**Каркасы вместо структур срастания: новые четверные фосфид-платиниды с нетривиальными структурными фрагментами**

***Маханёва А.Ю.1, Захарова Е.Ю.1, Нестеренко С.Н.1, Лысенко К.А.1,2, Кузнецов А.Н.1***

*Аспирант, 3 год обучения*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,   
химический факультет, Москва, Россия*

*2Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
Москва, Россия*

*E-mail: nastya.makhaneva@mail.ru*

Химия пниктогенов – это обширная и многогранная область неорганической химии. Как сами элементы, так и их соединения демонстрируют широкое разнообразие составов и структур, наличие нетривиальных химических связей и электронного строение, которые часто сопровождаются интересными и потенциально полезными физическими свойствами. Благодаря богатому структурному разнообразию пниктидов и их производных при переходе от системы к системе наблюдается непредсказуемость фазовых соотношений, что затрудняет синтез конкретных структур, тем самым увеличивая роль исследовательского синтеза и превращая его в ключевую часть поиска новых соединений. Так, в центре данной работы поиск, кристаллохимический дизайн, направленный синтез и изучение особенностей строения новых четверных фосфид-платинидов.

В целом, в системах R-Pt-M-P (R = Ca, Eu; M = 3*d*-металл или *р*-металл) ранее было известно о существовании соединений со структурой срастания, в частности, относящихся к уникальному структурному типу Eu2Pt7AlP2.95 (пр. гр. *I*4*/mmm*). Структура таких четверных фосфид-платинидов построена путём чередования двух блоков: интерметаллического блока типа AuCu3 и тройного блока типа CaBe2Ge2. В данной же работе при попытке поиска соединений со структурой срастания методом высокотемпературного ампульного синтеза с использованием металлических флюсов   
(Pb и Bi) в системах R-Pt-M-P (R = Ca, Eu; M = Cu, Ni) было получено несколько новых четверных фосфид-платинидов с каркасной структурой, кристаллизующихся в собственных структурных типах.

Так, в системах R-Pt-Cu-P (R = Ca, Eu) был получен ряд четверных фосфид-платинидов, описываемых общей формулой R6Pt21-xCuxP9 (x = 4 - 9). Все эти соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии (пр. гр. *P*2*m*). Их структура представляет собой каркас, образованный атомами платины, меди и фосфора, в полостях которого располагаются атомы европия и кальция, соответственно. Хотя, эти фосфид-платиниды имеют одинаковый структурный мотив, наличие различных соотношений Pt:Cu приводит к различиям во фрагментах, образованных этими атомами. Квантовохимические расчеты электронной структуры предсказывают металлический тип проводимости, анализ функции электронной локализации демонстрирует наличие парных взаимодействий Pt-Pt, Pt-P и Cu-P, что позволяет считать каркас ковалентным.

В системе Eu-Pt-Ni-P были обнаружены кристаллы другого четверного фосфид-платинида состава Eu6Pt29.25Ni17P22, который кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. *Fmm*). Кристаллы близкого состава были получены и в системе Ca-Pt-Ni-P. Архитектура данного соединения довольно сложна и может быть описана в терминах образования составных гетероэлементных «суперкубооктаэдров», образованных атомами европия и включающих более простые фрагменты. В структуре можно выделить два типа таких кубооктаэдров с разным наполнением из полиэдров, причем разные кубооктаэдры в структуре располагаются в шахматном порядке. Между кубооктаэдрами пустоты имеют также высокосимметричную форму - октаэдров, внутри которых также присутствуют полиэдры из атомов со связывающими расстояниями.

Новые соединения, полученные в работе, существенно обогащают структурную химию фосфид-платинидов и иллюстрируют непредсказуемость их мотивов.