

## КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ $AnTe_n$ ( $An - Th, U, Np, Pu, Am$ ИЛИ $Cm$ ) В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

© 2021 г. В. Н. Серезжин<sup>а,\*</sup>, М. Албакаджажи<sup>а</sup>, Л. Б. Серезжина<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,  
443011, Самара, Россия

\*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 03.02.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2021 г.

С помощью полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) проведен анализ строения соединений, содержащих в структурах кристаллов координационные полиэдры  $AnTe_n$ , где  $An - Th, U, Np, Pu, Am$  или  $Cm$ . Выяснено, что в теллуридах присутствуют атомы  $An(III)$ ,  $An(IV)$  и  $U(V)$ , связывающие от 6 до 9 атомов теллура. Охарактеризованы полиэдры ВД атомов  $An$  и  $Te$ , показана возможность оценки кратности связей  $Te-Te$  и формального заряда на атомах теллура на основании кристаллоструктурных данных. Обсуждены важнейшие характеристики гомоатомных структурных группировок, в том числе линейных и зигзагообразных цепей, образованных атомами теллура. Показано, что формальный заряд ( $-1$ ,  $-1.25$  или  $-1.5$ ) атомов теллура в линейных цепях определяется соотношением ионов  $Te^-$  и  $Te^{2-}$ , статистически располагающихся вдоль оси цепи. Установлено, что во всех теллуридах, содержащих зигзагообразные цепи из атомов теллура, содержатся атомы  $U(V)$ .

**Ключевые слова:** актиниды, теллуриды, полиэдры Вороного–Дирихле, стереохимия, актинидное сжатие, халькогеновая связь

**DOI:** 10.31857/S0044453721090235

Совершенствование методов разделения актинидов ( $An$ ) и лантанидов ( $Ln$ ), присутствующих в высокоактивных отходах атомной энергетики, — одна из важных проблем современной химии. Недавно выяснилось, что прогресс в решении этой проблемы может быть связан с использованием экстрагентов, содержащих атомы “тяжелых” халькогенов  $X$  ( $S, Se$  или  $Te$ ), благодаря более высокой ковалентности связей  $An-X$  по сравнению с аналогичными связями  $Ln-X$  [1–3]. Поэтому в последние годы усилился интерес к исследованию строения и свойств соединений, содержащих координационные полиэдры (КП) или комплексы  $AnX_n$ , где  $X - S, Se$  или  $Te$  [1–6], хотя природа различия ковалентности указанных связей до сих пор остается предметом дискуссии. Халькогениды  $f$ -металлов одновременно представляют и значительный теоретический интерес благодаря гомоатомным взаимодействиям (далее  $X/X$ ) между атомами халькогенов в структурах кристаллов. В согласии с недавно принятыми рекомендациями IUPAC [7], такие контакты можно рассматривать как частный случай халькогеновых связей, поскольку межатомные расстояния  $X/X$  обычно лежат в широком диапазоне, нижняя граница которого соответствует длине ковалент-

ной связи (в теллуридах  $d(Te-Te) \approx 2.7 \text{ \AA}$ ), а верхняя граница отвечает ван-дер-ваальсовым взаимодействиям ( $d(Te \cdots Te) \approx 4.1 \text{ \AA}$  [8, 9]). Неоднократно отмечалось, что контакты  $X/X$  затрудняют или делают невозможным однозначное определение формальных зарядов атомов в структурах кристаллов, особенно в присутствии элементов, способных существовать в разных валентных состояниях или при наличии линейных цепей из атомов  $X$  [5, 6].

На примере соединений, содержащих около 4000 кристаллографически неэквивалентных КП  $AnO_n$  [10–13] и более 500 КП  $AnX_n$  ( $X = S$  [14] или  $Se$  [15]) было выяснено, что параметры полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) дают возможность различать валентное состояние атомов  $An$  в структурах халькогенсодержащих веществ. Результаты [10–15] позволяют предположить, что характеристики полиэдров ВД могут быть использованы для оценки валентного состояния атомов и в теллуридах  $An$ . Экспериментальная проверка указанного предположения — основная цель данной работы.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Объекты исследования – все теллуриды An, сведения о структурах кристаллов которых имеются в базах данных [16, 17] и удовлетворяют двум требованиям: 1) кристаллографически неэквивалентные атомы An образуют КП или “комплексы”  $AnTe_n$ ; 2) отсутствует разупорядочение в размещении любых атомов. Этим условиям соответствовали данные для 86 соединений, которые содержали 102 и 220 кристаллографически разных атомов An и Te соответственно (без учета нескольких фаз высокого давления (*hP*), упомянутых ниже). Кристаллохимический анализ проводили с позиций стереоатомной модели структуры кристаллов (СМСК), в рамках которой геометрическим образом любого атома в структуре служит соответствующий ему полиэдр ВД [10–15, 18–20]. На основании кристаллоструктурных данных для теллуридов были рассчитаны характеристики полиэдров ВД всех атомов, а по методу пересекающихся сфер [18] – их координационные числа (КЧ). Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS-InterMol [20].

В общем случае полиэдр ВД атома An имеет состав  $AnTe_nZ_m$ , где  $n$  – КЧ атома An,  $Z$  – атомы второй координационной сферы, а сумма  $n + m$  равна числу граней полиэдра ВД. Отметим, что хотя полиэдры ВД атомов  $Z$  также имеют общую грань с полиэдром ВД атома An, однако, в соответствии с критериями [18], контакты An/ $Z$  не учитываются при определении КЧ атомов. Однозначно разделить все межатомные контакты атомов An на связи An–Te и невалентные взаимодействия An/ $Z$  (слеш отмечает наличие общей грани у полиэдров ВД атомов An и  $Z$ ) позволяет метод пересекающихся сфер [18]. Форму КП  $AnTe_n$  определяли с помощью “упрощенных” полиэдров ВД, которые не учитывают грани An/ $Z$ .

## ПОЛИЭДРЫ ВОРОНОГО–ДИРИХЛЕ АТОМОВ АКТИНИДОВ

В теллуридах встречаются атомы шести актинидов (An = Th, U, Np, Pu, Am или Cm), которые проявляют КЧ от 6 до 9. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An указаны в табл. 1, 2. Чаще всего ( $\approx 43\%$ ) атомы An реализуют КП в виде двухшапочной тригональной призмы  $AnTe_8$ . Отметим, что в сульфидах и селенидах атомы An тоже наиболее часто проявляют КЧ 8, однако при этом КП обычно имеет форму тригонального додекаэдра (табл. 1). Как и ранее [10–15], в качестве дескриптора валентного состояния актинида использован радиус сферического домена ( $R_{sd}$ ), объем которого равен объему соответствующего полиэдра ВД атома An. Существенно, что  $R_{sd}$  практически не зависит от КЧ и формы КП ато-

мов An, но при этом достаточно закономерно уменьшается с ростом степени окисления An (в среднем на 0.04 Å при переходах An(III) → An(IV) для An = U, Np, Pu, Am или Cm, табл. 2).

Для всех обсуждаемых актинидов известны монотеллуриды, причем при атмосферном давлении ThTe кристаллизуется в структурном типе CsCl, тогда как UTe, NpTe, PuTe, AmTe и CmTe принадлежат к структурному типу NaCl. Отметим, что UTe, NpTe и PuTe в результате фазового перехода соответственно при 9, 13 и 15 ГПа приобретают структуру типа CsCl [21], причем этот переход сопровождается значительным уменьшением  $R_{sd}$  для An (соответственно на 0.06, 0.15 и 0.16 Å). Так как все остальные теллуриды были изучены при атмосферном давлении, то характеристики *hP*-AnTe в табл. 1, 2 и при обсуждении результатов не учитывали.

Хотя формальная степень окисления атомов металла в AnTe равна +2, однако имеющиеся данные показывают (табл. 2), что  $R_{sd}$  атома Th в ThTe (1.884 Å) не больше, как ожидалось с позиций СМСК, а меньше, чем среднее  $R_{sd}$  атомов Th(IV) (1.904(23) Å). В остальных монотеллуридах  $R_{sd}$  атома An (для U, Np, Pu, Am и Cm соответственно 1.911, 1.924, 1.914, 1.916 и 1.908 Å) в среднем лишь на 0.011 Å превышает  $R_{sd}$  атомов An(III) (в той же последовательности 1.909, 1.909, 1.888, 1.907 и 1.906 Å). Хотя указанные данные в ряде случаев опираются на единичные структурные определения, тем не менее, на наш взгляд, можно считать, что в пределах  $\sigma(R_{sd})$  значения  $R_{sd}$  атомов An(III) и формально двухвалентных атомов An в AnTe совпадают. Попутно заметим, что единственное известное значение  $R_{sd}$  (1.888 Å) для Pu(III), установленное по данным о структуре  $PuL_3$ , где L – иминобис(диизопропилфосфинотеллурид) {RI-WRUL} [1], скорее всего, занижено, поскольку для изоструктурного  $U(L)_3$  {MECYOJ} [4]  $R_{sd}$  (U(III)) = 1.906 Å. По аналогии с изоструктурными монохалькогенидами лантанидов [22–24], которые кристаллизуются в структурном типе NaCl, но при этом резко различаются электрофизическими свойствами, согласно Уэллсу [8], с позиций СМСК монотеллуриды U, Np, Pu, Am и Cm можно рассматривать как  $An^{3+}(Te^{2-})(\bar{e})$ , а ThTe – как  $Th^{4+}(Te^{2-})(\bar{e})_2$ . Отметим, что указанное заключение, опирающееся исключительно на характеристики полиэдров ВД атомов An, хорошо согласуется с данными ряда независимых работ. Так, по электрофизическим свойствам ThTe так же, как ThS и ThSe, являются металлами [25]. Согласно [26, 27], трехвалентное состояние наиболее вероятно для UTe. Все UX (X = S, Se, Te) обладают металлической проводимостью, причем эволюция электрического удельного сопротивления от US до UTe свидетельствует о растущей локализации *5f* электронов с выраженной Кондо

