

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

НОВЫЙ БОРОФОСФАТ НАТРИЯ И ХРОМА $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$:
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ОСОБЕННОСТИ
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ© 2019 г. Н. А. Ямнова^{1,*}, С. М. Аксенов^{2,**}, Е. Ю. Боровикова¹, А. С. Волков¹,
О. А. Гурбанова¹, О. В. Димитрова¹, П. К. Бёрнс²¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Университет Нотр-Дам, Саут-Бенд, США

* E-mail: natalia-yamnova@yandex.ru

** E-mail: aks.crys@gmail.com

Поступила в редакцию 21.11.2017 г.

После доработки 21.11.2017 г.

Принята к публикации 02.02.2018 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии изучен новый борофосфат натрия и хрома, полученный методом гидротермального синтеза в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Параметры моноклинной ячейки: $a = 10.4220(3)$, $b = 8.2468(2)$, $c = 9.2053(3)$ Å, $\beta = 116.568(4)^\circ$, $V = 707.63(4)$ Å³, пр. гр. $C2/c$. Структура расшифрована и уточнена до итогового фактора расходимости $R_1 = 2.23\%$ в анизотропном приближении смещений атомов с использованием 1311 отражений, $I > 2\sigma(I)$. Новое соединение родственно семейству щелочных борофосфатов с общей формулой $A\{M[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ (A – щелочной или щелочноземельный элемент; M – переходный металл) и характеризуется кристаллохимической формулой ($Z = 4$) $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$, где квадратными скобками выделен состав борофосфатного аниона, а фигурными – микропористого каркаса. Установлено присутствие альтернативных систем сильных симметричных водородных связей, а локализация всех позиций атомов водорода позволила детально их проанализировать. Обнаружен дополнительный пик электронной плотности, который можно интерпретировать как статистически распределенный протон H^+ . ИК-спектр характерен для соединений с сильной водородной связью и подтверждает статистическое распределение протона по подпозициям вокруг центра инверсии. Предполагается, что представители данного семейства могут обладать протонной проводимостью.

DOI: 10.1134/S0023476119020346

ВВЕДЕНИЕ

Борофосфаты представляют обширный класс соединений, который насчитывает более 250 представителей [1–5]. Их главной структурной особенностью является наличие анионных мотивов, образованных тетраэдрически координированными атомами фосфора и атомами бора либо в тетраэдрической, либо, что встречается реже, в треугольной координации. Для борофосфатов, как и боратов, силикатов и боросиликатов, характерно различное формирование (от островных до каркасных) анионных мотивов, а два варианта координационного окружения бора заметно увеличивают возможное количество структурных типов. Активное изучение борофосфатов в последнее десятилетие послужило стимулом к разработке современной систематики данного класса, в основе которой лежит степень полимеризации структурных блоков (олигомеров) [2, 5].

Борофосфаты рассматривают как перспективный класс материалов для применения в современных технологиях [6–8]. Так, соединения переходных элементов привлекают интерес благодаря потенциальным магнитным свойствам. В отличие от боратов и фосфатов борофосфаты хрома изучены плохо, к настоящему времени известны всего четыре фазы (табл. 1), в трех из которых – $\text{Cr}_2(\text{B}^\Delta\text{P}_3\text{O}_{12})$, $\text{Cs}_2\text{Cr}_3(\text{B}'\text{P}_4\text{O}_{14})(\text{P}_4\text{O}_{13})$ и $\text{Na}_{10}\text{K}_5[\text{Na}[\text{Cr}_8\text{O}_4(\text{B}'\text{P}_2\text{O}_{10})_4(\text{P}(\text{O},\text{OH})_4)_4]] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Δ – треугольная координация атома бора; t – тетраэдрическая) – установлены сильные антиферромагнитные взаимодействия между центрами $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ при низких температурах.

Настоящая работа посвящена гидротермальному синтезу новой фазы $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ и ее изучению методами рентгеноструктурного анализа.

Таблица 1. Сравнительные характеристики борофосфатов хрома

Соединение	Пр. гр., Z	Параметры ячейки			Литература
		a , Å	b , Å, β , град	c , Å, γ , град	
$\text{Cr}_2(\text{B}(\text{PO}_4)_3)$	$P6_3/m$, 2	7.944	7.944	7.344, 120	[9, 10]
$\text{Cs}_2\text{Cr}_3(\text{BP}_4\text{O}_{14})(\text{P}_4\text{O}_{13})$	$P2_1/c$, 4	14.792	15.819, 92.45	9.704	[11]
$\text{Na}_8(\text{Cr}_4\text{B}_{12}\text{P}_8\text{O}_{44}(\text{OH})_4)(\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$	$I23$, 6	20.024	20.024	20.024	[12]
$\text{Na}_{10}\text{K}_5\{\text{Na}[\text{Cr}_8\text{O}_4(\text{BP}_2\text{O}_{10})_4(\text{P}(\text{O},\text{OH})_4)_4]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$Pmnn$, 2	10.463	15.049	18.721	[13]

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$

T , К	293(2)
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $C2/c$ (№ 15), 4
a , b , c , Å	10.4220(3), 8.2468(2), 9.2053(3)
β , град	116.568(4)
V , Å ³	707.63(4)
Размеры кристалла, мм	0.08 × 0.10 × 0.14
D_x , г/см ³	2.916
μ , мм ⁻¹	2.176
Дифрактометр	Xcalibur Oxford Diffraction, CCD-детектор
Излучение; λ , Å	MoK_α ; 0.7107
Тип сканирования	ω
$F(000)$	612
$\theta_{\min}$ – $\theta_{\max}$, град	4.37–34.98
Пределы h , k , l	$-16 < h < 16$, $-12 < k < 12$, $-14 < l < 11$
Общее число отражений/число усредненных отражений (N_2)/ $R_{\text{уср}}$ /число независимых отражений (N_1) ($I > 2\sigma(I)$)	3843/1311/4.90/1243
Метод уточнения	МНК по F^2
Весовая схема	$w = 1/(\sigma^2(I) + 0.0004I^2)$
S	1.07
R_1/wR_1	2.23; 4.69
R_2/wR_2	2.34; 4.75
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	–0.20 / 0.27

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и химический состав. Монокристаллы $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ получены гидротермальным методом в системе $\text{Na}_2\text{O}–\text{P}_2\text{O}_5–\text{B}_2\text{O}_3–\text{Cr}_2\text{O}_3–\text{H}_2\text{O}$ при равном соотношении компонентов. Синтез проводили при температуре 270–250°C и давлении 80 атм. Нижний предел температуры был ограничен кинетикой гидротермальной реакции, верхний – возможностями аппаратуры. Эксперименты проводили в стандартных автоклавах объемом 16 мл, в качестве защитного покрытия использовали медь. Продолжительность опыта (20 сут) отвечала полному завершению реакции, коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Синтезированные кристаллы промывали горячей дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре. Получены кристаллы темно-зеленого цвета размером ~0.1–0.5 мм, имеющие форму утолщенных пластинок.

