

## ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ВАНАДИЛФОСФАТОВ $\text{Rb}(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$ и $\text{CsAl}(\text{VO})(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$

© 2012 г. О. В. Якубович, Я. Стил\*, Е. В. Яковлева, О. В. Димитрова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

E-mail: yakubol@geol.msu.ru

\* Университет Чикаго, США

Поступила в редакцию 22.04.2011 г.

Рентгенографически (дифрактометр Bruker Smart,  $T = 100$  К) уточнены кристаллические структуры двух ванадилфосфатов  $\text{Rb}(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  ( $a = 7.029(4)$ ,  $b = 9.513(6)$ ,  $c = 18.049(10)$  Å, пр. гр.  $Pbca$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 2.910(3)$  г/см<sup>3</sup>) и  $\text{CsAl}(\text{VO})(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  ( $a = 8.0128(13)$ ,  $b = 8.0714(13)$ ,  $c = 14.118(2)$  Å,  $\beta = 106.302(2)^\circ$ , пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 3.295(1)$  г/см<sup>3</sup>), полученных методом гидротермального синтеза. Локализованы атомы водорода, уточнены их координатные и тепловые параметры. Рассчитаны геометрические характеристики водородных связей и проанализирована их кристаллохимическая функция. Выявлены топологические и генетические связи изученных ванадилфосфатов с соединениями производных структурных типов.

### ВВЕДЕНИЕ

Устойчивый интерес к исследованию систем, содержащих оксокомплексы ванадия и фосфора, обусловлен, в частности, многообещающими каталитическими свойствами ванадилфосфатов [1]. Большинство каталитически активных соединений такого рода являются продуктами воздействия температуры и давления на фосфатные фазы, содержащие атомы ванадия в степени окисления +5 или +4 [2]. В кристаллических структурах неорганических соединений (включая минералы) координационные полиэдры ванадия в степени окисления +4 (ванадил(IV) ион  $[\text{VO}]^{2+}$ ) представляют собой полуоктаэдры с ярко выраженной укороченной относительно других в полиэдре ванадильной  $\text{V}=\text{O}$  связью, либо октаэдры, где в *транс*-позиции к ванадильной связи располагается контакт  $\text{V}-\text{O}$  существенно большей длины, чем средние связи ванадия с атомами кислорода первой координационной сферы. Ванадий в максимально возможной степени окисления +5 часто формирует ванадатные анионные тетраэдрические комплексы  $[\text{VO}_4]^{3-}$ , аналогичные фосфатным комплексам, которые типичны для низкотемпературных экзогенных условий минералообразования зоны окисления различных месторождений. В пятивалентном состоянии ванадий также образует катионы  $[\text{VO}_2]^+$  и  $[\text{VO}]^{3+}$ , которые обычно участвуют в формировании анионных построек смешанного типа наряду с другими кислотными анионными оксокомплексами (чаще всего фосфатными). Для этого катиона характерны две или одна укороченные ванадильные связи среди пяти (тригональная бипирамида, полуоктаэдр) или шести (искаженный октаэдр) в полиэдре.

Примерами ванадил(V)- и ванадил(IV)-фосфатов являются соединения  $\text{Rb}(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  (I) и  $\text{CsAl}(\text{VO})(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  (II). Первое из них было синтезировано из раствора состава  $\text{Rb}_2\text{CO}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_3\text{PO}_4$ . Его кристаллическая структура решена прямыми методами на основе рентгеновских данных и уточнена методом Ритвельда [2]. Кристаллическая структура второй фазы  $\text{CsAl}(\text{VO})(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ , полученной в системе  $\text{CsVO}_3-\text{AlCl}_3-\text{H}_3\text{PO}_4$ -пиперидин- $\text{H}_2\text{O}$ , установлена с использованием монокристалльного рентгеновского эксперимента [3]. В рамках исследований кристаллохимии соединений ванадия в корреляции с условиями их формирования [4] синтезировались в гидротермальных условиях ванадилфосфаты I и II с крупными щелочными катионами  $\text{Rb}^+$  или  $\text{Cs}^+$ .

В настоящей работе изложены результаты уточнения их кристаллических структур на базе рентгеновского экспериментального материала, полученного на монокристаллах при низкой температуре, с целью локализации атомов водорода и анализа особенностей водородных связей, а также приведена кристаллохимическая интерпретация полученных данных в корреляции с архетипами и производными фазами.

В настоящей работе изложены результаты уточнения их кристаллических структур на базе рентгеновского экспериментального материала, полученного на монокристаллах при низкой температуре, с целью локализации атомов водорода и анализа особенностей водородных связей, а также приведена кристаллохимическая интерпретация полученных данных в корреляции с архетипами и производными фазами.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры

Соединение	Rb(VO <sub>2</sub> )[HPO <sub>4</sub> ]	Cs{(VO)(H <sub>2</sub> O)Al[PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> }
<i>M</i>	264.39	434.79
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбическая, <i>Pbca</i> , 8	Моноклинная, <i>P2<sub>1</sub>/c</i> , 4
<i>a</i> , Å	7.029(4)	8.0128(13)
<i>b</i> , Å	9.513(6)	8.0714(13)
<i>c</i> , Å	18.049(10)	14.118(2)
β, град		106.302(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1206.9(1)	876.4(2)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	2.910(3)	3.295(1)
Излучение λ, Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 (графитовый монохроматор)	
Размер кристалла, мм	0.12 × 0.10 × 0.08	0.12 × 0.10 × 0.10
μ, мм <sup>-1</sup>	9.88	5.73
<i>T</i> , К	100	
Дифрактометр	Bruker Smart, CCD	
Тип сканирования	ω/2θ	
2θ <sub>max</sub> , град	55.08	56.53
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Число отражений: измеренных/независимых ( <i>N1</i> )/с <i>I</i> > 1.96σ( <i>I</i> ) ( <i>N2</i> )	10133/1340/961	9998/2102/2038
Способ уточнения	по <i>F</i> <sup>2</sup>	
Число уточняемых параметров	87	144
Весовая схема	1/[ <i>s</i> <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sub>о</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0600 <i>P</i> ) <sup>2</sup> ], <i>P</i> = ( <i>F</i> <sub>о</sub> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <sub>с</sub> <sup>2</sup> )/3	1/[ <i>s</i> <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sub>о</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0280 <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 0.8000 <i>P</i> ], <i>P</i> = ( <i>F</i> <sub>о</sub> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <sub>с</sub> <sup>2</sup> )/3
Поправка на поглощение	Полуэмпирическая, по эквивалентам	
<i>T</i> <sub>max</sub> , <i>T</i> <sub>min</sub>	0.505, 0.384	0.598, 0.546
<i>R</i> <sub>вн</sub> , <i>R</i> <sub>σ</sub>	0.0783, 0.0553	0.023, 0.017
Факторы недостоверности:		
<i>R1</i> /ω <i>R2</i> по <i>N1</i>	0.0414/0.0998	0.0194/0.0518
<i>R1</i> /ω <i>R2</i> по <i>N2</i>	0.0638/0.1043	0.0203/0.0523
<i>S</i>	0.986	1.155
Δρ <sub>max</sub> /Δρ <sub>min</sub> , э/Å <sup>3</sup>	0.870/-0.747	0.804/-0.511

### ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ, РЕНТГЕНОВСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСШИФРОВКА СТРУКТУРЫ

Кристаллы ванадилфосфатов **I** и **II** синтезированы в гидротермальных условиях при *t* = 280°C и *P* = 70 атм. в стандартных автоклавах объемом 4 см<sup>3</sup>, футерованных фторопластом. Весовые отношения исходных компонентов системы RbCl : Rb<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : VO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 2 : 1 : 20 и системы AlCl<sub>3</sub> : Cs<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : H<sub>2</sub>O = 0.5 : 2 : 1 : 20. Небольшое количество борного ангидрида (50 мг) в качестве минерализатора [5] было добавлено в обоих случаях. Длительность опытов – 18 дней. Синтезированные кристаллы представляют собой прозрачные призмы желтого цвета (фаза **I**) и синие-зеленые прозрачные тетраэдры (фаза **II**) с

максимальным линейным размером до 0.2 мм. По данным качественного рентгеноспектрального микроанализа<sup>1</sup> (Jeol JSM-6480LV, энергодисперсионный дифракционный спектрометр INCA-Wave 500) в составе кристаллов фазы **I** присутствуют атомы Rb, V, P и O, а в составе фазы **II** – атомы Cs, V, P, Al и O. Окраска кристаллов в отсутствие других ионов-люминофоров, кроме иона ванадия, свидетельствует о валентном состоянии последнего в рассматриваемых соединениях. Кроме фазы **I** в том же опыте получены темно-бурые изометричные кристаллы Rb<sub>6</sub>V<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>31</sub> [6] с атомом ванадия в степени окисления +5 и +4.

<sup>1</sup> Проведен в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры Петрологии Геологического факультета МГУ.

**Таблица 2.** Rb(VO<sub>2</sub>)(HPO<sub>4</sub>). Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты\*

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{ЭКВ}}$
Rb	0.22584(8)	0.19108(6)	0.10090(3)	0.0183(2)
V	-0.01702(14)	0.45684(11)	0.24112(6)	0.0161(3)
P1	0.6965(2)	0.3928(2)	0.09876(9)	0.0156(4)
O1	0.6394(6)	0.2548(5)	0.0601(2)	0.0182(9)
O2	0.8867(6)	0.3773(4)	0.1452(2)	0.0198(10)
O3	0.7310(6)	0.5067(5)	0.0340(2)	0.0206(10)
O4	0.5292(6)	0.4509(4)	0.1495(2)	0.0202(10)
O5	0.2151(6)	0.4043(4)	0.2227(2)	0.0183(9)
O6	-0.0230(6)	0.6289(4)	0.2284(2)	0.0187(10)
H1	0.815(8)	0.568(6)	0.045(5)	0.05(3)

\* Для атома водорода приведено значение изотропного теплового коэффициента.

**Таблица 3.** Cs{(VO)(H<sub>2</sub>O)Al[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>}. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты\*

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{ЭКВ}}$
Cs	0.82788(2)	0.53592(2)	0.20940(1)	0.01073(7)
V	0.28700(6)	0.55365(5)	0.14162(3)	0.00817(10)
Al	0.78504(10)	0.53632(9)	0.53201(6)	0.00475(15)
P1	0.00530(8)	0.27766(8)	0.04164(5)	0.00686(13)
P2	0.49868(8)	0.39274(8)	0.35388(5)	0.00668(13)
O1	0.1017(2)	0.2224(2)	-0.03420(13)	0.0098(4)
O2	0.9384(2)	0.1170(2)	0.07935(13)	0.0096(4)
O3	0.8519(2)	0.3884(2)	-0.00554(13)	0.0089(4)
O4	0.1308(2)	0.3561(2)	0.13152(13)	0.0095(4)
O5	0.4562(3)	0.3775(3)	0.06288(16)	0.0166(4)
O6	0.4730(2)	0.7084(2)	0.12271(13)	0.0098(4)
O7	0.2050(2)	0.6722(2)	0.20735(14)	0.0111(4)
O8	0.6588(2)	0.4939(2)	0.41230(14)	0.0113(4)
O9	0.3414(2)	0.4474(2)	0.38807(15)	0.0124(4)
O10	0.4675(2)	0.4316(2)	0.24565(14)	0.0095(4)
H1	0.473(6)	0.291(7)	0.111(4)	0.06(1)
H2	0.474(6)	0.351(6)	0.003(4)	0.06(1)

\* Для атомов водорода приведены изотропные тепловые коэффициенты.

Параметры элементарной ячейки и симметрия изученных кристаллов, а также условия проведения рентгеновских экспериментов при  $T = 100$  К и результаты уточнения кристаллических структур приведены в табл. 1. Зарегистрированные интенсивности отражений (полная сфера обратного пространства) скорректированы с учетом фактора Лоренца и поляризационного эффекта. Поправка на поглощение введена полуэмпирическим методом "псевдо- $\Psi$ -сканирования". Все

вычисления выполнены с помощью комплекса программ SHELX [7, 8] в рамках программного пакета Wingx32 [9]. Использованы кривые атомного рассеяния и поправки на аномальную дисперсию из [10]. Атомы водорода локализованы на разностных синтетах электронной плотности; их тепловые параметры уточнены в изотропном приближении. Координаты базисных атомов с тепловыми поправками приведены в табл. 2, 3; межатомные расстояния и геометрические харак-

**Таблица 4.** Rb(VO<sub>2</sub>)(HPO<sub>4</sub>). Межатомные расстояния (Å)

P-тетраэдр		V-полуоктаэдр		Rb-десятивершинник	
P–O1	1.540(5)	V=O6	1.654(5)	Rb–O5	2.992(5)
O2	1.584(5)	V–O5	1.739(5)	O1	3.013(5)
O4	1.590(5)	O4	2.001(5)	O4	3.034(5)
O3	1.613(5)	O2	2.007(5)	O1'	3.059(5)
⟨P–O⟩	1.582	O5'	2.055(5)	O3	3.077(5)
		⟨V–O⟩	1.891 <sub>5</sub>	O2	3.076(5)
				O6	3.164(5)
				O4'	3.381(5)
				O6'	3.446(5)
				O5'	3.528(5)
				⟨Rb–O⟩	3.177 <sub>5</sub>
Геометрические характеристики водородных связей					
<i>D–H…A</i>	<i>D–H</i> , Å	<i>H…A</i> , Å	<i>D…A</i> , Å	Угол <i>D–H…A</i> , град	
O3–H1…O1	0.85(6)	1.83(6)	2.573(6)	145(6)	

Примечание. *D* – донор, *A* – акцептор водородной связи.

