

УДК 548.736.4:546.863'161

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПАРАМЕТРЫ ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$
ТРИДЕКАФТОРОТЕТРААНТИМОНАТА(III) АММОНИЯ $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$** **Л.А. Земнухова¹, А.А. Удовенко¹, Н.В. Макаренко¹, С.И. Кузнецов², Т.А. Бабушкина²**¹*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

E-mail: makarenko@ich.dvo.ru

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

Статья поступила 18 июля 2016 г.

Синтезированы кристаллы $(\text{NH}_4)\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ (**I**), определена их кристаллическая структура (сингония тетрагональная: $a = 9,6431(2)$, $c = 6,5503(2)$ Å, $V = 609,11(3)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 4,100$ г/см³, $F(000) = 664$, пр. гр. $I\bar{4}$). Основными структурными единицами **I** являются четырехъядерные анионные комплексы $[\text{Sb}_4\text{F}_{13}]^-$ и катионы $[\text{NH}_4]^+$. Анионные комплексы построены из четырех групп SbF_3 , связанных между собой тетраэдрическим мостиковым атомом фтора. Кристаллы $(\text{NH}_4)\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ при комнатной температуре изоструктурны ранее исследованным $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ и Tl). Изучены спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединения **I** в области 77—370 К, показавшие, что с понижением температуры (<250 К) вещество проявляет пьезоэлектрические свойства, как и другие соединения этой группы, но при этом нарушается их изоструктурность.

DOI: 10.15372/JSC20170407

Ключевые слова: тридекафторотетраантимонат(III) аммония, синтез, кристаллическая структура, параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$.**ВВЕДЕНИЕ**

Комплексные фториды сурьмы(III) представляют собой большой класс неорганических соединений, в котором обнаружены вещества с полезными для практического использования электрофизическими [1, 2] и биологическими [3] свойствами, зависящими как от состава комплекса, так и от природы внешнесферного катиона. В системе $\text{NH}_4\text{F}—\text{SbF}_3—\text{H}_2\text{O}$ в области мольных соотношений $\text{NH}_4\text{F}:\text{SbF}_3$ от 0,1:1 до 2:1 достоверно установлено образование семи веществ в твердом состоянии: $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ (**I**), $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$ (**II**), $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ (**III**), $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$ (**IV**), $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ (**V**), NH_4SbF_4 (**VI**) и $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ (**VII**). Кристаллические структуры определены для соединений **II**, **IV—VII** [4—8]. Соединение **III** изоструктурно RbSb_2F_7 [9], а **I** входит в группу изоструктурных комплексов $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$), из которых структура известна для $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$ и $\text{TlSb}_4\text{F}_{13}$ [10, 11]. При мольных соотношениях $\text{NH}_4\text{F}:\text{SbF}_3$, меньших 0,1:1, в твердом виде выделяется оксофтороантимонит $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ [12]. Установлено, что соединения **III—VII** при изменении температуры претерпевают полиморфные превращения с образованием фаз с высокой ионной проводимостью [8, 13, 14], в то время как **I** обладает наименьшей подвижностью ионов фтора и аммония [13]. Однако исследование при 77 К спектров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ изоструктурных при комнатной температуре комплексов ряда $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ показало, что они различаются по мультиплетности [15]: синглетны в соединениях с катионами K^+ и Rb^+ , но дублетны — с катионами Cs^+ , NH_4^+ . Поэтому для получения полных сведений о соединении $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$

в настоящей работе была определена его кристаллическая структура при комнатной температуре. Приведены параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в области 77—300 К для **I** в сравнении с $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$, исследованный ранее в [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Фтороантимонат(III) аммония $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ синтезирован взаимодействием NH_4F и SbF_3 (реактивы ЧДА) в водном растворе при мольном соотношении компонентов 0,05:1. Навеску SbF_3 нагревали в воде в платиновой чашке до полного растворения, а затем к полученному раствору добавляли навеску фторида аммония. Монокристаллы комплекса выращены медленной кристаллизацией из раствора при комнатной температуре. Для полученного соединения (%): найдено Sb 67,4, вычислено 64,76; найдено F 32,5, вычислено 32,84; найдено NH_4 2,7, вычислено 2,39. Элементный анализ проводили по стандартным методикам: сурьму определяли броматометрическим методом; фтор — отгонкой в виде H_2SiF_6 с последующим титрованием раствором нитрата тория; азот — методом Кьельдаля.