Присутствие Na, Cr и P в химическом составе синтезированных кристаллов определено с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM6480LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA Wave 500 (ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока 20 нА, диаметр электронного пучка 3 мкм).

Рентгеноструктурный анализ. Для рентгеноструктурного исследования был отобран обломок кристалла изометричной формы. Экспериментальный набор интенсивностей получен при комнатной температуре в полной сфере обратного пространства с использованием дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction, оснащенного двухкоординатным CCD-детектором. Обработку эксперимента проводили с использованием программы CrysAlis [14]. Характеристики кристалла и условия эксперимента приведены в табл. 2. Структурная модель получена методом charge flipping [15] и уточнена до итогового значения фактора расхожимости $R_1 = 2.23\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 1243 отражений, $I > 2\sigma(I)$. Все расчеты выполнены по комплексу программ Jana2006 [16]. Итоговые координаты атомов и параметры атомных смещений приведены в табл. 3, характе-

Таблица 3. Координаты атомов, кратность позиций (Q) и параметры атомных смещений (U) в структуре $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	$U_{\text{экв/изо}}, \text{\AA}^2$
Na	0	0.1338(1)	0.25	4	0.0189(3)
Cr	0.25	0.25	0	4	0.0066(1)
P	0.2783(1)	0.4319(1)	0.3226(1)	8	0.0061(1)
B	0	0.5275(2)	0.25	4	0.0051(4)
O1	0.1117(1)	0.4180(1)	0.2504(1)	8	0.0096(2)
O2	0.1715(1)	0.1018(1)	0.1111(1)	8	0.0097(2)
O3	0.3402(1)	0.3017(1)	0.4575(1)	8	0.0121(3)
O4	0.4408(1)	0.1263(1)	0.1012(1)	8	0.0091(2)
O5	0.3249(1)	0.3983(1)	0.1909(1)	8	0.0100(2)
H1	0.270(5)	0.243(5)	0.478(7)	8	0.032(12)*
H2	0.441(4)	0.072(4)	0.006(3)	8	0.086(11)*

 Примечание. Заселенность позиции H1 = $\text{H}_{0.5}$.

Таблица 4. Межатомные расстояния ($\text{\AA}$) в структуре $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$

Na	O3	$2.509(1) \times 2$
	O5	$2.551(1) \times 2$
	O1	$2.616(1) \times 2$
	O2	$2.635(1) \times 2$
$\langle \text{Na}-\text{O} \rangle$		2.578
Cr	O2	$1.990(1) \times 2$
	O5	$1.991(1) \times 2$
	O4	$2.050(1) \times 2$
$\langle \text{Cr}-\text{O} \rangle$		2.010
P	O5	1.520(1)
	O2	1.524(1)
	O3	1.547(1)
	O1	1.562(1)
$\langle \text{P}-\text{O} \rangle$		1.538
B	O4	$1.471(1) \times 2$
	O1	$1.472(1) \times 2$
$\langle \text{B}-\text{O} \rangle$		1.472

ристики координационных полиэдров – в табл. 4, локальный баланс валентностей [17, 18] – в табл. 5.

ИК-спектроскопия. Порошковый ИК-спектр $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ получен на ИК-фурье-спектрометре FSM 12011 FTIR (кафедра минералогии, МГУ) при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 см^{-1} с использованием стандартной методики таблетирования с KBr. Разрешение спектра составляло $\sim 2 \text{ см}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура. Исследованный в работе борофосфат натрия и хрома изоструктурен соединениям семейства $A\{M[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ (A – щелочной или щелочноземельный элемент; M – переходный металл) и характеризуется кристаллохимической формулой ($Z = 4$) $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$, где квадратными скобками выделен состав борофосфатного аниона, а фигурными – микропористого каркаса.

В кристаллической структуре $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ в формировании открытого (т.е. характеризующегося наличием “висячих” вершин) гетерополиэдрического каркаса участвуют $\text{CrO}_4(\text{OH})_2$ -октаэдры ($\langle \text{Cr}-\text{O} \rangle = 2.010 \text{ \AA}$; $\text{O} = \text{O}, \text{OH}$), $\text{PO}_{3.5}(\text{OH})_{0.5}$ -тетраэдры ($\langle \text{P}-\text{O} \rangle = 1.538 \text{ \AA}$) и $\text{BO}_2(\text{OH})_2$ -тетраэдры ($\langle \text{B}-\text{O} \rangle = 1.472 \text{ \AA}$) (рис. 1). Каждый CrO_6 -октаэдр связан через экваториальные O2- и O5-вершины с четырьмя PO_4 -тетраэдрами, а через апикальные OH(4)-группы – с двумя BO_4 -тетраэдрами. Кроме того, один борный и два фосфорных тетраэдра, имеющие общие O1-атомы кислорода, объединяются и формируют борофосфатный тример состава $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$.

Гетерополиэдрический каркас $\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}^-$ характеризуется двумя системами пересекающихся каналов, идущих вдоль направлений [001] и [010] соответственно (рис. 1). Канал I характеризуется восьмиугольным сечением и эффективной шириной [19], равной $0.94 \times 6.54 \text{ \AA}$, а канал II – шестиугольным сечением и эффективной шириной

Таблица 5. Локальный баланс валентностей в кристаллической структуре $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$

Позиция	O1	O2	O3	O4	O5	$V_{\text{катион}}$
Na	$0.11 \times 2 \rightarrow$	$0.11 \times 2 \rightarrow$	$0.15 \times 2 \rightarrow$		$0.13 \times 2 \rightarrow$	1.00
Cr		$0.49 \times 2 \rightarrow$		$0.41 \times 2 \rightarrow$	$0.49 \times 2 \rightarrow$	2.78
P	1.16	1.29	1.21		1.30	4.96
B	$0.76 \times 2 \rightarrow$			$0.76 \times 2 \rightarrow$		3.04
H1			$0.41 + 0.18$			0.59*
H2	0.13			0.76		0.89
$V_{\text{анион}}$	2.16	1.89	1.95	1.93	1.92	

* С учетом заселенности позиции H1.

