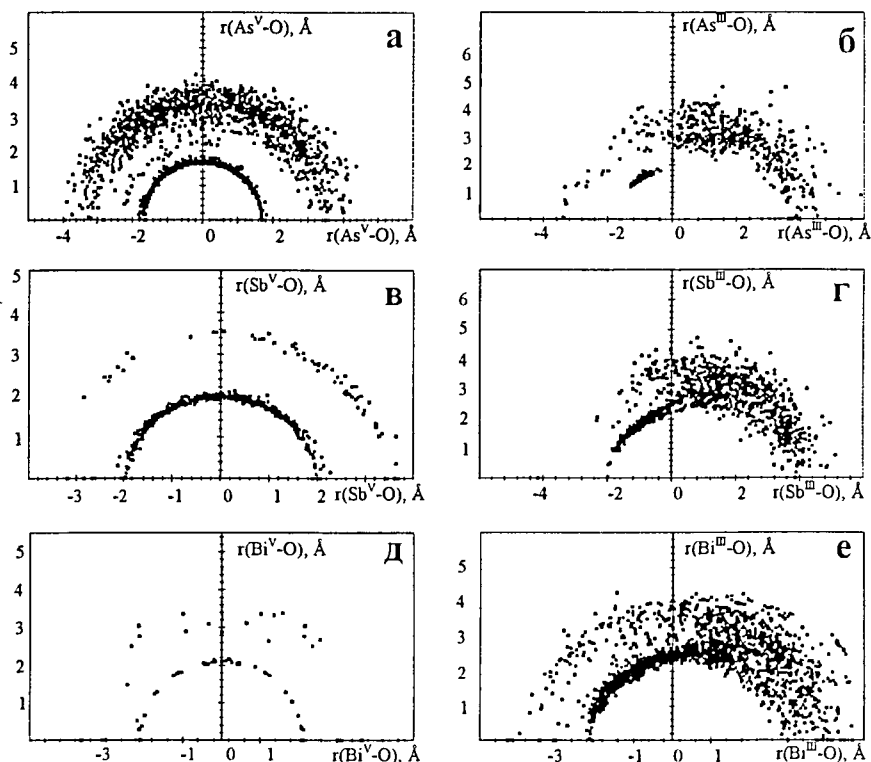


Рис.5. Распределения ( $r$ ,  $\varphi$ ) для комплексов  $AO_n$  ( $A=As^V$  (а),  $As^{III}$  (б),  $Sb^V$  (в),  $Sb^{III}$  (г),  $Bi^V$  (д) и  $Bi^{III}$  (е)).

$D_A \approx 0\text{Å}$ , близость формы контактных поверхностей к сферической свидетельствует о квазисферической симметрии валентно-силового поля вокруг ядер атомов A(V).

Распределение ( $\gamma$ ,  $\varphi$ ) для атомов A(III) имеет принципиально другой вид (рис. 5б, 5г и 5е). Если в левом квадранте точки располагаются на дуге окружности, примерно соответствующей внутренней контактной кривой для A(V), но постепенно увеличивающей радиус при приближении к вертикальной оси, то в правом квадранте точки образуют диффузную область с размытыми границами. Отмеченная асимметрия контактной кривой для атомов A(III) является следствием анизотропии электрического поля вокруг ядер атомов A(III), вызванной несовпадением центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в контактной сфере из-за смещения ядер атомов A(III) из центров тяжести их полиэдров ВД, что обуславливается стереохимической активностью неподеленной электронной пары.

В *четвертой* части обсуждается возможность использования характеристик полиэдров ВД для количественной оценки градиента электрического поля в области ядер атомов  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{209}\text{Bi}$ . Полиэдр ВД некоторого атома А, находящегося в окружении химически идентичных атомов Х, можно рассматривать как геометрический образ атома А в конкретном кристаллическом поле. С указанной точки зрения ядро атома А является центром тяжести его положительного заряда, центр тяжести полиэдра ВД - центром отрицательного заряда атома, а вектор смещения  $D_A$  представляет параметр, пропорциональный градиенту локального электрического поля, созданного в области атома А всеми атомами Х, окружающими его в структуре кристалла. Из указанной модели следует, что между величинами  $D_A$ , которые можно рассчитать на основе рентгеноструктурных данных, и значениями ККС, которые можно определить по уравнению (1) из спектров ядерного квадрупольного резонанса, должна существовать линейная зависимость. Для проверки этой гипотезы были выбраны соединения, содержащие в своей структуре атомы Sb(III), Sb(V) или Bi(III) в окружении атомов кислорода. Состав рассмотренных соединений  $^{121}\text{Sb}$ , экспериментальные значения ККС, а также величины  $D_A$  атомов сурьмы в структуре кристаллов указаны в табл. 2. Согласно полученным данным, для атомов сурьмы и висмута, координированных в структуре кристаллов атомами кислорода, зависимость между значениями ККС и  $D_A$  (соответственно в МГц и ангстремах) описывается уравнениями

