

Ионная подвижность во фторхлоридных комплексах сурьмы(III)

В. Я. Кавун, А. Е. Панасенко,* Л. А. Земнухова, А. Б. Слободюк

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Российская Федерация, 690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159.
Факс: (423 2) 31 1889. E-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Методами ЯМР ^1H и ^{19}F исследована ионная подвижность во фторхлоридных комплексных соединениях $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KSbClF_3 и $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ в интервале 150–480 К. Установлены виды ионных движений в этих соединениях, и проведено сравнение их физико-химических характеристик с характеристиками изученных ранее тетрафторантимонатов(III) натрия, калия и аммония. Замена в составе MSbF_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) одного атома F на атом Cl приводит к изменению как строения полиэдров Sb, формирующих структуру фторхлоридных комплексов сурьмы(III), так и характера ионных движений в соединениях. Для $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ определена ионная проводимость в диапазоне 324–436 К: $\sigma = 1.07 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 423 \text{ К}$.

Ключевые слова: сурьма(III), комплексные соединения, спектроскопия ЯМР, ионная подвижность.

Координационные соединения трехвалентной сурьмы представляют определенный интерес для фундаментальных исследований в связи с тем, что атом сурьмы(III), имеющий неподеленную электронную пару $5s^2$, способен образовывать комплексы с различными лигандами, характеризующимися анизотропными кристаллическими структурами¹. Изучение физико-химических свойств соединений сурьмы(III) разных классов позволило обнаружить среди них вещества с нелинейными оптическими, электрическими и магнитными свойствами^{2–6}. В частности, $\text{In}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ является сегнетоэлектриком⁵, $\text{Sb}_3\text{O}_7\text{I}$ — ферроэластиком⁶, а высокотемпературная фаза KSbF_4 — один из лучших ионных проводников в группе гомолигандных фторидных комплексов сурьмы(III)^{4,7}.

Сведения о свойствах разнолигандных комплексов сурьмы(III), к которым относятся соединения состава MSbClF_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$), имеющие анизотропное строение кристаллических решеток^{8,9}, немногочисленны. Цель настоящей работы — выявить, как влияет замена одного иона фтора в соединениях MSbF_4 ионом хлора на строение, характер ионной подвижности и проводимости в разнолигандных фторхлоридных соединениях MSbClF_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{19}F и импеданса.

Экспериментальная часть

Соединения $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KSbClF_3 и $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ синтезированы по описанной методике¹⁰ взаимодействием в водном растворе хлоридов соответствующих катионов с трифторидом сурьмы при мольном соотношении компонентов 1 : 1, 1 : 1 и 0.75 : 1 соответственно. Идентификацию полученных веществ проводили методами химического и рентгенофазового анализов, а также ИК-спектроско-

пии по аналогии с работами^{10,11}. Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F (282.404 МГц) записывали на многоядерном спектрометре «Bruker AVANCE AV 300» в интервале 150–470 К. Методики измерения ширины линии ΔH в спектрах ЯМР ^{19}F и ^1H (на половине высоты), химических сдвигов δ (с точностью до 1% относительно сигнала от C_6F_6) и оценки энергии активации ионных движений E_a (с ошибкой не более $3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) описаны ранее¹². Разложение спектра на составляющие осуществляли по оригинальной компьютерной программе с точностью до 2–5%. Интегральные интенсивности узкой и широкой компонент спектров ЯМР ^{19}F , отвечающих подвижным (частота корреляции $\nu_c > 10^4 \text{ Гц}$)¹³ и неподвижным ($\nu_c \leq 10^4 \text{ Гц}$) ионам F^- (протонам) измеряли с ошибкой не более 5–7%.

Методика измерения электрофизических характеристик $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ описана в работе¹².

Обсуждение полученных результатов

В структуре $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) полиэдр сурьмы формально можно описать как октаэдр $\text{SbF}_3\text{Cl}_2\text{E}$, в котором одна из вершин занята неподеленной парой электронов E. Все атомы фтора в полиэдре являются концевыми ($\text{Sb}-\text{F}$, 1.93–2.01 Å), а атомы хлора — мостиковыми⁸. Каждый атом хлора связан с четырьмя атомами сурьмы ($\text{Sb}-\text{Cl}$, 2.83, 3.00, 3.42 и 3.55 Å). За счет мостиковых атомов хлора полиэдры сурьмы формируют слои $[\text{SbF}_3\text{Cl}]_n^{n-}$, в которые дополнительно встраиваются молекулы воды, образующие с атомами хлора и фтора водородные связи. Структура NaSbF_4 (2)⁴ отличается от $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наличием полиэдров сурьмы в виде тригональной бипирамиды SbF_4E , которые объединены мостиковыми атомами фтора в двоянные цепочки $[\text{Sb}_2\text{F}_8]_n^{2n-}$.