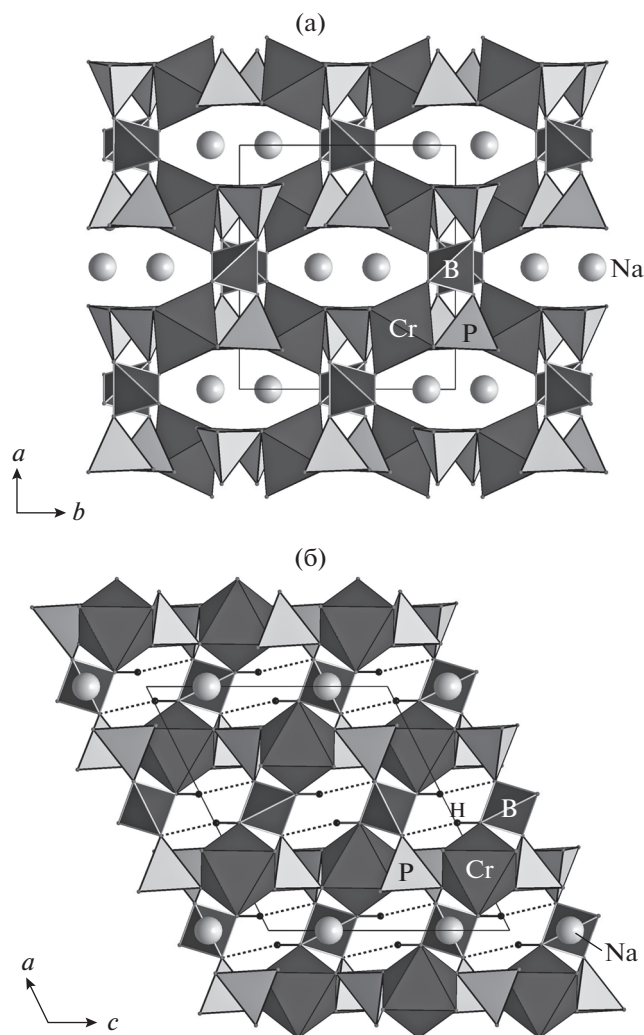


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ на плоскости ab (а) и ac (б). Сплошными линиями показаны связи $\text{D}-\text{H}$, пунктирными — $\text{H}\cdots\text{A}$.

ной $0.68 \times 3.60 \text{ \AA}$. Общий отрицательный заряд каркаса компенсируется катионами натрия, которые заполняют каналы **I**, располагаясь в крупных NaO_8 -восьмивершинниках ($\langle \text{Na}-\text{O} \rangle = 2.578 \text{ \AA}$).

Водородные связи. В кристаллической структуре $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ были локализованы все позиции атомов водорода, что позволило детально проанализировать водородные связи (**BC**). Геометрические характеристики **BC** приведены в табл. 6.

Атомы **H2**, локализованные в каналах **II**, образуют **BC**, в которых в качестве доноров (**D**) выступают **O4**-вершины BO_4 -тетраэдра, а акцепторов

(**A**) — мостиковые **O1**-атомы борофосфатного тримера.

Установлено частичное замещение “висячей” **O3**-вершины PO_4 -тетраэдров **ОН**-группой, образованной с участием атома водорода **H1**, позиция которого статистически заселена на 50% (рис. 2а). Данные атомы водорода занимают расщепленную позицию вокруг центра симметрии с расстоянием между позициями $\text{H1}-\text{H1i} = 0.7(1) \text{ \AA}$. Таким образом, в структуре присутствуют две альтернативные системы **BC** $\text{O3}-\text{H1}\cdots\text{O3i}$ (расстояние $\text{O3}-\text{O3i} = 2.489(3) \text{ \AA}$), в которых атом **O3** одновременно является и донором, и акцептором. Анализ распределения электронной плотности (рис. 2б) показал, что **BC** в структуре частично разупорядочены. На картах разностных синтезов Фурье выявлен “дополнительный” пик электронной плотности (с координатами $(1/4 \ 1/4 \ 1/2)$) непосредственно в центре симметрии на расстоянии $\sim 1.24 \text{ \AA}$ от атома кислорода **O3**. Наличие дополнительного максимума электронной плотности позволяет предположить, что протон H^+ распределен статистически. В [22] показано, что этот пик согласуется с теоретическими и экспериментальными данными [23–25] и может быть объяснен как результат частичного переноса протона H^+ от одного атома кислорода **O3** к соседнему по схеме: $\text{H1}-\text{O3}-\text{H}\cdots\text{O3i}-\text{H1} \leftrightarrow \text{H1}-\text{O3}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O3i}-\text{H1} \leftrightarrow \text{H1}-\text{O3}\cdots\text{H}-\text{O3i}-\text{H1}$ [22].

В изученных ранее изоструктурных соединениях атомы водорода фосфатных групп локализованы непосредственно в центре симметрии при увеличенном расстоянии $\text{O}\cdots\text{H}$, равном $\sim 1.25 \text{ \AA}$ (в таком случае вклад протона составляет ~ 0.48 единиц валентности). Анализ суммы валентных усилий на анионах (с учетом расстояний кислород–водород) во всех структурах показал дефицит положительного заряда на “висячей” **O3**-вершине PO_4 -тетраэдра. Все это свидетельствует в пользу статистического разупорядочения атомов водорода вокруг центра симметрии и образования симметричной **BC**, как в случае изученного соединения $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$.

Согласно [21] характер **BC** в структуре $\text{Sr}\{\text{Fe}^{3+}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]\}$ немного отличается. Исходя из предположений о трехвалентном состоянии атомов железа авторы проанализировали **BC** **ОН**-групп BO_4 -тетраэдров. В качестве акцептора **H1**-атома водорода была выбрана **O1**-вершина P1O_4 -тетраэдра ($\text{H1}\cdots\text{O1} = 2.570 \text{ \AA}$). Тем не менее, исходя из детального анализа расположения атомов в кристаллической структуре $\text{Sr}\{\text{Fe}^{3+}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]\}$, можно предположить наличие двух акцепторов у **H1**-атома, характеризующихся более короткими расстояниями $\text{H}\cdots\text{A}$ (табл. 6): $\text{H1}\cdots\text{O3}$ ($2.152 \text{ \AA}$) и $\text{H1}\cdots\text{O3}$ ($2.514 \text{ \AA}$). Расчет локального баланса ва-