Рентгеноструктурный анализ. Бесцветные прозрачные кристаллы $(\text{NH}_4)\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ тетрагональные ($M = 752,04$, $a = 9,6431(2)$, $c = 6,5503(2)$ Å, $V = 609,11(3)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 4,100$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8,922$ мм⁻¹, пр. гр. $I\bar{4}$). Рентгеновский эксперимент выполнен с ограненного кристалла пластинчатой формы размерами 0,30×0,18×0,06 мм при температуре 297 К на дифрактометре SMART-1000 CCD фирмы Bruker. Поглощение рентгеновских лучей в образце учтено по эквивалентным отражениям. Интенсивности 5381 рефлекса измерены в интервале углов $2\theta \leq 71,48^\circ$, из которых 1383 [$R(\text{int}) = 0,0255$] было независимых. Структура **I** определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов до $R_1 = 0,0152$ и $wR_2 = 0,0396$ для 1363 рефлексов с $F^2 > 2\sigma(F^2)$, GOOF = 1,123. Параметр Флэка равен 0,03(3). Атом водорода определен из разностной электронной плотности и не уточнялся. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам SMART и SAINT Plus [16]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXTL/PC [17].

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в банк данных неорганических структур ICSD под номером 432303, откуда может быть свободно получен по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединения **I** получены на импульсном радиоспектрометре ИСШ-1-13 с температурной приставкой в диапазоне 77—400 К. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,3$ К, частоты ЯКР — $\pm 0,01$ МГц. Значения константы квадрупольного взаимодействия (ККВ) e^2Qq/h и параметра асимметрии η тензора градиента электрического поля (ГЭП) атомов Sb рассчитывали по экспериментальным частотам ЯКР, согласно [1]. Точность определения ККВ и η составляла $\pm 0,1$ МГц и $\leq \pm 0,1\%$ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурными единицами кристалла $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ являются катионы $[\text{NH}_4]^+$ и тетрамерные комплексные анионы $[\text{Sb}_4\text{F}_{13}]^-$ (рис. 1), образованные из четырех молекул SbF_3 (Sb—F 1,929—1,967 Å), соединенных ионом фтора (Sb—F 2,525 Å). Атомы сурьмы в анионе расположены в вершинах деформированного тетраэдра Sb_4 , в центре которого находится ион фтора (Sb—Sb 3,891 (×2) и 4,236 (×4) Å, углы FSbF 100,78° (×2) и 113,98° (×4)) (табл. 1). С учетом мостикового атома фтора координационный полиэдр атома сурьмы в пределах первой координационной сферы [20] представляет собой ψ -тригональную бипирамиду SbF_4E (E — неподеленная пара электронов Sb^{3+}). О вхождении в координационный полиэдр сурьмы атома F(1) говорит тот факт, что связь Sb—F 1,967 Å в SbF_3 -группе до *транс*-атома F(4) заметно удлинена относительно двух других (Sb—F 1,929 и 1,951 Å), что характерно для аксиальных атомов в тригональной бипирамиде SbEF_4 [18]. В пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и фтора со стороны E-пары Sb^{3+} расположены пять атомов фтора (Sb⋯F 2,72—3,205 Å). Атомы азота

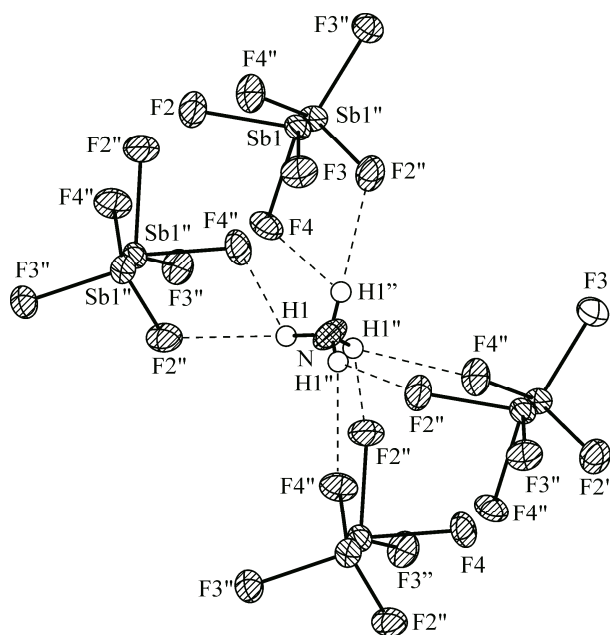
Рис. 1. Схема водородных связей в структуре $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$

