

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

НОВЫЙ СЛОЕВОЙ МЕГАБОРАТ  $\text{Sm}_3[\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_3](\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
И ЕГО МЕСТО В СТРУКТУРНОЙ СИСТЕМАТИКЕ

© 2012 г. Е. Л. Белоконева, А. П. Зорина, О. В. Димитрова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 16.06.2011 г.

В гидротермальных условиях получены кристаллы нового водного редкоземельного бората  $\text{Sm}_3[\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_3](\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , пр. гр.  $P2/c$ . Структура определена методом тяжелого атома без предварительного знания химической формулы. Анионный радикал представляет собой борокислородный пакет, в котором два гофрированных слоя объединены центрами инверсии. Независимый слой родственен слоистым пентаборатам и отличается от слоя в  $(\text{Nd}_{0.925}\text{Na}_{0.075})\text{Nd}[\text{B}_9\text{O}_{15}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0.85} \cdot 2.65\text{H}_2\text{O}$  тем, что имеет разветвление в виде группировки  $4 : (3[2\Delta + 1\Gamma] + 1\Delta)$ . В межпакетном пространстве и в крупных пустотах пакета находятся атомы Sm, группы (OH) и молекулы воды. Новый Sm-борат и родственный ему Nd-борат – полибораты (мегабораты) с комплексными анионными радикалами. В Sm-борате новый двумерный комплексный анионный радикал  $[\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_3]_{\infty}$  с формулой  $13\{4 : [2\Gamma + 2\Delta]_{\infty} + (5 : [3\Gamma + 2\Delta] + 4 : (3[2\Delta + 1\Gamma] + 1\Delta))_{\infty}\}_{\infty}$  построен из трех различных блоков, в сравнении с радикалом в Nd-борате  $[\text{B}_9\text{O}_{15}(\text{OH})_2]_{\infty}$  с формулой  $9\{4 : [2\Gamma + 2\Delta]_{\infty} + (5 : [3\Gamma + 2\Delta])_{\infty}\}_{\infty}$  из двух блоков. Для обоих боратов выполняется правило обратной связи степени полимеризации борокислородного радикала и степени полимеризации редкоземельных полиэдров.

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к редкоземельным боратам основан на их люминесцентных, нелинейно-оптических, лазерных и ионопроводящих свойствах. Их синтез проводится различными методами. Водные редкоземельные бораты изучены в малой степени, их получение ведется методом гидротермального синтеза. Известны такие бораты, как  $\text{LiNd}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})]$  [1],  $\text{Ln}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) [2],  $\text{Ln}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) [3],  $\text{LnH}[\text{B}_2\text{O}_5]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) [4],  $\text{NaNd}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_4]$  [5],  $\text{La}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  [6],  $\text{La}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$  [7],  $\text{Ln}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_5]$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ),  $\text{Ln}[\text{B}_9\text{O}_{13}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Eu}$ ) и  $\text{Ce}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [8],  $(\text{Nd}_{0.925}\text{Na}_{0.075})\text{Nd}[\text{B}_9\text{O}_{15}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0.85} \cdot 2.65\text{H}_2\text{O}$  [9], два ([2], [3]) из которых обладают высокой оптической нелинейностью. Бораты различаются оригинальными анионными радикалами, причем в последние годы получены бораты с преимущественно сложными комплексными мегаборатными (полиборатными) анионами, что требует развития принципов систематики и определяет кристаллохимический интерес к исследованию их структур. В настоящей работе приведены результаты гидротермального синтеза, определения кристаллической структуры нового бората  $\text{Sm}_3[\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_3](\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (I), кристаллохимический анализ его строения и сопоставление с недавно изученным родственником  $(\text{Nd}_{0.925}\text{Na}_{0.075})\text{Nd}[\text{B}_9\text{O}_{15}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0.85} \cdot 2.65\text{H}_2\text{O}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез и свойства кристаллов.** Монокристаллы I получили в ходе исследования фазообразования в системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Эксперименты проводили в стандартных автоклавах объемом 5–6 см<sup>3</sup>, в качестве защитного покрытия использовали фторопласт. Параметры синтеза:  $t = 270 - 280^\circ \text{C}$  и  $p = \sim 70$  атм; нижний предел температуры ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний – возможностями аппаратуры. Продолжительность опытов (18–20 сут) отвечала полному завершению реакции, коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Массовое соотношение оксидов  $\text{Sm}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 2$ . В растворе минерализатора с концентрацией 20 мас. % присутствовали ионы  $\text{Cl}^{-1}$  и  $\text{CO}_3^{-2}$ . Образовавшиеся кристаллы были бесцветными, обладали совершенной спайностью наподобие слюды, имели перламутровый отлив и кристаллизовались в форме тонких вытянутых прямоугольных иглообразных пластинок максимальным размером до 0.7 мм по удлинению. Они образовывали белесые мутные радиально-лучистые сростки, в отдельных случаях – сферолиты.

