

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.015

ПОИСК И СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Сергей Николаевич Волков¹, Дмитрий Олегович Чаркин², Лев Сергеевич Манелис³,
Вадим Евгеньевич Киреев⁴, Сергей Михайлович Аксенов⁵**

^{1–3,5}Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения Кольского научного центра РАН,
г. Апатиты, Россия

^{2–4}Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Автор, ответственный за переписку: Сергей Николаевич Волков, s.volkov@inbox.ru

Аннотация

Путем выпаривания раствора получены кристаллы двух новых фтороборатов, $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Sr}, \text{Ba}$. Их кристаллическая структура определена методом монокристаллической дифрактометрии. $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии, в то время как $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — в ромбической. Кристаллическая структура этих соединений образована изолированными тетраэдрами BF_4 , между которыми расположены атомы щелочного металла и воды. Фторированием $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, путем его реакции с NH_4BF_4 в интервале 30–120 °C, NH_4BF_4 получен фтороборат $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$.

Ключевые слова:

фторобораты, рентгеноструктурный анализ

Финансирование:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-00216).

Для цитирования:

Поиск и синтез новых фторсодержащих боратов одно- и двухвалентных металлов / С. Н. Волков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 88–90. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.015.

Original article

SEARCH AND SYNTHESIS OF NEW FLUORINE-CONTAINING BORATES OF MONO- AND DIVALENT METALS

Sergey N. Volkov¹, Dmitri O. Charkin², Lev S. Manelis³, Vadim E. Kireev⁴, Sergey M. Aksenov⁵

^{1–3,5}Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

^{2–4}Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Corresponding author: Sergey N. Volkov, s.volkov@inbox.ru

Abstract

By evaporating the solution, crystals of two new fluoroborates, $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Sr}, \text{Ba}$, were obtained. Their crystal structure was determined by single crystal diffractometry. $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the tetragonal system, while $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the orthorhombic system. The crystal structure of these compounds is formed by isolated BF_4 tetrahedra with alkali metal and water atoms between them. By fluorination of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, by its reaction with NH_4BF_4 in the range of 30–120 °C, NH_4BF_4 , the fluoroborate $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ was obtained.

Keywords:

fluoroborates, X-ray diffraction analysis

Funding:

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-73-00216).

For citation:

Search and synthesis of new fluorine-containing borates of mono- and divalent metals / S. N. Volkov [et. al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 88–90. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.015.

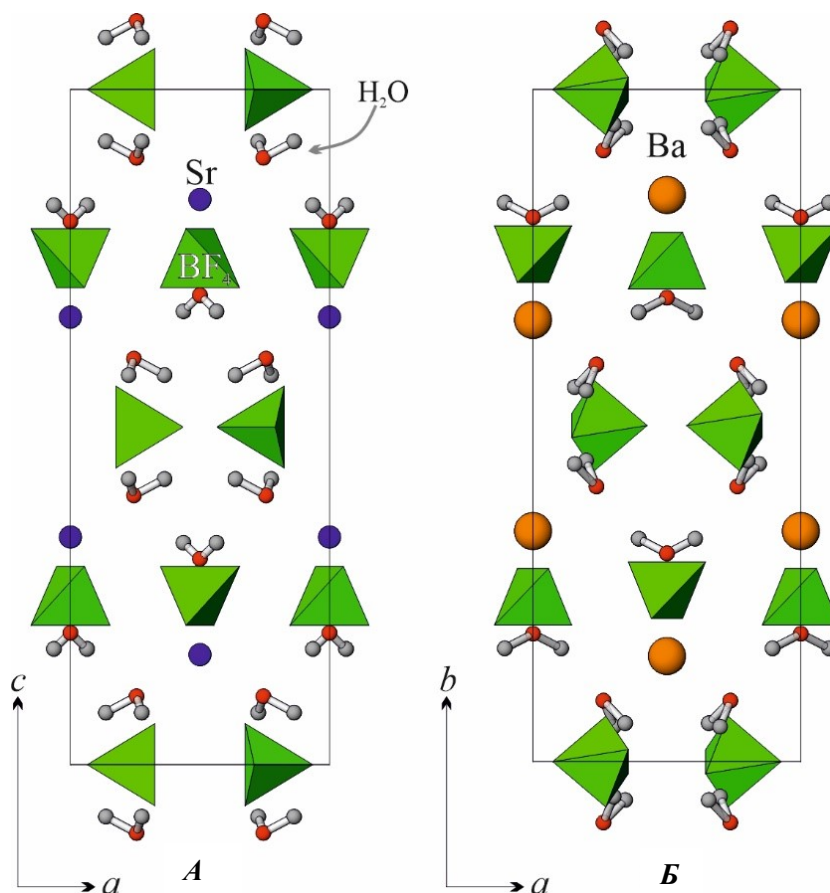
Введение

Бораты являются одним из наиболее перспективных материалов для нелинейной оптики. Широко известны такие соединения, как $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, LiB_3O_5 и многие другие [1]. В последние годы поиск новых соединений сместился в сторону новых фтороборатов как нелинейно-оптических материалов для оптики глубокого ультрафиолета. На сегодняшний день известно около двух десятков