аммонийных групп образуют четыре пары вилочных водородных связей с атомами фтора SbF_3 -групп (табл. 2), которыми объединяют тетрамерные комплексные анионы $[\text{Sb}_4\text{F}_{13}]^-$ в каркас совместно со вторичными связями $\text{Sb}\cdots\text{F}$.

Из сравнения структур $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$, $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$ [10] и $\text{TlSb}_4\text{F}_{13}$ [11] следует, что при комнатной температуре одноименные расстояния в полиэдрах (тригональной бипирамиде) сурьмы довольно близки. Искажение полиэдров, найденное из разности максимальной и минимальной длин связей $\text{Sb}-\text{F}$, составляет для K^+ $-0,58$, Tl^+ $-0,60$ и NH_4^+ $-0,59$ Å. Наибольшее различие наблюдается в валентных углах полиэдров FSbF (см. табл. 1), что может быть вызвано влиянием величин ионных радиусов K^+ (1,33), NH_4^+ (1,43) и Tl^+ (1,40 Å) и наличием Н-связей (в комплексном соединении $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ — наименьшая разница в искажении углов).

Проблема взаимосвязи свойств координационных соединений с атомным и электронным строением составляющих их частиц всегда привлекала внимание исследователей.

Поиск корреляций параметров ЯКР (ККВ и η) с прямыми параметрами связи молекулы, определяемыми рентгеноструктурным анализом (длина и углы связи, тип координации лиган-



Т а б л и ц а 1

Некоторые длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в структуре $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Угол	ω
$\text{Sb}-\text{F}(2)$	1,929(1)	$\text{Sb}-\text{F}(3)^c$	3,027(2)	$\text{F}(1)-\text{F}(4)$	4,334(1)	$\text{F}(2)-\text{Sb}-\text{F}(3)$	89,98(7)
$\text{Sb}-\text{F}(3)$	1,951(2)	$\text{Sb}-\text{F}(2)^d$	3,138(2)	$\text{F}(1)-\text{F}(2)$	2,739(2)	$\text{F}(2)-\text{Sb}-\text{F}(4)$	84,21(6)
$\text{Sb}-\text{F}(4)$	1,967(1)	$\text{Sb}-\text{F}(2)^a$	3,205(2)	$\text{F}(1)-\text{F}(3)$	2,719(2)	$\text{F}(3)-\text{Sb}-\text{F}(4)$	84,65(7)
$\text{Sb}-\text{F}(1)$	2,525(1)	$\text{F}(2)-\text{F}(3)$	2,743(2)	$\text{N}-\text{F}(4)$	2,784(1)×4	$\text{F}(4)-\text{Sb}-\text{F}(1)$	149,24(4)
$\text{Sb}-\text{F}(4)^a$	2,720(2)	$\text{F}(2)-\text{F}(4)$	2,612(2)	$\text{N}-\text{F}(2)$	3,053(2)×4	$\text{Sb}-\text{F}(1)-\text{Sb}^c$	100,78(1)×2
$\text{Sb}-\text{F}(3)^b$	2,830(2)	$\text{F}(3)-\text{F}(4)$	2,638(2)			$\text{Sb}-\text{F}(1)-\text{Sb}^d$	113,98(1)×4

* Коды симметрии: ^a $-y+1, x, -z+2$; ^b $y-1/2, -x+1/2, -z+3/2$; ^c $-x, -y+1, z$; ^d $y-1/2, -x+1/2, -z+5/2$.

