

УДК 549.732

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

М. А. СИМОНОВ, Е. В. КАЗАНСКАЯ, Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО,
Е. П. ЖЕЛЕЗИН, академик Н. В. БЕЛОВ

УТОЧНЕННАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФРОЛОВИТА $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$

Кристаллическая структура фроловита $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$, расшифрованная с участием авторов в 1972 г. (1), уточнена с целью локализации атомов водорода и сопоставления результатов по дифрактометрическому материалу, полученному при обычной и низкой температурах.

Экспериментальный материал (параметры элементарной ячейки и набор интенсивностей) получен с одного и того же кристалла изометричной формы на автоматическом дифрактометре РІ «Синтекс»; при низких температурах с использованием приставки LT-1. Кристалл обдувается потоком газообразного азота, предварительно охлажденного в теплообменнике жидким азотом до $T = -140^\circ \text{C}$.

Параметры триклинной ячейки фроловита (a, b, c — ангстремы, α, β, γ — градусы): при $T = 18^\circ \text{C}$ $a = 7,774(2)$, $b = 5,680(1)$, $c = 8,136(2)$, $\alpha = 113,15(1)$, $\beta = 101,67(2)$, $\gamma = 107,87(2)$, $V = 292,2(1) \text{ \AA}^3$; при $T = -140^\circ \text{C}$ $a = 7,745(2)$, $b = 5,667(1)$, $c = 8,102(2)$, $\alpha = 113,24(2)$, $\beta = 101,54(2)$, $\gamma = 107,92(2)$, $V = 289,1(1) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$, $d_{\text{экс}} = 2,14 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{выч}}(T = 18^\circ \text{C}) = 2,259$, $d_{\text{выч}}(T = -140^\circ \text{C}) = 2,284 \text{ г/см}^3$, ф.г. $C_1 = P\bar{1}$.

При уточнении структуры Са-бората использовались

3160 ($\max(\sin \theta)/\lambda = 0,77$) и 2858 ($\max(\sin \theta)/\lambda = 0,66 \text{ \AA}^{-1}$) независимых ненулевых ($I \geq 1,96 \sigma I$) отражений, зарегистрированных $2\theta : \theta$ -методом с переменной скоростью сканирования (Мо K_α -излучение, плоский графитовый монохроматор) соответственно при $T = 18$ и -140°C . Пересчет I в $|F_{\text{hkl}}|$ (без учета поглощения $\mu_r = 0,09$) и все последующие математические операции выполнены на специализированной вычислительной системе для расшифровки структур ХТЛ.

Сопоставление количеств отражений, зарегистрированных при обычных и низких температурах (табл. 1), позволяет отметить их увеличение с ростом $(\sin \theta)/\lambda$ для $T = -140^\circ \text{C}$. Сравнение средних величин отношения сигнал/фон ($C/\Phi = \langle F_{\text{экс}}^2 / \sigma^2(F_{\text{экс}}) \rangle$) как функции от $\sin^2 \theta$ для выбранных интервалов (рис. 1) демонстрирует улучшение (увеличение) C/Φ при низких температурах, особенно при больших величинах θ^* .

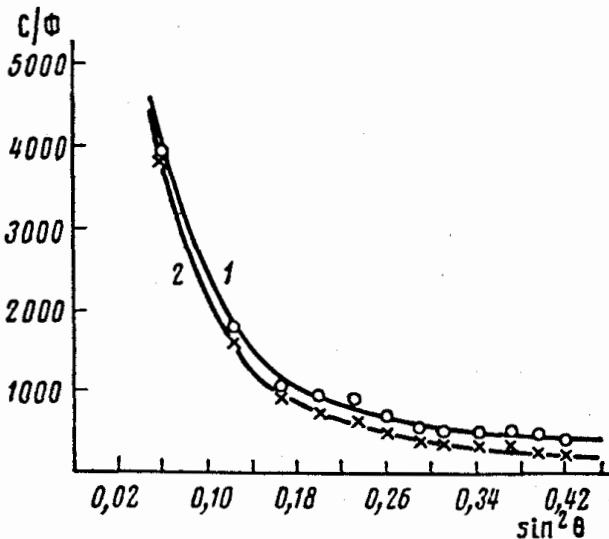


Рис. 1. График зависимости отношения сигнал/фон от $\sin^2 \theta$ для $T = 18^\circ \text{C}$ (1) и -140°C (2) по экспериментальным данным для фроловита

* Это соответствует данным, полученным А. Христиансеном для органического соединения $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (устное сообщение).