**Таблица 1.** Некоторые характеристики КП атомов An в комплексах AnX<sub>n</sub> (α – доля в выборке)

КЧ атома An	Форма КП	КТТ полиэдра ВД	ТТВ полиэдра ВД	[14]	[15]	Наши данные	
				α, %	α, %	Число атомов An	α, %
6	Октаэдр	4 <sup>6</sup>	{3/8}	23.6	17.6	25	23.5
	Тригональная призма	3 <sup>6</sup>	{3/2 4/3}	2.0	2.0	—	—
7	Одношапочная тригональная призма	3 <sup>1</sup> 4 <sup>3</sup> 5 <sup>3</sup>	{3/10}	9.5	11.2	5	4.9
	Пентагональная бипирамида	4 <sup>5</sup> 5 <sup>2</sup>	{3/10}	1.0	0.8	—	—
8	Тригональный додекаэдр	4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup>	{3/12}	46.6	36.0	8	7.8
	Двухшапочная тригональная призма	4 <sup>6</sup> 5 <sup>2</sup>	{3/10 4/1}	7.4	16.4	44	43.1
	Куб	3 <sup>8</sup>	{4/6}	—	0.4	2	2.0
	Гексагональная бипирамида	4 <sup>6</sup> 6 <sup>2</sup>	{3/12}	0.3	—	—	—
9	Квадратная антипризма	4 <sup>8</sup>	{3/8 4/2}	0.3	—	—	—
	Трехшапочная тригональная призма	4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup>	{3/14}	5.4	12.0	10	9.8
10	Одношапочная квадратная антипризма	4 <sup>5</sup> 5 <sup>4</sup>	{3/12 4/1}	2.0	2.0	9	8.8
	Двухшапочная квадратная антипризма	4 <sup>2</sup> 5 <sup>8</sup>	{3/16}	0.3	1.2	—	—
	Сфенокорона	4 <sup>6</sup> 5 <sup>4</sup>	{3/12 4/2}	1.4	0.4	—	—

Примечание. Каждому геометрическому типу комплексов AnX<sub>n</sub> отвечает полиэдр ВД, имеющий определенный комбинаторно-топологический тип (КТТ). Строчные числа в символе КТТ указывают число вершин (или ребер) у грани, а надстрочные – общее число таких граней. Для выявленных типов КП AnX<sub>n</sub> в фигурных скобках указан также топологический тип вершин (ТТВ) соответствующих полиэдров ВД. В обозначениях ТТВ первое число указывает ранг вершины ν (число ребер полиэдра, пересекающихся в вершине), а второе (после слеша) – общее количество таких вершин. “Упрощенные” полиэдры ВД дуальны КП (число вершин одного полиэдра равно числу граней другого и наоборот), поэтому ТТВ одновременно характеризует тип и число граней КП.

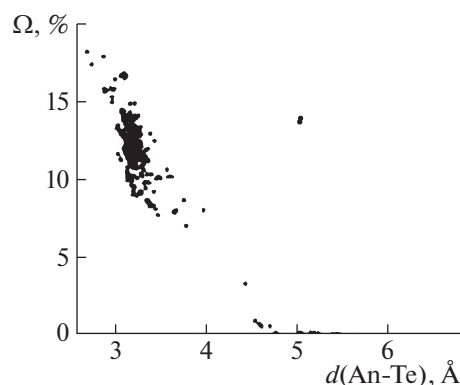
аномалией в случае UTe [28]. Данные мессбауэровской спектроскопии для NpTe также указывают на трехвалентное состояние нептуния [26]. Согласно [29], монохалькогениды плутония, включая PuTe, являются полуметаллами, в которых атомы Pu находятся в состоянии, близком к Pu<sup>3+</sup>, а по данным [30], AmTe проявляет металлическое поведение. К сожалению, обнаружить данные по электрофизическим свойствам CmTe не удалось.

Полиэдры ВД атомов An в теллуридах в сумме имеют 1221 грань, 782 из которых соответствует связям An–Te (табл. 2). На зависимости телесных углов (Ω), под которыми грани “видны” из ядра атома An или Te, от межатомных расстояний An–Te (рис. 1), связям An–Te соответствуют грани с Ω в области от 19 до 7% полного телесного угла, равного 4π стерadians. Остальные грани с Ω < 4% отвечают невалентным взаимодействиям An/Z. В роли Z чаще всего выступают атомы An или Te (соответственно 275 и 22 грани). Самый короткий контакт An/An (3.64 Å) реализуется в кристаллах BaU<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> {251557} [31]. Здесь и далее в фигурных скобках указан цифровой или буквенный код соединения в базах данных [16, 17]. В остальных взаимодействиях An/Z участвуют атомы еще ~10 разных элементов. Безразмерный второй момент инерции (G<sub>3</sub>), характеризующий степень сферичности полиэдров ВД, для 102 атомов An в среднем

равен 0.0813(15). Смещение ядер атомов An из центра тяжести их полиэдров ВД (D<sub>A</sub>) составляет 0.032(56) Å и в пределах σ равно нулю.

### ПОЛИЭДРЫ ВОРОНОГО–ДИРИХЛЕ АТОМОВ ТЕЛЛУРА

В структурах теллуридов присутствуют атомы теллура трех кристаллохимических типов. Боль-



**Рис. 1.** Зависимость телесных углов Ω (в % от 4π ср.) граней полиэдров ВД 102 атомов An от межатомных расстояний d (An–Te), соответствующих этим граням.

Таблица 2. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в теллуридах

An	КЧ	<i>n</i>	<i>N<sub>f</sub></i>	<i>R<sub>sd</sub></i> , Å	<i>D<sub>A</sub></i> , Å	<i>G<sub>3</sub></i>	<i>d</i> (An–Te), Å	<i>d<sub>ср.</sub></i> , Å	μ
ThTe	8	2	14(0)	1.884(1)	0	0.07854(0)	3.312–3.314	3.313(1)	16
Th (IV)	8	5	12(1)	1.899(21)	0.056(45)	0.0808(3)	3.15–3.46	3.25(8)	40
	9	1	11	1.929	0	0.0804	3.14–3.48	3.37(17)	9
	все	6	12(1)	1.904(23)	0.046(46)	0.0807(4)	3.14–3.48	3.27(11)	49
UTe	6	9	6(0)	1.911(3)	0	0.0833(3)	3.075–3.085	3.080(4)	54
U (III)	6	2	13(1)	1.916(14)	0.17(18)	0.0835(43)	2.71–3.42	3.13(23)	12
	7	4	13(0)	1.905(10)	0.190(79)	0.0843(8)	2.66–3.74	3.17(26)	28
	8	8	15(2)	1.910(17)	0.048(40)	0.0813(4)	3.08–3.65	3.26(9)	64
	9	1	11	1.895	0	0.0800	3.16–3.38	3.31(11)	9
	все	15	14(2)	1.909(14)	0.099(98)	0.0823(20)	2.66–3.74	3.23(17)	113
U (IV)	6	5	11(3)	1.871(25)	0.001(2)	0.0821(9)	3.01–3.09	3.07(2)	30
	8	36	11(1)	1.845(11)	0.022(32)	0.0805(5)	2.94–3.46	3.16(7)	288
	9	1	13	1.836	0.055	0.0799	3.19–3.20	3.197(4)	9
	все	42	11(1)	1.848(15)	0.020(31)	0.0807(8)	2.94–3.46	3.16(8)	327
U (V)	9	6	11(0)	1.812(5)	0.011(5)	0.0800(1)	3.01–3.26	3.15(4)	54
NpTe	6	2	6(0)	1.9240(4)	0	0.0833(3)	3.101–3.102	3.1015(5)	12
Np (III)	8	1	16	1.909	0	0.0809	3.25–3.26	3.255(4)	8
Np (IV)	9	2	13(0)	1.864(7)	0.034(1)	0.0799(1)	3.16–3.35	3.26(8)	18
PuTe	6	3	6(0)	1.914(5)	0	0.0833(3)	3.07–3.09	3.085(7)	18
Pu (III)	6	1	12	1.888	0.035	0.0806	3.09–3.17	3.13(3)	6
Pu (IV)	9	2	13(0)	1.867(4)	0.034(2)	0.0799(1)	3.16–3.36	3.26(8)	18
AmTe	6	1	6	1.916	0	0.0833	3.088	3.088	6
Am (III)	8	1	16	1.907	0	0.0809	3.247–3.254	3.251(4)	8
Am (IV)	9	2	13(0)	1.863(8)	0.039(8)	0.0798(1)	3.16–3.35	3.25(7)	18
CmTe	6	1	6	1.908	0	0.0833	3.075	3.075	6
Cm (III)	7	1	13	1.895	0.199	0.0843	2.86–3.56	3.15(25)	7
	8	1	16	1.917	0.073	0.0819	3.20–3.77	3.28(20)	8
	все	2	15(2)	1.906(16)	0.136(89)	0.0831(17)	2.86–3.77	3.22(23)	15
Cm (IV)	9	4	13(0)	1.855(13)	0.034(9)	0.07985(2)	3.09–3.36	3.24(8)	36