Динамика кристаллической решетки 1 в области 77–289 К исследована¹⁴ методом ЯКР ^{123}Sb . Структурные фазовые переходы в этом интервале темпе-

ратур отсутствуют, однако выше 289 К сигналы ЯКР ^{123}Sb затухают, что может быть обусловлено развитием внутренних движений с частотами $\geq 10^4$ Гц, усредняющих градиент электрического поля на резонирующих ядрах сурьмы.

Спектры ЯМР ^{19}F и ^1H соединения **1** изучены в области 150–470 К (температура плавления вещества 478 К)¹⁰; их трансформация при изменении температуры показана на рисунке 1, *a* и *b*. Асимметричная форма резонансной линии по фтору ($\Delta H \approx 41$ кГц) в области 290–390 К (см. рис. 1, *a*) обусловлена наличием разных структурных позиций ионов фтора, один из которых, согласно имеющимся данным⁸, образует водородную связь с молекулой воды. В диапазоне 150–400 К фторидная подрешетка этого соединения, так же как и в NaSbF_4 ,⁴ остается жесткой (в терминах ЯМР), и лишь при $T > 400$ К в ней появляются локальные движения (энергия активации ~ 62.5 кДж·моль⁻¹), о чем свидетельствует регистрация в спектре ЯМР ^{19}F узкой компоненты с $\delta \approx 81$ м.д. (см. рис. 1, *a*). Дальнейшие изменения формы линии происходят в диапазоне 410–440 К, и при 430 К спектр ЯМР ^{19}F соединения $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ состоит, как минимум, из трех компонент разной ширины и интенсивности (см. рис. 1, *a*) с химическими сдвигами, равными 126 ± 4 , 81 и 38 ± 4 м.д. Наблюдаемая трансформация спектра ЯМР ^{19}F связана с изменением характера ионной подвижности: происходит переход от жесткой решетки к диффузии. Наиболее интенсивная узкая линия имеет ширину $\Delta H = 2.7 \pm 0.5$ кГц, характерную для ионных движений с высокими частотами корреляции ν_c , тогда как две оставшиеся компоненты принадлежат ионам фтора, не участвующим в трансляционной диффузии ($\Delta H \geq 15$ кГц). Новые изменения в спектрах ЯМР ^{19}F при $T > 430$ К (см. рис. 1, *a*) вызваны разложением соединения, о чем свидетельствуют форма спектра образца после его охлаждения (470 → 300 К), а также данные РФА и ИК-спектроскопии.

Спектр ЯМР ^1H соединения **1** в интервале 150–420 К состоит из типичного пейковского дублета (см. рис. 1, *b*), характерного для молекулы кристаллизационной воды^{4,13,15}. Расстояние между компонентами дублета ΔB равно ~ 46 кГц (или ~ 10.5 Гс) при 150 К, и с повышением температуры до 200–220 К оно уменьшается до ~ 20 кГц (~ 4.7 Гс), оставаясь практически неизменным вплоть до 420 К. Наблюдаемое уменьшение расстояния между компонентами дублета с повышением температуры свидетельствует о появлении локальных движений молекул воды, наиболее вероятной формой которых являются реориентации ее молекул вокруг оси симметрии второго порядка¹⁵.

Регистрация небольшого по интенсивности узкого сигнала связана, вероятнее всего, с присутствием в образце небольшого количества молекул «свободной» воды, которые «вымораживаются» при понижении температуры до 240 К (см. рис. 1, *b*). Рост интенсивности узкой компоненты при $T > 410$ К связан с переходом части молекул кристаллизационной воды

