

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.863

### СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ ОКСОГАЛОГЕНИДОВ СУРЬМЫ(III)

© 2012 г. А. Е. Панасенко, Л. А. Земнухова, В. Я. Кавун, Е. Б. Меркулов

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 15.06.2010 г.

Из водных растворов  $SbF_3$  и  $MBr$  синтезированы комплексные соединения состава  $MSb_2BrF_4O$  ( $M = K, Rb, NH_4$ ), которые изучены методами химического, рентгенофазового и термического анализа, ИК-, КР и ЯМР  $^{19}F$  спектроскопии. Установлено, что в красной области спектра коэффициент отражения составляет 74–97%, в ультрафиолетовой – от 7 до 15%. Наибольший интегральный коэффициент отражения (93%) наблюдается у  $KSb_2BrF_4O$ . Температура начала разложения составляет 230, 197 и 223°C для соединений  $MSb_2BrF_4O$ , где  $M = K, Rb$  и  $NH_4$  соответственно.

Многие соединения сурьмы(III) находят широкое практическое применение: оксид  $Sb_2O_3$  и оксогалогениды  $SbOHal$ ,  $Sb_4O_5Hal_2$ ,  $Sb_8O_{11}Hal_2$  ( $Hal = Cl, Br$ ) применяются как антипирены, пигменты, наполнители для полимеров, красок. Фторид  $SbF_3$  используется в металлургии и текстильной промышленности,  $KSbF_4$  – хороший ионный проводник [1]. В водных растворах соединения трехвалентной сурьмы подвергаются гидролизу. Известно [2, 3], что в системах  $MHal-SbF_3-H_2O$  ( $M = K, Rb, Cs$ ;  $Hal = Cl, Br, I$ ) образуются комплексные оксогалогениды  $MSb_2HalF_4O$ . О свойствах этих веществ в литературе встречаются лишь отрывочные сведения.

Целью настоящей работы было определение условий образования комплексов  $MSb_2BrF_4O$  ( $M = K, Rb, NH_4$ ), исследование их строения, морфологии, оптических свойств, температурного поведения и ионной подвижности. Исследование проводили в сравнении с известными гомолигандными фторидными аналогами  $MSb_2F_7$  и простыми оксогалогенидами сурьмы  $SbOCl$ ,  $Sb_4O_5Cl_2$ ,  $Sb_3O_2F_5$ ,  $Sb_8O_{11}Br_2$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексные оксогалогениды  $MSb_2BrF_4O$  ( $M = K, Rb, NH_4$ ) синтезировали путем смешения растворов бромидов калия, рубидия или аммония и трифторида сурьмы в соотношении 0.4–3 : 1, 1 : 1 и 0.75–3 : 1 соответственно [4]. Простые оксогалогениды и комплексные фтороантимонаты(III) были синтезированы по методикам [4, 5].

Полученные соединения анализировали методами химического, рентгенофазового (РФА), ИК-спектроскопического и термического анализа. Определение элементов Br, F, N, Rb, Sb проводили параллельно методами химического анализа и спектрометрии, K – только спектрометрически. Содержание сурьмы в исследуемых веществах определяли броматометрическим титрованием, фтора – по методике, описанной в [6], брома – по методу Фольгарда [7], азота (в виде катионов  $NH_4^+$ ) – методом Кьельдаля [8]. Спектрометрический анализ образцов комплексных оксогалогенидов сурьмы(III) выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) на спектрофотометре Plasmaquant 110. Результаты элементного анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты элементного анализа оксогалогенидов  $M_pSb_kO_mHal_n$ 

Соединение	Содержание элементов, %*			
	M	Sb	Br	F
$KSb_2BrF_4O$	8.7/8.6	52.9/53.6	18.0/17.6	16.3/16.7
$RbSb_2BrF_4O$	20.3/17.1	44.9/48.6	15.1/16.0	15.1/15.2
$NH_4Sb_2BrF_4O$	3.4/4.2	61.4/56.2	17.5/18.4	17.4/17.5

\* Экспериментально определенное/теоретически рассчитанное содержание.