Примечание. В строках “AnTe” приведены данные для атомов An в монотеллуридах, изоструктурных с NaCl или (только при An = Th) CsCl при атмосферном давлении; КЧ – координационное число An по отношению к атомам Te; *N<sub>f</sub>* – среднее число граней полиэдра ВД; *D<sub>A</sub>* – смещение ядра атома An из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; *G<sub>3</sub>* – безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД; *d*(An–Te) – длина связей в КП AnTe<sub>*n*</sub>, μ – число связей An–Te; *n* – число атомов. В скобках даны стандартные отклонения.

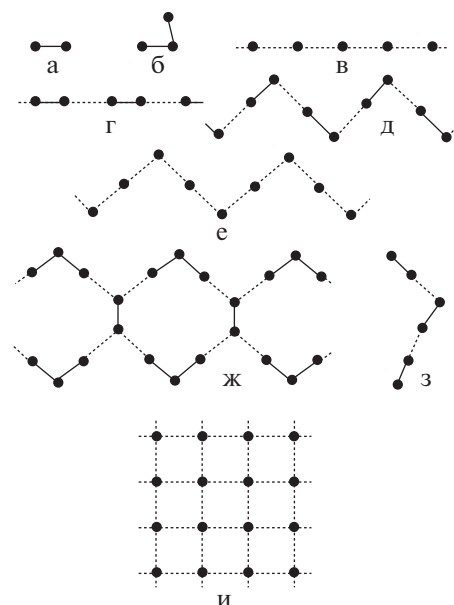
шинство из них (131 из 220) можно рассматривать как ионы Te<sup>2-</sup>, 84 – как ионы Te<sup>-</sup>, а остальные пять – как электронейтральные атомы Te<sup>0</sup>. Отметим, что атомы Te<sup>0</sup> содержатся в кристаллах UTe<sub>5</sub> = U<sup>4+</sup>(Te<sup>-</sup>)<sub>2</sub>(Te<sup>2-</sup>)<sub>3</sub> ({41114}, {41115}, {653137}) [32, 33] и CsUTe<sub>6</sub> = Cs<sub>2</sub>U<sup>4+</sup>(Te<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>(Te<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>(Te<sup>-</sup>)<sub>4</sub> {79884} [34], в структуре которых они являются центральными атомами V-образных тримеров Te<sup>2-</sup><sub>3</sub> (угол Te<sup>-</sup>–Te<sup>0</sup>–Te<sup>-</sup> = 86(1)°). Полиэдры ВД атомов Te<sup>2-</sup>, Te<sup>-</sup> и Te<sup>0</sup> имеют в среднем соответственно 15(4), 14(1) и 14(1) граней. Их среднее КЧ равно 5(1),

5(1) и 4(1), поэтому на один атом Te<sup>2-</sup>, Te<sup>-</sup> и Te<sup>0</sup> приходится соответственно 10, 9 и 10 невалентных взаимодействий Te/Z. Радиусы сферических доменов атомов Te<sup>2-</sup>, Te<sup>-</sup> и Te<sup>0</sup> равны 1.96(5), 1.98(6) и 2.07(3) Å. Степень сферичности полиэдров ВД ионов Te<sup>2-</sup> и Te<sup>-</sup> почти не различается (*G<sub>3</sub>* = 0.0824(18), 0.0825(11) соответственно). Повышенная несферичность полиэдров ВД атомов Te<sup>0</sup> (0.0843(2) при том, что сфере отвечает минимальное возможное *G<sub>3</sub>* = 0.077), по-видимому, вызвана спецификой взаимного размещения атомов, связанных с Te<sup>0</sup>. Следствие этой специфики – и значительное (0.35(1) Å) смещение ядер атомов

Te<sup>0</sup> из центра тяжести их полиэдров ВД, тогда как для ионов Te<sup>2-</sup> и Te<sup>-</sup> значение  $D_A$  существенно ниже (0.13(13) и 0.18(8) Å) и в пределах 3σ равно нулю.

За счет связей Te–Te, образованных ионами Te<sup>-</sup>, в теллуридах Ап возникают димеры Te<sub>2</sub><sup>2-</sup> или V-образные тримеры Te<sub>3</sub><sup>2-</sup>, линейные или зигзагообразные цепи, а также квадратные сетки 4<sup>4</sup> [35] (рис. 2). Некоторые из указанных олигомерных (0D), цепочечных (1D) и слоистых (2D) группировок, состоящих из атомов халькогенов, встречаются и в структурах сульфидов или селенидов Ап [14, 15], а также в халькогенидах Ln [22–24]. Для количественной оценки склонности атомов халькогенов X (S, Se или Te) к образованию халькогеновых связей X/X, как и ранее [22], примем параметр  $X_{1/2} = 100X^-(X^- + X^{2-})$ , указывающий парциальную долю ионов X<sup>-</sup> в общем числе ионов X<sup>-</sup> и X<sup>2-</sup> в структурах изученных кристаллов. Имеющиеся данные показывают, что для сульфидов [14], селенидов [15] и теллуридов Ап (данная работа) параметр  $X_{1/2}$  равен соответственно 2.0, 8.6 и 38.2%. Сравнение с аналогичными результатами для сульфидов [22], селенидов [23] и теллуридов [24] Ln (соответственно  $X_{1/2} = 1.5, 7.4$  и 22.2%) показывает, что независимо от природы *f*-металлов параметр  $X_{1/2}$  в ряду S–Se–Te закономерно увеличивается. Учитывая данные [36], можно считать, что указанный рост  $X_{1/2}$ , так же, как и одновременное увеличение разнообразия топологии структурных группировок, состоящих из атомов халькогенов, вызвано растущей склонностью Se и Te к участию в гипервалентных трехцентровых четырехэлектронных (3с–4ē) связях и слабых  $np^2 \rightarrow n\sigma^*$  вторичных взаимодействиях.

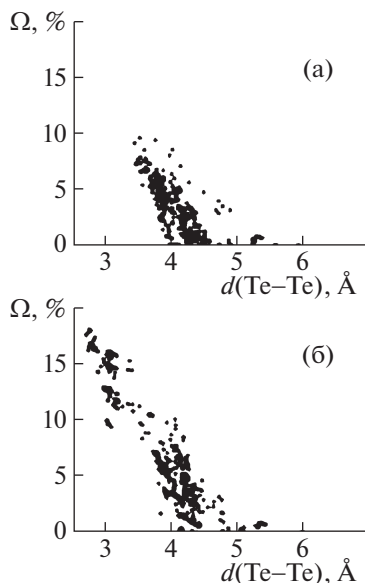
Для упрощения обсуждения характеристики малочисленных атомов Te<sup>0</sup>, образующих по две связи Te<sup>0</sup>–Te<sup>-</sup>, учитываются далее совместно с Te<sup>-</sup>. Различие кристаллохимической роли ионов Te<sup>2-</sup> и Te<sup>-</sup> наглядно проявляется на распределениях ( $\Omega, d$ ) для граней полиэдров ВД, которые соответствуют взаимодействиям между атомами теллура (рис. 3). Для Te<sup>2-</sup> (рис. 3а) максимальное  $\Omega(\text{Te–Te}) < 10\%$ , расстояния  $d(\text{Te–Te})$  лежат в диапазоне 3.5–6.0 Å, среднее значение (4.1(3) Å) практически совпадает с удвоенным ван-дер-ваальсовым радиусом ( $\approx 4.12$  Å) теллура. Ранг граней (РГ) полиэдров ВД, которые отвечают контактам Te/Te, равен 0, 2 или 4 (соответственно 12, 1119 и 4 грани). Напомним, что в рамках СМСК целочисленные значения РГ указывают минимальное число химических связей, соединяющих в структуре кристалла атомы Te, полиэдры ВД которых имеют общую грань. Поэтому грани с РГ = 0 соответствуют межмолекулярным взаимодействиям,



**Рис. 2.** Схематическое строение группировок, состоящих только из атомов теллура, в структурах соединений Ап. Сплошные отрезки отвечают связям с  $d(\text{Te–Te}) < 2.9$  Å, а пунктирные – при  $d(\text{Te–Te}) \geq 2.9$  Å; (а) – димеры Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>; (б) – тримеры Te<sub>3</sub><sup>2-</sup>; (в, г) – линейные цепи (Te<sup>-</sup>), (Te<sup>-1.25</sup>) или (Te<sup>-1.5</sup>); (д) – зигзагообразные цепи из димеров (Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>); (е) – зигзагообразные цепи из ионов (Te<sup>-</sup>); (ж, з) – две взаимно перпендикулярные проекции цепочечной “лестницы” из димеров Te<sub>2</sub><sup>2-</sup> и тримеров Te<sub>3</sub><sup>2-</sup> в соотношении 1 : 2; (и) – квадратные сетки 4<sup>4</sup>.