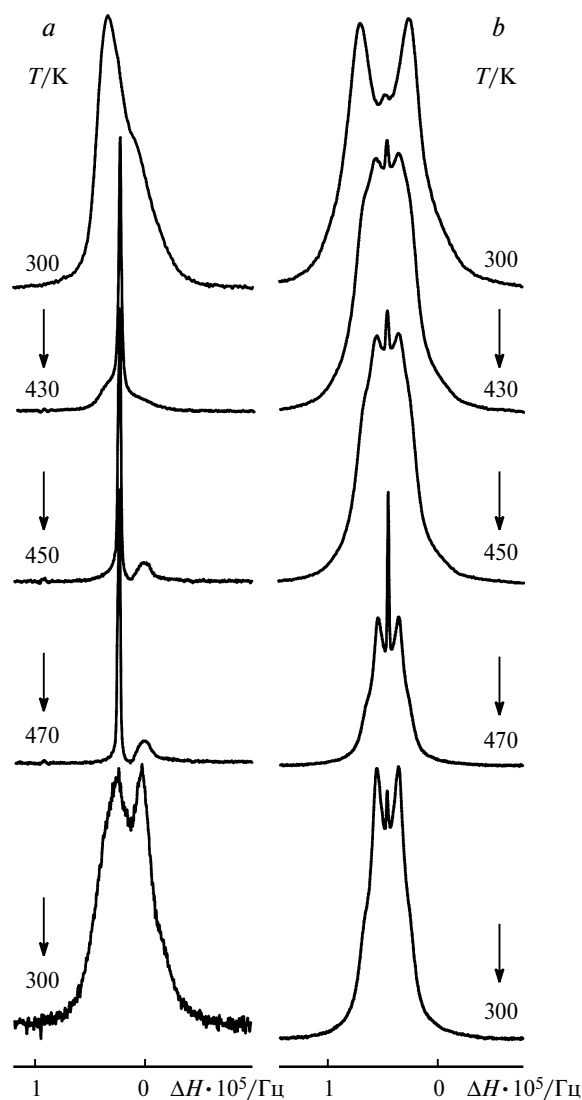


Рис. 1. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F (*a*) и ^1H (*b*) соединения $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при изменении температуры.

в подвижное состояние ($E_a \geq 65$ кДж·моль⁻¹, $\Delta H \approx 1700$ Гц). При температурах выше 440 К происходят необратимые изменения структуры **1**, связанные с разложением соединения, и освободившиеся молекулы H_2O в кристаллическую решетку уже не возвращаются.

Таким образом, замена одного атома фтора на атом хлора в NaSbF_4 приводит к изменению строения кристаллической решетки **2** и образованию кристаллогидрата $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ со своей спецификой ионных движений.

Структура фторхлоридного комплекса KSbClF_3 (**3**), образующего изоструктурный ряд с RbSbClF_3 и $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$,⁹ построена из гофрированных анионных слоев $[\text{SbF}_3\text{Cl}]_n^{n-}$, между которыми расположены катионы калия. Полиэдры сурьмы представляют собой одношарочные октаэдры SbF_3Cl_3 *цис*-строения, в которых все атомы фтора являются концевыми, а атомы хлора — мостиковыми ($\text{Sb}-\text{F}$, 1.90–1.95 Å; $\text{Sb}-\text{Cl}$, 3.08–3.17 Å). Следует отметить, что фторидные аналоги MSbF_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) не изо-

структурны между собой и имеют более сложное строение⁴.

Трансформация спектров ЯМР ^{19}F соединения **3** при вариациях температуры (температура плавления вещества 483 К)¹⁰ показана на рисунке 2. С повышением температуры от 300 до 430 К наблюдается лишь некоторое сужение резонансной линии фторхлоридного комплекса. Появление в спектрах ЯМР комплекса **3** узкой компоненты с $\delta \approx 78$ м.д. происходит при $T > 435$ К ($E_a \geq 67$ кДж·моль⁻¹). При 440 К спектр ЯМР соединения **3** состоит из трех резонансных линий при δ 106, 75 и 35 м.д. Интенсивность новой компоненты растет по мере увеличения температуры (440 → 460 К), а сама линия, описываемая лоренцевой функцией, сужается до 1.4 кГц. После охлаждения вещества от 460 до 300 К узкая линия в спектре ЯМР ^{19}F исчезает, и спектр принимает первоначальный вид, что может свидетельствовать об отсутствии фазового перехода в KSbClF_3 в области 300—460 К.