**Таблица 5.** Cs(VO)(H<sub>2</sub>O)Al[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. Межатомные расстояния (Å)

P1-тетраэдр		P2-тетраэдр		Al-тетраэдр	
P1–O3	1.514(2)	P2–O10	1.510(2)	Al–O9	1.720(2)
O4	1.518(2)	O6	1.527(2)	O2	1.740(2)
O1	1.551(2)	O9	1.536(2)	O8	1.743(2)
O2	1.553(2)	O8	1.549(2)	O1	1.751(2)
⟨P1–O⟩	1.534	⟨P2–O⟩	1.531	⟨Al–O⟩	1.739
V-октаэдр		Cs–12-вершинник			
V=O7	1.597(2)	Cs–O6	3.093(2)		
V–O3	1.987(2)	O2	3.114(2)		
O10	2.007(2)	O10	3.184(2)		
O4	2.007(2)	O7	3.200(2)		
O6	2.019(2)	O7'	3.224(2)		
O5	2.438(2)	O4	3.272(2)		
⟨V–O⟩	2.009	O3	3.315(2)		
		O1	3.320(2)		
		O5	3.365(2)		
		O4'	3.378(2)		
		O8	3.512(2)		
		O9	3.704(2)		
		⟨Cs–O⟩	3.307		
Геометрические характеристики водородных связей					
<i>D–H…A</i>	<i>D–H</i> , Å	<i>H…A</i> , Å	<i>D…A</i> , Å	Угол <i>D–H…A</i> , град	
O5–H1…O8	0.96(6)	2.60(5)	3.277(3)	128(4)	
O5–H2…O6	0.92(5)	2.00(5)	2.916(3)	177(6)	

Примечание. *D* – донор, *A* – акцептор водородной связи.

**Таблица 6.**  $\text{Rb}(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$ . Локальный баланс валентностей\*

Атом	P	V	Rb	H	$\Sigma$
O1	1.503		0.112; 0.108	0.32	2.04
O2	1.227	0.632	0.107		1.97
O3	1.074		0.107	0.68	1.86
O4	1.196	0.632	0.110; 0.085		2.02
O5		1.379; 0.546	0.115; 0.076		2.12
O6		1.810	0.100; 0.080		1.99
$\Sigma$	5	4.99	1	1	

Примечание. Вклады атомов водорода оценены на основе данных [22].

\* Алгоритм и эмпирические параметры для расчетов использованы из [11].

**Таблица 7.**  $\text{Cs}\{(\text{VO})(\text{H}_2\text{O})\text{Al}[\text{PO}_4]_2\}$ . Локальный баланс валентностей\*

Атом	P1	P2	Al	V	Cs	H1	H2	$\Sigma$
O1	1.144		0.719		0.082			1.95
O2	1.144		0.740		0.093			1.98
O3	1.368			0.552	0.082			2.00
O4	1.343			0.534	0.084; 0.080			2.04
O5				0.207	0.080	0.95	0.89	2.13
O6		1.268		0.517	0.094		0.11	1.99
O7				1.655	0.089; 0.087			1.83
O8		1.146	0.740		0.073	0.05		2.01
O9		1.220	0.801		0.066			2.09
O10		1.366		0.534	0.090			1.99
$\Sigma$	4.99	5.00	3.00	3.99	1.00	1.00	1.00	

Примечание. Вклады атомов водорода оценены на основе данных [22].

\* Алгоритм и эмпирические параметры для расчетов использованы из [11].

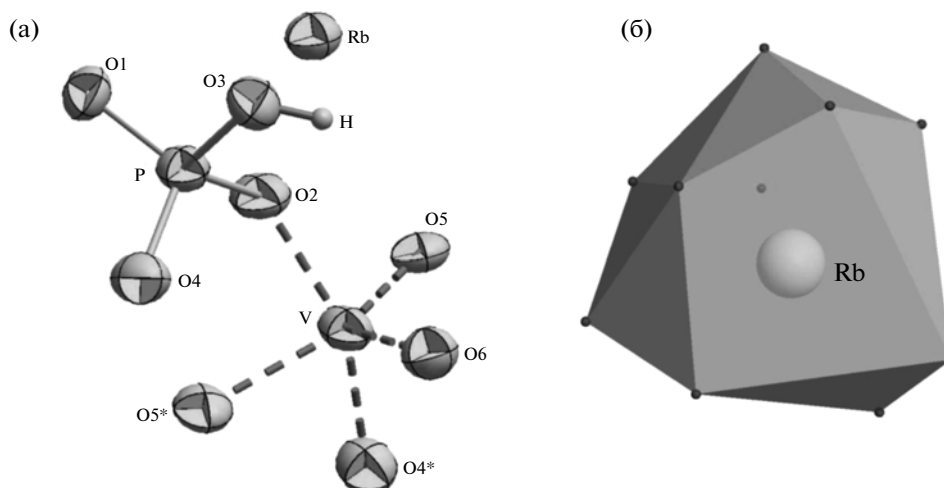
теристики водородных связей – в табл. 4, 5; результаты расчета локального баланса валентностей [11] – в табл. 6, 7.