грани с РГ = 1 отвечают химическим связям, а грани с РГ > 1 – внутримолекулярным контактам.

У полиэдров ВД 84 ионов Te<sup>-</sup> и пять атомов Te<sup>0</sup> имеется 938 граней Te/Te (рис. 3б), ранг которых изменяется от 0 до 4. Как и в случае ионов Te<sup>2-</sup>, наиболее многочисленными являются грани с РГ = 2 (520 контактов). Внутримолекулярные невалентные взаимодействия с РГ 3 и 4 встречаются значительно реже (соответственно 56 и 12 граней). Для 588 внутримолекулярных контактов значения  $\Omega(\text{Te}^-–\text{Te}^-) < 15\%$ ,  $d(\text{Te}^-–\text{Te}^-)$  лежат в диапазоне 3.35–5.99 Å (в среднем 4.1(3) Å). Межмолекулярным контактам Te<sup>-</sup>/Te<sup>-</sup> отвечает 150 граней с РГ = 0. Для них  $\Omega(\text{Te}^-–\text{Te}^-) < 15\%$ , а  $d(\text{Te}^-–\text{Te}^-)$  изменяется от 3.41 до 5.06 Å, в среднем – 4.2(3) Å. Ранг 200 остальных граней полиэдров ВД равен 1 и, согласно СМСК, все они отвечают химическим связям Te<sup>-</sup>–Te<sup>-</sup>. Для “связевых” граней полиэдров ВД значение  $\Omega(\text{Te}^-–\text{Te}^-)$  изменяется от 18 до 9%,  $d(\text{Te}^-–\text{Te}^-)$  лежат в диапазоне 2.72–3.27 Å (среднее 3.0(1) Å).



**Рис. 3.** Зависимости телесных углов  $\Omega$  (в % от  $4\pi$  ср.) граней полиэдров ВД атомов Те от межатомных расстояний  $d(\text{Te}-\text{Te})$ , соответствующих этим граням; (а) – 1135 граней Те–Те в 115 полиэдрах ВД ионов  $\text{Te}^{2-}$ , (б) – 938 граней Те–Те в полиэдрах ВД 84 ионов  $\text{Te}^-$  и 5 атомов  $\text{Te}^0$ .

Для 532 граней с  $d(\text{Te}-\text{Te}) \leq 4.1 \text{ \AA}$  (рис. 3б), 200 из которых соответствуют химическим связям  $\text{Te}^- - \text{Te}^-$ , а остальные – ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0.86$  выполняется зависимость:

$$\Omega(\text{Te}^- - \text{Te}^-) = 43.6(6) - 9.7(2)d(\text{Te}^- - \text{Te}^-). \quad (1)$$

С позиций СМСК, существование (1) свидетельствует о линейной зависимости кратности ( $k_i$ ) связи Те–Те от расстояния между атомами теллура. Отметим, что при анализе теллуридов Ln было выявлено соотношение, аналогичное (1) [24], и установлено, что зависимость  $k_i$  от  $d_i(\text{Te}-\text{Te})$  описывается уравнением:

$$k_i(\text{Te}-\text{Te}) = 6.0 - 1.8d(\text{Te}-\text{Te}). \quad (2)$$

При расчете (2) учитывается среднее  $R_{\text{sd}}(\text{Te}^-)$ , которое в теллуридах Ln равно  $1.94(5) \text{ \AA}$  [24]. В обобщаемых теллуридах An среднее  $R_{\text{sd}}(\text{Te}^-) = 1.98(6) \text{ \AA}$  и в пределах  $\sigma$  совпадает с использованным при выводе (2). Поэтому, учитывая известный принцип “бритвы Оккама”, мы считаем, что уравнение (2) может быть без корректировки использовано и для теллуридов An. Из-за ограниченного объема статьи, рассчитанные в соответствии с (2) значения  $k_i(\text{Te}-\text{Te})$  указаны в табл. 3 только для некоторых соединений.

В качестве простейшего примера рассмотрим теллуриды, содержащие гантелеподобные диани-

оны  $\text{Te}_2^{2-}$ . Для семи таких ионов среднее  $d(\text{Te}-\text{Te}) = 2.77(5) \text{ \AA}$ ,  $k$  изменяется от 0.83 до 1.11, среднее  $k = 1.01(9)$ . Как известно, формальный заряд ( $\chi$ ) на атоме халькогена можно установить по соотношению  $\chi = k - 2$  [23]. Поэтому средний заряд на атоме Те дианиона  $(\text{Te}_2)^{2-}$  равен  $-0.99$ , что хорошо согласуется с классической оценкой  $\chi = -1$ .

В пяти тримерах  $\text{Te}_3^{2-}$  (рис. 2б), для концевых атомов Те среднее  $k = 0.91(8)$ , и поэтому они имеют формальный заряд  $-1.09$ . Для центральных атомов тримеров, которые эквивалентны  $\text{Te}^0$ , среднее  $k = 1.80$ , и соответствующий им формальный заряд равен  $-0.20$ . В итоге общий рассчитанный заряд одного тримера составляет  $-2.38 \approx -2.4$ .

Более сложным примером являются теллуриды, в структуре которых содержатся линейные цепи из атомов Те. В таких цепях, как правило, последовательно чередуются короткое ( $d_1$ ) и более длинное ( $d_2$ ) расстояния Те–Те, причем сумма  $d_1 + d_2$  практически совпадает с периодом повторяемости ( $t$ ) вдоль оси цепи, так как углы Те–Те–Те обычно  $\approx 180^\circ$ . Разность  $d_2 - d_1$  в среднем составляет  $\sim 0.04 \text{ \AA}$ . Однако встречаются цепи, в которых  $d_1 = d_2$  (например,  $\text{CsTiUTe}_5 = \text{CsTi}^{3+}\text{U}^{4+}(\text{Te}^{2-})_3(\text{Te}^-)_2$  [79885] [34]) или же  $d_2 \gg d_1$  (например, в  $\text{U}_2\text{Te}_5$  [84341] [45], где в двух кристаллографически разных цепях с одинаковой величиной  $t$  разности  $d_2 - d_1$  составляют  $\approx 0.29$  и  $0.02 \text{ \AA}$ ). В зависимости от среднего заряда на атомах Те в цепи ( $-1$ ,  $-1.25$  и  $-1.5$ ), установленного авторами структурных определений, “цепочечные” теллуриды можно подразделить на три подгруппы (соответственно А, В и С). Проведенный анализ показал, что рассчитанное значение  $k$  равно для них в среднем соответственно 0.98, 0.91 и 0.60, а заряд на атомах Те равен  $-1.02(4)$ ,  $-1.09(9)$  и  $-1.40(8)$ . Сравнительно большие отклонения в оценке заряда в случаях В и С, по-видимому, являются следствием актинидного сжатия. Примером могут служить изоструктурные  $\text{BaAnTe}_4 = \text{Ba}_2\text{An}_2^{4+}(\text{Te}^{2-})_2(\text{Te}_2^{2-})(\text{Te}^{1.5-})_4$ , в которых период повторяемости вдоль оси цепи ( $\text{Te}^{1.5-}$ ) совпадает с трансляцией  $b$ . В зависимости от природы An (Th {238227} или U {238228}) параметр  $b$  равен соответственно 6.3800 и 6.3037  $\text{ \AA}$  [6]. При An = Th вдоль оси цепи  $d(\text{Te}-\text{Te}) = 3.186$  и 3.194  $\text{ \AA}$  (их сумма равна  $b$ ), что в соответствии с (2) дает  $k = 0.27$  и 0.25. В итоге суммарное  $k = 0.52$ , и заряд на каждом атоме Те цепи равен  $-1.48$ , что хорошо согласуется с ожидаемым значением  $-1.5$ . Однако при An = U из-за уменьшения трансляции  $b$  в результате актинидного сжатия контакты Те–Те вдоль оси цепи уменьшаются до 3.151 и 3.153  $\text{ \AA}$  [38]. В итоге в соответствии с (2), значения  $k$  увеличиваются до 0.33 и 0.32, суммарное  $k = 0.65$ , и поэто-

