

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО
ГИБРИДНОГО ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО БОРАТА
 $K[B_5O_6(OH)_4][V(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$

© 2023 г. В. А. Юхно^{1, *}, Д. О. Чаркин^{2, 3}, С. Н. Волков^{1, 3}, Л. С. Манелис^{2, 3},
А. Н. Гостева⁴, С. М. Аксенов³, Р. С. Бубнова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 190034 Россия

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

³Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ
“Кольский научный центр РАН”, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

⁴Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
ФИЦ “Кольский научный центр РАН”,
мкр. Академгородок, д. 26А, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: yukhno.valentina@gmail.com

Поступила в редакцию 11.04.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Кристаллы нового гибридного органо-неорганического бората $K[B_5O_6(OH)_4][V(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$ (**1**) получены из водного раствора и охарактеризованы методами монокристаллической рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии. Соединение **1** кристаллизуется в триклинной сингонии ($a = 10.1567(4)$, $b = 11.9941(6)$, $c = 17.1893(9)$ Å, $\alpha = 75.280(4)$, $\beta = 79.406(4)$, $\gamma = 88.531(4)^\circ$, $V = 1990.270369$ Å³, пр. гр. $P-1$; $R_1 = 0.058$). В структуре присутствуют группы $[K(C_{10}H_{20}O_5)]^+$, которые ведут себя как “гидрофобные” темплаты для неорганической части, состоящей из анионов $B_5O_6(OH)_4^-$ и нейтральных молекул $V(OH)_3$.

Ключевые слова: бораты, 15-краун-5, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132665123600255, EDN: YVZOXU

ВВЕДЕНИЕ

Бораты на сегодняшний день являются перспективным классом соединений в самых разных областях науки и техники. Разнообразие структурных мотивов боратов, а также возможность применения их в качестве нелинейно-оптических, люминесцентных, полупроводниковых материалов вызывает высокий интерес к этому классу соединений [1–5]. Структурное разнообразие боратов выигрывает от способности атомов бора принимать либо тригональную, либо тетраэдрическую конфигурацию для образования основных BO_3 , BO_4 и производных групп, что дает возможность для структурного дизайна.

Большинство простых боратов на данным момент изучено, а те, сведения о которых отсутствуют, как правило, не могут быть получены в виде, пригодном для комплексной диагностики и последующего использования. Поэтому сегодня поиск новых фаз с ценными свойствами постепенно сместился в область более сложных составов, или

соединений, синтез которых на сегодняшний день стал возможен благодаря прогрессу в инструментальных возможностях.

В настоящее время возрастает интерес к боратам с органическими темплатами как к способу создания более сложных боратных (поли) анионов. Данный тип соединений в основном получают из растворов, поэтому наиболее стабильные в растворе частицы чаще всего встречаются в кристаллах. Согласно работе [6], подавляющее большинство органических боратов, полученных из раствора, содержат пентаборат(1-) анион, который, по-видимому, является наиболее стабильным боратным анионом в растворе.

Краун-эфиры оказались уникальными лигандами во многих аспектах [7]. В неорганической и металлоорганической химии известно, что краун-эфиры координируют практически все типы катионов металлов. Из-за их сильного хелатирующего эффекта даже катионы щелочных металлов могут быть прочно координированы. Из катионов щелочных металлов, K^+ может быть прочно связан в растворе почти всеми краун-эфирами в результате благоприятного хелатного угла внутри пятичленного кольца [6, 8]. В настоящей работе мы представляем данные о синтезе и кристаллическом строении пентабората калия на основе 15-краун-5 эфира, $K[B_5O_6(OH)_4][V(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$ (**1**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. В качестве исходных реагентов использовали тетрагидрат пентабората калия, борную кислоту, 15-краун-5 (чистота более 99.5%). Реактивы $KB_5O_8(OH)_4(H_2O)_2$, H_3BO_3 и 15C5, взятые в соотношении $1 : n : m$ ($n = 0-5$, $m = 1, 2$), растворяли в дистиллированной воде, нагревали до кипения до уменьшения объема раствора в два раза и выпаривали при комнатной температуре для кристаллизации. Небольшие прозрачные, хорошо ограненные кристаллы образовывались после нескольких недель кристаллизации в основном при $m = 2$ или $n > 2$.