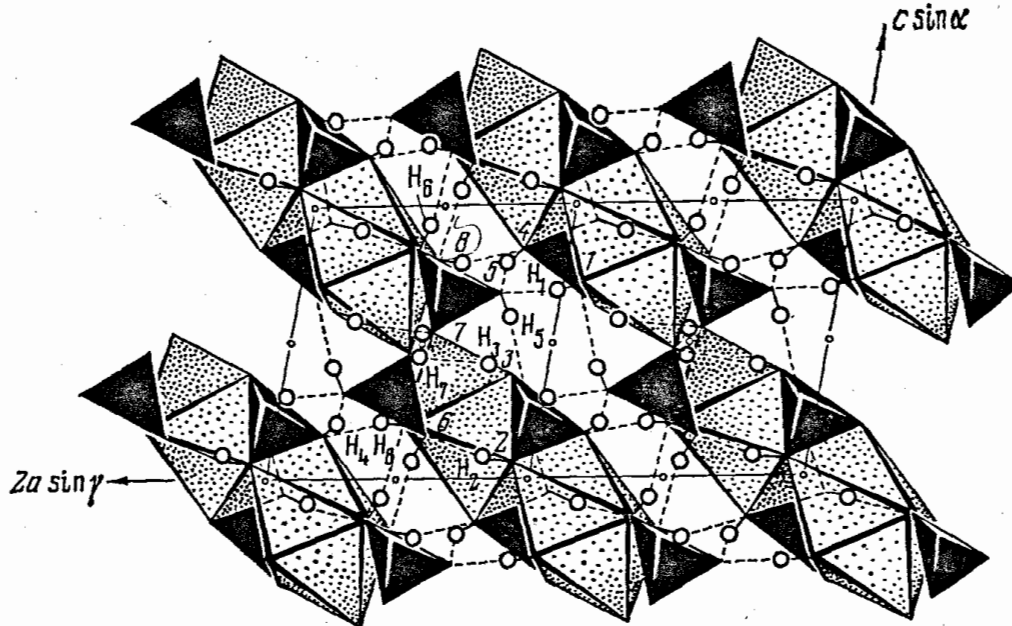


Рис. 2. Фроловит $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$. Проекция xz . Сплошной линией показаны связи донор — Н, штриховой — связи Н — акцептор

Координаты базисных атомов Ca, B и O, взятые из ⁽¹⁾, уточнены методом наименьших квадратов (м.н.к.) в полноматричном изотропном приближении до $R_{hkl}=5,4\%$ ($T=18^\circ\text{C}$) и $R_{hkl}=4,0\%$ ($T=-140^\circ\text{C}$) и в анизотропном приближении — до $R_{hkl}=4,2\%$ ($T=18^\circ\text{C}$) и $R_{hkl}=3,6\%$ ($T=-140^\circ\text{C}$). На построенных нулевых разностных синтезах электронной плотности по экспериментальному материалу, снятому при $T=18^\circ\text{C}$, четко выявлены лишь четыре максимума, отождествленные с атомами Н, недостающие же четыре Н зафиксированы по данным низкотемпературного эксперимента.

Позиции найденных атомов Н уточнялись м.н.к. в изотропном приближении в два этапа: на первом уточняли лишь позиционные параметры при фиксированных $B_j=2,0 \text{ \AA}^2$, на втором — только B_j .

Таблица 1

Число отражений по интервалам $(\sin \theta)/\lambda$, зарегистрированных при -140 и 18°C

Интервалы по $(\sin \theta)/\lambda$	Количество отражений		Интервалы по $(\sin \theta)/\lambda$	Количество отражений	
	-140°C	18°C		-140°C	18°C
0–0,355	590	578	0,513–0,565	450	379
0,0281–0,408	569	576	0,540–0,587	452	367
0,355–0,450	539	507	0,565–0,608	462	355
0,408–0,484	521	480	0,587–0,627	426	330
0,450–0,513	513	470	0,608–0,645	384	317
0,484–0,540	492	432	0,627–0,663	176	256

Примечание. Относительное уменьшение количества отражений, зарегистрированных в последних двух интервалах при низких температурах, связано с ограничениями по углам при работе с низкотемпературной приставкой LT-1.

Заключительный фактор расхожести с учетом локализованных атомов водорода $R_{\text{HAI}}=3,2\%$ ($T=-140^\circ\text{C}$) отвечает координатам базисных атомов и межатомным расстояниям, приведенным в табл. 2 и 3.

Сопоставление координат и межатомных расстояний и индивидуальных температурных факторов позволяет отметить уменьшение величины стандартных отклонений для низкотемпературного эксперимента и разницу в величине изотропных тепловых факторов у атомов Н, выявленных из обычного (меньшие B_j) и низкотемпературного экспериментов. Уточнение позиционных параметров атомов Н по данным низкотемпературного эксперимента приблизило к стандартным расстояния донор — Н (табл. 4).