Отсутствие аналогов в базе данных PDF для дифрактограммы порошка говорило о том, что соединение I новое. Тест на генерацию второй гармоники (ГВГ), выполненный с помощью импульсного ИАГ:Nd-лазера по схеме “на отраже-

ние” [10], свидетельствовал о центросимметричности кристаллов.

**Рентгеноструктурное исследование.** Определе-ние и уточнение параметров **I**, получение набора экспериментальных данных для расшифровки структуры выполнено на дифрактометре Xcalibur S с детектором CCD с небольшой прозрачной очень тонкой прямоугольной пластинки (табл. 1). Выбиралась моноклинная ячейка, два параметра которой совпали с таковыми для исследованного ранее Nd-бората **II** [9], а третий оказался увеличенным до  $\sim 30 \text{ \AA}$  вместо  $23 \text{ \AA}$ , угол моноклинности, выбранный как угол  $\beta$ , также был увеличен ( $98.16^\circ$  по сравнению с  $92.5^\circ$ ). Морфология кристаллов **I** и **II** совпадала, что заставляло предполагать их родство. Набор данных отснят в полной области обратного пространства. Обработка данных выполнена в программе CrysAlis. Индексирование показало, что практически все рефлексы отвечают выбранным параметрам и образец является монокристаллом. Рефлексы усреднены до независимых в соответствующем дифракционном классе с усреднением фриделевых пар. Погасания рефлексов  $h0l$ :  $l = 2n$  и отсутствие погасаний рефлексов  $0k0$ ,  $k$ -любое – однозначно определяли пр. гр.  $P2/c = C_{2h}^4$ . Поиск модели выполнен в комплексе программ CSD методом тяжелого атома. Найдены позиции двух, а затем третьего атома Sm в общем положении пространственной группы. Методом последовательных приближений из разностных синтезов найдены позиции всех независимых атомов O (29) и затем атомов В (13) на основе межатомных расстояний с атомами O. Полученная модель структуры уточнена в программе SHELX в изотропном, а затем анизотропном приближении методом наименьших квадратов с введением поправки на аномальное рассеяние и уточнением весовой схемы. Поглощение для **I** не учитывалось, поскольку величина  $\mu_{\text{cp}}$  пренебрежимо мала (табл. 1) из-за малого размера кристалла и малого коэффициента линейного поглощения на полученную формулу. Для ряда атомов наблюдались завышенные тепловые поправки. Анализ поделенности кислородных вершин в борокислородном радикале показал, что атомы O (21) – мостиковые между В-полиэдрами (треугольниками  $\text{BO}_3$  и/или тетраэдрами  $\text{BO}_4$ ), заряд 22-го атома O26 скомпенсирован атомом В в треугольнике и двумя близко расположенными атомами Sm3, и в силу электростатического баланса все 22 атома O являются атомами кислорода, в то время как четыре немостиковых (две концевые вершины в В-тетраэдрах, одна концевая вершина в В-треугольнике и один атом O в межпакетном пространстве, скомпенсированный лишь двумя близко расположенными атомами Sm) – OH-группы. Два атома O (O17 и O28), координированные одним атомом Sm, а