Таблица 3. Характеристики некоторых теллуридов An, содержащих связи Te–Te\*

Соединение	An CO/КЧ	$R_{sd}(An)$ , Å	$d(Te-Te)$ , Å	$k_{Te-Te}$	Рефкод	Литера- тура
Димеры (Te–Te) <sup>2-</sup>						
$\alpha-ThTe_3 = Th^{4+}Te^{2-}(Te_2^{2-})$	4/8	1.879	Te1–Te3 (2.763)	1.03	427671	[37]
$BaThTe_4 = Ba_2Th_2(Te^{2-})_2(Te_2^{2-})(Te^{1.5-})_4$	4/8	1.905	Te2–Te2 (2.766)	1.02	238227	[6]
$BaUTe_4 = Ba_2U_2(Te^{2-})_2(Te_2^{2-})(Te^{1.5-})_4$	4/8	1.871	Te2–Te2 (2.759)	1.03	238228	[6]
$UTe_5 = U(Te_2^{2-})(Te_3^{2-})$	5/9	1.810	Te3–Te5 (2.873)	0.83	41115	[32]
$\alpha-UTe_3 = \alpha-U(Te^{2-})(Te_2^{2-})$	4/8	1.840	Te2–Te3 (2.750)	1.05	78887	[38]
$\alpha-UTe_3 = \alpha-U(Te^{2-})(Te_2^{2-})$	4/8	1.859	Te2–Te3 (2.716)	1.11	653133	[39]
$CsUTe_6 = Cs_2U_2(Te^-)_4(Te_2^{2-})(Te_3^{2-})_2$	5/9	1.820	Te4–Te9 (2.793)	0.97	79884	[34]
	5/9	1.809				
Тримеры $Te^-Te^0Te^{-**}$						
$UTe_5 = U(Te^-)_2(Te_3^{2-})$	5/9	1.808	Te1–Te3–Te1 (2.803 и 2.803)	0.955 0.955	41114	[32]
$UTe_5 = U(Te_2^{2-})(Te_3^{2-})$	5/9	1.810	Te1–Te4–Te2 (2.830 и 2.777)	0.91 1.00	41115	[32]
$UTe_5 = U(Te^-)_2(Te_3^{2-})$	5/9	1.809	Te1–Te3–Te1 (2.802 и 2.802)	0.956 0.956	653137	[33]
$CsUTe_6 = Cs_2U_2(Te^-)_4(Te_2^{2-})(Te_3^{2-})_2$	5/9	1.820	Te1–Te6–Te1 (2.865 и 2.865)	0.843 0.843	79884	[34]
	5/9	1.809	Te3–Te8–Te3 (2.889 и 2.889)	0.800 0.800		
Линейные цепи $Te^-Te^0Te^{-***}$						
$CsTiUTe_5 = CsTi^{3+}U^{4+}(Te^{2-})_3(Te^-)_2$	4/8	1.831	–Te2–Te2–Te2– (3.065 и 3.065)	0.48 0.48	79885	[34]
$U_2Te_5 = U_2^{4+}(Te^{2-})_2(Te^-)_3(e)$	4/8	1.840	–Te3–Te3–Te3–	0.54	78888	[40]
	4/8	1.843	(3.033 и 3.047) –Te4–Te5–Te4– (2.903 и 3.177)	0.52 0.78 0.28		
$UTe_2 = U(Te^{2-})(Te^-)(e)$	4/8	1.844	–Te2–Te2–Te2– (3.053 и 3.073)	0.50 0.47	82643	[41]
$Ba_2CrThTe_7 = Ba_2CrTh(Te^{2-})_3(Te^{1.25-})_4$	4/8	1.875	–Te1–Te1–Te1– (3.101 и 3.128) –Te2–Te2–Te2– (3.096 и 3.134)	0.42 0.37 0.43 0.36	194690	[5]
$Ba_2CrUTe_7 = Ba_2CrU(Te^{2-})_3(Te^{1.25-})_4$	4/8	1.839	–Te1–Te1–Te1– (3.060 и 3.106) –Te2–Te2–Te2– (3.051 и 3.114)	0.49 0.41 0.51 0.39	194689	[5]
$Ba_2TiUTe_7 = Ba_2TiU(Te^{2-})_3(Te^{1.25-})_4$	4/8	1.838	–Te1–Te1–Te1– (3.054 и 3.089) –Te2–Te2–Te2– (3.046 и 3.097)	0.50 0.44 0.52 0.42	194688	[5]
$RbTiU_3Te_9 = RbTiU_3(Te^{2-})_5(Te^{1.25-})_4$	4/8	1.819	–Te1–Te1–Te1–	0.51	238139	[42]
	4/8	1.827	(3.048 и 3.049)	0.51		
	4/8	1.842	–Te2–Te2–Te2– (3.046 и 3.051)	0.51 0.52		

Таблица 3. Окончание

Соединение	Ап СО/КЧ	$R_{sd}(An)$ , Å	$d(Te-Te)$ , Å	$k_{Te-Te}$	Рефкод	Литера- тура
$BaThTe_4 = Ba_2Th_2(Te^{2-})_2(Te_2^{2-})(Te^{1.5-})_4$	4/8	1.905	–Te1–Te1–Te1– (3.186 и 3.194)	0.27 0.25	238 227	[6]
$BaUTe_4 = Ba_2U_2(Te^{2-})_2(Te_2^{2-})(Te^{1.5-})_4$	4/8	1.871	–Te1–Te1–Te1– (3.151 и 3.153)	0.33 0.32	238 228	[6]
$CsZrUTe_5 = CsZrU(Te^{2-})_3(Te^{1.5-})_2$	4/8	1.848	–Te2–Te2–Te2– (3.155 и 3.155)	0.32 0.32	172 189	[43]
Сетки $4^4$ из атомов $Te^{*****}$						
$NpTe_2 = Np(Te^{2-})(Te^-)(e)$	4/9	1.859	Te1–Te1 (3.079 (×4))	0.46	647 230	[44]
$NpTe_3 = Np(Te^{2-})(Te^-)_2$	4/9	1.869	Te1–Te2 (3.079 (×4))	0.46	647 228	[44]

\* СО – степень окисления, КЧ – координационное число. При наличии неэквивалентных атомов Ап указаны СО, КЧ и  $R_{sd}$  каждого из них. Номера атомов Те в четвертой колонке соответствуют указанным в базе данных [16].

\*\* Для примеров указаны  $d(Te-Te)$  соответственно для левой и правой связи центрального атома  $Te^0$ . Общее  $k_i$  для атома  $Te^0$  равно сумме указанных  $k_{Te-Te}$  двух сходящихся на нем связей.

\*\*\* Для линейных цепей указаны  $d(Te-Te)$  соответственно для левой и правой связи центрального атома, для которого  $k_i$  равно сумме указанных в пятой колонке  $k_{Te-Te}$  для двух сходящихся на нем связей.

\*\*\*\* Суммарная кратность четырех связей  $Te \cdots Te$ , образованных каждым ионом  $Te^-$  в сетке  $4^4$ , для  $NpTe_2$  или  $NpTe_3$  равна  $0.458 \times 4 \approx 1.83$ .

му заряд на атоме Те цепи равен уже  $-1.35$  вместо ожидаемого  $-1.5$ .

Аналогичная ситуация наблюдается и в соединениях с цепями  $(Te^{1.25-})$ . Так, в структуре  $Ba_2CrThTe_7 = Ba_2Cr^{3+}Th^{4+}(Te^{1.25-})_4(Te^{2-})_3$  {194690} [5] в двух кристаллографически разных цепях с  $d(Te-Te)$  в интервале  $3.096-3.134$  Å для атомов Те в цепях суммарное  $k = 0.79$ , и теоретический заряд равен  $-1.21$ , что приемлемо согласуется с ожидавшимся  $-1.25$ . В то же время в изоструктурном  $Ba_2CrUTe_7$  {194689} [5] вследствие актинидного сжатия  $d(Te-Te)$  в цепях уменьшаются до  $3.051-3.114$  Å. В итоге суммарное  $k$  увеличивается до  $0.90$ , и теоретический заряд на атомах Те в цепи составляет уже  $-1.10$ .