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры водородных связей в структуре $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$

Связь $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$	Расстояние, Å			Угол NHF , град.
	$\text{N}-\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{F}$	$\text{N}\cdots\text{F}$	
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}(4)\times 4$	0,81	2,30	2,784(1)×4	119
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}(2)\times 4$	0,81	2,34	3,053(2)×4	147

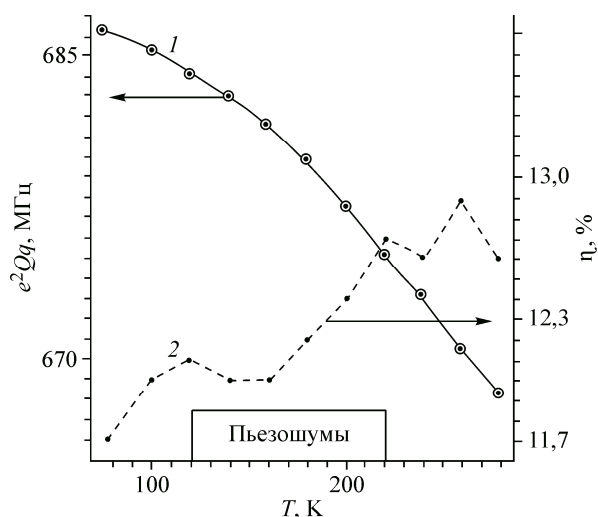


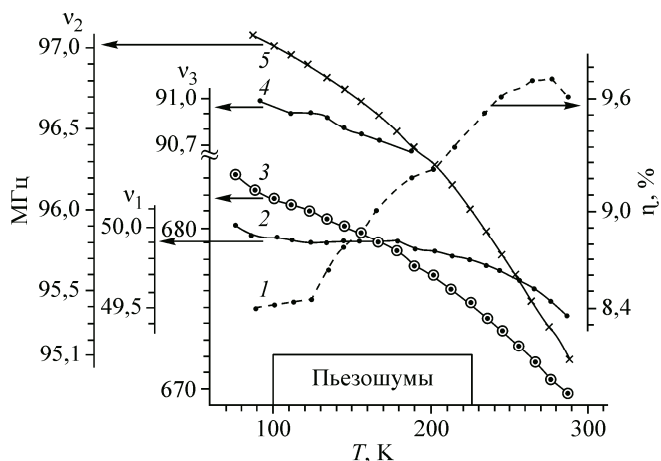
Рис. 2. Температурные изменения e^2Qq (1) и параметры асимметрии η ГЭП (2) в спектре ЯКР ^{121}Sb соединения $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$

зуются более высокими значениями параметра ГЭП ($\eta = 7,9\text{—}13,8\%$) по сравнению с атомами сурьмы в SbF_3 ($\eta = 4,3\%$) [15]. Это указывает на понижение симметрии распределения электронной плотности на атомах сурьмы в комплексных соединениях относительно исходного трифторантимонита SbF_3 . Все соединения состава $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ проявляют пьезоэлектрические свойства ниже 250 К, что свидетельствует о наличии фазовых переходов.

Кристаллы $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ в интервале 90—224 К являются пьезоэлектриками (это установлено качественно по появлению на осциллографе характерной картины шумов при подаче на образец радиочастотных импульсов). Спектр ЯКР ^{123}Sb при 77 К этого соединения указывает на два неэквивалентных положения атомов сурьмы в элементарной ячейке с различной кратностью. Отношение интенсивностей линий атомов Sb_1 : Sb_2 равно 1:3. Интенсивность слабых сигналов ЯКР $^{123}\text{Sb}_1$ с ростом температуры монотонно падает и выше 189 К сигналы не регистрируются. На кривых температурных изменений параметров ЯКР ^{123}Sb наблюдается ряд аномалий, не соответствующих теории Байера. Величина параметра асимметрии ГЭП атомов сурьмы аномально увеличивается в температурном интервале от 90 до 280 К, лишь затем наблюдается тенденция к ее понижению. Температурные коэффициенты ККВ $\partial e^2Qq_{zz}/\partial T$ претерпевают изломы в области 100 К, а также 180—210 К. На рис. 2 показаны температурные изменения параметров ЯКР ^{123}Sb в $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$. Совокупность данных свидетельствует, что кристаллы $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ претерпевают размытый фазовый переход в области 180—200 К с изменением числа неэквивалентных атомов сурьмы в элементарной ячейке и исчезновением пьезоэффектов, что указывает на изменение симметрии кристалла. По всей видимости, этот фазовый переход можно отнести к фазовым переходам второго рода.