**Таблица 1.** Характеристики эксперимента и уточнения структуры  $\text{Sm}_3[\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_3](\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

<i>M</i>	1065.66
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>P2/c</i> , 4
<i>a, b, c, \AA</i>	10.7152(2), 6.4188(1), 29.9386(7)
$\beta$ , град	98.168()
<i>V, \AA^3</i>	2038.3(1)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	3.478
Излучение	$\text{MoK}\alpha$ , 0.71073
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	8.681
<i>T</i> , К	293
Размер образца, мм	$0.05 \times 0.175 \times 0.02$
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	$\omega$
$\theta_{\text{max}}$ , град	34.84
Пределы <i>hkl</i>	$-16 \leq h \leq +16$ , $-10 \leq k \leq +10$ , $-47 \leq l \leq +47$
Число отражений измеренных/независимых/ $c \geq 1.96 \sigma(I)$ , <i>R<sub>int</sub></i>	71 624/8528/5346, 0.127
Метод уточнения	$F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0312P)^2]$ , $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$
Число параметров	406
<i>R<sub>all</sub></i>	0.0822
<i>R<sub>gt</sub></i> , <i>R<sub>wgt</sub></i>	0.0419, 0.0755
<i>S</i>	0.878
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ , э/Å <sup>3</sup>	-1.608/+2.914
Программы	CSD, SHELX

также атом O29, не связанный ни с одним катионом, являлись молекулами воды Ow. С учетом этого формулу нового бората **I** можно записать как  $\text{Sm}_3\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Для атома O29 характерны завышенные тепловые колебания, поскольку он не связан в структуре с какими-либо атомами; его позиция размыта, однако расщепить данную позицию не представляется возможным, хотя максимальный остаточный пик электронной плотности (табл. 1) расположен вблизи атома O29. Локализовать позиции атомов H в структуре не удалось.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния – в табл. 2.

Таблица 2. Основные межатомные расстояния ( $d$ ) в структуре I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Sm1–O9	2.316(4)	Sm2–O23	2.389(4)	Sm3–O26	2.328(4)
Sm1–O7	2.343(4)	Sm2–O17	2.408(5)	Sm3–O26'	2.400(4)
Sm1–O7'	2.379(4)	Sm2–O25	2.408(4)	Sm3–O9	2.438(4)
Sm1–O15	2.470(4)	Sm2–O8	2.449(4)	Sm3–O28	2.484(4)
Sm1–O19	2.513(3)	Sm2–O6	2.456(4)	Sm3–O4	2.577(4)
Sm1–O1	2.543(3)	Sm2–O3	2.495(4)	Sm3–O11	2.605(4)
Sm1–O12	2.574(4)	Sm2–O2	2.511(4)	Sm3–O20	2.603(4)
Sm1–O5	2.640(3)	Sm2–O14	2.581(4)	Sm3–O22	2.672(4)
Sm1–O18	2.870(4)	Sm2–O10	2.621(4)	Sm3–O21	2.698(4)
среднее	2.516	среднее	2.480	Sm3–O5	2.797(4)
				среднее	2.560
B1–O13	1.368(7)	B6–O20	1.377(8)	B10–O9	1.348(8)
B1–O24	1.372(7)	B6–O26	1.321(7)	B10–O11	1.374(7)
B1–O16	1.372(8)	B6–O27	1.397(8)	B10–O16	1.375(7)
B2–O19	1.438(7)	B7–O11	1.457(8)	B11–O5	1.359(7)
B2–O12	1.461(6)	B7–O21	1.460(7)	B11–O8	1.356(6)
B2–O8	1.482(7)	B7–O24	1.470(7)	B11–O14	1.364(7)
B2–O22	1.488(7)	B7–O20	1.478(7)	B12–O23	1.468(8)
B3–O4	1.373(7)	B8–O12	1.361(7)	B12–O18	1.429(7)
B3–O22	1.373(7)	B8–O15	1.358(7)	B12–O25	1.462(7)
B3–O21	1.368(7)	B8–O1	1.374(7)	B12–O15	1.533(7)
B4–O1	1.468(7)	B9–O19	1.469(4)	B13–O14	1.465(7)
B4–O25	1.458(7)	B9–O2	1.441(7)	B13–O13	1.457(7)
B4–O6	1.485(7)	B9–O5	1.502(7)	B13–O2	1.475(7)
B4–O10	1.467(7)	B9–O4	1.494(7)	B13–O3	1.495(7)
B5–O18	1.351(7)				
B5–O3	1.381(7)				
B5–O10	1.371(7)				