Структура соединения $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ (**4**) идентична структуре соединения **3**,⁹ и отличается от структуры фторидного аналога NH_4SbF_4 (**5**), в котором полиэдры сурьмы (SbF_5E) соединены в сдвоенные цепоч-

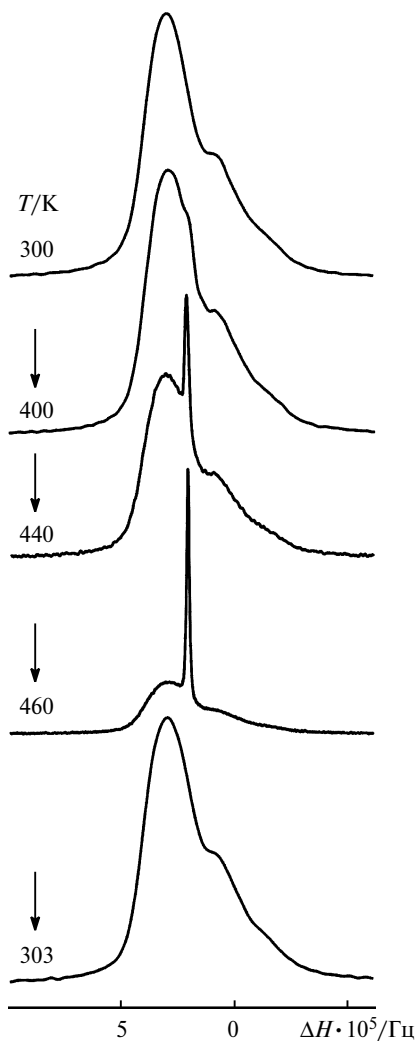


Рис. 2. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F соединения KSbClF_3 при изменении температуры.

ки $[\text{Sb}_2\text{F}_8]_n^{2n-}$ с расположенными между ними катионами аммония⁴.

Спектры ЯМР ^{19}F соединения **4** при различных температурах показаны на рисунке 3. Асимметричная форма резонансной линии комплекса **4**, обусловленная наличием разных позиций ионов фтора, сохраняется во всем изученном интервале температур. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F соединения $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ практически аналогична описанной выше для соединения KSbClF_3 (см. рис. 2 и 3, а). С повышением температуры от 150 до 290 К в спектре ЯМР ^{19}F появляется новая узкая ($\Delta H \approx 2.5$ кГц) компонента при δ 95 м.д., интенсивность которой в интервале 300—380 К составляет не более 1—1.5% от общей площади резонансного сигнала (см. рис. 3, а), достигая 8% при 420 К. Общая ширина спектра ЯМР в области 150—410 К уменьшается от ~40 до 36.5 кГц, что свидетельствует об отсутствии локальных (реориентационных) движений во фторидной подрешетке рассматриваемого соединения за исключением небольшой доли диффузии ионов фтора, которая появляется выше 390 К (узкая линия при δ 95 м.д.). Регистрация же в спектре ЯМР слабого по интенсивности узкого сигнала в интервале 290—380 К, вероятнее всего, связана с присутствием в образце небольшого количества свободных ионов фтора (в виде молекул HF), которые удаляются при нагревании образца.

Анализ спектров ЯМР ^1H соединения $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ (см. рис. 3, б) показывает, что в области температур 150—370 К характерными движениями в аммонийной подсистеме являются изотропные реориентации ионов аммония⁴, и только при температуре выше 395 К в катионной подрешетке возникает диффузия

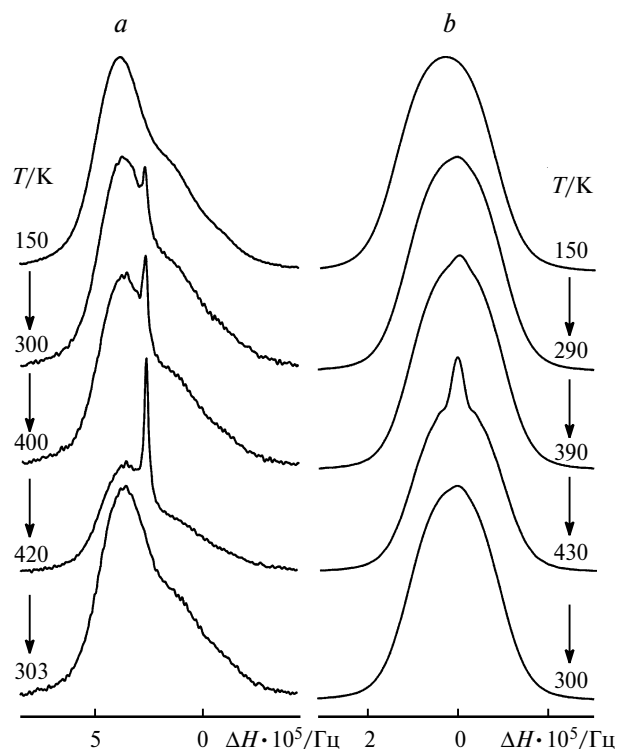


Рис. 3. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F (а) и ^1H (б) соединения $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ при изменении температуры.