#### АНАЛИЗ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ И ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

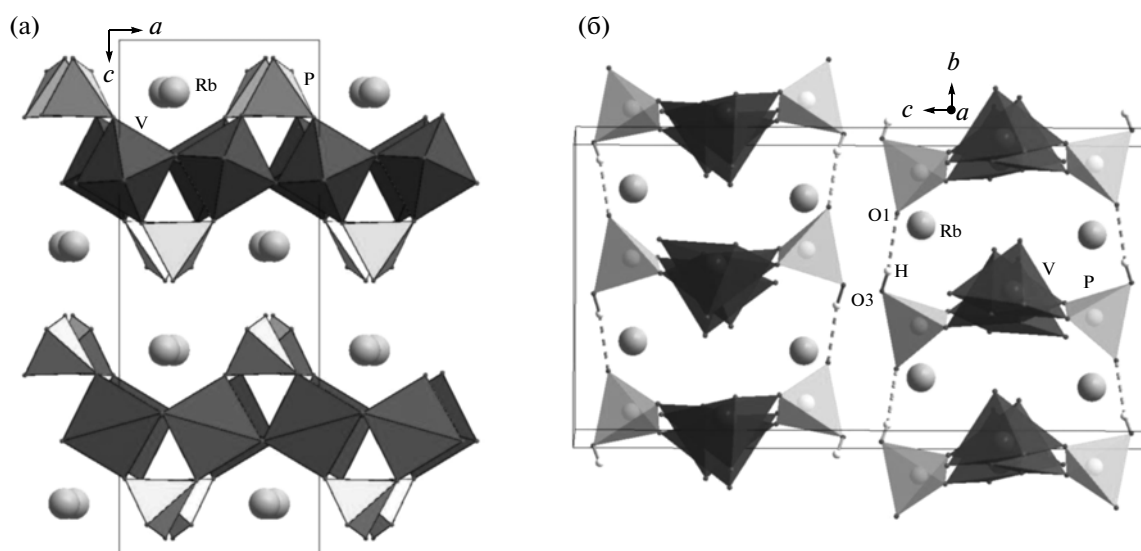
**$\text{Rb}(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$ .** Независимый фрагмент кристаллической структуры  $\text{Rb}(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  представлен на рис. 1а. В сильно искаженных пятивершинниках ( $\text{VO}_5$ ) наиболее короткое расстояние V–O длиной 1.654(4) Å отвечает ванадильной связи; межатомные расстояния V–O до независимых атомов кислорода, поделенных с тетраэдрами фосфора, совпадают в пределах ошибки и равны 2.001(4) и 2.007(4) Å (табл. 4). Расстояния V–O величиной 1.739 и 2.055 Å характеризуют взаимодействия с атомами кислорода, поделенными между двумя полиэдрами ванадия. Большой разброс длин связей P–O в фосфатных тетраэдрах обусловлен их неравномерным окружением в

кристаллической структуре. Так, близкие по величине длины связей P–O2 и P–O4, равные 1.584(4) Å и 1.590(4) Å, отвечают вершинно-мостиковым контактам P–O–V между оксокомплексами ванадия и фосфора. Две другие вершины ортофосфатных тетраэдров (O1 и O3) остаются “висячими”, т.е. неподеленными с полиэдрами ванадия. Атомы кислорода O1 и O3 участвуют также в координации крупных катионов  $\text{Rb}^+$ . Соответствующие длины связей P–O1 и P–O3 равны 1.540(4) и 1.613(4) Å. Максимальное расстояние между атомами фосфора и кислорода в полиэдре, равное 1.613(4) Å, фиксирует взаимодействие P–OH. Крупные атомы Rb находятся в окружении 10 атомов кислорода: интервал расстояний Rb–O составляет 2.992(4)–3.528(4) Å (рис. 1б).

Параллельно оси *a* ромбической элементарной ячейки  $\text{Rb}(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  вытянуты цепочки из полуоктаэдров  $\text{VO}_5$ , делящих кислородные вершины соседних полиэдров (рис. 2а). Каждые два полиэдра ванадия в цепочке “закрываются” на ребрах фосфатных тетраэдров с образованием од-



**Рис. 1.** Типы координации катионов в кристаллической структуре  $\text{Rb}(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$ : независимый фрагмент структуры — тетраэдры P и октаэдры V; эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 90% (а) и анионный полиэдр вокруг атомов Rb (б).



**Рис. 2.** Кристаллическая структура  $\text{Rb}(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$ : проекция  $xz$  (а) и вид вдоль оси  $a$  (б).

номерных анионных конструкций ленточного типа из полиэдров фосфора и ванадия. Крупные щелочные катионы  $\text{Rb}^+$  заполняют пространство между V/P лентами, связывая их в единую кристаллическую постройку. Сильные, асимметричные и нелинейные водородные связи между атомами кислорода  $\text{O3}-\text{H}\cdots\text{O1}$  длиной  $2.573(6)$  Å (табл. 3) объединяют соседние вдоль оси  $b$  ленты из  $\text{PO}_4$ -тетраэдров и полуоктаэдров  $\text{VO}_5$  в слои, параллельные плоскости  $ab$  (рис. 2б). Таким образом, неподеленные с полиэдрами ванадия “висячие” кислородные вершины фосфатных тетраэдров участвуют в формировании водородных связей, одна в качестве донора (O3), а вторая — в качестве акцептора (O1). Результаты расчета ло-

кального баланса валентностей подтверждают необходимость формирования водородных связей между атомами кислорода фосфатных оксокомплексов (табл. 6), а также валентное состояние (+5) ванадия в кристалле.

Цепочки из вершинно-связанных V-полуоктаэдров и укрепляющие их с двух сторон P-тетраэдры, которые формируют анионную часть рассматриваемой структуры, представляют собой стабильные конструкции, являющиеся фрагментами кристаллических структур других соединений. Прежде всего это изоструктурные ванадилфосфаты с общей формулой  $A(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$ , где  $A = \text{K}, \text{Tl}, \text{NH}_4$  [2, 12]. Аммонийсодержащая фаза

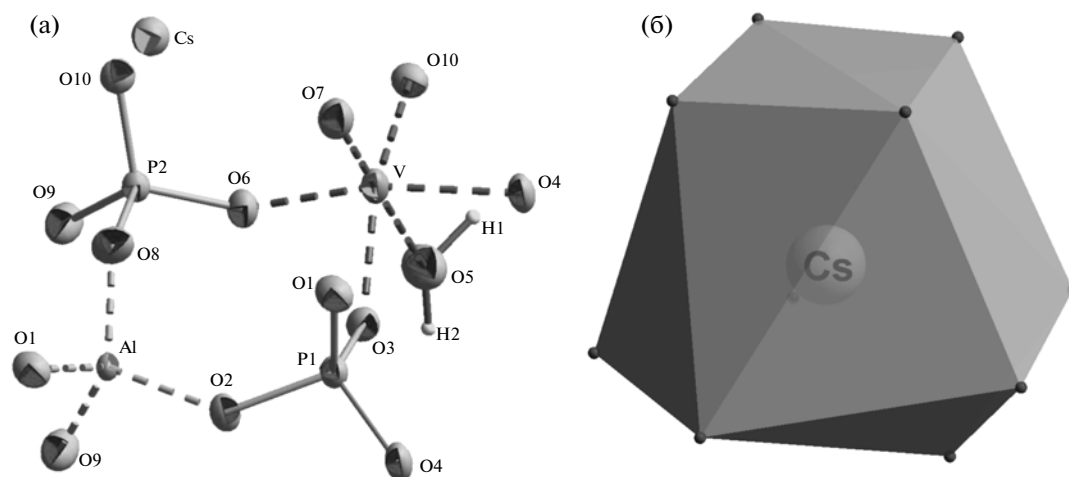


Рис. 3. Характер координации катионов в кристаллической структуре  $\text{Cs}(\text{VO})(\text{H}_2\text{O})\text{Al}[\text{PO}_4]_2$ : независимый фрагмент каркаса смешанного типа; эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 90% (а) и анионный полиэдр вокруг атомов Cs (б).