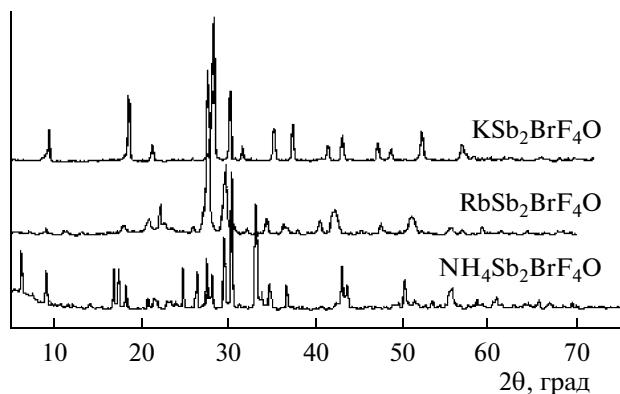


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы синтезированных соединений.

Рентгенограммы веществ снимали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, идентификацию полученных рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2. ИК-спектры образцов регистрировали в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21. Спектры комбинационного рассеяния записывали на КР спектрометре TriVista. Спектры диффузного отражения снимали в диапазоне  $190\text{--}900\text{ нм}$  с помощью спектрофотометра Hitachi U-3010. Расчет белизны  $W$  и интегрального коэффициента отражения  $r$  проводили по стандартным формулам [9]:

$$W = 2R_{430} - R_{670}; \quad (1)$$

$$r = \sum_{430}^{670} R_i / 240; \quad (2)$$

где  $R$  – коэффициент отражения.

Дериватограммы записывали на синхронном анализаторе NETZSCH STA 449C Jupiter, скорость нагрева образцов  $5\text{ град/мин}$  в потоке сухого аргона. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $282.404\text{ МГц}$ ) записывали на многоядерном спектрометре ЯМР Bruker Avance AV 300 в интервале  $150\text{--}500\text{ К}$ . Химсдвиги (в м. д.) сигналов ЯМР  $^{19}\text{F}$  измеряли относительно внешнего эталона  $\text{C}_6\text{F}_6$ . Точность установки температуры  $2\text{ град}$ , точность измерения ширины резонансной линии  $\Delta H$  (на половине высоты) –  $1\%$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие в водных растворах бромидов калия, рубидия и аммония со фторидом сурьмы(III) приводит к образованию малорастворимых комплексных оксогалогеноантимонатов(III) состава  $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  аналогично [4]. Их порошковые рентгенограммы приведены на рис. 1. Устано-

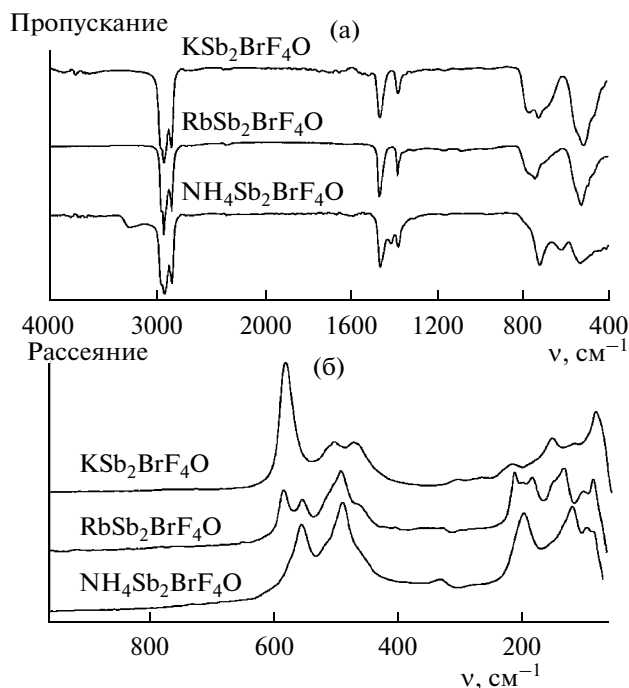


Рис. 2. ИК- (а) и КР (б) спектры синтезированных соединений.

вить структуру этих веществ методом рентгеноструктурного анализа не удалось из-за малого размера кристаллов вещества ( $2\text{--}15\text{ мкм}$ , по данным сканирующей электронной микроскопии) [4].

#### Колебательная спектроскопия комплексов $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ )

ИК-спектры фтор- и кислородсодержащих соединений сурьмы(III) описаны в работах [10–13]. Характерной особенностью ИК-спектров соединений  $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ) (рис. 2а) является наличие в области  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$  полос поглощения, относящихся к колебаниям связей  $\text{Sb}\text{--}\text{F}$  [10, 11]. Полосы в области  $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$  (рис. 2а) соответствуют колебаниям связей  $\text{Sb}\text{--}\text{O}$ . В структуре соединений  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  и  $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$  атомы кислорода являются мостиковыми; полосы поглощения в их ИК-спектрах лежат в той же области.