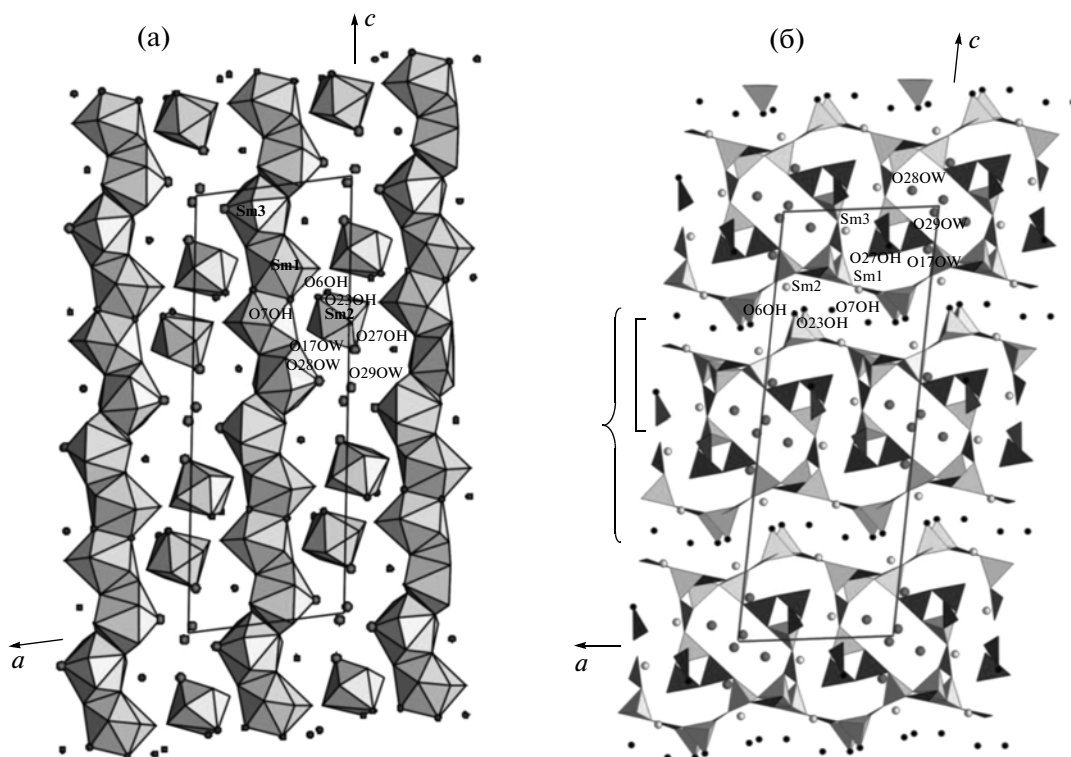
Информация о структуре депонирована в Банке данных неорганических соединений (ICSD) № 423253.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структуре I имеются три независимые позиции Sm1, Sm2 и Sm3 для редкоземельных атомов с высокими координационными числами (9, 9, 10 соответственно, табл. 2). Все три крупных полиэдра весьма сходны друг с другом и имеют пентагональные и тетрагональные шапки. Полиэдры Sm1, Sm3 объединены по общим ребрам в изогнутые колонки, вытянутые вдоль оси  $c$ ; полиэдры