Таблица 6. Сравнительные геометрические характеристики водородных связей (D – донор протона, A – акцептор) в структурах борофосфатов с общей формулой $A\{M[BP_2O_7(OH)_3]\}$

$D-H$	A	$D-H, \text{\AA}$	$H\cdots A, \text{\AA}$	$D\cdots A, \text{\AA}$	Угол DHA , град	Литература
Na{Cr[BP ₂ O ₇ (OH) ₃]}						
O3–H1	O3	0.96(6)	1.555(7)	2.489(1)	162(5)	Настоящая работа
O4–H2	O1	0.98(3)	2.17(3)	3.053(2)	148(2)	
Na{V[BP ₂ O ₇ (OH) ₃]}						
O5–H2	O5	1.248(2)	1.248(2)	2.495(3)	180	[20]
O1–H1	O5	0.70(7)	2.27(7)	2.943(3)	163(7)	
Sr{Fe[BP ₂ O ₈ (OH) ₂]}						
O9–H1	O3	0.89(7)	2.15(7)	3.030(6)	170(6)	Настоящая работа
	O8		2.51(7)	3.135(1)	74(4)	
	O1		2.57(5)	3.104(1)	119(5)	
O10–H2	O5	1.00(6)	1.78(7)	2.764(5)	170(6)	[21]
O9–H1	O1	0.89(6)	2.57(5)	3.106(3)	119(5)	
O10–H2	O5	1.00(5)	1.78(7)	2.764(1)	170(6)	

Примечание. Обозначения атомов идентичны приведенным в оригинальных работах.

лентностей [17, 18] (табл. 7) показал, что два симметрично неэквивалентных $Fe1O_6$ – и $Fe2O_6$ –октаэдра заселены преимущественно Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно. “Висячая” $O3$ –вершина $P1O_4$ –тетраэдра характеризуется дефицитом заряда (1.53 единиц валентности), свидетельствующим о смешанной заселенности кислородом и гидроксильной группой данной позиции, что наблюдается и в других представителях семейства. Таким образом, формулу соединения следует записать в виде ($Z = 2$): $Sr^{2+}\{(Fe^{2+}, Fe^{3+})[BP_2O_7(OH)_2(O, OH)]\}$.

Симметричные ВС достаточно редки. Среди минералов можно отметить бораты: преобразенскит $Mg_3[B_{11}O_{15}(OH)_9]$ [26], калиборит $KMg_2H[B_6O_8(OH)_5]_2 \cdot 4H_2O$ [27], а также недавно изученный представитель группы миксита–агардит–(Ce) $CeCu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ [22]. Кроме того, симметричные ВС установлены в синтетических соединениях со структурным типом кренкита: $K[Mg(H_{0.5}SO_4)_2(H_2O)_2]$ [28], $CsM^{3+}(H_{1.5}AsO_4)(H_2AsO_4)$ ($M = Ga, Cr$) [29]. В семействе кристаллов с общей формулой $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs$; $X = S, Se, P$) наличие протонов H^+ , связанных с двумя атомами кислорода (акцепторами), в отсутствие атомов кислорода (доноров) создает предпосылки для суперпротонной проводимости [30–32]. Анализ карт распределения электронной плотности во всех случаях показывает расщепление пиков с двумя локальными максимумами [22, 27, 28], что говорит о смещении атомов водорода из центра симметрии. Расчет энергии ВС в кристаллах

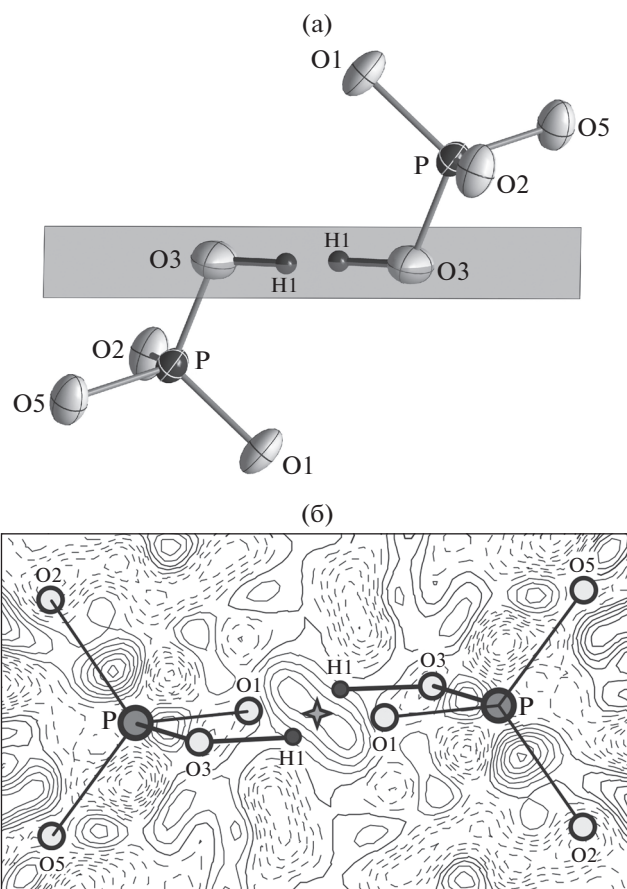


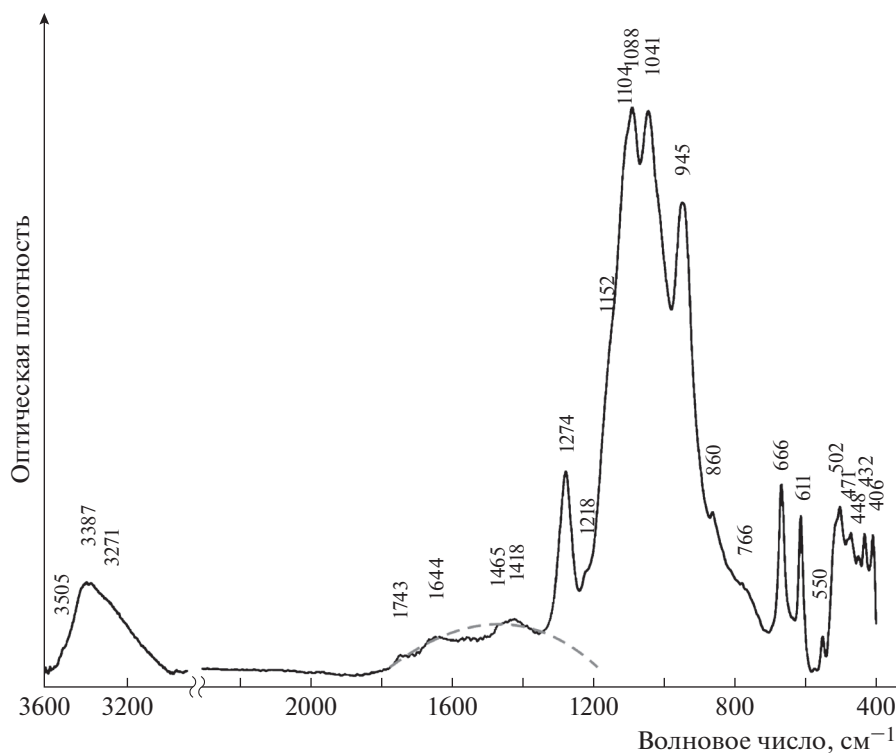
Рис. 2. Симметричные водородные связи в структуре $Na\{Cr[BP_2O_7(OH)_3]\}$ (а) и анализ распределения электронной плотности (б). Шаг изолиний – $0.05 \text{ э/}\text{\AA}^3$.