В спектрах КР комплексов  $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  (рис. 2б) наблюдаются две группы полос: в области  $70\text{--}220$  и  $450\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , аналогично спектрам КР соединения  $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ , описанным в [13]. Поэтому можно предположить, что и в кристаллической решетке соединений  $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ) атомы кислорода также выступают в качестве мостиков между двумя атомами сурьмы, образуя группы  $\text{Sb}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Sb}$ . В ИК-спектре соединения  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  также присутствуют полосы поглощения катиона аммония при  $1410$  и  $3250\text{ см}^{-1}$ .

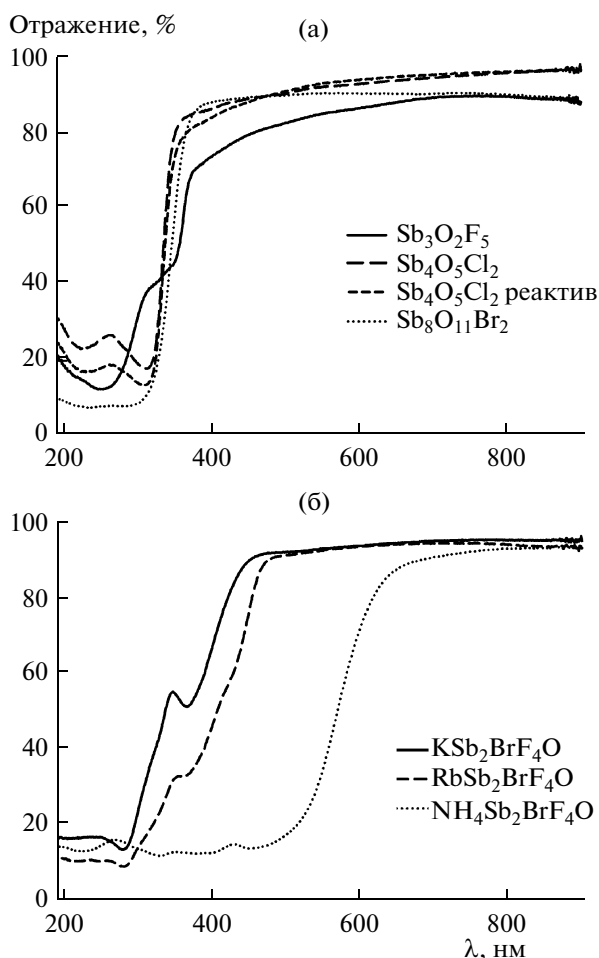


Рис. 3. Спектры оптического отражения простых (а) и комплексных (б) оксогалогенидов сурьмы(III).

#### Оптические свойства комплексов $MSb_2BrF_4O$ ( $M = K, Rb, NH_4$ )

Спектры полного отражения  $R$  синтезированных нами  $Sb_3O_2F_5$ ,  $Sb_4O_5Cl_2$  (в сравнении с промышленным образцом  $Sb_4O_5Cl_2$ ),  $Sb_8O_{11}Br_2$  и  $MSb_2BrF_4O$  ( $M = K, Rb, NH_4$ ) приведены на рис. 3. Все указанные вещества имеют типичный для по-

Таблица 2. Интегральный коэффициент отражения  $r$  и белизна оксогалогенидов сурьмы(III)

Соединение	$r, \%$	Белизна, %
$Sb_3O_2F_5$	85	67
$Sb_4O_5Cl_2$	93	83
$Sb_4O_5Cl_2$ (реактив)	93	79
$Sb_8O_{11}Br_2$	91	88
$KSb_2BrF_4O$	93	74
$RbSb_2BrF_4O$	86	—
$NH_4Sb_2BrF_4O$	45	—

лупроводников вид спектра: высокий (до 97%) коэффициент отражения в красной части видимого спектра и низкий (менее 30%) в ультрафиолетовой области. Основное различие спектров простых и комплексных оксогалогенидов состоит в положении начала поглощения (перехода от высокого отражения к поглощению) и характере этого перехода.

Начало поглощения всех исследованных простых оксогалогенидов сурьмы(III) находится в области 330–360 нм (рис. 3а). При этом коэффициент отражения, составляющий 74–90% в видимой области, резко уменьшается (до 7–30%) в ультрафиолетовом диапазоне.