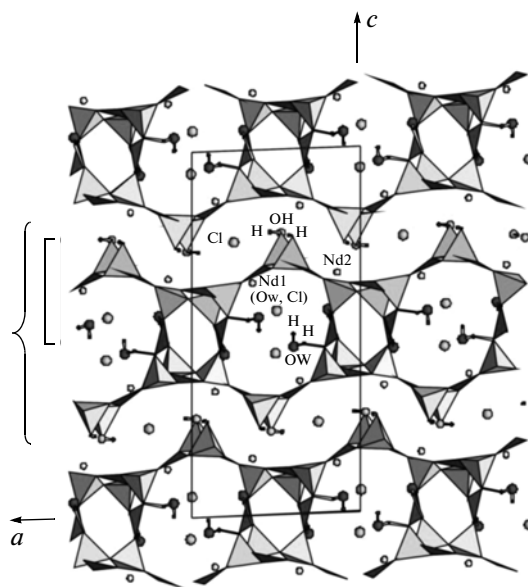
Sm2 изолированы от этих колонок и друг от друга (рис. 1а).

Рациональный подход к анализу кристаллохимии боратов и их систематике предложен в [11] на основе блоков или исходных группировок из боратных тетраэдров и треугольников с последующим рассмотрением способов их конденсации. Этот подход сохранен в традиционной систематике Штрунца для боратов [12] и использован в данной работе с соответствующими условными обозначениями. В [9] показано, что характеристика радикала в II на основе химической формулы  $(\text{Nd}_{0.925}\text{Na}_{0.075})\text{Nd}[\text{B}_9\text{O}_{15}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0.85} \cdot 2.65\text{H}_2\text{O}$  как нона-боратного будет неверной, поскольку



**Рис. 1.** Кристаллическая структура  $\text{Sm}_3[\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_3](\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (I), полиэдры атомов Sm в проекции  $ac$ , кружками – OH-группы и молекулы воды (а); борокислородные пакеты в проекции  $ac$ , даны полиэдры атомов бора, светлые кружки – атомы Sm, темные крупные – молекулы воды, мелкие – OH-группы (б); фигурной скобкой выделен пакет, квадратной – слой.

он не похож на исследованные ранее нонабораты. Его комплексный анионный радикал следует характеризовать как мегаборатный (полиборатный), что относится и к анионному радикалу в I, который представлен уже 13-ю независимыми атомами бора в треугольной (семь атомов) и тетраэдрической (шесть) координации. В структуре выделяются изолированные пакеты, параллельные  $ab$  и располагающиеся на уровнях 0, 1/2 по оси  $c$  (рис. 1б), вдоль большой оси  $c$  на ячейку приходится два независимых пакета (третий трансляционный), и первый переводится во второй действием оси  $2_y$ . Пакет состоит из двух эквивалентных слоев, объединенных центрами инверсии  $-1$ . Слой новой структуры  $\text{Sm}_3[\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_3](\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  представляет собой усложненную разновидность слоя исследованного недавно бората  $(\text{Nd}_{0.925}\text{Na}_{0.075})\text{Nd}[\text{B}_9\text{O}_{15}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0.85} \cdot 2.65\text{H}_2\text{O}$  (II) [9] (рис. 2). Он снабжен дополнительной борокислородной группировкой (разветвление слоя), которая представляет собой тройное кольцо или триборатный блок с дополнительным треугольником  $4\{3[2\Delta + 1\Gamma] + 1\Delta\} = [\text{B}_4\text{O}_9(\text{OH})]$ , т.е. недостроенный пентаборатный блок. Его присоединение к тетраэдру пентаборатной цепочки на общем атоме O13 (рис. 1а, 3) дает



**Рис. 2.** Кристаллическая структура  $(\text{Nd}_{0.925}\text{Na}_{0.075})\text{Nd}[\text{B}_9\text{O}_{15}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0.85} \cdot 2.65\text{H}_2\text{O}$  (II), борокислородные пакеты в проекции  $ac$ , даны полиэдры атомов бора, светлые мелкие кружки – атомы Nd, крупные – атомы Cl, крупные темные – молекулы воды, мелкие – OH-группы, мелкие черные – атомы H; фигурной скобкой выделен пакет, квадратной – слой.