Таблица 2

Фроловит $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$. Координаты базисных атомов и индивидуальные изотропные и анизотропные температурные факторы

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B_j	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ca	0,23651(5) 79(6)	0,01813(7) 1781(8)	0,18818(5) 18910(6)	0,36(0) 0,73(1)	0,35(1) 0,72(1)	0,35(1) 0,69(1)	0,40(1) 0,81(1)	0,15(1) 0,31(1)	0,11(1) 0,22(1)	0,20(1) 0,39(1)
B ₁	0,0287(3) 78(3)	0,4076(4) 2(4)	0,2353(3) 49(3)	0,52(2) 0,84(3)	0,57(5) 0,83(6)	0,48(5) 0,80(6)	0,56(5) 0,88(6)	0,23(4) 0,35(5)	0,24(4) 0,28(5)	0,28(4) 0,43(5)
B ₂	0,4383(3) 8(3)	0,3149(4) 51(4)	0,7119(3) 20(3)	0,48(2) 0,76(3)	0,49(5) 0,77(6)	0,42(5) 0,76(6)	0,50(5) 0,76(6)	0,17(4) 0,34(5)	0,17(4) 0,28(5)	0,21(4) 0,35(5)
H ₁	0,020(4)	0,292(5)	0,688(4)	10,1(9)						
H ₂	0,191(4)	0,416(5)	0,078(4)	2,9(5)						
H ₃	0,232(4)	0,485(5)	0,415(4)	12(1)						
H ₄	0,793(4)	0,107(5)	0,202(4)	3,5(6)						
H ₅	0,183(4)	0,027(6)	0,581(4)	3,0(6)						
H ₆	0,541(4)	0,277(5)	0,926(4)	3,0(5)						
H ₇	0,498(4)	0,15(5)	0,520(4)	13(1)						
H ₈	0,609(4)	0,346(4)	0,204(4)	2,7(5)						
O ₁	0,0660(2) 55(2)	0,7080(3) 60(3)	0,3016(2) 14(2)	0,58(2) 0,99(2)	0,70(4) 1,11(5)	0,44(4) 0,67(4)	0,64(4) 1,16(5)	0,26(3) 0,36(4)	0,29(3) 0,40(4)	0,26(3) 0,38(4)
O ₂	0,0830(2) 30(2)	0,2948(3) 48(3)	0,0654(2) 54(2)	0,54(2) 1,00(2)	0,53(4) 1,03(5)	0,50(4) 0,87(4)	0,51(4) 0,93(5)	0,17(3) 0,31(4)	0,21(3) 0,40(4)	0,19(3) 0,32(4)
O ₃	0,1433(2) 18(2)	0,3739(3) 11(3)	0,3859(2) 41(2)	0,60(2) 1,10(2)	0,61(4) 1,25(5)	0,70(4) 1,40(5)	0,55(4) 1,05(5)	0,32(3) 0,71(4)	0,13(3) 0,27(4)	0,35(3) 0,70(4)
O ₄	0,1820(2) 19(2)	0,7724(3) 8(3)	0,8306(2) 15(2)	0,56(2) 1,00(2)	0,51(4) 0,75(4)	0,49(4) 0,94(4)	0,77(4) 1,42(5)	0,22(3) 0,30(4)	0,27(3) 0,40(4)	0,35(3) 0,67(4)
O ₅	0,2384(3) 92(2)	0,1414(3) 36(3)	0,6825(2) 8(2)	0,61(2) 1,11(2)	0,48(4) 0,79(4)	0,59(4) 1,02(5)	0,67(4) 1,37(5)	0,13(3) 0,22(4)	0,21(3) 0,43(4)	0,28(3) 0,55(4)
O ₆	0,4243(2) 5(2)	0,7353(3) 49(4)	0,1606(2) 12(2)	0,51(2) 0,90(2)	0,53(4) 0,96(5)	0,59(4) 1,05(5)	0,47(4) 0,90(4)	0,28(3) 0,56(4)	0,14(3) 0,29(4)	0,31(3) 0,57(4)
O ₇	0,4675(2) 2(2)	0,2288(3) 91(3)	0,5267(2) 74(2)	0,51(2) 0,91(2)	0,59(4) 1,09(5)	0,55(4) 0,94(4)	0,40(4) 0,72(4)	0,26(3) 0,46(4)	0,18(3) 0,34(4)	0,23(3) 0,38(4)
O ₈	0,4858(2) 62(2)	0,6236(3) 27(3)	0,8092(2) 83(2)	0,53(2) 0,92(2)	0,52(4) 0,92(5)	0,38(4) 0,62(4)	0,62(4) 1,11(5)	0,19(3) 0,32(4)	0,17(3) 0,33(4)	0,18(3) 0,30(4)

Примечание. В скобках указаны стандартные отклонения. В первой и второй строках приведены результаты, полученные соответственно по эксперименту при -140 и 18°C . Анизотропные температурные факторы рассчитаны по формуле $T = \exp \left[-1/4 (B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}k lb^*c^*) \right]$.