Возникает также вопрос: какие факторы определяют формальный заряд ( $-1$ ,  $-1.25$  или  $-1.5$ ) атома Те в линейных цепях из атомов Те? Имеющиеся данные показывают, что периоды повторяемости в таких цепях во всех случаях совпадают с одной из трансляций элементарной ячейки. Для 23, 8 и 3 кристаллографически разных цепей с зарядом  $-1$ ,  $-1.25$  или  $-1.5$  на атомах теллура соответственно в среднем  $t = 6.12(2)$ ,  $6.16(5)$  и  $6.33(4)$  Å. На наш взгляд, увеличение  $t$ , симбатное с ростом формального заряда атомов Те в цепи, обусловлено тем, что при целочисленном заряде ( $-1$ ) цепи образованы только чередующимися ионами  $Te^-$ , тогда как дробный заряд является следствием статистического размещения в цепи ионов  $Te^-$  и

$Te^{2-}$ . Появление ионов  $Te^{2-}$  в таких цепях, по-видимому, обусловлено необходимостью достижения баланса зарядов в структуре соединения. В цепях с зарядом  $-1.25$  сосуществуют ионы  $Te^-$  и  $Te^{2-}$  в соотношении 3 : 1, а в цепях с зарядом  $-1.5$  такие ионы содержатся в соотношении 1 : 1. Взаимодействия  $Te^-/Te^{2-}$  обуславливают закономерное увеличение  $t$  с ростом среднего заряда атома Те в цепях от  $-1$  до  $-1.5$ . С кристаллохимической точки зрения, замещение иона  $Te^-$  на ион  $Te^{2-}$  в цепи не вызывает затруднений, поскольку значения  $R_{sd}$  этих анионов практически совпадают (соответственно  $1.98(6)$  и  $1.96(5)$  Å). Наличие общих больших граней, эквивалентных контактам  $Te^-/Te^-$  или  $Te^-/Te^{2-}$  у соседних полиэдров ВД этих ионов, обеспечивает возможность быстрого электронного обмена в цепи по схеме:  $Te^- + \bar{e} \leftrightarrow Te^{2-}$ , поэтому при рентгеноструктурном эксперименте различить эти анионы невозможно. Экспериментальным подтверждением указанной точки зрения, на наш взгляд, должно быть получение теллуридов Ап, содержащих пока неизвестные линейные цепи из атомов Те с формальным зарядом  $-1.33$  (при соотношении в цепи  $Te^- : Te^{2-} = 2 : 1$ ). По нашему мнению, для таких цепей значение  $t$  будет лежать в диапазоне между  $6.16$  и  $6.33$  Å (скорее всего,  $\approx 6.25$  Å).

В кристаллах теллуридов Ап встречаются не только линейные, но и зигзагообразные (Z) цепи из атомов Те (рис. 2д, е). Впервые Z-цепи (в соче-



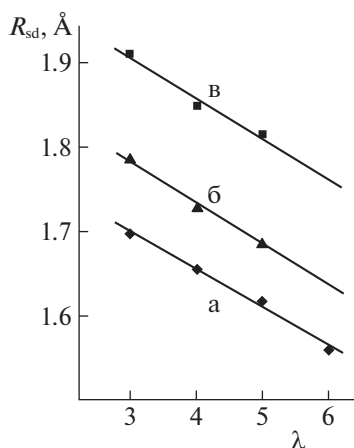
тании с V-образными тримерами  $\text{Te}_3^{2-}$ ) обнаружил Ноёл в структуре  $\text{UTe}_5 = \text{U}(\text{Te}^-)_2(\text{Te}_3^{2-})$  [32, 33]. Оба расстояния  $d(\text{Te}-\text{Te})$  в каждом линейном звене центросимметричной Z-цепи одинаковы ( $\approx 3.14 \text{ \AA}$ ). Каждому контакту  $\text{Te}-\text{Te}$  отвечает  $k = 0.35$ , в итоге суммарное  $k \approx 0.7$ , и заряд на любом атоме  $\text{Te}$  цепи  $\approx -1.3$ . Учитывая этот факт, а также теоретически рассчитанный выше заряд тримеров ( $\approx -2.4$ ), формулу  $\text{UTe}_5$  можно записать в виде  $\text{U}(\text{Te}^{1.3-})_2(\text{Te}_3)^{2.4-}$ , в соответствии с которым, в составе этого теллурида содержатся атомы U(V), а не U(IV), как считалось до сих пор. По имеющимся данным, аналогичные Z-цепи образуются также в структурах  $\text{BaUTe}_6 = \text{BaU}^{4+}(\text{Te}^-)_6$  {238229} [6] и  $\text{CsUTe}_6 = \text{Cs}_2\text{U}_2^{4+}(\text{Te}_2^{2-})(\text{Te}_3^{2-})_2(\text{Te}^-)_4$  {79884} [34], хотя авторы [6, 34] не заметили и не охарактеризовали Z-цепи. В этих структурах, в отличие от  $\text{UTe}_5$ , два расстояния  $d(\text{Te}-\text{Te})$  в линейных звеньях Z-цепей имеют разную длину. Среднее  $d(\text{Te}-\text{Te})$  в Z-цепях равно  $3.02(16) \text{ \AA}$ , суммарное  $k = 1.12(7)$  и рассчитанный заряд атомов  $\text{Te}$  составляет  $-0.88$ . Отметим, что в трех кристаллографически разных Z-цепях угол ( $\omega$ ) между пересекающимися линейными звеньями цепи практически одинаков (для пяти разных углов среднее  $\omega = 84(1)^\circ$ ) и существенно меньше, чем в центросимметричных Z-цепях структуры  $\text{UTe}_5$ , в которой  $\omega \approx 112^\circ$ .

Z-цепь с различающимися величинами  $d(\text{Te}-\text{Te})$  в линейных звеньях упрощенно можно рассматривать как совокупность взаимно перпендикулярных гантелей  $\text{Te}_2^{2-}$ , каждая из которых связана с двумя соседними гантелями связями  $\text{Te}/\text{Te}$  (рис. 2д). К такой идеализированной модели наиболее близки Z-цепи в структуре  $\text{BaUTe}_6$  [6], в которых в трех кристаллографически разных “гантелях”  $d(\text{Te}-\text{Te})$  ( $\approx 2.82-2.85 \text{ \AA}$ ) на  $0.36-0.45 \text{ \AA}$  короче, чем межгантельные контакты  $\text{Te}/\text{Te}$  ( $\approx 3.20-3.27 \text{ \AA}$ ). Отметим, что в Z-цепях из “гантелей  $\text{Te}_2^{2-}$ ” каждому атому  $\text{Te}$  формально отвечает средний заряд  $-1$ , что и позволяет записать формулу вещества в виде  $\text{BaU}^{4+}(\text{Te}_2^{2-})_3 = \text{BaU}^{4+}(\text{Te}^-)_6$ . Изоформульным аналогом этого теллурида служит  $\text{CsUTe}_6 = \text{Cs}_2\text{U}_2^{4+}(\text{Te}_2^{2-})(\text{Te}_3^{2-})_2(\text{Te}^-)_4$  [34]. В этой структуре Z-цепи  $(\text{Te}^-)_4$  аналогичны рассмотренным для  $\text{BaU}^{4+}(\text{Te}^-)_6$ , хотя в цепях невозможно выявить “гантели  $\text{Te}_2^{2-}$ ”, так как значения  $d(\text{Te}-\text{Te})$  в звеньях цепи различаются несущественно: короткие равны  $2.979 \text{ \AA}$ , а длинные —  $3.046 \text{ \AA}$  (рис. 2е). Максимальное различие  $d(\text{Te}-\text{Te})$  в однотипных Z-цепях кристаллов  $\text{BaUTe}_6$  и  $\text{CsUTe}_6$  составляет соответственно  $0.45$  и  $0.07 \text{ \AA}$ , хотя средняя длина линейных звеньев в этих цепях (рис. 2д, е) практически совпадает ( $6.06(2)$  и

$6.03(5) \text{ \AA}$ ). Этот факт доказывает, что в Z-цепях, как и в линейных цепях, электронная плотность между атомами  $\text{Te}$  может легко перераспределяться.

Данные о структуре  $\text{CsUTe}_6$  [34] свидетельствуют, что аналоги Z-цепей могут возникать и при ассоциации гантелей  $\text{Te}_2^{2-}$  с тримерами  $\text{Te}_3^{2-}$ , которые содержатся в указанном теллуриде в соотношении  $1 : 2$ . Так, за счет контактов с  $d(\text{Te}/\text{Te}) = 3.125$  и  $3.176 \text{ \AA}$  (соответственно  $k = 0.38$  и  $0.28$ ) каждый димер  $\text{Te}_2^{2-}$  в  $\text{CsUTe}_6$  монодентатно связан с четырьмя тримерами  $\text{Te}_3^{2-}$ . В свою очередь каждый тример соединяет две гантели, в результате образуется гофрированная “лестница” (рис. 2ж, з), “ступенями” которой служат гантели. Альтернативно такую “лестницу” можно рассматривать как димер из двух параллельных Z-цепей, сшитых ковалентными связями  $\text{Te}-\text{Te}$  гантелей  $\text{Te}_2^{2-}$  (рис. 2ж).