Рентгеноструктурный анализ. Оптически прозрачные монокристаллы подходящего качества были отобраны с использованием оптического поляризационного микроскопа и приклеены на стеклянную нить. Монокристалльный рентгенодифракционный эксперимент был проведен на четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (излучение MoK_{α}). В интенсивности рефлексов вводили поправку на поляризацию и фактор Лоренца, поправка на поглощение была введена методом multi-scan [9]. Кристаллическая структура **1** была решена методом “charge-flip” [10] в триклинной сингонии (пр. гр. $P-1$) и уточнена до $R_{obs} = 0.058$, $wR_{all} = 0.169$ с использованием программы Jana2006 [11].

Кристаллографические данные, детали экспериментов и уточнения приведены в табл. 1¹.

Инфракрасная спектроскопия. Измерения выполнены с использованием спектрометра Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Fisher Scientific Inc., Hillsboro, OR, USA, 2010), в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$. Спектр соединения **1** в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ приведен на рис. 1, соотнесение полос в табл. 2.

Первоначально для съемки нулевой линии спектра была использована таблетка, состоящая из смеси KBr и образца-носителя. В качестве носителя была использована стеклянная игла диаметром ~ 0.1 мм, покрытая эпоксидной смолой слоем ~ 0.2 мм. Относительно этой линии была записана таблетка, полученная смешением KBr и монокристалла **1**, который был нанизан на стеклянную иглу. Далее вся система была покрыта слоем эпоксидной смолы. Затем с помощью программного обеспечения Zair 3.5 из первого спектра был вычтен второй.

¹ Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2255618; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия эксперимента для $K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$

Химическая формула	$K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$
<i>M</i> r	839.4
Сингония, пространственная группа	Триклинная, <i>P</i> -1
Температура (К)	293
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.1567 (4), 11.9941 (6), 17.1893 (9)
α , β , γ (°)	75.280 (4), 79.406 (4), 88.531 (4)
<i>V</i> (Å ³)	1990.27 (17)
<i>Z</i>	2
Излучение	MoK_{α}
μ , (мм ⁻¹)	0.23
Размер кристалла (мм)	0.05 × 0.02 × 0.01
Дифрактометр	XtaLAB Synergy, Single source at home/near, HyPix
Измеренные, независимые и наблюдаемые [<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)] рефлексы	44499, 12483, 2320
<i>R</i> _{int}	0.0143
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.776
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.058, 0.169, 1.00
Число рефлексов	12483
Число параметров	443

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данный борат относится к соединениям с полианионами, содержащими несколько типов анионов. Такие бораты встречаются относительно редко. Комплексообразова-

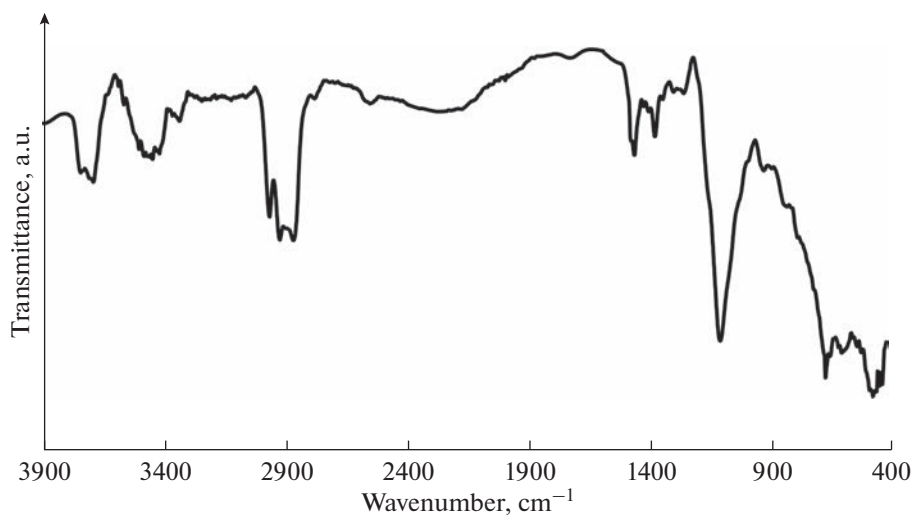
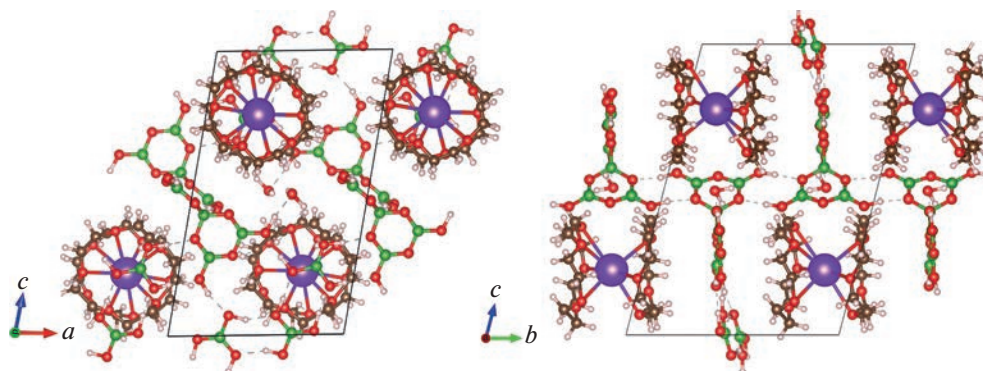
**Рис. 1.** ИК спектр $K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$.

