

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

ЗАПОЛНЕНИЕ КАНАЛОВ ЦЕОЛИТНОГО КАРКАСА В ТРИГОНАЛЬНОМ
ПОЛЯРНОМ НОНАБОРАТЕ $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$ © 2023 г. А. П. Топникова^{1,*}, Е. Л. Белоконева¹, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹, Л. В. Зорина²¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия* E-mail: nastya_zorina@rambler.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 12.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Кристаллы нового тригонального бората $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$ (пр. гр. $P31c$, $a = 10.23684(15)$, $c = 8.72926(13)$ Å) получены в условиях мягкого гидротермального синтеза. Исследовано заполнение каналов в каркасе полярного нонабората. Оно отличается от установленного ранее и соответствует основным особенностям данного структурного типа. Сохраняются молекулы сассолина в канале, и присутствует дополнительная ОН-группа, которая входит в координацию Ва.

DOI: 10.31857/S0023476123020200, EDN: BSWCKC

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы боратов вызывают большой интерес в материаловедении, так как обладают целым рядом различных физических и химических свойств: лазерными, магнитными, люминесцентными, нелинейно-оптическими, ионопроводящими. В то же время способность бора иметь двоякую координацию определяет большое разнообразие анионных радикалов, что позволяет ожидать новых находок в данном классе соединений.

Согласно базам данных [1, 2] известно большое количество Ва-боратов, которые активно исследуют во всем мире: России, Китае, США, Франции, Австрии, Германии. Гидротермальный синтез является наиболее эффективным и часто используемым методом получения кристаллов этих соединений. Ва-бораты, среди которых преобладают соединения со сложными каркасными и слоистыми структурами, содержат различные анионные радикалы. Согласно систематике боратов [3] структуры делят по основным строительным блокам на различные классы, такие как орто-, диорто-, три-, тетра-, пента-, гексабораты. В последние годы было исследовано большое количество сложных боратов с несколькими типами блоков в одной структуре, относящихся к классу полиборатов. К данному классу можно отнести такие соединения, как $\text{Ba}_2[\text{B}_{10}\text{O}_{17}]$ [4], $\text{Ba}_2\text{Li}[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ [5], $\text{BaBi}_2[\text{B}_4\text{O}_{10}]$ [6], $\text{Ba}_{0.975}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})(\text{O}_{0.975}\text{Br}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$ [7], $\text{Ba}_2[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2][\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH}_4)](\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [8],

$\text{Li}_9\text{Ba}[\text{B}_{15}\text{O}_{27}](\text{CO}_3)$ [9], $\text{Ba}_{5.5}\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$ [9], $\text{Ba}_4\text{K}_2\text{Zn}_5[(\text{B}_3\text{O}_6)_3(\text{B}_9\text{O}_{19})]$ [10] и другие [11]. Для них характерны нелинейно-оптические, ионопроводящие и люминесцентные при вхождении редкоземельных элементов свойства.

Синтез Ва, Na-бората был повторен с целью получения более качественных кристаллов и проверки структурных данных о заполнении крупных каналов каркаса. Ранее структура была определена как разупорядоченная и низкосимметричная по сравнению с тригональными представителями [12].

В настоящей работе приведены условия гидротермального синтеза и расшифровка структуры новых кристаллов Ва, Na-бората, сопоставлены особенности заполнения каналов родственных боратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, состав и свойства кристаллов. Кристаллы нового бората получены в гидротермальных условиях при температуре 280°C и давлении ~ 70 атм. Коэффициент заполнения автоклава выбран таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Массовое соотношение исходных компонентов составляло $\text{BaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$, взятых в количестве 1.0 г (6.5 ммоль) и 1.0 г (14.4 ммоль) соответственно. Небольшое количество NaNO_3 (0.3 г, 3.5 ммоль) и NaF (0.2 г, 4.8 ммоль) было добавлено в раствор в качестве минерализатора. Отношение твердой и жидкой фаз составляло 1 : 5. Синтез проводили в стан-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$