$\text{NH}_4(\text{VO}_2)[\text{HPO}_4]$  диморфна: ее  $\alpha$ -модификация, имеющая очень близкую по топологии ленточную структуру, но без центра инверсии (пр. гр.  $Pb2_1a$ ), характеризуется элементарной ячейкой в 2 раза меньшего объема за счет уменьшения в 2 раза параметра  $c$  [13]. Ленты близкой топологии служат основными фрагментами анионных слоев в структуре ванадилфосфата гуанидиния  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2(\text{VO}_2)_3[\text{PO}_4][\text{HPO}_4]$  [14].

**$\text{CsAl}(\text{VO})[\text{PO}_4]_2(\text{H}_2\text{O})$ .** Основные фрагменты, формирующие кристаллическую структуру  $\text{CsAl}(\text{VO})[\text{PO}_4]_2(\text{H}_2\text{O})$ , представлены на рис. 3а: это оксокомплексы фосфора, алюминия и ванадия. Два симметрично независимых ортофосфатных тетраэдра значительно искажены. Так, длины связей  $\text{P1}-\text{O}$  лежат в интервале 1.514(2)–1.553(2) Å (среднее 1.534 Å), а длины связей  $\text{P2}-\text{O}$  – в интервале 1.510(2)–1.549(2) Å (среднее 1.531 Å). Атомы алюминия в кристаллической структуре находятся также в тетраэдрическом окружении из атомов кислорода с межатомными расстояниями  $\text{Al}-\text{O}$ , изменяющимися от 1.720(2) до 1.751(2) Å (среднее 1.738 Å). Атомы ванадия в степени окисления 4+ располагаются в сильно деформированных октаэдрах. Наиболее короткое расстояние  $\text{V}-\text{O}$  в октаэдре, равное 1.597(2) Å, отвечает ванадильной группе  $(\text{VO})^{2+}$ . Четыре близких по величине расстояния  $\text{V}-\text{O}$  в “экваториальной” плоскости до атомов кислорода, поделенных с фосфатными тетраэдрами, варьируют от 1.987(2) до 2.019(2) Å. А наиболее длинная связь  $\text{V}-\text{O}$  до атома кислорода молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в *транс*-позиции по отношению к ванадильной группе имеет длину 2.438(2) Å. В ближайшем окружении крупных атомов Cs на расстоянии от 3.094(2) до 3.704(2) Å находятся 12 атомов кислорода (рис. 3б, табл. 5).

Вдоль оси  $a$  кристаллической структуры гидрата ванадилалюминофосфата цезия вытянуты алюинофосфатные цепочки из тетраэдров фосфора и алюминия, делящих кислородные вершины (рис. 4а). Цепочки построены из чередующихся вдоль оси  $a$  centrosимметричных четырехчленных колец двух типов, каждое из которых образовано двумя тетраэдрами  $\text{PO}_4$  и двумя тетраэдрами  $\text{AlO}_4$ . Тетраэдры алюминия делят все вершины с фосфатными тетраэдрами, тогда как последние имеют только две вершины, поделенные с тетраэдрами алюминия, а две другие делят с полиэдрами ванадия. Октаэдры ванадия связывают в трехмерную постройку  $\text{Al}/\text{P}$ -цепочки, торцы стержней которых располагаются в вершинах и центре элементарной ячейки (рис. 4б). В результате формируется анионный каркас смешанного типа  $\{\text{Al}[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})][\text{PO}_4]_2\}_{\infty\infty}$  из тетраэдров  $\text{PO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$  и октаэдров  $\text{VO}_5(\text{H}_2\text{O})$  с широкими открытыми каналами, вытянутыми вдоль оси  $b$  элементарной ячейки, в которых находят себе место крупные атомы Cs (рис. 4в).

Расчет локального баланса валентностей (табл. 7) подтвердил предположение о том, что связь  $\text{V}-\text{O5}$  наибольшей длины 2.438(2) Å отвечает атому кислорода молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , участвующей в координации ванадия. Атом кислорода O5 образует достаточно слабые асимметричные водородные связи длиной 2.916(3) и 3.277(3) Å с атомами кислорода O6 и O8 каркаса (табл. 5). Кристаллохимическая функция действующих водородных связей состоит в усилении взаимодействия между  $\text{Al}/\text{P}$ -лентами и оксокомплексами  $\text{VO}_6$  трехмерного анионного каркаса структуры (рис. 4).

Изученная фаза  $\text{CsAl}(\text{VO})[\text{PO}_4]_2(\text{H}_2\text{O})$  вместе с изотипными соединениями  $\text{RbAl}(\text{VO})[\text{PO}_4]_2(\text{H}_2\text{O})$

