

УДК 548.3:546.16

О ДВОЙСТВЕННОЙ ФУНКЦИИ АНИОНОВ В КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСЕ СОЕДИНЕНИЙ — СТРУКТУРО-НАПРАВЛЯЮЩЕЙ И СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ**В.В. Бакакин***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: bakakin@niic.nsc.ru

Статья поступила 20 февраля 2017 г.

С позиций современных катионно-каркасных представлений рассмотрен кристаллогенезис трех групп структур фторидо-ортоборатов (и аналогов) с крупными катионами. Их катионные каркасы темплатированы стерически жесткими боратыми анионами и построены по "антицеолитному" принципу. Полости канального или слоистого типа содержат разнообразные по составу и конфигурации компоненты с основной функцией компенсаторов заряда. Как пример разнофункциональности *одинаковых* анионов — структуры $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$ и $\text{La}_3\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_5$. В них два сорта (BO_3) генерируют катионный каркас, а третий сорт — в готовых каналах (!) — стабилизирует его.

DOI: 10.15372/JSC20170513

Ключевые слова: катионные каркасы, темплаты, ортобораты, фторидобораты бария, фторидобораты свинца, антицеолиты.

ВВЕДЕНИЕ

В кристаллохимии неорганических соединений в последние годы активизировалось применение катионно-каркасного представления [1], которое дает возможность по-своему трактовать особенности организации кристаллических структур. Этот подход продуктивно использован, например, в ряде работ с участием автора по фторидо-ортоборатам бария—стронция и карбонатам кальция—натрия [2—8]. Катионные каркасы (катионные подрешетки) формируются таким образом, чтобы создать для анионов — в первую очередь комплексных — полости соответствующей конфигурации. Тип полости, т.е. координационное окружение анионов, согласуется с характеристиками катионов М. Так, треугольный анион $(\text{BO}_3)^{3-}$ можно считать стерически жесткой структурной единицей. Его О-вершины валентно насыщены до 1-, и остающийся заряд компенсируется связями О—М, валентные усилия которых определяются зарядом катиона M^{n+} и его координационным числом $\text{M}^{[\text{KЧ}]}$. У крупных катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} с высокими КЧ номинальная средняя величина валентного усилия связи катион—анион $\sim 0,22$. И для баланса валентных усилий каждому атому кислорода $(\text{BO}_3)^{3-}$ оптимально иметь в ближайшем окружении — помимо B^{3+} — еще по четыре-пять катионов M^{2+} . Типичная реализация такой координации — расположение треугольника $(\text{BO}_3)^{3-}$ в катионной полости, имеющей форму тригональной призмы с двумя или тремя "шапками". Такие полости в основном и образованы (Ba,Sr)-подрешеткой для анионов $(\text{BO}_3)^{3-}$. Рассмотрение катионных упаковок как совокупности полостей-пустот используется далее при сравнительном анализе выбранных групп соединений. Согласно методу кристаллографического анализа соединений [9] полезно также выделение в катионных подрешетках систем двумерных атомных сеток.

При кристаллогенетическом анализе ряда фторидо-ортоборатов крупных катионов [10] выявлено, что внекаркасные анионные ассоциаты могут дифференцироваться относительно их структурно-направляющей функции на ведущие (темплатные) и подчиненные. Было также подтверждено [8], что разнофункциональность анионов особенно наглядна в катионных каркасах с полостями канального типа. Для подобных соединений был использован термин "антицеолиты": в противоположность цеолитам они характеризуются положительно заряженным каркасом и отрицательно заряженными гостевыми компонентами в его полостях.

Цель данной работы — на основе сравнительного кристаллохимического анализа нескольких групп антицеолитных соединений развить намеченные представления, имеющие прогностический интерес для направленного синтеза новых материалов.