Химическая формула	$\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$
<i>M</i>	880.15
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Тригональная, <i>P31c</i> , 2
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	10.23684(15), 8.72926(13)
<i>V</i> , Å ³	792.21(3)
<i>D_x</i> , г/см ³	3.669
Излучение; λ, Å	MoK α ; 0.71073
μ , мм ⁻¹	7.523
<i>T</i> , К	161(2)
Размер образца, мм	0.019 × 0.035 × 0.470
Дифрактометр	Oxford Diffraction Gemini R Ω
Тип сканирования	Ω
θ_{max} , град	37.454
Пределы <i>hkl</i>	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Количество рефлексов: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁)/ <i>c I</i> ≥ 3 $\sigma(I)$ (<i>N</i> ₂), <i>R</i> _{int}	15047/2725/2650, 0.0311
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0309P)^2 + (3.2212P)]$, $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$
Число параметров	100
<i>R</i> / <i>wR</i> по <i>N</i> ₁	0.0290, 0.0708
<i>R</i> / <i>wR</i> по <i>N</i> ₂	0.0277, 0.0701
<i>S</i>	1.175
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	–2.111/3.380
Программы	SHELX [14] (WinGX [15])

дартном автоклаве объемом 7 см³, футерованном фторопластом. Длительность эксперимента составила 14 сут, что было необходимо для полного завершения реакции. Значение pH, измеренное после прохождения реакции, было равно 3.

Под бинокулярным микроскопом обнаружены бесцветные прозрачные игольчатые кристаллы, дающие веерообразные сростки размером до 0.25 мм. Состав кристаллов был определен с помощью рентгеноспектрального анализа в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микрозондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV и показал присутствие атомов Ba и Na.

Рентгеноструктурное исследование. Для монокристалльного рентгеноструктурного анализа Ba,Na-силиката выбран небольшой кристалл игольчатой формы размером 0.019 × 0.035 ×

× 0.470 мм. Параметры измерены на дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором. Набор дифракционных данных получен при температуре 161 К в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R с CCD-детектором. Обработка данных выполнена по программе CrysAlisPro [13].

Структура Ba,Na-силиката расшифрована прямыми методами с помощью программы SHELXS [14] комплекса WinGX [15] в тригональной группе *P31c* (№ 159). Установлены позиции атомов Ba, Na, B1–B3 и атомов кислорода O1–O7, из которых атом O6 входит в OH-группу и в координацию только атомов Na и Ba. Из разностного синтеза электронной плотности были добавлены атом B4 и координирующий его по треугольнику атом O8(OH). Полученная на этом этапе модель отвечала исследованным ранее Pb- и Pb,Ba-боратам [16, 12], позиции атомов Na совпадали с моделью [12]. Однако наблюдались отличия: был локализован дополнительный атом кислорода O9, который находился на достаточно большом расстоянии от остальных атомов и был задан как атом, входящий в дефицитную OH-группу, на основе анализа высоты пика на картах разностного синтеза электронной плотности и полученных тепловых смещений. Немного завышенный параметр тепловых смещений атома Na позволил задать неполную заселенность позиции 0.9 и сбалансировать итоговую формулу соединения. Структурную модель уточняли методом наименьших квадратов по программе SHELXL [17] комплекса WinGX [15] в анизотропном приближении параметров смещений для всех атомов, кроме O9. Фактор уточнения составил *R* = 2.77%. Заключительная кристаллохимическая формула исследованного бората – $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{0.9}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$, *Z* = 2.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты атомов и параметры атомных смещений – в табл. 2, основные межатомные расстояния – в табл. 3. Полная информация о структуре находится в базе данных CCDC (CSD) [1], номер депозита 2212563. Рисунки выполнены с использованием программы ATOMS [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурный тип изученного соединения был впервые обнаружен для тригонального $\text{Pb}_3(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$ (пр. гр. *P31c*) [19, 16]. При вхождении небольшого количества Ba в структуру $(\text{Pb}_{2.1}\text{Ba}_{0.9})(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$ тригональная симметрия сохраняется, и канал заполнен $\text{B}(\text{OH})_3$ -группами [12]. Та же пространственная группа и заполнение каналов установлены для практиче-

Таблица 2. Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений в структуре $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$

Атом	Заселенность	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$
Ba	1.0	0.11900(3)	0.38548(4)	0.570(2)	0.01152(7)
Na	0.9	0.333333	0.666667	0.283(2)	0.0106(8)
B1	1.0	0.3975(6)	0.4294(6)	0.883(2)	0.0052(7)
B2	1.0	0.2108(6)	0.5035(6)	0.920(2)	0.0057(7)
B3	1.0	0.3063(6)	0.4263(6)	0.146(2)	0.0052(7)
B4	1.0	0	0	0.8527(3)	0.093(16)
O1	1.0	0.3926(4)	0.3920(4)	0.552(2)	0.0063(5)
O2	1.0	0.333333	0.666667	0.901(2)	0.0046(9)
O3	1.0	0.7943(4)	0.2604(4)	0.589(2)	0.0047(5)
O4	1.0	0.2529(4)	0.4091(4)	0.836(2)	0.0053(5)
O5	1.0	0.3243(4)	0.4319(4)	0.302(2)	0.0058(5)
O6(OH)	1.0	0.333333	0.666667	0.536(2)	0.0072(10)
O7	1.0	0.9303(4)	0.4120(4)	0.363(2)	0.0052(5)
O8(OH)	1.0	0.0031(13)	0.1368(11)	0.853(3)	0.173(12)
O9(OH)	0.3	0.139(4)	0.095(4)	0.601(3)	0.053(7)*