$$\text{ККС}(\text{SbO}_n) = 828.5 \times D_A + 128, \quad (3)$$

$$\text{ККС}(\text{BiO}_n) = 1568.0 \times D_A - 18 \quad (4)$$

с коэффициентами корреляции 0.987 и 0.924 для 18 и 24 экспериментальных точек. Сопоставление экспериментальных величин ККС с рассчитанными по уравнениям (3), (4) показывает (рис. 6), что относительная ошиб-

ка в значениях ККС, установленных на основании кристаллоструктурных данных, в среднем составляет 5 и 12% для соединений Sb и Bi соответственно.

Таблица 2

Характеристики атомов Sb в некоторых изученных соединениях.

Соединение	Атом	Степень окисления атома Sb	Сайт симметрия атома Sb	$D_A, \text{Å}$	ККС (МГц)		Collection code **
					эксп.	выч. *	
$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$	Sb(1)	III	$C_1$	0.4053	464.8	463.8	919
	Sb(2)	V	$C_1$	0.0399	139.8	161.1	
$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$	Sb(1)	III	$C_1$	0.3946	464.8	454.9	4109
	Sb(2)	V	$C_1$	0.0396	139.8	160.8	
$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$	Sb(1)	V	$C_1$	0.0349	139.8	156.9	63271
	Sb(2)	III	$C_1$	0.3934	464.8	453.9	
$\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$	Sb(1)	V	$C_i$	0	145.9	128.0	63272
	Sb(2)	III	$C_2$	0.3861	497.8	447.9	
$\alpha\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$	Sb(1)	III	$C_1$	0.5925	589.9	618.9	146
	Sb(2)	III	$C_1$	0.5816	574.5	609.9	
	Sb(3)	III	$C_1$	0.5922	580.7	618.6	
	Sb(4)	III	$C_1$	0.4902	568.2	534.1	
	Sb(5)	III	$C_1$	0.4879	563.3	532.2	
$\text{SbNbO}_4$	Sb(1)	III	$C_1$	0.4444	484.5	496.2	20344
$\text{SbNbO}_4$	Sb(1)	III	$C_1$	0.4506	484.5	501.3	40012
$\text{SbNbO}_4$	Sb(1)	III	$C_1$	0.4383	484.5	491.1	40011
$\text{SbPO}_4$	Sb(1)	III	$C_s$	0.4237	505.8	479.0	62977
$\text{SbPO}_4$	Sb(1)	III	$C_s$	0.4239	505.8	479.2	15073

\* Рассчитаны по уравнению (3).

\*\* Соответствует номеру, под которым данное соединение зарегистрировано в базе данных [7].

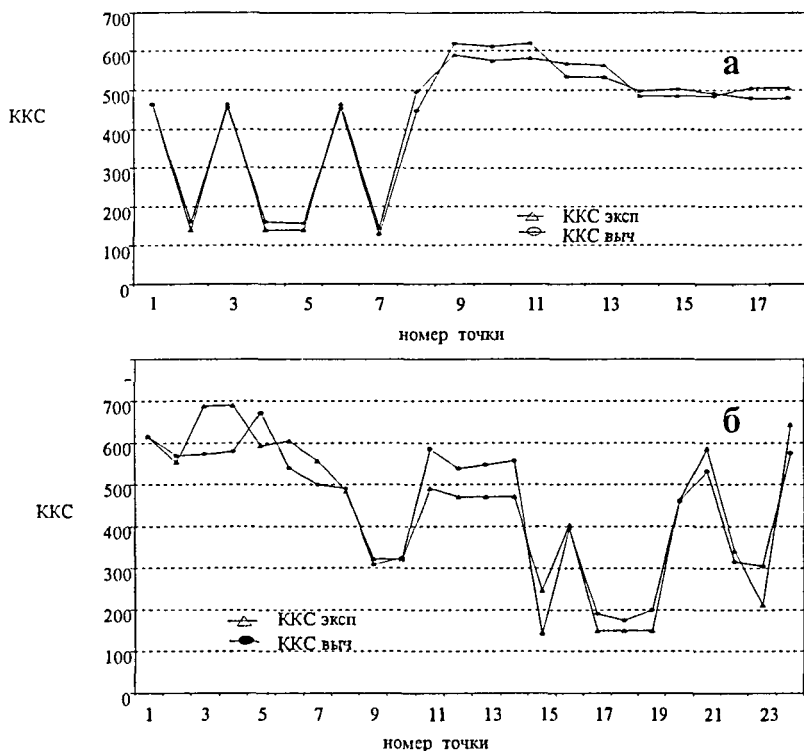


Рис.6. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по уравнениям (3) и (4) значений ККС для атомов Sb (а) и Bi (б).