ОБСУЖДЕНИЕ

Бораты и аналоги с катионным каркасом $[M_6(TO_3/TO_4)_3X]$. Эта группа, содержащая кристаллографические и кристаллохимические характеристики девяти соединений, ранее рассмотрена в работе [10]. Сейчас к ней добавились еще два соединения — с $X = Cl$ и Br [11]. В таблице приведены семь представителей с разным набором как каркасообразующих, так и стабилизирующих компонентов. Их параметры лежат в пределах a 10,5—11,5 Å, c 6,4—7,6 Å, пространственная группа $P6_3mc$. Катионная подрешетка состоит из чередующихся вдоль оси c

Примеры соединений с двойственной кристаллогенетической функцией компонентов

№	Соединение	Катионный каркас и структурно-направляющие компоненты	Стабилизирующие компоненты в полостях	Литература
Бораты и аналоги с каркасом $[M_6(TO_3/TO_4)_3X]^a$				
1	$Sr_7(BO_3)_3(SiO_4)(CN)$	$[Sr_6(BO_3)_3(CN)]^{2+}$	$ Sr(SiO_4) ^{2-}$	[12]
2	$Ba_7(BO_3)_3(SiO_4)Cl$	$[Ba_6(BO_3)_3Cl]^{2+}$	$ Ba(SiO_4) ^{2-}$	[11]
3	$Ba_4Cs_3(CO_3)_3F_5$	$[Cs_3Ba_3(CO_3)_3F]^{2+}$	$ Ba(F_4) ^{2-}$	[14]
4	$Ba_7(BO_3)_{4-x}F_{2+3x}$ $x = 0,5; Ba_7(BO_3)_{3,5}F_{3,5}$	$[Ba_6(BO_3)_3F]^{2+}$	$ Ba(F_4)_{0,5}(BO_3F)_{0,5} ^{2-}$	[2]
5	$La_3Ca_3(BO_3)_5$	$[La_3Ca_3(BO_3)_3(BO_3)]^{3+}$	$ (BO_3) ^{3-}$	[13]
6	$Ca_7K(SiO_4)_3F_3$	$[Ca_6(SiO_4)_3Ca]^{2+}$ ⁶	$ KF_3 ^{2-}$	[15]
7	$Na_7Sn(SO_4)_3F_3$	$[Na_6(SO_4)_3Na]^{1+}$	$ SnF_3 ^{1-}$	[16]
Борато-фториды бария с каркасом $[Ba_{12}(BO_3)_6]$				
8	$Ba_3(BO_3)_{2-x}F_{3x}$ $x = 0,2; Ba_{12}(BO_3)_{7,2}F_{2,4}$	$[Ba_{12}(BO_3)_6]^{6+}$	$ F_{2,4}(BO_3)_{1,2} ^{6-}$	[8]
8'	$x = 0; Ba_{12}(BO_3)_8$ ^b	$[Ba_{12}(BO_3)_6]^{6+}$	$ (BO_3)_2 ^{6-}$	[8]
9	$NaBa_{12}(BO_3)_7F_4$	$[Ba_{12}(BO_3)_6]^{6+}$	$ NaF_4(BO_3) ^{6-}$	[17]
10	$LiBa_{12}(BO_3)_7F_4$	$[Ba_{12}(BO_3)_6]^{6+}$	$ LiF_4(BO_3) ^{6-}$	[17]
Борато-фторидо-оксиды свинца с субслоистым каркасом $[Pb_6(BO_3)_2]$				
11	$Pb_6AlB_2O_7F_7$	$[Pb_6(BO_3)_2]^{6+}$	$ F_2(AlOF_5) ^{6-}$	[18]
12	$Pb_6O_2(BO_3)_2(SO_4)$	$[Pb_6(BO_3)_2]^{6+}$	$ O_2(SO_4) ^{6-}$	[19]
13	$Pb_3(BO_3)OF$	$[Pb_6(BO_3)_2]^{6+}$	$ O_2F_2 ^{6-}$	[20]
14	$Pb_6(BO_3)_3OF$	$[Pb_6(BO_3)_2]^{6+}$	$ O(BO_3)F ^{6-}$	[21]

^a $M = Ba, Sr, Ca, La, Cs, Na$. $(TO_3) = (BO_3)$, $(CO_3)/X = (BO_3)$, (CN) , F , Cl , Br . $(TO_4) = (SiO_4)$, $(SO_4)/X = Ca, Na$. Жирным выделены M , курсивом — X .