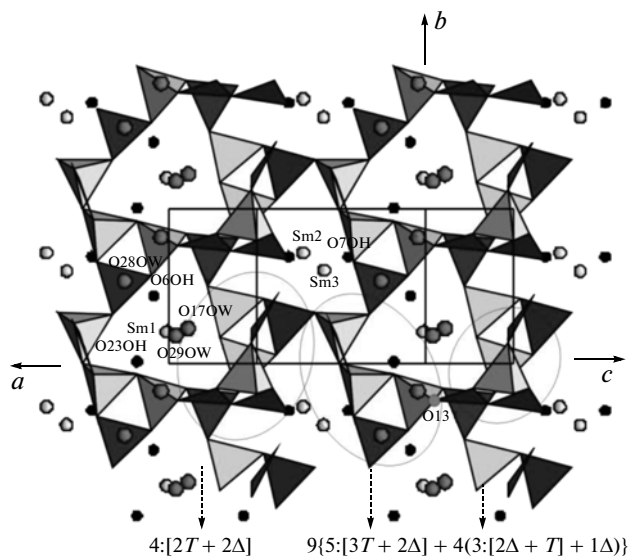


Рис. 3. Борокислородный слой в диагональной проекции структуры  $\text{Sm}_3[\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_3(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (I): даны полиэдры атомов бора, стрелками снизу обозначены цепочки с соответствующими блоками, овалом выделены В–О-блоки, кружок – мостиковый атом O13, светлые кружки – атомы Sm, черные кружки – OH-группы и молекулы воды.

формулу слоя  $[\text{B}_9\text{O}_{16}(\text{OH})_2, \text{B}_4\text{O}_8(\text{OH})]_{\infty}$ . Конденсация двух типов симметрически независимых слоев в I и II с обобщением вершин дает итоговые формулы анионных радикалов в II  $[\text{B}_9\text{O}_{15}(\text{OH})_2]_{\infty}$  и I  $[\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_3]_{\infty}$ . Присутствие дополнительной группировки увеличивает толщину пакета и параметр  $c$  в новом борате ( $c = 29.9386(7)$  по сравнению с  $c = 23.1544(2)$  Å); увеличивается также и угол моноклинности ( $\beta = 98.168(2)^\circ$ , по сравнению с  $\beta = 92.547(1)^\circ$ ). В каждом пакете имеются две пустоты, центрированные элементом симметрии  $\bar{1}$ , – менее крупная, изогнутая в виде буквы S, с атомом Sm3, и более крупная, заполненная молекулами воды. Близкая топология слоя характерна и для структуры II. Межпакетное пространство в I заполнено гидроксильными группами, которые вместе с апикальными вершинами тетраэдров образуют OH-прослойку на уровне  $\sim 1/4$  по оси  $c$ . В структуре II оно заполнено атомами Cl. Атомы Sm, как и атомы Nd, приближены к стенкам гофрированных слоев (находятся в нишах), однако в I третий атом Sm3 по сравнению с двумя независимыми атомами Nd в II входит в незанятую ранее пустоту, которая в II для этого слишком мала. Отсутствие связи между пакетами обуславливает характерную для обоих боратов спайность, слоюобразность кристаллов и их несовершенство.