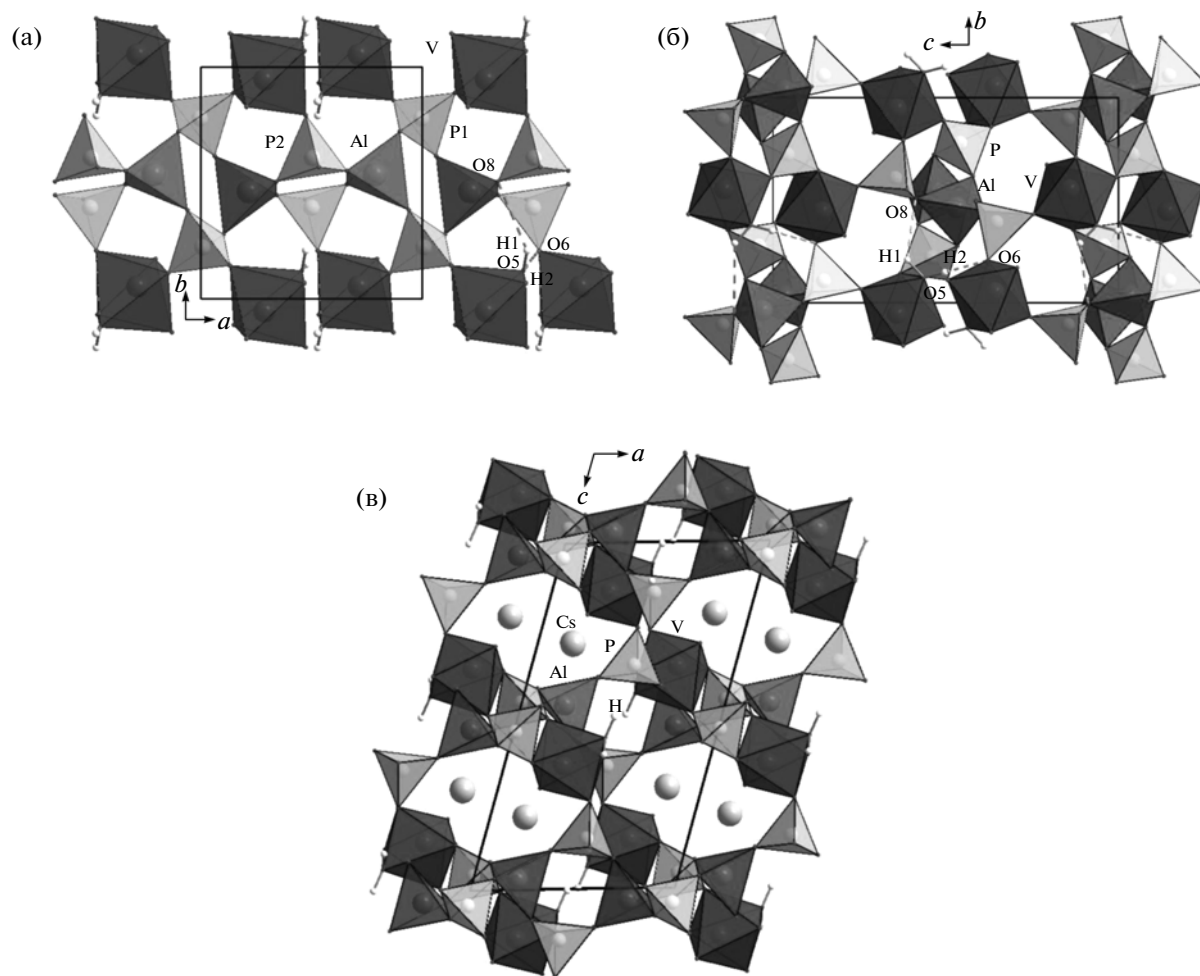


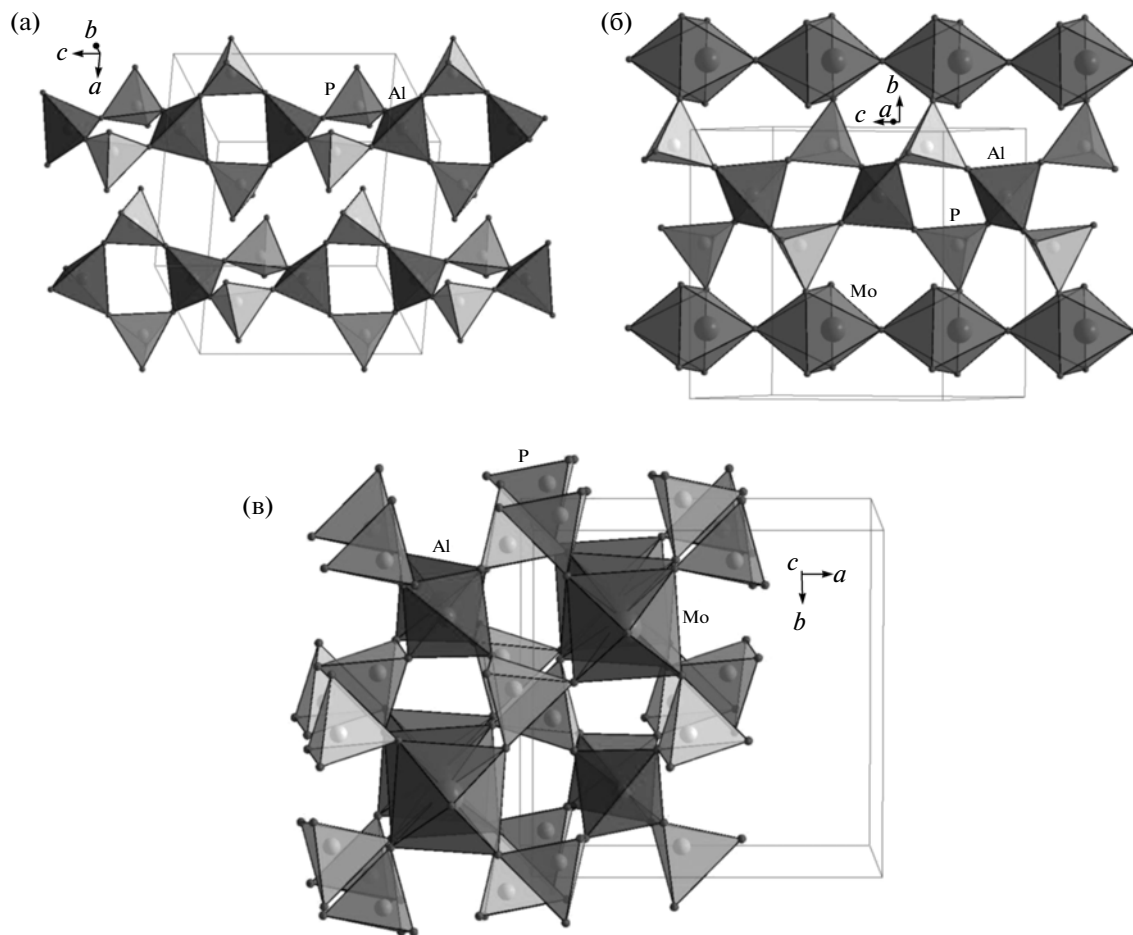
Рис. 4. Кристаллическая структура  $\text{Cs}(\text{VO})(\text{H}_2\text{O})\text{Al}[\text{PO}_4]_2$  в проекциях  $xy$  (а),  $yz$  (б) и  $xz$  (в).