⁶ Для лучшего понимания связи с предыдущим боратом можно представить в виде $[Ca_6(SiO_3)(O_3Ca)]^{2+}$.

^b Как неустойчивый крайний член серии.

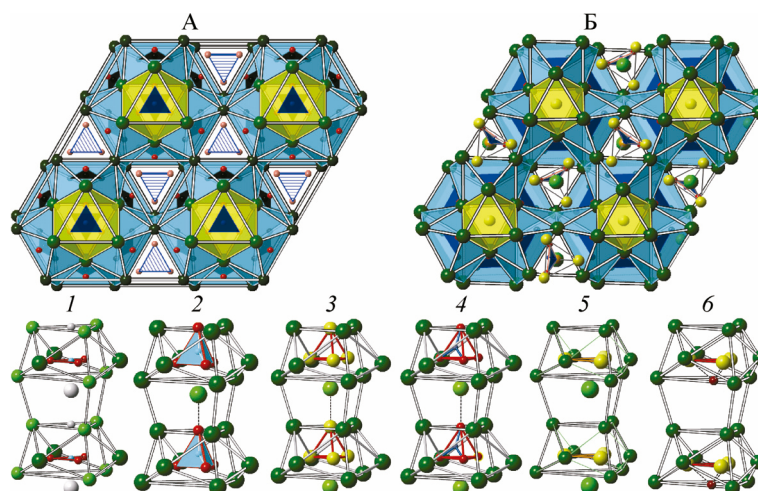


Рис. 1. Структуры боратов и аналогов с каркасом $[M_6(TO_3/TO_4)_3X]$: $La_3Ca_3(BO_3)_5$ (А) и $Ba_7(BO_3)_{3.5}F_{3.5}$ (Б) в проекции $[001]$. Тонирован катионный каркас. Состав канальных полостей в соединениях с данным каркасом: (BO_3) (1), $Ba(SiO_4)$ (2), BaF_4 (3), $(BO_3)F$ (4), $K\Box F_3$ (5), $Sn^{II}F_3$ (6)

M_6 -сеток, содержащих четырехугольные, треугольные и шестиугольные петли в соотношении 3:2:1. При наложении смежных сеток образуются этажи (два на период c), составленные катионными полостями трех типов: 1) октаэдрами; 2) двухшапочными тригональными призмами; 3) пирамидально скошенными тригональными призмами плюс такими же с тремя шапками.

На рис. 1 даны структуры "чистого" бората $La_3Ca_3(BO_3)_5$ [12] и смешанного борато-фторида $Ba_7(BO_3)_{3.5}F_{3.5}$ [2]. Базисные структурные блоки $[M_{12}(BO_3)_6(X)_2]$ тонированы. Их центральная часть — колонка октаэдров M_6 , в которых располагаются компоненты X ; здесь это F^- или $(BO_3)^{3-}$. Колонку облегают по всем наклонным граням октаэдров двухшапочные тригональные призмы с *темплатами* (BO_3) внутри. Общими шапочными гранями призмы объединены и между собой с образованием массивных колонн вокруг осевых M_6 -колонок. Такие базисные колонны за счет объединения шести боковых ребер $M-M$ связываются в единый $[M_{12}]$ -каркас. И при его образовании на стыках каждых трех колонн остаются полости канального типа — из пирамидально скошенных тригональных призм плюс таких же, расширенных шапками. В этих "готовых" полостях уже не обязаны находиться формирующие их темплаты, и достаточно только присутствия компонентов, способных вписаться в данную конфигурацию и компенсировать положительный заряд каркаса. Как видно из соответствующего столбца таблицы, набор таких компонентов очень разнообразен. В большинстве случаев это связанные катионно-анионные ассоциаты; дополнительные катионы, химически идентичные основным, относятся к другому кристаллографическому сорту. В боратофториде бария $Ba_7(BO_3)_{4-x}F_{2+3x}$ внекаркасная составляющая имеет переменный состав, статистически разупорядоченный, что служит дополнительным аргументом в пользу аналогии с цеолитами.