Таблица 1. Сравнение полученных различными методами физико-химических характеристик соединений MSbClF₃ и MSbF₄ (M = Na, K, NH₄)

Соединение	$T_{пл}^a$ /К	РСА ^b (293 К)		N^d	ЯКР ¹²³ Sb ^c η^e (%)	ЯМР ¹⁹ F		σ /См·см ⁻¹
		Полиэдр Sb ^{III}	Вид объединения			T_3^f К	T_d^g К	
NaSbF ₄	643	SbF ₄ E	[Sb ₂ F ₈] _n ²ⁿ⁻	1	26.5 (298 К)	300	490	1.5·10 ⁻⁴ (435 К)
NaSbClF ₃ ·H ₂ O	478	SbF ₃ Cl ₂ E	[SbF ₃ Cl] _n ⁿ⁻	1	12.7 (77 К)	289	420	—
KSbF ₄	588	SbF ₅ E	[Sb ₄ F ₁₆] _n ⁴⁻	4 (T < 190 К)	4.4, 10.7, 19.4, 20.7 (77 К)	418	430	2.4·10 ⁻²
	588	SbF ₅ E	[Sb ₄ F ₁₆] _n ⁴⁻	2 (T > 190 К)	8.7, 18.3 (293 К)	418	430	(453 К)
KSbClF ₃	483	SbF ₃ Cl ₃ E	[SbF ₃ Cl] _n ⁿ⁻	1	7.2 (77 К)	380	430	—
NH ₄ SbF ₄	462	SbF ₄ E	[Sb ₂ F ₈] _n ²ⁿ⁻	2	6.2, 9.0 (77 К)	278	410	1.9·10 ⁻³
	462	SbF ₄ E	[Sb ₂ F ₈] _n ²ⁿ⁻	2	11.0, 11.2 (213 К)	278	410	(435 К)
NH ₄ SbClF ₃	423	SbF ₃ Cl ₃ E	[SbF ₃ Cl] _n ⁿ⁻	1	4.0 (77 К)	388	420	1.1·10 ⁻⁴ (423 К)

^a См. лит. 4,15 ^b См. лит. 4,8,9 ^c См. лит. 14,16 ^d Число неэквивалентных позиций атомов Sb в элементарной ячейке, найденное из спектров ЯКР и РСА в области 77—300 К. ^e Параметр асимметрии градиента электрического поля атомов сурьмы(III), рассчитанный по экспериментальным значениям частот ЯКР ^{121,123}Sb. ^f Температура затухания сигнала ЯКР ^{121,123}Sb. ^g Температура начала диффузии атомов фтора.

ионов аммония или протонов, о чем свидетельствует регистрация в спектре ЯМР ¹H узкой компоненты (см. рис. 3, б) с шириной менее 3 кГц. Рост этой компоненты наблюдается при нагревании образца до 440 К. Доля диффундирующих ионов аммония при 440 К не превышает 25% от общего числа ионов NH₄⁺ в решетке комплекса 4.

Ионная проводимость NH₄SbClF₃ была измерена в интервале 320—436 К (рис. 4). Максимальная проводимость (σ) составила 1.9·10⁻³ См·см⁻¹ при 436 К. Не исключена вероятность того, что она обусловлена изменением агрегатного состояния вещества. В пользу этого свидетельствуют более высокие значения σ , полученные при охлаждении образца (см. рис. 4, верхняя кривая). На температурной зависимости удельной проводимости (при первом нагреве) наблюдается излом при 400 К, что в принципе согласуется с данными ЯМР. Именно в этой области температур начинается переход части ионов фтора и аммония к диффузионному движению. При этой температуре $\sigma = 6.0 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹.

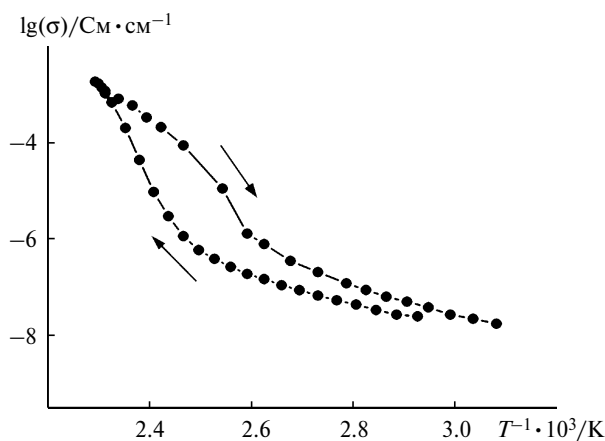


Рис. 4. Температурная зависимость удельной проводимости (σ) NH₄SbClF₃ (стрелки показывают нагрев и охлаждение образца).