Как показало рассмотрение топологии независимого слоя в проекции  $ab$  для II, он сходен со слоями, характерными для пентаборатов. В слоях

выделяются псевдотреугольные “окна”, в центрах которых находятся крупные атомы Ba, Pb или Ln: атомы Nd в II или Sm в I. Согласно [9], слой составлен из пентаборатных блоков  $5[3T + 2\Delta]$  и блоков  $4[2T + 2\Delta] = 4\{3[2T + \Delta] + 1\Delta\}$ , топологически идентичных пентаборатным, но не содержащих в блоке пятого треугольника. Его введение может достроить имеющийся треугольник до тетраэдра и превратить блок в пентаборатный  $5[3T + 2\Delta]$ , а общий для I (без разветвления) и II слой – в типичный для I пентаборатов (рис. 3). Каждый тип блоков сконденсирован в цепочки, показанные на рис. 3, которые далее объединены в слой.

Исследованные слоевые бораты II и I являются мегаборатами (полиборатами) [12, 13]. Новый двумерный комплексный анионный радикал в I  $[\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_3]_{\infty}$  построен на основе трех различных типов блоков и может быть записан как  $13\{4 : [2T + 2\Delta]_{\infty} + (5 : [3T + 2\Delta] + 4 : (3[2\Delta + 1T] + 1\Delta))_{\infty}\}_{\infty}$  в сравнении с радикалом в II  $[\text{B}_9\text{O}_{15}(\text{OH})_2]_{\infty} 9\{4 : [2T + 2\Delta]_{\infty} + 5 : [3T + 2\Delta]_{\infty}\}_{\infty}$ .

Разнообразие боратных блоков хорошо известно для новых сложных боратов, полученных в последнее время. Так, наиболее сложный борокислородный анионный радикал, формально гептаборатный  $\text{Cs}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$  [14], слоевой. В нем выделяются три этажа: верхний и нижний – одинаковые полярные пентаборатные слои, известные во многих структурах; центральный этаж построен также из цепочек пентаборатных блоков с различной их ориентацией, которые затем соединены в слой дополнительными тетраэдрами (диборатными блоками). В мегаборате  $\text{Cs}_3[\text{B}_{13}\text{O}_{21}]$  [15], имеющем формулу, близкую формуле Sm-бората, слой также сконденсирован в пакеты центрами инверсии. Каждый слой, имеющий несомненное сходство с пентаборатным по своей топологии, как и в данном случае, составлен пентаборатными антиразветвленными блоками, т.е. близкими к пентаборатным, но не содержащими пятого треугольника  $4\{3[2\Delta + 1T] + 1\Delta\}$ . Его введение может достроить имеющийся треугольник до тетраэдра и превратить блок в пентаборатный  $5[2T + 3\Delta]$ , а слой – в типичный для пентаборатов. В Cs-мегаборате на такой слой “надета” цепочка из пентаборатных блоков  $5[1T + 4\Delta]$ ; обобщение концевых атомов O дает общую формулу радикала  $[\text{B}_{13}\text{O}_{21}]_{\infty}$ .

Для редкоземельных боратов известна обратная связь степени полимеризации борокислородного радикала и полимеризации редкоземельных полиэдров. Уменьшение кислотного фактора N (отношение количества атомов металла к количеству атомов бора) отвечает степени полимеризации анионного радикала. N близок для обоих боратов, но более ярко выраженный слоевой характер радикала в Sm-борате коррелирует с колонками и изолированными Sm-полиэдрами, в