Особый интерес представляет борат лантана—кальция. Его структура, в отличие от всех других, дает пример разнофункциональности *одинаковых* анионов. В ней два сорта (BO_3) генерируют катионный каркас, а третий сорт — в готовых каналах (!) — стабилизирует его. Без сравнительного анализа данной группы соединений такой вывод был бы труднопредсказуем.

Борато-фториды бария с каркасом $[Ba_{12}(BO_3)_6]^{6+}$. Соединения в группе можно подразделить на две подгруппы: содержащие квадратные ассоциаты $(Li,Na)F_4$ (тетрагональная метрика элементарной ячейки (э.я.), $I4/mcm$) и содержащие фторидные ассоциаты переменной конфигурации (ромбическая квазитетрагональная метрика э.я., $Pbam$). Линейные параметры близки: $a, b \approx 13,60 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c \approx 14,95 \pm 0,07 \text{ \AA}$. Катионный каркас топологически идентичен.

В основе распределения катионов Ba лежат перпендикулярные $[001]$ сетки из треугольных, четырехугольных и пятиугольных петель в соотношении 4:2:4 (см. узор из темных шариков на

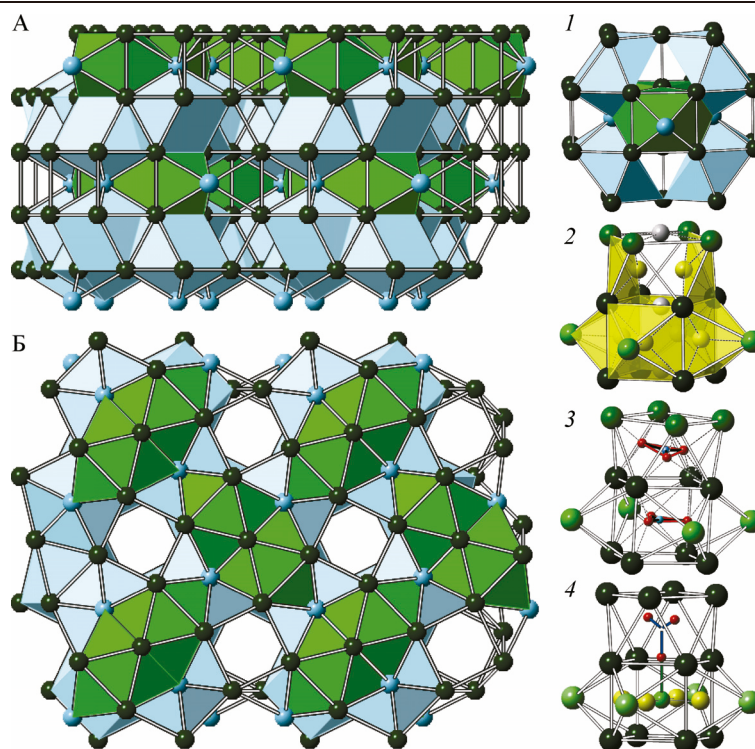


Рис. 2. Структура борато-фторидов бария с каркасом $[\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6]^{6+}$: чередование этажей с Ва-полиэдрами, темплатированными анионами (BO_3) двух сортов (А); проекция вдоль оси c (Б). Тонирован каркас, анионная компонента в каналах опущена. Структурный базисный блок $[\text{Ba}_{32}(\text{BO}_3)_2(\text{BO}_3)_4]$ (1); анионы $\text{F}^{(5y)}$ и $\text{F}^{(4)}$ в канальных полостях в структуре $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_{7.2}\text{F}_{2.4}$ (2); анионы (BO_3) в тех же канальных полостях $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_{7.2}\text{F}_{2.4}$ (3); каналные $(\text{BO}_3)\text{NaF}_4$ в структуре $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ (4)