Таблица 2. Соотнесение полос ИК спектра $K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$

Отнесение	Частота, cm^{-1}
$\nu_{as}[OH^-] + \nu_s[OH^-]$	3420
$\nu_{as}[CH_2]$	2968, 2929
$\nu_s[CH_2]$	2871
$\nu_s[B_{[3]}-O]$	1374
$\nu_{as}[B_{[3]}-O]$	1341
$\omega[CH_2]$	1299
$\delta[B-O-H]$	1256
$\nu[C-O], \nu_{as}[B_{[4]}-O]$	1106
$\nu_s[C-O-C] + \nu[C-C]$	930

ние катиона калия двумя лигандами 15-краун-5 в структуре **1** приводит к образованию “сэндвич-структуры”, в которой калий расположен между двумя молекулами краун-эфира (рис. 2). Координационная сфера катиона калия полностью насыщена (длины связей K–O 2.96–3.26 Å). В структуре присутствует один симметрично независимый атом калия, две независимые молекулы 15-краун-5, одна независимая пентаборатная группа, две независимые нейтральные молекулы $B(OH)_3$ и одна независимая молекула воды.

Согласно современным дескрипторам боратных анионов [12, 13], полианион данного M-0D-7B-бората, который содержит три независимых группы – пентаборатной группы и двух треугольников $B(OH)_3$, можно обозначить как $7B:6\Delta 1\square:(2\Delta\square)-\langle 2\Delta\square\rangle, \Delta, \Delta$, где Δ и $\square$ представляют $B\phi_3$ ($\phi = O, OH$) треугольник и BO_4 тетраэдр соответственно. Длины связей $B\square-O$ изменяются в диапазоне 1.449(4)–1.481(4) Å, $B^\Delta-O$ 1.339(4)–1.386(5) Å. Средняя длина связи в BO_3 (1.365 Å) и BO_4 (1.471 Å) ожидаемо близки средним значениям (1.370 и 1.476 Å соответственно) [14]. Все средние длины связей, в том числе с атомами водорода, хорошо согласуются со средними значениями в других пентаборатах, содержащих ту же анионную группу $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ [15] α and β - $Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ [16, 17], и $Rb[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ [18]. Взаимодействия с неорганической частью слабые и нековалентные (электростатические и ван-дер-ваальсовы). Наличие дополнительных нейтральных молекул борной кислоты обусловлено


Рис. 2. Кристаллическая структура $K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$ в проекциях *sa* и *sb*.