Идеальные квадратные сетки  $4^4$  (рис. 2и), в которых атомы  $\text{Te}$  образуют по четыре равноценных связи  $\text{Te}-\text{Te}$ , были выявлены почти полвека назад в тетрагональных или псевдотетрагональных структурах  $\beta\text{-UTe}_3$ ,  $\text{AnTe}_2$  и  $\text{AnTe}_3$ , где  $\text{An} = \text{Np}$ ,  $\text{Pu}$ ,  $\text{Am}$  или  $\text{Cm}$ . Имеющиеся данные показывают, что общая кратность четырех связей  $\text{Te}-\text{Te}$  в этих ди- и трителлуридах составляет  $1.86(11)$  и средний заряд на атоме  $\text{Te}$  равен  $-0.14$ . В связи с этим заметим, что выполненные в последние десятилетия рентгенографические и электронно-дифракционные исследования отдельных  $\text{LnTe}_2$  и  $\text{LnTe}_3$  [46, 47], которые считались изоструктурными аналогами ди- и трителлуридов  $\text{An}$ , подтвердили имевшиеся теоретические представления о неустойчивости гомоатомных квадратных сеток из-за пайерлсовского искажения [36, 48]. В частности, на примере кристаллов  $\text{CeTe}_3$ ,  $\text{PrTe}_3$  и  $\text{NdTe}_3$  было установлено существование  $(3 + 1)\text{D}$  модулированных сверхструктур, обусловленных волнами зарядовой плотности [46]. Результаты суперпространственного кристаллоструктурного анализа показали, что вследствие модуляции “сеток  $4^4$ ” появляется чередование коротких и длинных связей  $\text{Te}-\text{Te}$ . Если учитывать короткие связи  $\text{Te}-\text{Te}$ , то сетки можно рассматривать как совокупности некоторых олигомеров (в частности, тримеров и тетрамеров) и одиночных атомов  $\text{Te}$ . Существенно, что в модулированных сетках суммарная кратность связей  $\text{Te}-\text{Te}$ , образованных одним атомом теллура, как и для идеальных квадратных сеток близка к 2, поэтому, с кристаллохимической точки зрения, такие сетки можно считать электронейтральными. Учитывая, что структурно родственные  $\text{AnTe}_2$  и  $\text{AnTe}_3$  обладают металлической проводимостью [49], по аналогии с теллуридами  $\text{Ln}$  [24] полителлуриды  $\text{An}$  можно



**Рис. 4.** Зависимости  $R_{sd}$  атомов урана в комплексах  $UX_n$  ( $X = S$  [14],  $Se$  [15] или  $Te$ ) от степени окисления ( $\lambda$ ) урана. Линии регрессии описываются уравнением:  $R_{sd}(UX_n) = A - B\lambda(U)$ . В зависимости от природы халькогена ( $S$  (а),  $Se$  (б) и  $Te$  (в)) параметры уравнения соответственно равны:  $A = 1.835, 1.931$  и  $2.050$ ,  $B = 0.045, 0.049$  и  $0.049$ , достоверность аппроксимации  $R^2$  составляет  $0.99, 0.99$  и  $0.98$ .

упрощенно охарактеризовать единой формулой  $(An^{IV}Te)^{2+}(Te_n)^{(2-\Delta)-}(\Delta\bar{e})$ , где соответственно  $n = 1$  или  $2$ , а параметр  $\Delta$  ( $0 \leq \Delta \leq 1$ ) учитывает возможность локализации электронной плотности в сетках из атомов теллура. Например, в предельных случаях при  $n = 2$  и  $\Delta = 1$  для  $AnTe_3$  получим  $(An^{IV}Te)^{2+}(Te_2)^-(\bar{e})$ , а при  $n = 2$  и  $\Delta = 0$  —  $(An^{IV}Te)^{2+}(Te_2)^{2-} = (An^{IV}Te)^{2+}(Te^-)_2$ .

#### АТОМЫ U(V) В ТелЛУРИДАХ

Рассмотренные выше данные позволяют считать, что в структуре  $UTe_5 = U(Te^{1.3-})_2(Te_3)^{2.4-}$  присутствуют атомы  $U(V)$ . Существенно, что по сравнению с атомами  $U(IV)$ , для которых среднее  $R_{sd} \approx 1.85 \text{ \AA}$ , в  $UTe_5$  значение  $R_{sd}$  атомов урана понижено до  $\approx 1.81 \text{ \AA}$  и минимально для обсуждаемой выборки. Дополнительный анализ показал, что такое же низкое  $R_{sd}$  характерно для атомов урана и в других теллуридах, содержащих  $Z$ -цепи, а именно:  $CsUTe_6$  [34] и  $BaUTe_6$  [6]. С позиций СМСК это позволяет все их считать соединениями  $U(V)$ . Для шести неэквивалентных атомов  $U(V)$  с КЧ = 9, содержащихся в этих теллуридах (включая  $UTe_5$ ), среднее  $R_{sd} = 1.812(5) \text{ \AA}$ , тогда как для 42 атомов  $U(IV)$  среднее  $R_{sd} = 1.848(15) \text{ \AA}$  (табл. 2). Общая особенность атомов  $U(V)$  — образование полиэдров ВД одинакового состава  $UTe_9U_2$  с двумя невалентными контактами  $d(U/U) = 4.1(1) \text{ \AA}$ , которым отвечают две параллельные треугольные грани. Отметим, что КЧ = 9 могут проявлять и атомы  $U(IV)$ , однако, как и

следовало ожидать, для них значение  $R_{sd}$  хорошо согласуется с полученными для остальных теллуридов  $U(IV)$ . Примером может служить  $\beta\text{-}UTe_3$  {68416} [49], в котором при КЧ = 9 величина  $R_{sd}(U) = 1.836 \text{ \AA}$ . Поскольку среди изученных теллуридов  $U(IV)$  встречаются соединения с отношением  $Te : U = 5$  и даже 7 (в частности,  $CsTiUTe_5$  [34] и  $Ba_2CrUTe_7$  [5]) с линейными цепями из атомов  $Te$ , то отношение  $Te : U$  не может быть параметром, влияющим на образование атомов  $U(V)$ . На наш взгляд, важнейшим фактором является наличие  $Z$ -цепей, которые обуславливают специфику строения всех теллуридов  $U(V)$ . Во всех случаях в их структуре имеются квазицилиндрические 1D-каналы, поверхность которых образована атомами теллура  $Z$ -цепей. Внутри каналов размещаются атомы  $U(V)$ , которые образуют по девять связей с атомами  $Te$  на поверхности канала, а также два контакта  $U/U$  с ближайшими соседними атомами урана внутри канала. Если не учитывать связи  $U\text{--}Te$ , то атомы  $U$ , заполняющие каждый канал, образуют почти линейные цепи  $\text{--}U\text{--}U\text{--}U\text{--}$  с  $d(U/U) = 4.1(1) \text{ \AA}$ , которые можно рассматривать как 1D-металл, так как расстояния  $U\text{--}U$  между цепями превышают  $6.2 \text{ \AA}$  и в среднем составляют  $\approx 9 \text{ \AA}$ .

Заключение о влиянии  $Z$ -цепей из атомов  $Te$  на реализацию состояния  $U(V)$  подтверждается также имеющимися данными для двух модулированных модификаций  $RbSb_{0.33}U(Te^-)_6$  {93833}, {93834} [50], которые не попали в обсуждаемую выборку из-за статистического размещения атомов  $Rb$  и  $Sb$ . В этих теллуридах тоже имеются  $Z$ -цепи из атомов  $Te$  (рис. 2е), образующие 1D каналы, которые заполнены атомами урана с КЧ = 9. Полиэдры ВД этих атомов также имеют состав  $UTe_9U_2$  и, если не учитывать атомы  $Te$ , связаны общими гранями с  $d(U/U) = 4.1(1) \text{ \AA}$  в линейные цепи  $\text{--}U\text{--}U\text{--}U\text{--}$ , причем все расстояния  $d(U/U)$  между соседними цепями  $> 9 \text{ \AA}$ . Среднее значение  $R_{sd}$  четырех разных атомов урана в модулированных теллуридах равно  $1.815(4) \text{ \AA}$  и в пределах  $\sigma$  совпадает с  $R_{sd}$  ( $1.812(5) \text{ \AA}$ ) шести рассмотренных выше атомов  $U(V)$ .

Вывод о существовании в теллуридах атомов  $U(V)$  подтверждается также однотипным видом зависимости  $R_{sd}$  атомов урана в комплексах  $UX_n$  ( $X = S$  [14],  $Se$  [15] или  $Te$ ) от степени окисления металла (рис. 4). При учете данных для  $U(V)$  линия регрессии для теллуридов проходит практически параллельно аналогичным линиям для сульфидов или селенидов. Отметим, что при переходах  $U(IV) \rightarrow U(V)$  в сульфидах, селенидах и теллуридах величина  $R_{sd}$  атомов урана уменьшается в среднем на  $0.039(3) \text{ \AA}$ .

С позиций СМСК, существование атомов  $U(V)$  в теллуридах с  $Z$ -цепями не вызывает со-

мнений. Однако возникает вопрос, как согласовать формальное распределение зарядов в таких теллуридах с их составом. В связи с этим рассмотрим атом U(V) как  $U^{5+}\bar{e}^*$ , где символом  $\bar{e}^*$  обозначен электрон, обусловивший переход урана в пятивалентное состояние. Какова судьба заряда, который отвечает этому электрону? На наш взгляд, возможны два варианта ответа.