В пятой части проведен анализ топологии катионных (Cat) и анионных (An) подрешеток в структуре обсуждаемых неорганических соединений (координационные соединения с органическими лигандами во внимание не принимались в связи с неоднозначностью выделения в них катионов и анионов). Рассмотрены распределения полиэдров ВД 2033 сортов атомов (в том числе, 1103 анионов и 930 катионов) по числу граней в указанных подрешетках (рис.7). Примечательно, что хотя оба распределения являются одномодальными с максимумом при  $N_f=14$ , среднее число граней одного полиэдра ВД (т.е. число ближайших соседей атомов) для Cat- и An-подрешеток равно 14(2) и 15(2) соответственно. С учетом правил 14 и 15 соседей [5], этот факт позволяет считать, что в катионных подрешетках реализуется как ближний, так и дальний порядок в размещении атомов, в то время как в анионных - лишь дальний в отсутствии ближнего. Отметим, что выполнение правила 14 соседей для Cat-подрешеток свидетель-



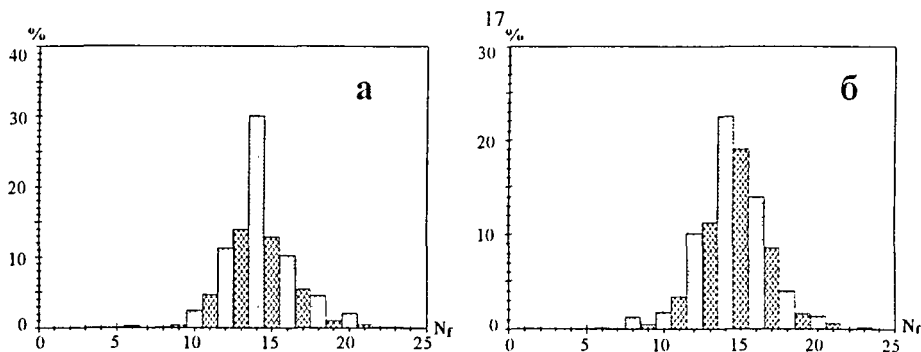


Рис.7. Распределение полиэдров ВД по числу граней в катионных (а) и анионных (б) подрешетках.

ствует в пользу модели атома как мягкого (деформируемого) шара фиксированного объема. Мягкие сферы в трехмерном пространстве стремятся разместиться так, чтобы степень их взаимной деформации была минимальной, что реализуется в случае образования редчайшего покрытия, отвечающего размещению атомов по позициям ОЦК решетки. При этом полиэдром ВД такого атома будет являться четырнадцатигранник в форме федоровского кубооктаэдра. В связи с этим отметим, что наиболее распространенный комбинаторно-топологический тип полиэдров ВД в Cat-подрешетках соответствует именно федоровскому кубооктаэдру, встречающемуся в 12.4% случаев, тогда как в An-подрешетках наиболее часто встречается полиэдр ВД сильно искаженного вида с 12 гранями. Обнаруженное принципиальное различие топологии Cat- и An-подрешеток можно объяснить с учетом того, что если анионы, имеющие электронную конфигурацию соответствующего благородного газа, более склонны к взаимодействию чисто электростатической природы, то катионы с более подвижной электронной оболочкой (в частности,  $A^{III}$  за счет лабильной E-пары) могут участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии.

### Основные результаты и выводы

1. Проведен кристаллохимический анализ 1734 неорганических и координационных соединений, содержащих в своем составе атомы As, Sb или Bi в окружении атомов O, S, Se, Te, F, Cl, Br или I. Показано, что метод пересекающихся сфер позволяет определять КЧ атомов в структуре соединений независимо от их состава и строения.
2. Установлено, что объем полиэдров ВД атомов As, Sb или Bi определяется главным образом их валентным состоянием и природой атомов окружения, но практически не зависит от КЧ атомов А. Этот факт свидетельствует, что в структуре кристаллов атомы As, Sb или Bi следует моделировать мягкими (способными деформироваться) сферами пост-