У комплексных оксогалогенидов при уменьшении длины волны коэффициент отражения уменьшается постепенно (рис. 3б). Для соединений  $KSb_2BrF_4O$  и  $RbSb_2BrF_4O$  переход от высокого отражения к поглощению происходит в области 450–280 нм с промежуточным максимумом при 350 нм, причем у  $RbSb_2BrF_4O$  коэффициент отражения на 10–15% меньше. Для соединения  $NH_4Sb_2BrF_4O$  уменьшение  $R$  начинается при 660 нм, и в диапазоне 460–190 нм коэффициент отражения составляет 12–15%.

По значению интегрального коэффициента отражения (табл. 2) видно, что наибольшей отражательной способностью характеризуются соединения  $Sb_4O_5Cl_2$ ,  $Sb_8O_{11}Br_2$  и  $KSb_2BrF_4O$ . Из всех исследованных веществ наибольшее значение белизны зафиксировано у оксобромида  $Sb_8O_{11}Br_2$ .

#### Термический анализ комплексов $MSb_2BrF_4O$ ( $M = K, Rb, NH_4$ )

На рис. 4 представлены дериватограммы комплексов  $MSb_2BrF_4O$  ( $M = K, Rb, NH_4$ ). Соединение  $KSb_2BrF_4O$  в диапазоне температур 25–230°C не претерпевает заметных изменений (рис. 4а). При дальнейшем нагревании наблюдается плавление вещества (эндотермический эффект). Начальная температура плавления составляет 280°C, конечная – 291°C. Убыль массы к этому моменту не превышает 1%. Дальнейшее нагревание сопровождается постепенным разложением комплекса, о чем свидетельствуют несколько минимумов на кривой ДСК и постепенная потеря массы. Разложение комплекса наблюдается вплоть до 700°C, к этому моменту потеря массы составляет 16.8%.

При термическом разложении комплекса  $KSb_2BrF_4O$  выделяется фторид сурьмы(III), испаряющийся выше 376°C. По данным РФА, ИК-спектроскопического и химического анализа, твердый остаток после нагревания до 700°C представляет собой смесь бромида калия и кислород- и галогенсодержащих соединений сурьмы(III), состав которых не установлен.

Комплекс  $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  начинает разлагаться при  $197^\circ\text{C}$ , о чем свидетельствуют эндотермический эффект и одновременное начало уменьшения массы вещества (рис. 4б). В диапазоне  $200\text{--}360^\circ\text{C}$  разложение происходит неравномерно, сопровождаясь несколькими минимумами на кривой ДСК и постепенной потерей массы. Относительно устойчивая фаза существует в области  $360\text{--}400^\circ\text{C}$ , при последующем нагревании происходит ее плавление и дальнейшее разложение комплекса.

Соединение  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  стабильно до температуры  $223^\circ\text{C}$  (рис. 4в), последующее нагревание приводит к его быстрому разложению. При этом наблюдается несколько эндотермических эффектов, наиболее выраженный – при  $247^\circ\text{C}$ . Разложение комплекса заканчивается к  $280^\circ\text{C}$ , потеря массы составляет 19.6%. В результате термического разложения данного соединения образуется твердый остаток  $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$  (идентифицирован методом РФА), остальные продукты разложения газообразные.

Таким образом, результаты термического исследования комплексных соединений  $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ ,  $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  показывают, что данные вещества устойчивы до температур 230, 197 и  $223^\circ\text{C}$  соответственно.

*Ионная подвижность в гетеролигандных комплексах сурьмы(III)*

Для получения информации о характере ионных движений во фторидной подрешетке комплексных оксогалогенидов  $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ) был проведен анализ спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  (рис. 5) в сравнении со спектрами ЯМР  $^{19}\text{F}$  комплексов  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  [14]. Отметим, что сигналы ЯКР  $^{121,123}\text{Sb}$  и  $^{79,80}\text{Br}$  данных соединений при 77 К не обнаружены, что свидетельствует об отсутствии градиента электрического поля на ядрах этих атомов.

В спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  в области температур  $150\text{--}300$  К наблюдается асимметричная линия с  $\Delta H = 43\text{--}35$  кГц и  $\text{XC} = 133\text{--}110$  м. д. ( $54 \pm 5$  м. д., плечо) (рис. 5а), параметры которой близки к параметрам линии в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $\text{KSb}_2\text{F}_7$  при 300 К. Асимметричная форма спектра обусловлена наличием неэквивалентных позиций ионов фтора в комплексном анионе  $[\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}]^-$  и, вероятно, влиянием анизотропии химсдвига (вторые моменты спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$   $S_2(\text{F})$  достаточно сильно различаются в полях 2.114 и 7.05 Тл). Наблюдаемая форма спектра и большая величина  $S_2(\text{F})$  ниже 300 К ( $\sim 27$  Гс<sup>2</sup>) с учетом данных ЯМР для соединения  $\text{KSb}_2\text{F}_7$  [14] позволяют предположить, что в области температур  $150\text{--}300$  К фторидная

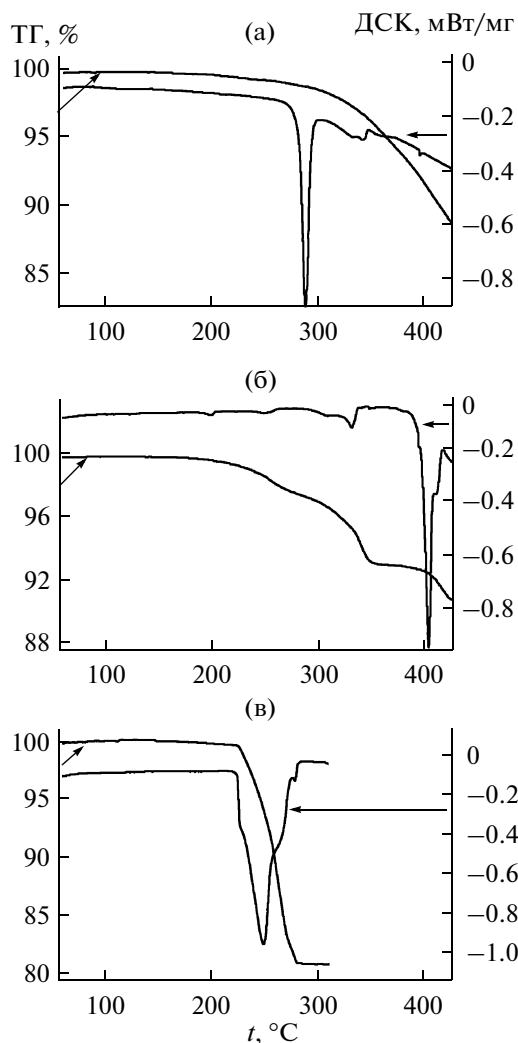


Рис. 4. Дериватограммы синтезированных соединений:  $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  (а),  $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  (б),  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  (в).

подрешетка соединения  $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  остается жесткой в терминах ЯМР [15].

Выше 350 К в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  комплекса  $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  (рис. 5а) появляется “узкая” компонента, в диапазоне  $300\text{--}500$  К происходит общее сужение спектра до  $\sim 7$  кГц, уменьшаются его асимметрия и второй момент (до  $\sim 3$  Гс<sup>2</sup>). В отсутствие фазовых переходов данные изменения спектра связаны с переходом фторидной подсистемы от жесткой решетки к локальным движениям. Наиболее вероятной формой ионных движений в области  $350\text{--}450$  К наряду с жесткой решеткой являются реориентации комплексного аниона  $[\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}]^-$ . Параметры спектров ЯМР (ширина, форма линии и величина второго момента) свидетельствуют о высокой ионной подвижности во фторидной подрешетке выше 480 К, которая может быть связана с частичной диффузией ионов фтора.