[3],  $\text{CsGa}(\text{VO})[\text{PO}_4]_2(\text{H}_2\text{O})$  и  $\text{RbGa}(\text{VO})[\text{PO}_4]_2(\text{H}_2\text{O})$  [15] представляют собой немногочисленные примеры известных к настоящему моменту алюмино- и галлофосфатов, анионные каркасы кристаллических структур которых образованы оксокомплексами трех типов: Al/P/V либо Ga/P/V. Анализ термической устойчивости кристаллической фазы  $\text{CsAl}(\text{VO})[\text{PO}_4]_2(\text{H}_2\text{O})$  при нагревании от комнатной температуры до  $600^\circ\text{C}$ , по данным [3], показал ее стабильность в изученном температурном интервале и отсутствие каких-либо признаков процесса дегидратации, что свидетельствует о перспективности соединений этого типа в качестве термически стабильных цеолито-подобных материалов.

Алюминофосфатные цепочки, собранные из четырехчленных колец, в которых чередуются тетраэдры фосфора и алюминия, и характерные для рассмотренных выше изотипных соединений, являются основной деталью кристаллической структуры тетрагональной фазы  $(\text{MoO})\text{Al}[\text{PO}_4]_2$  [16] (рис. 5а). В структуре алюминофосфата молибде-

на эти цепочки “нанизаны” на оси четвертого порядка и вытянуты вдоль оси  $c$  элементарной ячейки. Как и в структурах ванадилфосфатов, тетраэдры Al делят все вершины с P-тетраэдрами; у последних две из четырех вершин общие с октаэдрами Mo. Таким образом, оксокомплексы вандия либо молибдена объединяют Al/P-цепочки в трехмерные кристаллические постройки, но характер взаимодействия октаэдрических комплексов в этих структурных типах различен. В структуре  $(\text{MoO})\text{Al}[\text{PO}_4]_2$  октаэдры  $\text{MoO}_6$  в свою очередь связаны в цепочки, которые вытянуты параллельно цепочкам из тетраэдров вдоль оси  $c$  (рис. 5б). При этом укороченная связь Mo—O длиной  $1.653(5) \text{ \AA}$  и максимальная в полиэдре связь длиной  $2.692(5) \text{ \AA}$  в *транс*-позиции, направлены вдоль цепочки перпендикулярно плоскости, в которой лежат четыре одинаковые связи Mo—O длиной  $1.976(2) \text{ \AA}$ . Как показано выше, в структуре  $\text{Cs}(\text{VO})(\text{H}_2\text{O})\text{Al}[\text{PO}_4]_2$  (и структурах изотипных соединений) октаэдры  $\text{VO}_6$  изолированы, они не имеют общих кислородных вершин. Атом кисло-





**Рис. 5.** Кристаллическая структура  $(\text{MoO})\text{Al}[\text{PO}_4]_2$ : цепочки из четырехчленных колец, образованных тетраэдрами P и Al, параллельные оси  $c$  (а); чередующиеся вдоль оси  $b$  цепочки из октаэдров Mo и цепочки из тетраэдров P и Al (б); каркас из делящих вершины октаэдров Mo и тетраэдров P и Al (в).

рода, отвечающий ванадилльной группе, образует “висячую” вершину, а атом кислорода в *транс*-позиции формирует молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4а). Различный тип взаимодействия октаэдров в обсуждаемых структурных типах (изолированные октаэдры  $\text{VO}_6$  в структуре  $\text{Cs}(\text{VO})(\text{H}_2\text{O})\text{Al}[\text{PO}_4]_2$  и структурах изотипных фаз) и цепочки из октаэдров  $\text{MoO}_6$  в структуре  $(\text{MoO})\text{Al}[\text{PO}_4]_2$  приводят к формированию различающихся трехмерных кристаллических построек: открытых микропористых каркасов в первом случае (рис. 4в) и достаточно плотной структуры во втором (рис. 5в). Вероятно, особенности конкретного структурного типа обусловлены участием в системе кристаллизации крупных структурообразующих катионов  $\text{Cs}^+$  или  $\text{Rb}^+$ , вокруг которых и “собирается” трехмерный каркас, либо их отсутствием. Отметим, что для оксоалюминофосфата молибдена  $(\text{Mo}^{5+}\text{O})\text{Al}[\text{PO}_4]$  известен структурный аналог, это ванадил(IV) силикофосфат  $(\text{V}^{4+}\text{O})\text{Si}[\text{PO}_4]_2$  [17, 18]. Однако, по нашим данным, среди многочис-

ленных вариантов цепочек из тетраэдров в структурах природных и синтетических силикатов и алюмосиликатов не встречено конфигурации, описанной выше.

Трансформация структурного типа в ряду  $\text{Cs}(\text{VO})(\text{H}_2\text{O})\text{Al}[\text{PO}_4]_2 \rightarrow (\text{MoO})\text{Al}[\text{PO}_4]_2$  может быть прослежена в направлении фазы  $(\text{VO})\text{H}_4[\text{PO}_4]_2$  [19] и изотипного арсената [20] (табл. 8). При формальной замене  $\text{AlO}_4$  (или  $\text{SiO}_4$ ) тетраэдра на четыре атома водорода две вершины каждого фосфатного (арсенатного) тетраэдра, которые раньше были поделены с тетраэдрами алюминия (кремния), оказываются связанными с атомами водорода с образованием гидроксильных групп (рис. 5в, 6а). Существенно, что такая замена не приводит к изменению топологии оставшейся части структуры по сравнению с архетипом. Атомы водорода далее могут быть замещены атомами лития, что приводит к формированию соединения  $(\text{VO})\text{Li}_4[\text{AsO}_4]_2$  [21], в структуре которого параллельные оси  $c$  каналы между тетраэдрами  $\text{AsO}_4$

**Таблица 8.** Кристаллографические и некоторые кристаллохимические характеристики ванадилфосфатов и структурно родственной фазы (MoO)Al[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