Таблица 7. Локальный баланс валентностей в кристаллической структуре $\text{Sr}\{\text{Fe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$

Позиция	Sr	Fe1	Fe2	P1	P2	B	H1	H2	$V_{\text{анион}}$		
O1	0.34	0.54 $\times 2\downarrow$	0.35 $\times 2\downarrow$	1.35		0.69	0.07		2.11		
O2	0.17			1.25					1.96		
O3	0.18			1.21					1.53		
O4	0.23			1.17					2.09		
O5	0.34	0.50 $\times 2\downarrow$	0.31 $\times 2\downarrow$		1.31		0.26		1.91		
O6	0.21				1.28				1.80		
O7	0.21				1.23				1.94		
O8	0.27				1.12				0.74	0.08	2.21
O9									0.75	1.06	2.28
O10											
$V_{\text{катион}}$	1.95	3.02	2.06	4.98	4.94	3.03	1.35	0.98			

$\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)$ и $[\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)$ показал два энергетических минимума, разделенных барьером, с энергией 0.29 и 0.37 кДж/моль [33]. Низкая величина энергетического барьера создает предпосылки для переноса протона от одного атома кислорода к другому.

ИК-спектроскопия. ИК-спектр $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ представлен на рис. 3. Полосы поглощения в области 1150–760 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $[\text{PO}_4]$ и $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^{3-}$ тетраэдров [34–37], низкочастотные полосы 860, 766 см^{-1} могут также соответствовать неплоским деформационным

**Рис. 3.** ИК-спектр $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$.

колебаниям P—OH [34, 35]. Острые полосы средней интенсивности 666 и 611 см⁻¹ принадлежат колебаниям мостиковых связей В—О—Р [38]. Полосы поглощения в области 550—400 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям тетраэдрических групп [P O_4] и [VO₂(OH)₂]³⁻ и трансляционным колебаниям Cr³⁺ в октаэдрах [39].

Наиболее интересной частью спектра являются полосы, отвечающие колебаниям гидроксильных групп. Обычно в неорганических соединениях валентные колебания групп OH⁻ находятся в диапазоне 3800—3000 см⁻¹, что соответствует слабым ВС. ИК-спектры соединений с очень сильными ВС (с расстоянием $D\cdots A < 2.5$ Å) содержат очень широкие (с шириной на полувысоте более 500 см⁻¹), волнообразные полосы колебаний связи О—Н в низкочастотном диапазоне (1600—500 см⁻¹) [40]. Подобные спектры описаны для минералов пектолит-серандитовой группы: Na(Ca,Mn²⁺)₂Si₃O₈(OH) [41, 42], шейхерита Na(Mn,Mg,Zn)₉[VSi₉O₂₈(OH)](OH)₃ [43], санерита NaMn₅²⁺[Si₅O₁₄(OH)](VO₃)(OH) [44] и других. Такая специфика спектральной картины объясняется сильным ангармонизмом колебаний и подтверждена теоретическими расчетами [41, 45—47]. Наилучшим способом наблюдения подобных спектров является наблюдение в поляризованном свете ориентированных пластинок [41, 48—50]. В порошковых ИК-спектрах происходит уменьшение интенсивности данных колебаний из-за различной ориентации частиц порошка [51]. Однако благодаря эффекту увеличения интенсивности колебаний OH⁻-групп с возрастанием силы связи [52] в некоторых случаях удается наблюдать полосы, характерные для сильных ВС, и в порошковых ИК-спектрах [53—56].

Эмпирические зависимости частоты валентного колебания О—Н от расстояния $D\cdots A$ описаны в [53, 57, 58] и представляют собой значительно изогнутые регрессивные кривые. Так, в [57] корреляционная функция представлена в виде

$$\begin{aligned} \nu[\text{см}^{-1}] &= 3592 - 304 \times 10^9 \times \\ &\times \exp(-d(D\cdots A)/0.1321); \\ R^2 &= 0.96, \end{aligned}$$

где $d(D\cdots A)$ — расстояние между атомами кислорода — донором и акцептором. Используя это соотношение для расчета вероятных волновых чисел колебаний гидроксильных групп, получили 3564 см⁻¹ для слабой водородной связи O4—H2 (O4...O1 = 3.053 Å) и 1597 см⁻¹ для сильной связи O3—H1 (O3...O3i = 2.489 Å). Таким образом, полоса ~3390 см⁻¹ с плечами 3505 и 3271 см⁻¹ в ИК-спектре Na{Cr[BP₂O₇(OH)₃]} (рис. 3) соответству-

ет слабой водородной связи O4—H2...O1. Широкая волнообразная полоса поглощения вблизи ~1500 см⁻¹ с локальными максимумами при 1743, 1644, 1465 и 1418 см⁻¹ относится к очень сильной ВС O3—H1...O3i. Низкочастотная часть этой полосы может перекрываться с деформационными колебаниями δ связи P—OH [34, 35]. Специфический ангармонический характер и положение данной полосы указывают на расщепление позиции H1 на подпозиции вокруг центра инверсии и возможный перескок протона вдоль связи O3...H1...O3i.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ БОРОФОСФАТОВ

Изученное соединение дополняет ряд изоструктурных моноклинных (пр. гр. C2/c) борофосфатов состава $A\{M[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ (табл. 8), где A — преимущественно катионы щелочных (Na, K), реже щелочноземельных (Ca, Sr) элементов, а M — трехвалентные (Al, Ga, In) и переходные (Fe, Ni, Cr, V) элементы. Метрические характеристики, а также величины расстояний катион—анион в структуре Na{Cr[BP₂O₇(OH)₃]} сопоставимы с соответствующими значениями для борофосфатов данного ряда. Исследованный Na—Cr-борофосфат близок к Na—V- и Na—Fe-аналогам.