рис. 2, Б). На период $c \approx 15 \text{ \AA}$ приходится четыре такие сетки, чередующиеся по закону ...ААВВ... (см. рис. 2, А). Попарно они наложены плоскостью m с образованием "призматического" этажа структуры. В нем пентагональные призмы центрированы дополнительными катионами Ва — вставной сеткой из квадратно-ромбических петель (см. светлые шарики на рис. 2, Б). Эти катионы Ва служат шапками у тригональных призм. В итоге в этаже содержатся спаренные трехшапочные тригональные призмы, темплатированные (BO_3) (тонированы зеленым на рис. 2 — $[\text{Ba}_{14}(\text{BO}_3)_2]$). На их стыках оставлены полости с конфигурацией квадратной призмы с четырьмя шапками. Трехсеточные призматические этажи сдвинуты относительно друг друга, и промежуточные двухсеточные этажи условно можно назвать антипризматическими, так как в них четырехугольные петли перекрываются с образованием антипризмы. Эти этажи сформированы анионами (BO_3) другого сорта: в одношапочных тригональных призмах, которые, однако, дополнены до восьмивершинников еще одним катионом Ва — из смежных этажей*. В итоге катионный каркас может быть собран из базисных блоков $[\text{Ba}_{32}(\text{BO}_3)_2(\text{BO}_3)_4]$ (см. рис. 2, 1). На стыках каждых четырех блоков остаются полости канального типа — из чередующихся четырехшапочных квадратных призм и квадратных антипризм. И в них размещаются компоненты-стабилизаторы: анионные ассоциаты, функция которых компенсировать положительный заряд каркаса по "антицеолитному" принципу (см. рис. 2, 2, 3, 4). Позиции всех $(\text{BO}_3)^{3-}$ разупорядочены. В боратофториде (см. таблицу, № 8) количество $(\text{BO}_3)^{3-}$ и F^{1-} переменны, а фторидные ассоциаты также разупорядочены и конфигурационно атипичны, что является следствием вхождения их в подготовленные полости.

* Кристаллогенезис структур с подобным чередованием призматических и антипризматических катионных этажей подробно рассмотрен на примере ортоборатов $\text{M}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ и Ba) и гомеотипного карбоната $\text{Ca}_3\text{Na}_2(\text{CO}_3)_4$ [4].

Отметим, что при чисто боратном составе данной Ва-матрицы $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_8$, рассмотренном в работе [8] как полузагадочный неустойчивый $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$, мы имеем еще один пример разнофункциональности *одинаковых* анионов. Здесь катионный каркас, темплатированный двумя кристаллографическими сортами (BO_3) , содержит в роли стабилизатора третий сорт: $[\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_2(\text{BO}_3)_4]^{6+} | (\text{BO}_3)_2]^{6-}$.

Борато-фторидо-оксиды свинца с субслоистым каркасом $[\text{Pb}_6(\text{BO}_3)_2]^{6+}$. Для катионов двухвалентного свинца Pb^{2+} характерно проявление стереохимически активной неподеленной электронной пары, что сказывается, в частности, на уменьшении их анионной координации (диапазон КЧ 9—3). Этот факт и другие наборы, чем у Ва (с КЧ = 8—10), валентных усилий O—Pb и F—Pb влияют на то, что для боратных анионов $(\text{BO}_3)^{3-}$ оптимальным катионным окружением — при данных составах — оказываются квадратные антипризмы: их укладка сопровождается возникновением тетраэдрических пустот для одиночных фторидо-оксидных анионов.

В таблице представлены две пары соединений с двумя типами топологически одинаковых катионных каркасов. Общее у них — слой-“стенки” из антипризм $[(\text{BO}_3)\text{Pb}_8]$ (рис. 3). Их можно описать как результат обобщения антипризмами обеих квадратных граней (с образованием колонн $[(\text{BO}_3)_2\text{Pb}_8]_{\infty}$) и объединения колонн через оппозитные наклонные ребра в стенки $[(\text{BO}_3)_2\text{Pb}_6]_{\infty}$. Pb-подрешетка, подобно M-подрешетке в соединениях группы I, состоит из чередующихся через $\approx 3,3 \text{ \AA}$ M_6 -сеток, содержащих четырехугольные, треугольные и шестиугольные (или четырехугольные и треугольные) петли.