фтороборатов и борофторидов, в большей части щелочных и щелочноземельных металлов. Для их синтеза используется преимущественно ампульные методы синтеза. Нами получены [2] два новых фторобората, $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ методом выпаривания раствора. Кроме того, мы представляем сравнительно новый способ получения фтороборатов одновалентных металлов путем фторирования боратов с использованием NH_4BF_4 в открытых условиях при невысоких температурах, до 120°C .

Результаты исследований

Кристаллическая структура $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ образована изолированными тетраэдрами BF_4 , между которыми расположены молекулы воды и атомы Sr/Ba (см. рис.). В структурах обоих соединений присутствует один симметрично независимый атом Sr/Ba , два независимых тетраэдрических аниона BF_4^- и две независимых молекулы воды. В структуре $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ один из тетраэдров BF_4^- показывает сильный ориентационный беспорядок, что выражено в увеличенных параметрах тепловых смещений. Длины связей $\text{B}-\text{F}$ в тетраэдрах ($1,18\text{--}1,43 \text{ \AA}$) хотя и демонстрируют сильный разброс, но сопоставимы с типичными длинами этих связей в других фтороборатах. Учитывая малый относительный вклад разупорядоченных позиций фтора в общее рассеяние, в котором доминируют катионы Ba^{2+} , низкая точность определения расстояний во фтороборатном тетраэдре неудивительна.



Кристаллическая структура: А — $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Б — $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Выдержка образца $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, который был смешан в мольных соотношениях 1:1, 1:2 и 1:3 с NH_4HF_2 при медленном нагреве до 120°C , показала, что образец представляет собой смесь боратов и фтороборатов лития. В частности, образец с мольным соотношением 1:1 представлял смесь $\text{LiF}/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{Li}(\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})$, образец с мольным соотношением 1:2 — смесь LiF , $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$,

$\text{Li}(\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})$, а образец с мольным соотношением 1:3 — смесь LiF , NH_4BF_4 и $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$. Таким образом, этот метод синтеза может быть использован для получения других новых фтороборатов одновалентных металлов.

Выводы

В работе получены два новых фторобората $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Sr}$, Ba и найден путь для дальнейшего синтеза других фторооксоборатов одновалентных металлов. В будущем мы сделаем попытку получить таким способом новые фторобораты серебра.

Список источников

1. Mutailipu M., Poeppelmeier K. R., Pan S. Borates: A Rich Source for Optical Materials // Chem. Rev. 2021. Vol. 121. P. 1130–1202.
2. Синтез и кристаллическая структура двух новых кристаллогидратов тетрафтороборатов $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Sr}$, Ba / Чаркин Д. О. [и др.] // Журнал структурной химии. 2023. № 64. С. 106035.

References

1. Mutailipu M., Poeppelmeier K. R., Pan S. Borates: A Rich Source for Optical Materials. Chemical Reviews, 2021, Vol. 121, pp. 1130–1202.
2. Charkin D. O., Volkov S. N., Manelis L. S., Gosteva A. N., Aksenov S. M., Dolgikh V. A. Sintez i kristallicheskaya struktura dvuh novykh kristallogidratov tetraftoroborotov $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Sr}$, Ba [Synthesis and crystal structure of two new tetrafluoroborate crystallohydrates $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Sr}$, Ba]. Zhurnal strukturnoj himii [Journal of Structural Chemistry], 2023, No. 64, pp. 106035. (In Russ.).

Информация об авторах

С. Н. Волков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

Д. О. Чаркин — кандидат химических наук, доцент;

Л. С. Манелис — студент;

В. Е. Киреев — студент;

С. М. Аксенов — кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

S. N. Volkov — PhD (Chemistry), Leading Researcher;

D. O. Charkin — PhD (Chemistry), Associate Professor;

L. S. Manelis — Student;

V. E. Kireev — Student;

S. M. Aksenov — PhD (Geology), Head of the Laboratory.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.