Основные различия заключаются в особенностях ВС (рис. 4). Симметричные ВС в представителях семейства имеют схожую топологию. Однако связи с участием атомов водорода вершин (OH)₄ ВO₄-тетраэдров имеют различное направление: в структуре Na{Cr[BP₂O₇(OH)₃]} — вдоль оси c , а в структурах остальных членов семейства — вдоль оси a .

Олигомеры состава [BP₂O₁₀] являются основной строительной единицей для ряда борофосфатов [2] (табл. 9). Наиболее близка к описанному выше семейству кристаллическая структура Mg₂[BP₂O₇(OH)₃], в которой зигзагообразные колонки связанных ребрами MgO₆-октаэдров совместно с изолированными борофосфатными группами образуют гетерополиэдрический каркас со сквозными каналами (рис. 5а). Подобные каркасы характерны также для двух полиморфных модификаций LiCu₂[BP₂O₈(OH)₂]. В структуре Cs{(V₃(H₂O)₂)[B₂P₄O₁₆(OH)₄]} в формировании плотного каркаса участвуют изолированные VO₆-октаэдры, связанные общими вершинами с тримерами [BP₂O₈(OH)₂] (рис. 5б). Пустоты каркаса заполнены катионами Cs⁺. В структуре BiNi₂[BP₂O₁₀] в гетерополиэдрический каркас объединяются цепочки из [BP₂O₁₀]-групп и связанных ребрами NiO₆-октаэдров (рис. 5в). Основу структуры Na₁₀K₅{Na[Cr₈O₄(BP₂O₁₀)₄(P(O,OH)₄)₄]} · 10H₂O

Таблица 8. Сравнительные характеристики борофосфатов с общей формулой $A\{M[BP_2O_7(OH)_3]\}$

Соединение	Пр. гр., Z	Параметры ячейки			$V, \text{\AA}^3$	Литература	
		$a, \text{\AA}$ $\alpha, \text{град}$	$b, \text{\AA}$ $\beta, \text{град}$	$c, \text{\AA}$ $\gamma, \text{град}$			
$A = \text{Na}^+$							
NaAl[BP ₂ O ₇ (OH) ₃]	$C2/c$,	10.497	7.993	9.077	677.00	[59]	
	4	90	117.26	90			
NaV[BP ₂ O ₇ (OH) ₃]	$C2/c$,	10.415	8.236	9.196	705.63	[20]	
	4	90	116.55	90			
NaCr[BP ₂ O ₇ (OH) ₃]	$C2/c$,	10.422	8.247	9.205	707.63	Настоящая работа [60]	
	4	90	116.55	90			
NaFe[BP ₂ O ₇ (OH) ₃]	$C2/c$,	10.420	8.215	9.217	705.47		
	4	90	116.60	90			
NaGa[BP ₂ O ₇ (OH) ₃]	$C2/c$,	10.408	8.094	9.099	685.15		[61]
	4	90	116.64	90			
NaIn[BP ₂ O ₇ (OH) ₃]	$C2/c$,	10.368	8.520	9.415	747.82	[62]	
	4	90	115.95	90			
$A = \text{K}^+$							
KGa[BP ₂ O ₇ (OH) ₃]	$C2/c$,	10.863	8.162	9.305	737.80	[63]	
	4	90	116.59	90			
$A = \text{Ca}^{2+}$							
CaFe[BP ₂ O ₇ (OH) ₃]	$C2/c$,	10.233	8.239	9.159	687.61	[64]	
	4	90	117.07	90			
CaNi[BP ₂ O ₇ (OH) ₃]	$C2/c$,	10.252	8.336	9.175	702.71	[65]	
	4	90	116.34	90			
$A = \text{Sr}^{2+}$							
SrFe[BP ₂ O ₈ (OH) ₂]	$C2/c$,	10.320	8.309	9.506	730.15	[21]	
	4	90	116.40	90			
	$P\bar{1}$,	6.670	6.693	9.389	364.74		
	2	109.83	102.07	103.15			

Примечание. Для SrFe[BP₂O₈(OH)₂] приведены два варианта элементарной ячейки: истинной триклинной (оригинальная работа) и искаженной моноклинной, связанной с исходной матрицей перехода (1 -1 0 / 1 1 0 / 0 1 1).

Таблица 9. Сравнительные характеристики борофосфатов, содержащих олигомеры [BP₂O₁₀] ($\emptyset = O, OH$)

Соединение	Пр. гр., Z	Параметры ячейки			Литература
		$a, \text{\AA}$ $\alpha, \text{град}$	$b, \text{\AA}$ $\beta, \text{град}$	$c, \text{\AA}$ $\gamma, \text{град}$	
Mg ₂ [BP ₂ O ₇ (OH) ₃]	$P1$ 2	6.452 82.50	6.455 82.56	8.360 80.98	[66]
LiCu ₂ [BP ₂ O ₈ (OH) ₂]	$C2/c$ 4	15.097 90	4.762 91.02	9.659 90	[67]
LiCu ₂ [BP ₂ O ₈ (OH) ₂]	$P2_12_12_1$ 4	5.319 90	7.935 90	17.465	[68]
Cs{(V ₃ (H ₂ O) ₂)[B ₂ P ₄ O ₁₆ (OH) ₄]}	$C2/m$ 2	9.588 90	18.408 110.67	5.035 90	[69]
Bi{Ni ₂ BP ₂ O ₁₀ }	$P2_1/m$ 2	5.068 90	11.281 106.94	6.322 90	[70]
Na ₁₀ K ₅ {Na[Cr ₈ O ₄ (BP ₂ O ₁₀) ₄ (P(O,OH) ₄) ₄]} · 10H ₂ O	$Pmnn$ 2	10.463	15.049	18.721	[13]

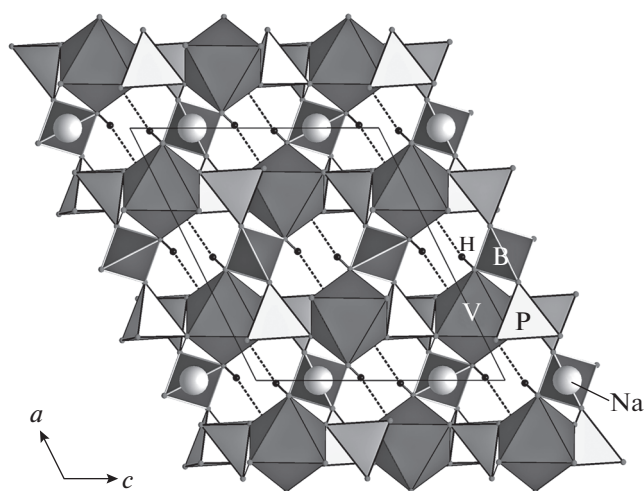


Рис. 4. Расположение водородных связей в структурах $A\{M[BP_2O_7(OH)_3]\}$ [20, 21, 59–65].