* Изотропные тепловые смещения атома

ски идентичного по составу $(\text{Pb}_{2.16}\text{Ba}_{0.84})(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$ и для чисто бариевого нонабората $\text{Ba}_3(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$ [20]. Кристалл нового тригонального $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$ близок по составу к исследованному ранее $\text{Ba}_3\text{Na}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_4]$ [12], структура которого уточнена в моноклинной и триклинной группах. Понижение симметрии было обусловлено заполнением крупных каналов с разупорядочением и нарушением тригональной симметрии. Все структуры имеют анионный радикал, составленный из нонаборатных блоков 9 : $[(6\text{T}) + 3\Delta]$, представленных шестью тетраэдрами и тремя дополнительными треугольниками, которые соединяются по вершинам в полярный каркас цеолитного характера с крупными полостями (рис. 1). В исследованной структуре атомы Ba располагаются у стенок каналов, позиции атомов Na также совпадают с установленными в [12]. Они координированы атомами O и OH-группами и имеют высокие координационные числа (КЧ): $\text{KЧ}_{\text{Ba}} = 8$ с расстояниями от 2.622 до 3.02 $\text{\AA}$, $\text{KЧ}_{\text{Na}} = 7$ с расстояниями от 2.211 до 2.468 $\text{\AA}$. В центрах пустот находятся изолированные треугольники $[\text{B}(\text{OH})_3]$ — молекулы сассолина H_3BO_3 с плоскостями, параллельными *ab*. Однако в исследованном ранее Ba,Na-соединении наиболее вероятной была тетраэдрическая координация канального атома B4 — за счет этого сохранялась электронейтральность формулы при вхождении Na. Наблюдалось разупорядочение атомов бора,

Таблица 3. Основные межатомные расстояния B—O в структуре $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$

Атомы	Расстояния, $\text{\AA}$
B1O ₄ -тетраэдр	
B1—O4	1.447(6)
B1—O5	1.469(6)
B1—O7	1.479(6)
B1—O1	1.517(6)
$\langle \text{B1—O} \rangle$	1.478
B2O ₄ -тетраэдр	
B2—O4	1.437(6)
B2—O7	1.443(6)
B2—O2	1.516(5)
B2—O3	1.516(6)
$\langle \text{B2—O} \rangle$	1.478
B3O ₃ -треугольник	
B3—O1	1.367(6)
B3—O5	1.372(6)
B3—O3	1.376(6)
$\langle \text{B3—O} \rangle$	1.371
B4(OH) ₃ -треугольник	
B4—O8 × 3	1.385(1)
$\langle \text{B3—O} \rangle$	1.385