С учетом рассмотренной выше ситуации с линейными цепями, вероятнее всего, что заряд  $\bar{e}^*$  статистически распределен между атомами теллура Z-цепей. В качестве примера рассмотрим  $BaUTe_6$ , формулу которого можно записать в виде:  $Ba^{2+}U^{5+}(\bar{e}^*)(Te^-)_6 = Ba^{2+}U^{5+}(Te^{2-})(Te^-)_5 = Ba^{2+}U^{5+}(Te_6)^{7-} = Ba^{2+}U^{5+}(Te^{1.167-})_6$ . Согласно второй формуле, из-за процесса  $Te^- + \bar{e}^* \leftrightarrow Te^{2-}$ , в любое мгновение заряд  $\bar{e}^*$  может быть локализован на одном из ионов  $Te^-$ , который временно превращается в анион  $Te^{2-}$ . Благодаря быстрому электронному обмену, роль аниона  $Te^{2-}$  равновероятно играет любой из ионов  $Te^-$ , что, по-видимому, можно отразить одной из двух последних формул.

Не исключено также, что заряды  $\bar{e}^*$  участвуют в образовании относительно слабых взаимодействий с  $d(U/U) = 4.1(1) \text{ \AA}$  между атомами урана в указанных выше 1D-цепях  $-U-U-U-$ . Хотя в полиэдрах ВД атомов U в структурах теллуридов граням U/U отвечают  $\Omega(U/U)$  в области 1.3–0.4% от  $4\pi$  ср., в подрешетках из одних атомов урана тем же взаимодействиям с  $d(U/U) = 4.1(1) \text{ \AA}$  соответствуют самые большие телесные углы в области 31–24%, тогда как контактам с  $d(U/U) > 6.2 \text{ \AA}$  отвечают  $\Omega(U/U) < 12\%$ . Возможно, что оба предполагаемых механизма распределения заряда  $\bar{e}^*$  (по связям  $Te-Te$  и взаимодействиям U/U) реализуются и совместно. Можно надеяться, что со временем ответ на вопрос о роли заряда  $\bar{e}^*$  в теллуридах U(V) удастся получить на основании результатов квантово-химических расчетов в рамках одного из приближений (судя по недавнему обзору их уже около 20 [51]) теории функционала плотности (DFT).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают важное преимущество кристаллохимического анализа с помощью полиэдров ВД – возможность с единых позиций количественно характеризовать как химические связи, так и невалентные взаимодействия, причем как внутри-, так и межмолекулярные. Совокупность целого ряда новых дескрипторов ( $R_{sd}$ ,  $D_A$ ,  $G_3$ ,  $\Omega$ ,  $PG$ ), которые обладают четким физическим смыслом и не имеют аналогов в классической кристаллохимии, позволяет с новых позиций рассмотреть ряд проблем химии и стереохимии актинидов. В частности, именно с

помощью параметров полиэдров ВД удалось доказать существование атомов U(VI) в структурно охарактеризованных сульфидах [14] и U(V) – теллуридах. На наш взгляд, можно ожидать, что в перспективе с позиций СМСК удастся получить ответы и на некоторые другие актуальные вопросы кристаллохимии и супрамолекулярной химии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-03-00048а).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaunt A.J., Reilly S.D., Enriquez A.E. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 1. P. 29. <https://doi.org/10.1021/ic701618a>
2. Jones M.B., Gaunt A.J., Gordon J.C. et al. // Chem. Sci. 2013. V. 4. № 3. P. 1189. <https://doi.org/10.1039/C2SC21806B>
3. Behrle A.C., Kerridge A., Walensky J.R. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 24. P. 11625. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01342>
4. Gaunt A.J., Scott B.L., Neu M.P. // Angew. Chem., Int. Ed. 2006. V. 45. № 10. P. 1638. <https://doi.org/10.1002/anie.200503372>
5. Prakash J., Mesbah A., Beard J. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 7. P. 3688. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00338>
6. Prakash J., Lebegue S., Malliakas C.D., Ibers J.A. // Ibid. 2014. V. 53. № 23. P. 12610. <https://doi.org/10.1021/ic502246p>
7. Aakeroy C.B., Bryce D.L., Desiraju G.R. et al. // Pure Appl. Chem. 2019. V. 91. № 11. P. 1889. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0713>
8. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. М.: Мир, 1987–1988.
9. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>
10. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Applied Solid State Chem. 2018. V. 2 (3). P. 2. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>
11. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2018. V. 60. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S1066362218010010>
12. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Ibid. 2018. V. 60. № 3. P. 193. <https://doi.org/10.1134/S1066362218030013>
13. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. // Ibid. 2018. V. 60. № 4. P. 335. <https://doi.org/10.1134/S106636221804001X>
14. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B. // Ibid. 2020. V. 62. № 6. P. 689. <https://doi.org/10.1134/S1066362220060016>

15. *Serezhkin V.N., Albakajaji M., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // *Ibid.* 2020. V. 62. № 4. P. 454.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362220040025>
16. Inorganic Crystal Structure Database. Gmelin-Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2019.
17. Cambridge Structural Database System. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2019.
18. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // *Журн. неорган. химии.* 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
19. *Serezhkin V.N.* // *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds* / Eds. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31–65.
20. *Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V.* // *Acta Cryst.* 2012. V. B68. P. 305.  
<https://doi.org/10.1107/S0108768112014711>
21. *Gerward L., Olsen J.S., Steenstrup S. et al.* // *J. Applied Crystallog.* 1990. V. 23. № 6. P. 515.  
<https://doi.org/10.1107/S00218898900008111>
22. *Serezhkin V.N., Albakajaji M., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 12, P. 1879.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620120153>
23. *Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B.* // *Ibid.* 2019. V. 64. № 8. P. 984.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619080126>
24. *Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. № 2. P. 288.  
<https://doi.org/10.1134/S003602441902050>
25. *McTaggart F.K.* // *Austral. J. Chem.* 1958. V. 11. № 4. P. 471.  
<https://doi.org/10.1071/CH9580471>
26. *Dabos-Seignon S., Benedict U., Heathman S. et al.* // *J. Less-Common Metals.* 1990. V. 160. № 1. P. 35.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90106-T](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90106-T)
27. *Damien D., de Novion C.H., Thevenin T.* // *Crystal Chemistry of An Chalcogenides and Pnictides*, in *A. J. Freeman and C. Keller* (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Elsevier, Amsterdam, 1986. P. 39–95.
28. *Burlet P., Fournier J., Pleska E. et al.* // *J. Physique Colloques.* 1988. V. 49. № C 8. P. 469.  
<https://doi.org/10.1051/jphyscol:19888214>
29. *Oppeneer P.M., Kraft T., Brucs M.S.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. № 19. P. 12825.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.12825>
30. *Pataiya J., Aynyas M., Makode C. et al.* // *AIP Conference Proceedings.* 2015. 1665, 030001.  
<https://doi.org/10.1063/1.4917576>
31. *Prakash J., Tarasenko M.S., Mesbah A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. № 21. P. 11626.  
<https://doi.org/10.1021/ic501795w>
32. *Noël H.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1985. V. 109. № 3. P. 205.  
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)81771-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81771-5)
33. *Noël H.* // *Materials Research Bulletin.* 1984. V. 19. № 9. P. 1171.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90067-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90067-9)
34. *Cody J.A., Ibers J.A.* // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. № 12. P. 3165.  
<https://doi.org/10.1021/ic00116a006>
35. *Pearson W.B.* *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys.* Wiley – Interscience, 1972.
36. *Sheldrick W.S.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012. V. 638. № 15. P. 2401.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.201200241>
37. *Prakash J., Ibers J.A.* // *Ibid.* 2014. V. 640. № 10. P. 1943.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.201400224>
38. *Stoewe K.* // *Ibid.* 1996. V. 622. № 8. P. 1419.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19966220824>
39. *Breeze E.W., Brett N.H., White J.* // *J. Nucl. Mater.* 1971. V. 39. № 2. P. 157.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(71\)90020-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(71)90020-1)
40. *Stoewe K.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1996. V. 622. № 8. P. 1423.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19966220825>
41. *Stoewe K.* // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 127. № 2. P. 202.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0376>
42. *Ward M.D., Mesbah A., Lee M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. № 15. P. 7909. dx.doi.org/  
<https://doi.org/10.1021/ic500599d>
43. *Kim J.-Y., Gray D.L., Ibers J.A.* // *Acta Cryst.* 2006. V. E62. № 5. P. i124.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536806013584>
44. *Damien D.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. V. 36. № 2. P. 307.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80013-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80013-8)
45. *Tougait O., Potel M., Padiou J., Noel H.* // *J. Alloys Compd.* 1997. V. 262–263. P. 320.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00394-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00394-0)
46. *Malliakas C., Billinge S.J.L., Kim H.J., Kanatzidis M.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 18. P. 6510.  
<https://doi.org/10.1021/ja0505292>
47. *Malliakas C.D., Iavarone M., Fedor J., Kanatzidis M.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 11. P. 3310.  
<https://doi.org/10.1021/ja7111405>
48. *Tremel W., Hoffmann R.* // *Ibid.* 1987. V. 109. № 1. P. 124.  
<https://doi.org/10.1021/ja00235a021>
49. *Noël H., Levet J.C.* // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 79. № 1. P. 28.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90246-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90246-6)
50. *Choi K.-S., Kanatzidis M.G.* // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 161. № 1. P. 17.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9261>
51. *Verma P., Truhlar D.G.* // *Trends in Chemistry.* 2020. V. 2. № 4. P. 302  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.02.005>