

**Синтез и кристаллическая структура нового иодата  $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$  с каркасом на основе фундаментальных строительных блоков  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$** **Научный руководитель – Белоконева Елена Леонидовна*****Реутова Ольга Валерьевна****Аспирант*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Москва, Россия

*E-mail: reutova.olia@yandex.ru*

Поиски и исследование кристаллических структур новых синтетических иодатов с различным катионным составом имеют прикладное значение благодаря наличию нелинейно-оптических свойств в кристаллах некоторых представителей класса, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных функциональных материалов [3]. Нелинейно-оптический эффект в структурах иодатов определяется, как правило, полярным расположением зонтичных анионных групп  $\text{IO}_3^-$ , обладающих собственным дипольным моментом. К настоящему времени имеются обширные данные о структурах иодатов, в которых зонтичные группы  $\text{IO}_3^-$  соединены общими кислородными вершинами с октаэдром  $\text{MO}_6$  и образуют устойчивые структурные блоки  $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ , где позиция М может быть представлена четырёхвалентным катионом Ge, Ti, Sn, Pt, Zr,  $\text{Mo}^{4+}$ , трёхвалентным Sc, Ga, In, Tl, Al,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , двухвалентными Mg, Zn, Cd, Co, Ni,  $\text{Cu}^{2+}$ , а также Ta, Nb и Li. В большинстве случаев блоки  $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$  в структурах изолированы, однако известны семейства иодатов, в которых блоки  $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$  конденсируются в стержни [1,2], цепочки [5,8], слои или каркасы [4, 6, 7], связываясь через общие  $\text{IO}_3^-$  группы.

В гидротермальных условиях получен новый иодат  $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ . По монокристалльным данным определена его кристаллическая структура в пр.гр.  $P2_1/c$  с параметрами элементарной ячейки  $a=21.4044(3)$ ,  $b=10.8674(1)$ ,  $c=17.5707(3)$  Å,  $\beta=108.335(2)^\circ$  [7]. Его структура образована блоками  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ , состоящими из октаэдра  $\text{ScO}_6$  и шести иодатных групп  $\text{IO}_3$ , связанных с октаэдром общими кислородными вершинами. Блоки  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$  через общие  $\text{IO}_3$  группы объединяются в трёхмерный каркас, в полостях которого расположены катионы Cs и изолированные группы  $\text{IO}_3$ . При этом блоки  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$  в структуре нового иодата имеют три различные конфигурации и различаются по симметрии: Sc1 и Sc2 расположены в центре инверсии и формируют centrosymmetric блоки, в то время как Sc3 находится в общем положении, и в образованном им блоке отсутствует центр инверсии (рис.1).

Структура нового иодата  $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$  является редким примером конденсации блоков  $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$  в каркас при наличии в структуре крупных щелочных катионов. Обсуждается место нового структурного типа в структурной систематике иодатов, анализируются сходства и различия со структурой известного  $\text{KSc}(\text{IO}_3)\text{Cl}$ , где трёхмерный каркас, составленный также из блоков  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ , имеет иную топологию [4].

**Источники и литература**

- 1) Chang H-Y; Kim S-H; Ok K M; Halasyamani P. S. Polar or Nonpolar? A+ Cation Polarity Control in  $\text{A}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$  (A = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl) // Journal of the Am. Chem. Soc. 2009. 131(19), 6865–6873.
- 2) De Boer J. L., Van Bolhuis F., Olthof-Hazekamp R. V. Re-investigation of the crystal structure of lithium iodate // Acta Crystallographica. 1966. 21(5). P. 841–843.

- 3) Hu C.-L., Mao J.-G. Recent advances on second-order NLO/materials based on metal iodates // Coord. Chem. Rev. 2015. 288. P. 1–17.
- 4) Mitoudi Vagourdi E., Zhang W., Denisova K., Lemmens P., Halasyamani P. S., Johnsson, M. Synthesis and Characterization of Two New Second Harmonic Generation Active Iodates:  $K_3Sc(IO_3)_6$  and  $KSc(IO_3)_3Cl$ . // ACS Omega. 2020. 5(10). P. 5235–5240.
- 5) Park G., Byun H.R., Jang J.I., Ok K.M. Dimensionality-Band Gap-Third-Harmonic Generation Property Relationship in Novel Main-Group Metal Iodates // Chem. Mater. 2020. 32. P. 3621.
- 6) Phanon, D., Mosset A., Gautier-Luneau I. New materials for infrared non-linear optics. Syntheses, structural characterisations, second harmonic generation and optical transparency of  $M(IO_3)_3$  metallic iodates // Journal of Materials Chemistry. 2007. 17(11). P. 1123–1130.
- 7) Reutova, O.V.; Belokoneva, E.L.; Volkov, A.S.; Dimitrova, O.V. Synthesis and Structure of a New Iodate  $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$  with a Complex Framework Based on the Condensation of  $[Sc(IO_3)_6]$  Building Blocks // Symmetry. 2023. 15. P. 1777.
- 8) Xu X.; Hu C.-L.; Yang B.-P.; Mao J.-G. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of three new silver manganese(ii) or manganese(iii) mixed metal iodates. // CrystEngComm. 2013. 15(38), 7776–7782

### Иллюстрации

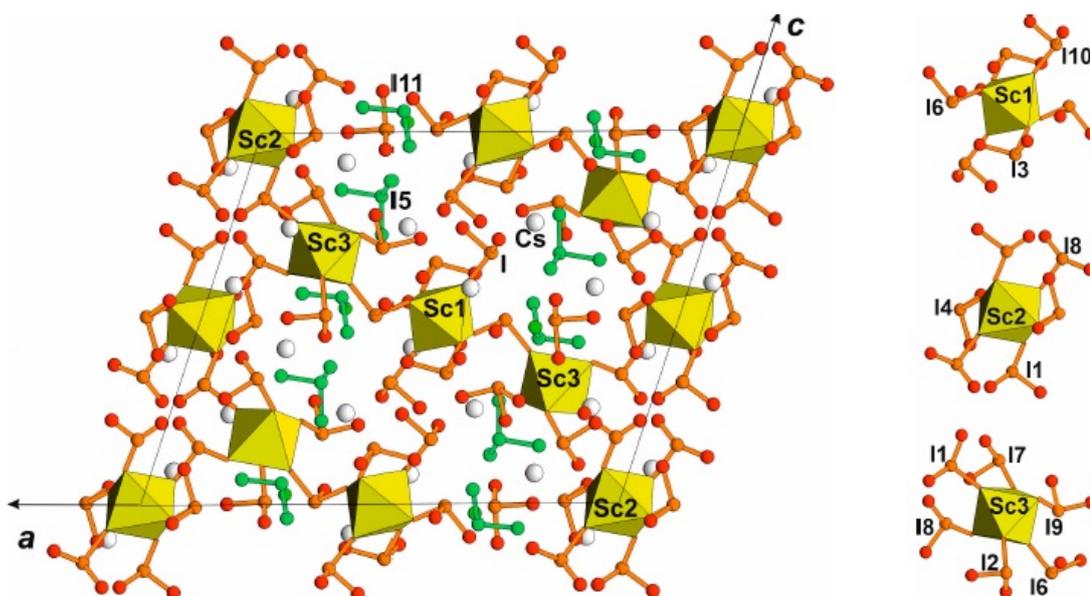


Рис. : Проекция  $ac$  (слева) и отдельные блоки  $[Sc(IO_3)_6]$  (справа) структуры  $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$