Таблица 3

Фроловит $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$. Межатомные расстояния (в скобках указаны стандартные отклонения)

B_1 -тетраэдр	B_2 -тетраэдр	Ca-полиэдр		
$\text{B}_1\text{--O}_1$ 1,477(3) 1,472(3) --O_2 1,485(2) 1,486(3) --O_3 1,473(3) 1,475(3) --O_4 1,478(3) 1,477(3)	$\text{B}_2\text{--O}_5$ 1,467(3) 1,468(3) --O_6 1,502(3) 1,499(3) --O_7 1,472(2) 1,472(3) --O_8 1,489(3) 1,488(3)	Ca--O_1 2,451(2) 2,462(2) --O_2 2,432(1) 2,437(2) --O_2 2,595(2) 2,613(2) --O_3 2,441(2) 2,443(2) --O_4 2,544(1) 2,556(2) --O_6 2,453(2) 2,459(2) --O_7 2,507(1) 2,513(1) --O_8 2,451(2) 2,461(2)		
Среднее 1,478 1,478	Среднее 1,482 1,481	Среднее 2,484 2,493		
$\text{O}_1\text{--O}_2$ 2,438(2) 2,436(2) --O_3 2,442(2) 2,442(3) --O_4 2,430(2) 2,429(2) $\text{O}_2\text{--O}_3$ 2,374(2) 2,374(2) --O_4 2,362(2) 2,358(2) $\text{O}_3\text{--O}_4$ 2,431(2) 2,429(2)	$\text{O}_5\text{--O}_6$ 2,403(2) 2,406(2) --O_7 2,415(2) 2,416(2) --O_8 2,443(2) 2,439(2) $\text{O}_6\text{--O}_7$ 2,408(2) 2,407(2) --O_8 2,424(2) 2,421(2) $\text{O}_7\text{--O}_8$ 2,428(2) 2,426(2)	$\text{O}_1\text{--O}_2$ 2,960(2) 2,972(2) --O_3 3,388(2) 3,397(3) --O_4 4,319(3) 4,336(3) --O_6 3,189(2) 3,205(2) --O_7 3,089(2) 3,107(2) $\text{O}_2\text{--O}_2'$ 2,822(2) 2,829(2)	$\text{O}_2\text{--O}_3$ 2,374(2) 2,374(2) --O_4 2,362(2) 2,358(2) $\text{O}_2'\text{--O}_3$ 3,635(2) 3,636(2) --O_4 2,234(2) 3,250(2) --O_8 3,107(2) 3,124(2) $\text{--O}_3\text{--O}_7$ 3,024(2) 3,035(2)	$\text{O}_3\text{--O}_8$ 3,543(2) 3,554(2) $\text{O}_4\text{--O}_6$ 3,065(2) 3,075(2) --O_8 3,247(2) 3,260(2) $\text{O}_6\text{--O}_7$ 3,035(2) 3,053(2) --O_8 3,379(2) 3,394(2) $\text{O}_7\text{--O}_8$ 3,200(2) 3,213(2)
Среднее 2,413 2,411	Среднее 2,420 2,419	Среднее 3,165 3,171		

Таблица 4

Водородные связи в структуре фроловита $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$

D—H...A	D—H	H...A	D—A	Угол DHA	D—H...A	D—H	H...A	D—A	Угол DHA
	Å					Å			
O ₁ —H ₁ ...O ₃	0,83	2,12	2,753	171,7°	O ₅ —H ₅ ...O ₁	0,75	2,04	2,774	166,6
O ₂ —H ₂ ...O ₆	0,89	1,88	2,716	165,8	O ₆ —H ₆ ...O ₈	0,78	2,06	2,836	169,4
O ₃ —H ₃ ...O ₇	0,78	2,16	2,893	157,3	O ₇ —H ₇ ...O _{7'}	0,66	2,08	2,678	164,1
O ₄ —H ₄ ...O ₅	0,81	1,96	2,763	173,7	O ₈ —H ₈ ...O ₄	0,80	1,97	2,747	165,5

Выполненное уточнение кристаллической структуры фроловита $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ подтвердило ранее описанный структурный мотив и основанное на анализе баланса валентных усилий предположение, что вся анионная часть структуры исследованного бората представлена OH -группами. Приведенная на рис. 2 проекция xz структуры демонстрирует связь слоев Ca--B--O через фиксированные H -связи.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. К. Егоров-Тисменко, А. Е. Гущина и др., ДАН, т. 202, № 1 (1972).