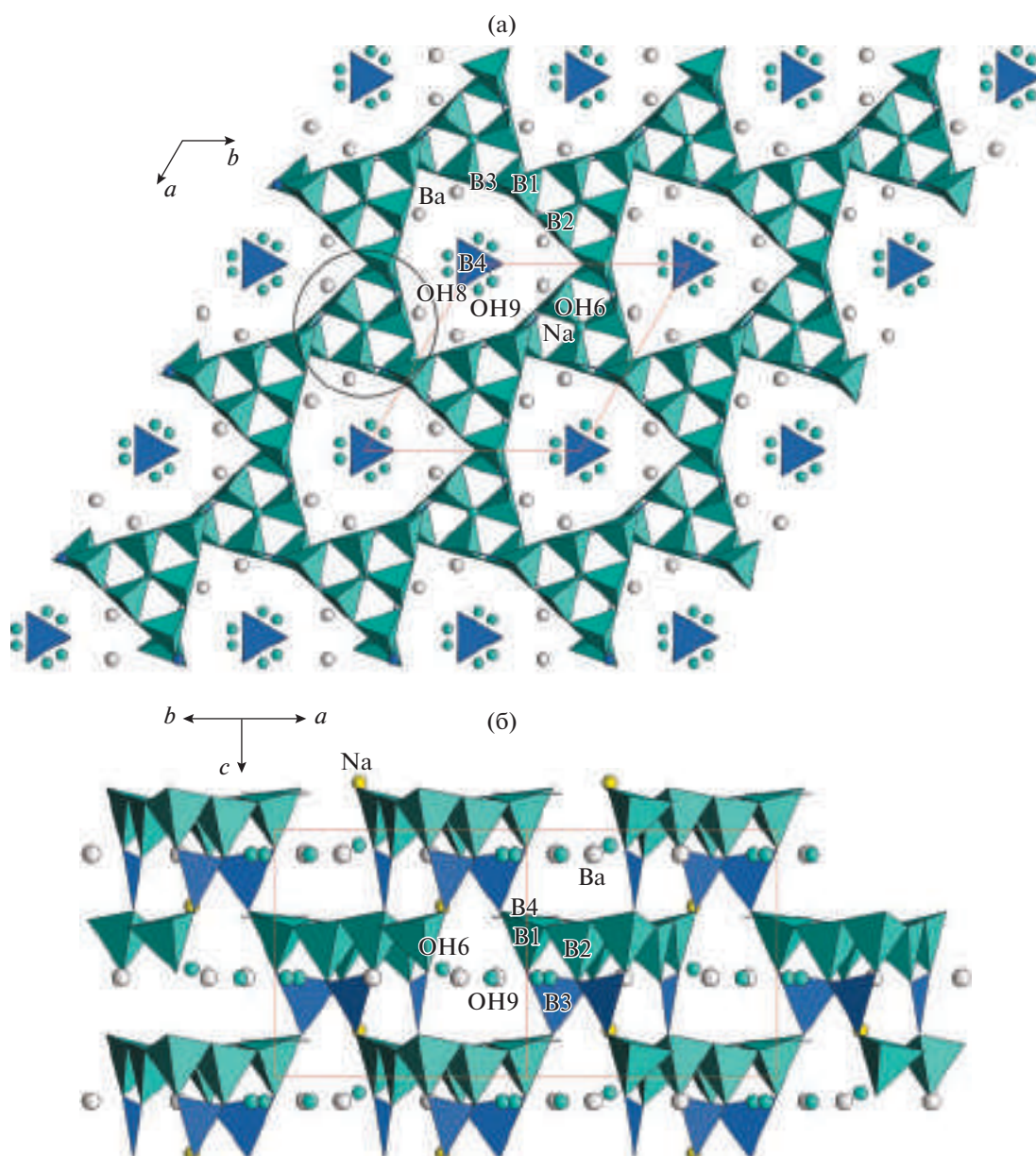


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{V}(\text{OH})_3]$ в проекциях на плоскость ab (а) и параллельно оси c (б). Показаны VO_4 -тетраэдры и VO_3 -треугольники каркаса и группы сассолина, атомы Ba, Na и OH-группы обозначены шариками.

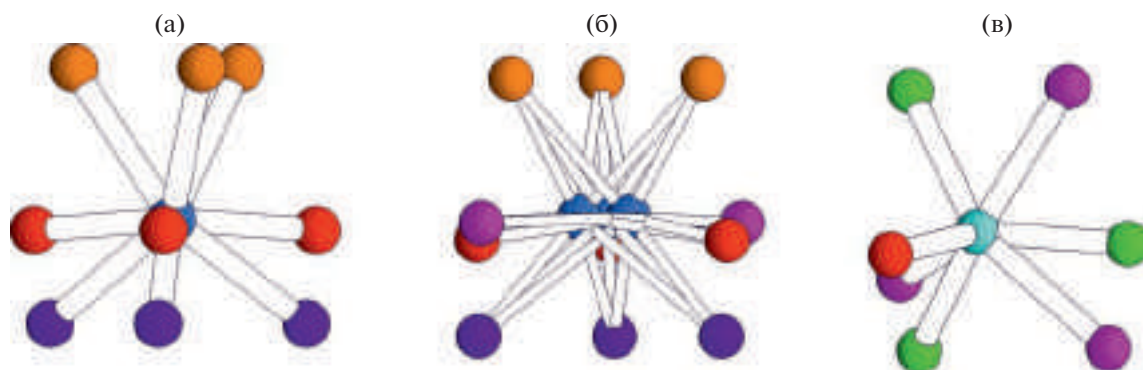


Рис. 2. Статистически заселенные тетраэдры в канале структур $\text{Ba}_3\text{Li}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{V}(\text{OH})_4]$ (а), $\text{Sr}_3\text{Na}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{V}(\text{OH})_4]$ (б) и $\text{Ba}_3\text{Na}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{V}(\text{OH})_4]$ (в).