Таким образом, замена одного атома фтора на атом хлора в соединениях состава MSbF₄ (M = Na, K, NH₄) приводит как к структурной перестройке кристаллической решетки, так и к изменению характера ионных движений в образующихся фторхлоридных комплексах сурьмы(III). Сравнение некоторых физико-химических характеристик комплексных соединений MSbClF₃ и MSbF₄ (табл. 1) показывает, что при таком замещении происходит понижение температуры плавления и ухудшение электрических свойств соединений с разнолигандным анионом [SbClF₃]⁻.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00355) и Дальневосточного отделения Российской академии наук (интеграционный проект № 06-II-CY-04-004).

Список литературы

- В. Н. Сержкин, Ю. А. Буслаев, *Журн. неорганической химии*, 1997, **42**, 1180 [*Russ. J. Inorg. Chem.*, 1997, **42** (Engl. Transl.)].
- М. П. Борзенкова, Ф. В. Калинин, А. В. Новоселова, А. К. Иванов-Шиц, Н. И. Сорокин, В. Я. Кавун, *Журн. неорганической химии*, 1984, **29**, 703 [*J. Inorg. Chem. USSR*, 1984, **29** (Engl. Transl.)].
- J. G. Bergman, D. S. Chemla, R. Fourcade, G. Mascherpa, *J. Sol. Stat. Chem.*, 1978, **3**, 187.
- В. Я. Кавун, В. И. Сергиенко, *Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III)*, Дальнаука, Владивосток, 2004, 298 с.
- Х. М. Курбанов, Р. Ч. Бичурин, М. Н. Цейтлин, В. В. Чечкин, С. Ю. Стефанович, А. А. Буш, Н. В. Раннев, Ю. Н. Веневцев, *Докл. АН СССР*, 1980, **250**, 893 [*Dokl. Chem.*, 1980 (Engl. Transl.)].
- W. Prettl, K. H. Rieder, R. Nitsche, *Z. Physik.*, 1975, **22B**, 49.
- K. Yamada, Y. Ohnuki, H. Ohki, T. Okuda, *Chem. Lett.*, 1999, **5**, 627.
- V. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot, G. Mascherpa, *Rev. Chim. Mineral.*, 1976, **13**, 433.

9. А. А. Удовенко, Л. М. Волкова, *Координац. химия*, 1981, **7**, 1763 [*Sov. J. Coord. Chem.*, 1981, **7** (Engl. Transl.)].
10. Р. Л. Давидович, Л. А. Земнухова, Н. И. Сигула, *Журн. неорганической химии*, 1974, **19**, 2529 [*J. Inorg. Chem. USSR*, 1974, **19** (Engl. Transl.)].
11. Р. Л. Давидович, Л. А. Земнухова, *Координац. химия*, 1975, **1**, 477 [*Sov. J. Coord. Chem.*, 1975, **1** (Engl. Transl.)].
12. В. Я. Кавун, Н. Ф. Уваров, А. Б. Слободюк, О. В. Бровкина, Л. А. Земнухова, В. И. Сергиенко, *Электрохимия*, 2005, **41**, 560 [*Russ. J. Electrochem.*, 2005, **41** (Engl. Transl.)].
13. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1963, 552 с.
14. Л. А. Земнухова, Р. Л. Давидович, В. Н. Рыкованов, С. И. Кузнецов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1987, 1136 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1987, **36**, 1051 (Engl. Transl.)].
15. С. П. Габуда, А. Ф. Ржавин, *Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках*, Наука, Новосибирск, 1978, 160 с.
16. В. Я. Кавун, В. И. Сергиенко, Н. И. Сорокин, Л. А. Земнухова, Т. А. Кайдалова, Е. Б. Меркулов, *Журн. структур. химии*, 2001, **42**, 685 [*Russ. J. Struct. Chem.*, 2001, **42** (Engl. Transl.)].

Поступила в редакцию 8 декабря 2006;
после доработки — 26 июня 2008