Температура изменения ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ для $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$ приведены в [15], а на рис. 2 показана трансформация параметров e^2Qq и η . Температура затухания сигналов ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в комплексе $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$, равная 369 К (для SbF_3 350 К), указывает на увеличение подвижности SbF_3 -групп в этом соединении. В области 120—220 К кристаллы $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$ проявляют пьезоэлектрические свойства. Кристаллы $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$, как $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ и SbF_3 , претерпевают фазовый переход второго рода в области 160—180 К (рис. 3), проявляющийся в изменении температурных коэффициентов линий ККВ (от $-33,97$ до $-87,50$ $\text{кГц}\cdot\text{град}^{-1}$), параметра асимметрии ГЭП (от $3,6\cdot 10^{-3}$ до $5,0\cdot 10^{-3}$ град^{-1}) и исчезновении пьезоэффектов. Значение параметра асимметрии градиента поля атомов ^{121}Sb в $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$ возрастает нелинейно от 77 до 260 К, отличаясь большим температурным коэффициентом $\partial\eta/\partial T$ ($29,5\cdot 10^{-3}$). Сопоставление спектров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ комплексов $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ с катионами Rb и NH_4 указывает на подобие процессов, происходящих с ростом температуры — наличие фазового перехода с повышением симметрии кристалла.

Рис. 3. Температурные изменения параметров ЯКР ^{123}Sb в $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$: $\nu_1 = \pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)$ атомов Sb_1 (4), $\nu_2 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ (2), $\nu_3 = \pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)$ (5), η (1) и e^2Qq (3) атомов Sb_2



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из водного раствора трифторида сурьмы и фторида аммония выделено кристаллическое комплексное соединение состава $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$, изоструктурное аналогичным комплексам с катионами K, Rb, Cs и Tl. Согласно данным ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$, при температуре ниже 250 К происходит нарушение изоструктурности. Кристаллы $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ в интервале 90—224 К являются пьезоэлектриками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Земнухова Л.А. Синтез, спектроскопия ЯКР и строение координационных соединений сурьмы(III), висмута(III), индия(III) и теллура(IV). Дис. ... д-ра хим. наук. – Владивосток: Ин-т химии ДВО РАН, 1998.
2. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). – Владивосток: Дальнаука, 2004.
3. Ковалева Е.В., Земнухова Л.А., Никитин В.М., Корякова М.Д., Спешнева Н.В. // Журн. прикл. химии. – 2002. – **75**, № 6. – С. 971.
4. Discourant B., Fourcade R., Mascherpa G. // Rev. Chim. Min. – 1983. – **20**, N 3. – P. 314.
5. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Горбунова Ю.А., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. // Координац. химия. – 2002. – **28**, № 1. – С. 14.
6. Удовенко А.А., Горбунова Ю.Е., Земнухова Л.А., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. // Координац. химия. – 2001. – **27**, № 7. – С. 514.
7. Овчинников В.Е., Удовенко А.А., Соловьева Л.П., Волкова Л.М., Давидович Р.Л. // Координац. химия. – 1982. – **8**, № 5. – С. 697.
8. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Гордиенко П.С., Давидович Р.Л., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. // Координац. химия. – 1987. – **13**, № 4. – С. 558.
9. Tichit D., Discourant B., Fourcade R., Mascherpa G. // J. Fluor. Chem. – 1979. – **13**, N 1. – P. 45.
10. Discourant B., Fourcade R., Philippot E., Mascherpa G. // Rev. Chim. Min. – 1975. – **12**, N 6. – P. 553.
11. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. // Координац. химия. – 2003. – **29**, № 5. – С. 334.
12. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Федорищева Г.А. // Координац. химия. – 2004. – **30**, № 9. – С. 656.
13. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А., Бровкина О.В. // Журн. неорганической химии. – 2004. – **49**, № 6. – С. 1012.
14. Avkhutskii L.M., Davidovich R.L., Zemnukhova L.A., Gordienko P.S., Urbonavicius V., Grigas J. // Phys. Stat. Sol. (b). – 1983. – **116**. – P. 483.
15. Zemnukhova L.A., Davidovich R.L. // Z. Naturforsch. – 1998. – **53a**. – P. 573.
16. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the Smart System. Bruker AXS Inc. Madison (WI, USA), 1998.
17. Sheldrick G.M. SHELXTL/PC. Versions 5.0. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc. Madison, (WI, USA), 1998.
18. Удовенко А.А., Волкова Л.М. // Координац. химия. – 1981. – **7**, № 12. – С. 1763.