Соединение	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; β, град	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	$\rho_{\text{выч}}^{\text{г/см}^3}$	<i>R</i> <sub>hkl</sub>	Мотив структуры	Литература
Моноклинные фазы, пр. гр. <i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i> , <i>Z</i> = 4						
Cs(VO)(H <sub>2</sub> O)Al[PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> <sup>*</sup>	8.013(1), 8.071(1), 14.118(2); 106.302(2)	876.4	3.30	0.019	Открытый микропористый каркас смешанного типа, образованный цепочками тетраэдров P и Al(Ga) и октаэдрами V, с крупными атомами Cs(Rb) в каналах	наши данные
Rb(VO)(H <sub>2</sub> O)Al[PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	7.880(2), 8.063(2), 14.062(2); 105.83(1)	859.6	2.99	0.027		3
Cs(VO)(H <sub>2</sub> O)Ga[PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	8.042(1), 8.066(1), 14.128(1); 105.094(1)	884.9	3.58	0.026		15
Rb(VO)(H <sub>2</sub> O)Ga[PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	7.928(2), 8.049(2), 13.983(3); 104.274(2)	867.7	3.30	0.048		15
Тетрагональные фазы, пр. гр. <i>P4</i> / <i>ncc</i> , <i>Z</i> = 4						
□(MoO)Al[PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	8.030(8) 8.697(6)	673.9	3.24	0.027	Каркас, образованный цепочками тетраэдров P и Al(Si), и цепочками октаэдров Mo(V)	16
□(VO)Si[PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	8.723(1) 8.151(1)	620.2	3.05	0.032		18
□(VO)H <sub>4</sub> [PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	8.953(2) 7.965(2)	638.4	2.71	0.024	Открытый микропористый каркас из тетраэдров P(As) и октаэдров V с атомами H(Li) в каналах	19
□(VO)H <sub>4</sub> [AsO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	9.132(1) 8.146(3)	679.2	3.41	0.025		20
□(VO)Li <sub>4</sub> [AsO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> <sup>**</sup>	9.029(1) 9.005(4)	734.2	3.37	0.093		21

Примечание. Для удобства сопоставления величины параметров элементарных ячеек ограничены третьим знаком после запятой.

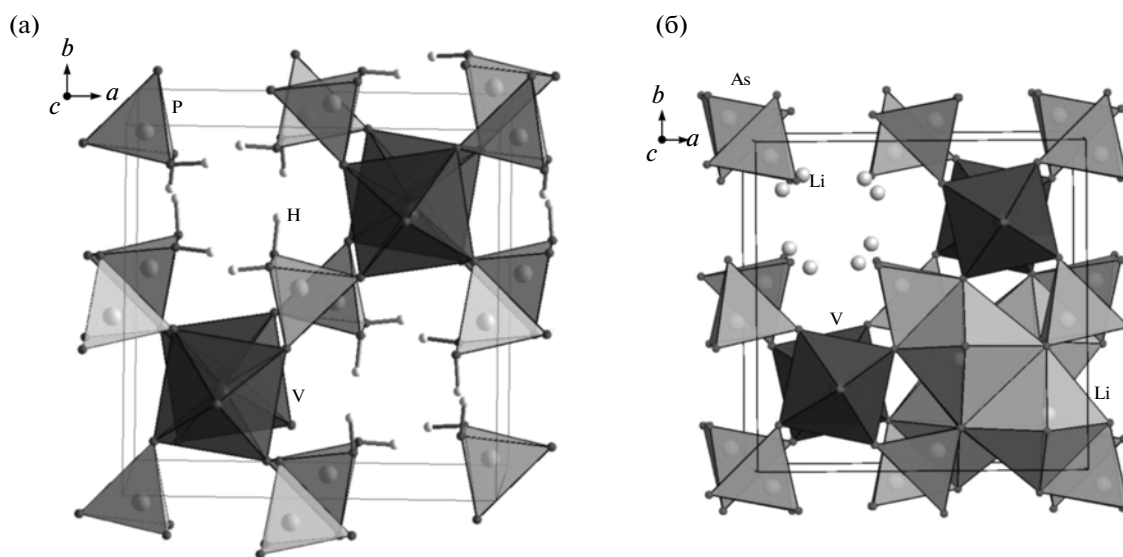
\* Геометрические характеристики отвечают *T* 100 К.

\*\* Структура уточнена методом Ритвельда на основе порошкового рентгеновского экспериментального материала.

заполняются колонками из полиэдров Li (рис. 6б). Таким образом, трансформации в ряду Cs(VO)(H<sub>2</sub>O)Al[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> → (MoO)Al[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> → (VO)Li<sub>4</sub>[AsO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> от одной микропористой постройке (с крупными катионами Cs<sup>+</sup> или Rb<sup>+</sup>) к микропористой постройке другого типа (с мелкими атомами Li или

H в каналах) проходят через формирование достаточно плотной структуры из тетраэдров и октаэдров, не содержащей катионов щелочных металлов или атомов водорода.

Авторы выражают благодарность В.О. Япоскурту за анализ кристаллов на микрозонде.



**Рис. 6.** Анионные каркасы смешанного типа из V-октаэдров и P-тетраэдров – основа кристаллических структур (VO)H<sub>4</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (а) и (VO)Li<sub>4</sub>[AsO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (б). В пустотах каркасов атомы H или Li.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-05-01068а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Centi G., Trifiro F., Ebner J.R., Franchetti V.M. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 55.
2. Amoros P., Beltran-Porter D., Le Bail A. et al. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1988. V. 25. P. 599.
3. Meyer L.M., Haushalter R.C., Zubieta J. // J. Solid State Chem. 1996. V. 125. P. 200.
4. Yakubovich O.V. // The Problems of Crystallography. Moscow: GEOS, 2009. P. 101.
5. Dimitrova O.V., Mochenova N.N. // The Problems of Crystallography. Moscow: GEOS, 2009. P. 213.
6. Benhamada L., Grandin A., Borel M.M. et al. // J. Solid State Chem. 1991. V. 94. P. 274.
7. Sheldrick G.M. SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structures. Universität Göttingen, Germany, 1997.
8. Sheldrick G.M. SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data. Universität Göttingen, Germany, 1997.
9. Westrip S.P. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 920.
10. International Tables. 2004 p. 3<sup>rd</sup> edth. Tables 4.2.6.8 and 6.1.14 / Ed. Prince E.
11. Пятенко Ю.А. // Кристаллография. 1972. Т. 17. Вып. 4. С. 773.
12. Huan G.H., Johnson J.W., Jacobson A.J. et al. // J. Solid State Chem. 1991. V. 93. P. 514.
13. Amoros P., Le Bail A. // J. Solid State Chem. 1992. V. 97. P. 283.
14. Bircsak Z., Harrison W.T.A. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 3204.
15. Hammond R.P., Zubieta J. // J. Solid State Chem. 1999. V. 144. P. 442.
16. Leclaire A., Borel M.M., Grandin A., Raveau B. // Z. Kristallogr. 1990. B. 190. S. 135.
17. Rice C.E., Robinson W.R., Tofield B.C. // Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 345.
18. Middlemiss N., Calvo C. // Acta Cryst. B. 1976. V. 32. P. 2896.
19. Линде С.А., Горбунова Ю.Е., Лавров А.В., Кузнецов В.Г. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. С. 1411.
20. Wang S.-L., Lee W.-C. // Acta Cryst. C. 1991. V. 47. P. 1709.
21. Aranda M.A.G., Attfield J.P., Bruque S., Martinez-Lara M. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 1045.
22. Brown I.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 24.