которые статистически заселяли два тетраэдра, что нарушало тригональную симметрию (рис. 2а). В рассматриваемом случае пр. гр. $P31c$ сохраняется, однако имеет место треугольная координация атома В4. Дополнительная ОН-группа входит в канал структуры, координируя атом Ва на расстоянии $\sim 3.08 \text{ \AA}$, и компенсирует дефицит атомов Na.

В последнее время исследованы два новых нонабората: $\text{Ba}_3\text{Li}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_4]$ (исследован дважды [21, 22]), и $\text{Sr}_3\text{Na}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_4]$ [23]. Все три структурных исследования регистрировали тетраэдрическую координацию атома бора в каналах структуры при сильном разупорядочении координирующих атомов кислорода и даже атома В в Sr_3Na -нонаборате, что близко к результату, полученному для $\text{Ba}_3\text{Na}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_4]$ в [12] (рис. 2).

Основной отличительной особенностью синтеза Ba_3Na -бората, изученного в настоящей работе, от опубликованного ранее является использование нитрат-фторидных гидротермальных растворов вместо карбонат-фторидных, что позволило получить более качественные кристаллы. Данные условия являются наиболее оптимальными для синтеза боратов представленного семейства. Соединения $\text{Ba}_3\text{Li}(\text{OH})(\text{B}_9\text{O}_{16})[\text{B}(\text{OH})_4]$ и $\text{Sr}_3\text{Na}(\text{OH})(\text{B}_9\text{O}_{16})[\text{B}(\text{OH})_4]$ также были получены в присутствии в растворах ионов NO_3^- и F^- в качестве минерализаторов.

ВЫВОДЫ

В результате повторно проведенных опытов по гидротермальному синтезу получен тригональный борат $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$, дополняющий семейство тригональных каркасных нонаборатов, которые привлекают внимание исследователей благодаря высоким нелинейно-оптическим характеристикам, впервые исследованным в [12]. Для данного семейства нонаборатов при отсутствии в составе щелочных металлов наблюдается вхождение группы сассолина в канал. В новой структуре заселение каналов более сбалансировано по сравнению с исследованными ранее соединениями, содержащими разупорядоченные атомы щелочных металлов. Результаты говорят о влиянии условий роста на формирование кристаллов, а также о возможности ионного обмена в семействе, которое обладает выраженными нелинейно-оптическими свойствами.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в определении параметров с использованием дифрактометра XCalibur S кафедры кристаллографии (МГУ), а также со-

трудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

Работа выполнена частично в рамках госзадания ИФТТ РАН (Зорина Л.В.), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00702 А) (А.С. Волков).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>, <http://www.fiz-karlsruhe.de>
2. Crystallography Open Database. crystallography.net/cod
3. Christ C.L., Clark J.R. // Phys. Chem. Miner. 1977. V. 2. P. 59.
4. Liu L., Su X., Yang Y. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 8905.
5. Smith R.W., Keszler D.A. // Mater. Res. Bull. 1989. V. 24. P. 725.
6. Bubnova R.S., Krivovichev S.V., Filatov S.K. et al. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 596.
7. Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Димитрова О.В. // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 70.
8. Wei Q., Sun L., Zhang J., Yang G.-Y. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 7911.
9. Heyward C., McMillen C.D., Kolis J. // J. Solid State Chem. 2013. V. 203. P. 166.
10. Chen X., Wu L., Chang X., Xiao W. // Solid State Sci. 2014. V. 27. P. 47.
11. Топникова А.П., Белоконева Е.Л. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 2. С. 204.
12. Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Димитрова О.В. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 860.
13. Agilent (2014). CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
14. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
15. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 849.
16. Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Борисова Т.А., Димитрова О.В. // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. С. 1788.
17. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
18. Dowty E. ATOMS. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA, 2006.
19. Grube H.H. // Fortsch. Mineral. 1981. B. 59. S. 58.
20. Lu J., Shi G., Wu H. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 20259.
21. Wu Ch., Song J., Li L. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 8189.
22. Wei Q., Wang J.-J., He Ch. et al. // Chem. Eur. J. Commun. 2016. V. 22. P. 10759.
23. Wu Ch., Jiang X., Lin L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 52. P. 27151.