В первой паре (см. рис. 3, А и Б) катионные сетки наложены так, что перекрыты: а) тетрагон с тетрагоном, повернутые до антипризмы, — и это темплатированные анионами $(\text{BO}_3)^{3-}$ жесткие субслои $[\text{Pb}_6(\text{BO}_3)_2]$; б) тетрагон с гексагоном на стыке субслоев, — и это крупные межслоевые полости в форме гексагональных призм. В них с функцией стабилизатора могут размещаться даже разные по конфигурации анионы: наряду с тетраэдрическими $(\text{SO}_4)^{2-}$ [19], $(\text{WO}_4)^{2-}$ [22], $(\text{CrO}_4)^{2-}$ и $(\text{MoO}_4)^{2-}$ [23] смешанный октаэдрический $(\text{AlF}_5\text{O})^{4-}$ [18].

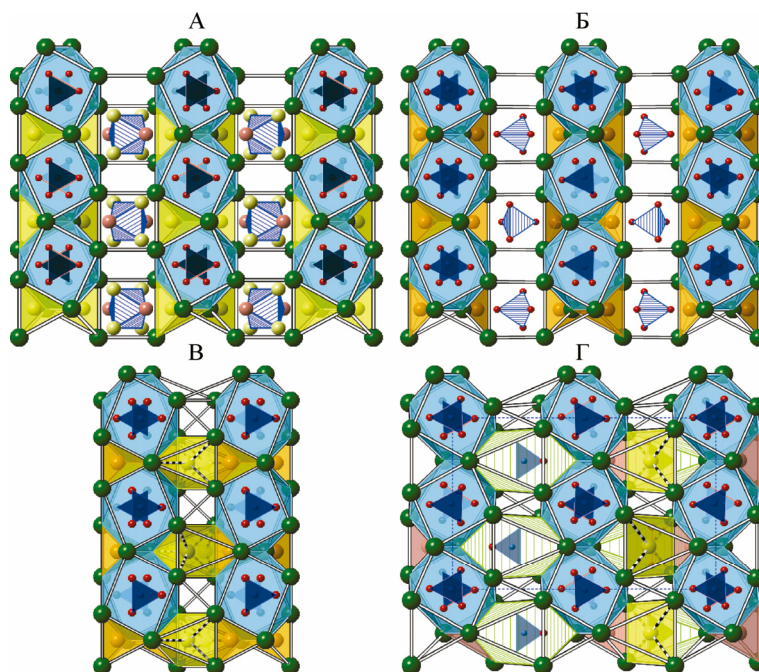
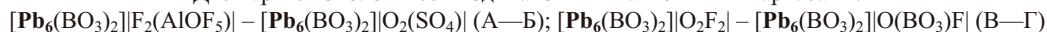


Рис. 3. Структуры борато-фторидо-оксидов свинца с субслоистым каркасом $[\text{Pb}_6(\text{BO}_3)_2]$.

Две пары с топологически одинаковыми катионными каркасами:



В другой паре (см. рис. 3, В и Г) межслоевой промежуток уже: в нем, вместе с тетраэдрическими пристеночными пустотами, занятыми анионами O^{2-} , выделяются полости в форме удлиненных октаэдров. В $Pb_3(BO_3)OF$ в этих полостях (но с пятью связями $F-Pb$) располагаются анионы-компенсаторы F^{1-} . В $Pb_6(BO_3)_3OF$, где такая же катионная матрица, половину октаэдрических полостей вместо $F^{(5)}$ занимает треугольник (BO_3), причем также сместившись в полуоктаэдр. В другой половине полостей остались F^{1-} , но смещенные в квадратную грань, т.е. в очень редкую координацию $F^{(4)}$. Таким образом, смешение анионов двух сортов при расположении в атипичном катионном окружении свидетельствует о их подчиненной роли в образовании структуры.