**Таблица 3.** Кристаллохимические характеристики новых редкоземельных боратов

Формула соединения	КЧ( $\text{B}^{3+}$ ) – ср. расст., Å, тип В–О-радикала и его формула	КЧ( $\text{Ln}^{3+}$ ) ср. расст., Å, тип ассоциации катионных полиэдров	N
$\text{Ln}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3]$ , $\text{Ln} = \text{Sm}–\text{Lu}$	3–1.38 4–1.48 каркас: $6\{[3\Delta + 3\text{T}]\}_{\infty\infty\infty}$	9–2.41 изолированные полиэдры	1/6 (0.167)
$\text{La}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	3–1.37 4–1.47 каркас: $4\{[1\Delta + 3\text{T}] + 1\Delta\}_{\infty\infty\infty}$	10–2.60 изолированные полиэдры	1/5 (0.20)
$\text{La}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$	3–1.37 4–1.48 гофрированные слои: $5\{[2\Delta + 3\text{T}]\}_{\infty\infty}$	10–2.62 сдвоенные полиэдры	1/5 (0.20)
$(\text{Nd}_{0.925}\text{Na}_{0.075})\text{Nd}[\text{B}_9\text{O}_{15}(\text{OH})_2]$ $\text{Cl}_{0.85} \cdot 2.65\text{H}_2\text{O}$	3–1.363 4–1.468 гофрированные слои $9\{4 : [2\text{T} + 2\Delta]_{\infty} + 5 : [3\text{T} + 2\Delta]_{\infty}\}_{\infty\infty}$	9–2.542 сдвоенные и изолированные полиэдры	2/9 (0.22)
$\text{Sm}_3[\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_3](\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3–1.366 4–1.471 гофрированные слои $13\{4 : [2\text{T} + 2\Delta]_{\infty} + (5 : [3\text{T} + 2\Delta] + 4 : (3[2\Delta + 1\text{T}] + 1\Delta))_{\infty}\}_{\infty\infty}$	9–2.498 и 10–2.560 изолированные полиэдры и колонки	3/13 (0.23)
$\text{Ln}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{Cl}$ $\text{Ln} = \text{La}–\text{Nd}$	3–1.37 4–1.47 слои: $4[2\Delta + 2\text{T}]_{\infty\infty}$	10–2.66, цепочки	1/4 (0.25)
$\text{NdNa}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_4]$	3–1.37 4–1.47 сложные цепочки: $6 : [2\Delta + 4\text{T}]_{\infty}$	Nd: 9–2.52 Na: 7–2.56 Na–Nd-колонки	1/3 (0.33)
$\text{LnH}[\text{B}_2\text{O}_5]$ $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$	3 – 1.38 4 – 1.49 цепочки $2 : [\Delta + \text{T}]_{\infty}$	8–2.41 слои	1/2 (0.50)

то время как в Nd-борате со слоем, более близким к каркасу, имеется меньшая степень конденсации: лишь сдвоенные и изолированные полиэдры Nd (табл. 3).

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении экспериментальных данных для структурной расшифровки и С.Ю. Стефановичу за исследование ГВГ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00193а).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Абдуллаев Г.К., Джафаров Г.Г., Мамедов Х.С. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 6. С. 1084.
2. Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Димитрова О.В., Иванова А.Г. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 3. С. 370.
3. Белоконева Е.Л., Иванова А.Г., Стефанович С.Ю. и др. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. С. 370.
4. Иванова А.Г., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 6. С. 897.
5. Белоконева Е.Л., Иванова А.Г., Димитрова О.В. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 6. С. 939.
6. Иванова А.Г., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Моченова Н.Н. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 6. С. 932.
7. Иванова А.Г., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Моченова Н.Н. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 4. С. 625.
8. Li L.Y., Jin X.L., Li G.V. et al. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 2253.
9. Белоконева Е.Л., Шагивалеева И.К., Димитрова О.В., Моченова Н.Н. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 796.
10. Stefanovich S.Yu. // Extended Abstracts of Europ. Conf. on Lasers and Electcto-Optics (CLEO - Europe' 94). Amsterdam, 1994. P. 249.
11. Christ C.L., Clark J.P. // Phys. Chem. Miner. 1977. V. 2. P. 59.
12. Strunz H. // Eur. J. Mineral. 1997. V. 2. P. 59.
13. Belokoneva E.L. // Cryst. Rev. 2005. V. 11. № 3. P. 151.
14. Novogrocki G., Penin N., Toubol M. // Solid State Science. 2003. V. 5. P. 795.
15. Penin N., Seguin L., Toubol M., Novogrocki G. // Solid State Science. 2002. V. 4. P. 67.