составляет изолированный гетерополиэдрический кластер (выделен фигурными скобками), образованный четырьмя тримерами $[BP_2O_{10}]$, каждый из которых связан вершинами с двумя четверными кольцами CrO_6 -октаэдров. “Внешние” вершины октаэдров соединены $P\phi_4$ -тетраэдрами. В центре кластера расположен атом Na (рис. 5г).

ВЫВОДЫ

Методом рентгеноструктурного анализа изучен борофосфат натрия и хрома $Na\{Cr[BP_2O_7(OH)_3]\}$ – новый представитель семейства $A\{M[BP_2O_7(OH)_3]\}$. Анализ распределения электронной плотности позволил по-новому взглянуть на особенности водородных связей в структурах семейства. В структуре нового борофосфата натрия и хрома $Na\{Cr[BP_2O_7(OH)_3]\}$

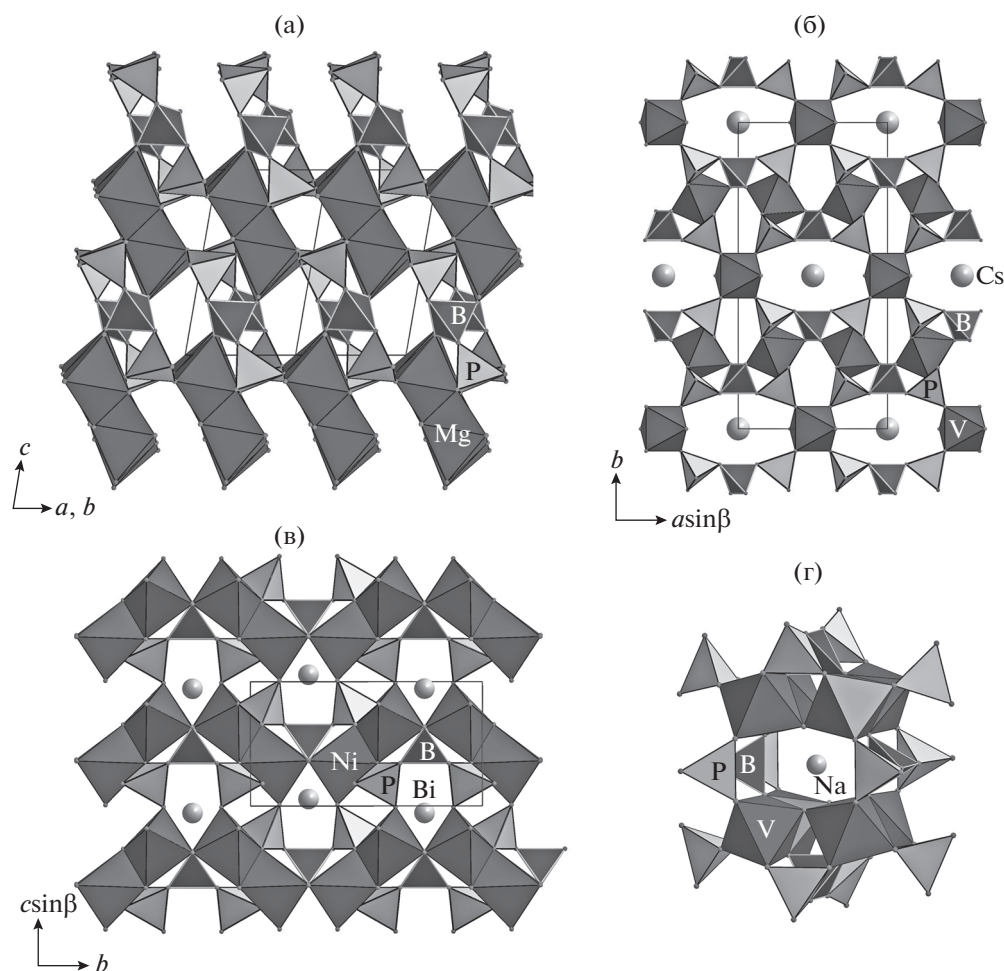


Рис. 5. Общий вид кристаллических структур $Mg_2[BP_2O_7(OH)_3]$ (а), $Cs\{(V_3(H_2O)_2)[B_2P_4O_{16}(OH)_4]\}$ (б) и $Bi\{Ni_2BP_2O_{10}\}$ (в). Гетерополиэдрический кластер в структуре $Na_{10}K_5\{Na[Cr_8O_4(BP_2O_{10})_4(P(O,OH)_4)_4]\} \cdot 10H_2O$ (г).