ВЫВОДЫ

Кристаллические структуры неорганических соединений, в частности солевых со смешанными анионами, очень продуктивно анализировать на основе современных катионно-каркасных представлений. С этих позиций рассмотрены три группы фторидо-ортоборатов с крупными катионами (Ba, Sr, La, Ca, Pb). Выявлена двойственность функции анионов в кристаллогенезисе этих соединений: структуро-направляющая и стабилизирующая. Катионные каркасы в них (катионные подрешетки) построены по "антицеолитному" принципу, т.е. состоят из структурных блоков, темплатированных стерически жесткими боратными анионами, и из полостей канального или слоистого типа на стыке блоков. В этих полостях собираются разнообразные по составу и конфигурации компоненты с основной функцией компенсаторов заряда. Для них характерен переменный состав, статистически разупорядоченный. Приведены примеры разнофункциональности *одинаковых* анионов $(BO_3)^{3-}$ в структурах $Ba_3(BO_3)_2$ и $La_3Ca_3(BO_3)_5$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blatov V.A.* // Inorganic 3D Structures / in Structure and Bonding. – Springer, 2011. – **138**. – P. 31 – 66.
2. *Rashchenko S.V., Bekker T.B., Bakakin V.V. et al.* // Crystal Growth Des. – 2012. – **12**, N 6. – P. 2955 – 2960.
3. *Rashchenko S.V., Bekker T.B., Bakakin V.V. et al.* // J. Appl. Cryst. – 2013. – **46**. – P. 1081 – 1084.
4. *Gavryushkin P.N., Bakakin V.V., Bolotina N.B. et al.* // Cryst. Growth Des. – 2014. – **14**. – P. 4610 – 4616.
5. *Bekker T.B., Rashchenko S.V., Bakakin V.V. et al.* // CrystEngComm. – 2012. – **14**. – P. 6910 – 6915.
6. *Рауценко С.В., Бакакин В.В., Козлова С.Г. и др.* // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 1. – С. 91 – 98.
7. *Gavryushkin P.N., Thomas V.G., Bolotina N.B. et al.* // Cryst. Growth Des. – 2016. – **16**. – P. 1893 – 1902.
8. *Rashchenko S.V., Bekker T.B., Bakakin V.V. et al.* // J. Alloys Comp. – 2017. – **694**. – P. 1196 – 1200.
9. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Успехи химии. – 2015. – **84**, № 4. – С. 393 – 421.
10. *Бакакин В.В., Серёткин Ю.В.* // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 4. – С. 736 – 741.
11. *Lin X., Zhang F., Pan S. et al.* // J. Mater. Chem. C. – 2014. – **2**. – P. 4257 – 4264.
12. *Schmid S., Senker J., Schnick W.* // J. Solid State Chem. – 2003. – **174**. – P. 221 – 228.
13. *Liu C., Liang H., Kuang X., Zhong J. et al.* // Inorg. Chem. – 2012. – **51**, N 16. – P. 8802 – 8809.
14. *Zou G., Ye N., Huang L., Lin X.* // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – **133**, N 49. – P. 200001 – 200007.
15. *Горбунова Ю.Е., Детков Д.Г., Кокунов Ю.В.* // Журн. неорган. химии. – 2004. – **49**, № 9. – С. 1359 – 1362.
16. *Krueger H.* // Z. Kristallogr.-Cryst. Mater. – 2010. – **225**. – S. 418 – 424.
17. *Zhao J., Li R.K.* // Inorg. Chem. – 2014. – **53**. – P. 2501 – 2505.
18. *Dong L., Pan S., Yang Z. et al.* // Z. Anorgan. Allgem. Chemie. – 2012. – **638**, N 14. – P. 2280 – 2285.
19. *Aurivillius B.* // Chemica Scripta. – 1983. – **22**. – P. 168 – 170.
20. *Zhao W., Pan S., Dong X. et al.* // Mater. Res. Bull. – 2012. – **47**. – P. 947 – 951.
21. *Dong L., Pan S., Wu H. et al.* // J. Solid State Chem. – 2013. – **204**. – P. 64 – 69.
22. *Li J., Pan S., Zhao W. et al.* // Solid State Sci. – 2011. – **13**. – P. 966 – 969.
23. *Chen X., Song F., Chang X. et al.* // J. Solid State Chem. – 2009. – **182**. – P. 3091 – 3097.