- янного объема, а не жесткими сферами фиксированного радиуса (или объема), как принято в классической кристаллохимии.
3. На примере соединений As, Sb или Bi обнаружено, что критерием наличия неподеленной электронной пары в валентной оболочке атомов А(III) является значительное (примерно на 0.1-0.6Å) их смещение из центра тяжести собственного полиэдра ВД.
  4. Показано, что величины смещения ( $D_A$ ) атомов А(III) из центров тяжести их полиэдров ВД могут быть использованы для количественной оценки стереоэффекта Е-пары, а также при анализе симметрии валентно-силового поля вокруг ядер атомов А. Установлено, что уменьшение электроотрицательности атомов А(III) (в ряду As-Sb-Bi) или Х (в рядах O-S-Se-Te и F-Cl-Br-I), а также рост КЧ атомов А приводят к снижению стереоэффекта Е-пары.
  5. На примере соединений, содержащих атомы  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{209}\text{Bi}$  в окружении атомов кислорода, впервые продемонстрировано, что параметры полиэдров ВД (величины  $D_A$ ) позволяют использовать данные рентгеноструктурного эксперимента для количественной интерпретации спектров ядерного квадрупольного резонанса.
  6. С помощью полиэдров ВД проведен анализ особенностей топологии катионных и анионных подрешеток в структуре обсуждаемых неорганических соединений As, Sb или Bi. Установлено, что в катионных подрешетках реализуется как ближний, так и дальний порядок в размещении атомов, в то время как в анионных - лишь дальний в отсутствии ближнего.

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. Crystal space analysis by means of Voronoi-Dirichlet polyhedra // Acta Crystallogr. 1995. V.A51. N6. P.909-916.
2. Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов. // Журн. неорган. химии. 1997. Т.42. № 12. С.2036-2077.
3. Блатов В.А., Шевченко А.П., Серёжкин В.Н. Автоматизация кристаллохимического анализа - комплекс компьютерных программ TOPOS. // Координац. химия. 1999. Т.25. №7. С.483-497.
4. Серёжкин В.Н., Буслаев Ю.А. Стереoeffект неподеленной электронной пары во фторидах сурьмы. // Журн. неорган. химии. 1997. Т.42. N7. С. 1178.
5. Blatov V.A., Serezhkin V.N. Order and topology in systems with many particles. // Acta crystallogr. 1997. V.53A. N 2. P.144-160.
6. Cambridge structural database system. V5.19. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2000.
7. Inorganic crystal structure database. Gmelin-Institut fur Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 1999.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Серёжкин В.Н., Пушкин Д.В., Буслаев Ю.А. Стереохимические особенности кислородных соединений сурьмы. // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44. № 1. С. 76-82.
2. Пушкин Д.В., Серёжкин В.Н., Буслаев Ю.А., Михайлов Ю.Н. Стереохимические особенности координации атомов сурьмы в комплексах  $SbS_n$ ,  $SbSe_n$  и  $SbTe_n$ . // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44. № 5. С. 781-789.
3. Пушкин Д.В., Соколова Е.А., Серёжкин В.Н. Координационные полиэдры  $BiO_n$  в структуре кристаллов. // Координационная химия. 2000. Т. 26. № 1. С. 3-8.
4. Пушкин Д.В., Серёжкин В.Н., Буслаев Ю.А. Координационные полиэдры  $AsO_n$  в структуре кристаллов. // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 3. С. 483-488.
5. Пушкин Д.В., Серёжкин В.Н., Буслаев Ю.А., Михайлов Ю.Н. Особенности координации атомов сурьмы в комплексах  $SbX_n$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ). // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 7. С. 1175-1182.
6. Пушкин Д.В., Серёжкин В.Н., Давидович Р.Л., Буслаев Ю.А. Координационные полиэдры  $BiF_n$  в структуре кристаллов. // Доклады АН. 2000. Т. 375. № 6. С. 625-627.
7. Пушкин Д.В., Серёжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Особенности координации атомов мышьяка в комплексах  $AsX_n$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ). // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 12. С. 2020-2027.
8. Пушкин Д.В., Шишкина О.В., Серёжкин В.Н., Серёжкина Л.Б., Буслаев Ю.А. Стереоэффект неподелённой электронной пары в кислородсодержащих соединениях  $Tl(I)$ ,  $Sb(III)$  и  $S(IV)$ . // Тез. докл. I Национальной кристаллохимической конференции. Черногоровка. ИПХФ РАН. 1998 г. Т. 1. С. 147.
9. Пушкин Д.В., Шишкина О.В., Серёжкин В.Н., Серёжкина Л.Б., Буслаев Ю.А. Координационные полиэдры  $AO_n$  ( $A=S, Se, As, Sb$  и  $Bi$ ) в структуре элементоорганических соединений. // Тез. докл. II Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. Москва. ИК РАН. 1999 г. С. 102.
10. Пушкин Д.В., Серёжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Стереоэффект неподелённой электронной пары в галогенидах мышьяка, сурьмы и висмута. // Тез. докл. II Национальной кристаллохимической конференции. Черногоровка. ИПХФ РАН. 2000 г. С. 143.