установлены смещение атома водорода из центросимметричной позиции и образование альтернативных систем симметричных водородных связей, что также подтверждается специфическим характером ИК-спектра. Обнаруженный дополнительный пик электронной плотности в центре симметрии указывает на статистическое распределение протона H^+ , которое может быть результатом его частичного переноса от одного атома кислорода $O(3)$ к соседнему $O(3i)$. Это свидетельствует о том, что исследованный борофосфат натрия и хрома, как и другие представители семейства $A\{M[BP_2O_7(OH)_3]\}$, может обладать протонной проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке молодых кандидатов наук (гранты № МК-8033.2016.5, МК-7926.2016.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kniep R., Engelhardt H., Hauf C. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2930.
2. Ewald B., Huang Y.-X., Kniep R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. V. 663. P. 1517.
3. Гурбанова О.А., Белоконева Е.Л. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 651.
4. Yakubovich O., Steele I., Massa W., Dimitrova O. // Z. Kristallogr. 2013. B. 228. S. 509.
5. Li M., Verena-Mudring A. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 2441.
6. MasPOCH D., Ruiz-Molina D., Veciana J. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 770.
7. Mosner P., Vesely D., Koudelka L. // Pigments Resin Technol. 2008. V. 37. P. 16.
8. Wang G., Valldor M., Lorbeer Ch., Mudring A.-V. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 18. P. 3032.
9. Janson O., Chen S., Tsirlin A.A. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 064417.
10. Mi J.-X., Zhao J.-T., Mao S.-Y. et al. // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2000. B. 215. S. 201.
11. Zhang W., Cheng W., Zhang H. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 2550.
12. Yang T., Sun J., Li G. et al. // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 7212.
13. Liu W., Zhang L., Su G. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 7262.
14. Oxford Diffraction. CrysAlisPro. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, UK (2009).
15. Palatinus L., Chapuis G. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 786.
16. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. B. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
17. Brown I.D., Altermatt D. // Acta Cryst. B. 1985. V. 41. P. 244.
18. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. Oxford University Press, 2002. 230 p.
19. McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G. // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 58. P. 3.
20. Zhang L.-R., Zhang H., Borrmann H., Kniep R. // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2002. B. 217. S. 477.
21. Menezes P.W., Hoffmann S., Prots Y. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009. B. 635. S. 1153.
22. Aksenov S.M., Chukanov N.V., Göttlicher J. et al. // Phys. Chem. Minerals. 2018. V. 45. P. 39.
23. Arnold D.W., Cangshan X., Neumark D.M. // J. Phys. Chem. 1995. V. 102. P. 6088.
24. Huang X., Braams B.J., Carter S., Bowman J.M. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 5042.
25. Kaledin M., Moffitt J.M., Clark C.R., Rivzi F. // J. Chem. Theory Comput. 2009. V. 5. P. 1328.
26. Burns P.C., Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 1994. V. 32. P. 387.
27. Burns P.C., Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 1994. V. 32. P. 885.
28. Maciček J. // Acta Cryst. C. 1994. V. 50. P. 1185.
29. Schwendtner K., Kolitsch U. // Acta Cryst. C. 2005. V. 61. P. i90.
30. Макарова И.П. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 3. С. 432.
31. Макарова И.П., Гребенев В.В., Васильев И.И. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 552.
32. Mikheykin A.S., Chernyshov D.Yu., Makarova I.P. et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 305. P. 30.
33. Choudhury R.R., Chitra R., Selezneva E.V., Makarova I.P. // Acta Cryst. B. 2017. V. 73. P. 863.
34. Čejka J., Sejkora J., Plášil J. et al. // J. Raman Spectr. 2011. V. 42. P. 1154.
35. Farmer V.C. The Infrared Spectra of Minerals, Monograph 4, 1st ed., Mineralogical Society, London, 1974.
36. Frost R.L., Xi Y., Scholz R. et al. // Vibr. Spectr. 2013. V. 66. P. 69.
37. Sejkora J., Novotný P., Novak M. et al. // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 1393.
38. Baykal A., Kizilyalli M., Gözel G., Kniep R. // Cryst. Res. Technol. 2000. V. 35. P. 247.
39. Borovikova E.Yu., Boldyrev K.N., Aksenov S. M. et al. // Opt. Mater. 2015. V. 49. P. 304.
40. Hadzi D. // Pure Appl. Chem. 1965. V. 11. P. 435.
41. Hammer V.M.F., Libowitzky E., Rossman G.R. // Am. Mineral. 1998. V. 83. P. 569.
42. Jacobsen S.D., Smyth J.R., Swope R.J., Sheldon R.I. // Am. Mineral. 2015. V. 85. P. 745.
43. Brugger J., Krivovichev S., Meisser N. et al. // Am. Mineral. 2006. V. 91. P. 937.
44. Camara F., Bittarello E., Ciriotti M. et al. // Mineral. Mag. 2015. V. 79. P. 171.
45. Hadzi D., Bratos S. // The Hydrogen Bond—Recent Developments in Theory and Experiments / Eds. Schuster P. et al. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1976. P. 565.
46. Kreevoy M.M., Marimanikkuppam S., Young V.G. et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 370.
47. Nyfeler D., Hoffmann C., Armbruster T. et al. // Am. Mineral. 1997. V. 82. P. 841.
48. Beran A., Libowitzky E., Giester G. // Mineral. Petrol. 1997. V. 61. P. 223.
49. Đorđević T., Karanović L. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 2889.

50. *Krickl R., Wildner M.* // Eur. J. Mineral. 2009. V. 21. P. 65.
51. *Libowitzky E., Rossman G.R.* // Phys. Chem. Minerals. 1996. V. 23. P. 319.
52. *Athokpam B., Ramesh S.G., McKenzie R.H.* // Chem. Phys. 2017. V. 488–489. P. 43.
53. *Novak A.* // Struct. Bond. 1974. V. 18. P. 177.
54. *Daniels P., Krosse S., Werding G., Schreyer W.* // Contrib. Mineral. Petrol. 1997. V. 128. P. 261.
55. *Brugger J., Krivovichev S., Meisser N. et al.* // Am. Mineral. 2006. V. 91. P. 937.
56. *Iwamoto K., Mochizuki D., Osada S. et al.* // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. P. 024503.
57. *Libowitzky E.* // Monatshe. Chem. 1999. V. 130. P. 1047.
58. *Mikenda W.* // J. Mol. Struct. 1986. V. 147. P. 1.
59. *Koch D., Kniep R.* // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 1999. B. 214. S. 441.
60. *Boy I., Cordier G., Eisenmann B., Kniep R.* // Z. Naturforsch. 1998. B. 53b. S. 165.
61. *Huang Y.-X., Mao S.-Y., Mi Jinxiao et al.* // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2001. B. 216. S. 15.
62. *Huang Y.-X., Mi J., Mao S.-Y. et al.* // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2002. V. 217. P. 7.
63. *Mi J., Huang Y.-X., Mao S.-Y. et al.* // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2002. B. 217. S. 167.
64. *Menezes P.W., Hoffmann S., Prots Yu., Kniep R.* // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2008. B. 223. S. 335.
65. *Menezes P.W., Hoffmann S., Prots Yu., Kniep R.* // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2006. B. 221. S. 429.
66. *Hauf C., Boy I., Kniep R.* // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 1999. B. 214. S. 3.
67. *Zheng J., Zhang A.* // Acta Cryst. E. 2009. V. 65. P. i40.
68. *Yang M., Li X., Yu J. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 6298.
69. *Engelhardt H., Borrmann H., Schnelle W., Kniep R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. B. 626. S. 1647.
70. *Zhang W.-L., He Z.-Z., Xia T.-L. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 8842.