тем, что катионные частицы $K(C_{10}H_{20}O_5)^{2+}$ довольно объемные, неорганической части структуры требуются более крупные линкеры с водородными связями, а именно молекулы борной кислоты. Ранее сообщалось о включении дискретных частиц $H_2BO_3^-$ в боратные каркасы, например в $[ThB_5O_6(OH)_6][VO(OH)_2] \cdot 2.5H_2O$ [19], синтезированного при относительно низких температурах. Согласно литературным данным [6], низкотемпературные (т.е. ниже температуры кипения воды при атмосферном давлении) синтезы боратов из водных растворов в основном дают стабильный пентаборатный анион $B_5O_6(OH)_4^-$, который подвергается дальнейшей конденсации либо при более высоких температурах (в гидротермальных условиях или с применением флюса), либо в присутствии водопоглощающих агентов, которые образуют сильные гидраты или подвергаются гидролизу (например, амиды или нитрилы) и не образуют сильно-кислых или основных соединений, которые могли бы повлиять на боратные анионы. В нашем эксперименте растворы сначала нагревали до кипения, а после нескольких недель выдерживания при температуре окружающей среды происходила кристаллизация. Вероятно, что энергия решетки кристаллов, построенных из слабых водородных сеток и упаковки объемных частиц, будет довольно низкой, что также может объяснить длительное время кристаллизации. Очевидно, необходимы дополнительные эксперименты, в том числе при повышенных температурах, для выявления структурных тенденций образования различных боратных анионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получен и структурно охарактеризован новый пентаборат на основе 15-краун-5 эфира, $K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$. Корректность определения кристаллической структуры подтверждена данными ИК-спектроскопии. Мы не исключаем возможность получения в будущем других боратов, темплатированных краун-эфирами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-73-00026 и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0081-2022-0002, ИХС РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Becker P.* Borate materials in nonlinear optics // *Advanced Materials*. 1998. V. 10. № 13. P. 979–992.
2. *Chen C., Sasaki T., Li R., Wu Y., Lin Z., Mori Y., Kaneda Y.* Nonlinear optical borate crystals: Principles and applications // John Wiley & Sons, 2012.
3. *Mutailipu M., Pan S.* Emergent deep-ultraviolet nonlinear optical candidates // *Angewandte Chemie International Edition*. 2020. V. 59. № 46. P. 20302–20317.
4. *Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S.* Borates: a rich source for optical materials // *Chemical Reviews*. 2020. V. 121. № 3. P. 1130–1202.
5. *Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M., Yap Y.K., Kamimura T.* Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2000. V. 30. № 1–2. P. 1–54.
6. *Steed J.W.* First- and second-sphere coordination chemistry of alkali metal crown ether complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. 2001. V. 215. № 1. P. 171–221.
7. *Fabrizzi L.* Cryptands and cryptates // *World Scientific: Hackensack, NJ*. 2018. P. 1–9.
8. *Cole M.L., Jones C., Junk P.C.* Ether and crown ether adduct complexes of sodium and potassium cyclopentadienide and methylcyclopentadienide-molecular structures of $[Na(dme)Cp]^\infty$, $[K(dme)0.5Cp]^\infty$, $[Na(15-crown-5)Cp]$, $[Na(18-crown-6)CpMe]$ and the “naked Cp–” complex $[K(15-crown-5)2][Cp]$ // *Dalton Transactions*. 2002. № 6. P. 896–905.
9. *Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPRO Software System, Version 1.171.41.104a*. 2021. Rigaku Corporation, Oxford, UK.

10. *Palatinus L., Chapuis G.* SUPERFLIP – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions // *J. Appl. Cryst.* 2007. V. 40. P. 786.
11. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* Crystallographic Computing System JANA2006: General Features // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2014. V. 229 (5). P. 345–352.
12. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* High-temperature borate crystal chemistry // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2013. V. 228. № 9. P. 395–428.
13. *Burns P.C., Grice J.D., Hawthorne F.C.* Borate minerals; I. Polyhedral clusters and fundamental building blocks // *The Canadian Mineralogist.* 1995. V. 33. № 5. P. 1131–1151.
14. *Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D.* The crystal chemistry of boron // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 1996. V. 33. № 1. P. 41–115.
15. *Ashmore J.P., Petch H.E.* Hydrogen positions in potassium pentaborate tetrahydrate as determined by neutron diffraction // *Canadian Journal of Physics.* 1970. V. 48. № 9. P. 1091–1097.
16. *Penin N., Seguin L., Gerand B., Touboul M., Nowogrocki G.* Crystal structure of a new form of $\text{Cs}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and thermal behavior of $\text{M}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M= Cs, Rb, Tl) // *Journal of alloys and compounds.* 2002. V. 334. № 1–2. P. 97–109.
17. *Behm H.* Structure determination on a twinned crystal of cesium pentaborate tetrahydrate, $\text{Cs}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications.* 1984. V. 40. № 7. P. 1114–1116.
18. *Behm H.* Rubidium pentaborate tetrahydrate, $\text{Rb}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications.* 1984. V. 40. № 2. P. 217–220.
19. *Wang S., Alekseev E.V., Diwu J., Casey W.H., Phillips B.L., Depmeier W., Albrecht-Schmitt T.E.* NDTB-1: A Supertetrahedral Cationic Framework That Removes TcO_4^- from Solution // *Angewandte Chemie.* 2010. V. 122. № 6. P. 1075–1078.