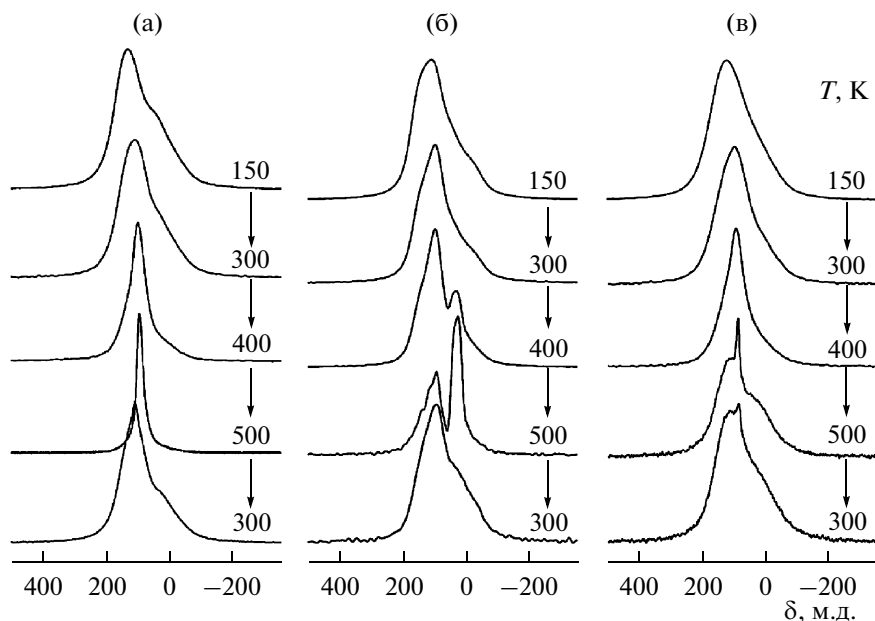


Рис. 5. Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений  $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  (а),  $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  (б) и  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  (в) при изменении температуры.

После охлаждения образца  $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  с 500 до 300 К спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  восстанавливается не полностью ( $\Delta H \approx 27$  кГц, ХС  $\approx 108$  м. д.,  $S_2(\text{F}) \approx 20.5$  Гс<sup>2</sup>, как минимум трехкомпонентная форма спектра). Такое изменение спектра, вероятно, связано с начинающимся разложением соединения.

Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  в области температур 150–200 К представлен асимметричной линией с  $\Delta H = 37\text{--}39$  кГц, ХС  $\approx 95$  м. д. (рис. 5б) и несколько отличается от спектра гомолигандного аналога  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  при 300 К. Асимметрия резонансной линии, как и в случае  $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ , обусловлена анизотропией ХС и наличием разных структурных позиций ионов фтора, которым отвечают по меньшей мере три перекрывающиеся компоненты разной ширины с разными химическими сдвигами. Повышение температуры от 150 до 300 К практически не затрагивает параметры спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ , который отвечает жесткой решетке. Выше 300 К начинается трансформация спектра, которая обусловлена переходом фторсодержащих группировок от жесткой решетки к локальным движениям. В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  регистрируется новая линия, химсдвиг которой монотонно уменьшается (от  $\sim 42$  до 30 м. д.), а интенсивность растет по мере увеличения температуры. Анализ производной спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  в этой области температур показывает, что спектр состоит минимум из трех компонент с химическими сдвигами  $145 \pm 10$  (плечо), 97 и  $42\text{--}30$  м. д.

С повышением температуры от 380 до 450 К наряду с ростом интенсивности компоненты в сильном поле наблюдается увеличение интенсивности центральной компоненты. При этом компонента в слабом поле с ХС  $\approx 145 \pm 10$  практически исчезает и в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  остаются две интенсивные линии с химсдвигами 95 и 23 м. д. (рис. 5б). Дальнейшее нагревание образца приводит к росту интенсивности и сужению до  $\sim 10$  кГц компоненты с ХС = 25 м. д. При максимальной температуре в эксперименте (500 К) пиковая интенсивность компоненты в сильном поле почти в 1.7 раз превосходит пиковую интенсивность компоненты с ХС  $\approx 95$  м. д. (отношение ширины резонансных линий равно  $\sim 2 : 1$ ). Анализ изменений параметров обеих компонент спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  (химсдвига, ширины и интенсивности) при вариациях температуры с учетом данных ЯМР для соединения  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  [14] позволяет предположить, что выше 480 К во фторидной подрешетке соединения  $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  сосуществуют две формы ионных движений. Одна из них может быть связана с ориентацией комплексного аниона  $[\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}]^-$ , которой отвечает компонента с ХС = 95 м. д., а вторая — с высокой подвижностью ионов фтора (компонента с ХС = 23 м. д.), которую можно связать с диффузией, имеющей место в гомолигандном аналоге  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  выше 450 К [14]. При охлаждении образца  $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  до комнатной температуры спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  принимает практически первоначальный вид (рис. 5б).

Форма спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  (рис. 5в) при 150 К аналогична таковой для рассмотренных выше комплексов  $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  и  $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ . При 300 К спектры соединений  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$  [14] практически одинаковы и различаются только шириной линий и значениями их химсдвигов (97 и 128 м.д. соответственно). Наблюдаемая форма спектра и его ширина свидетельствуют об отсутствии ионных движений во фторидной подрешетке с частотами выше  $10^4$  Гц.

С повышением температуры до 420 К резонансная линия в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  сужается с 36 до 17.7 кГц ( $S_2(\text{F})$  уменьшается с  $\sim 24$  до 15 Гс $^2$ ), что, вероятнее всего, связано с появлением во фторидной подрешетке локальных движений. При 420 К спектр ЯМР можно представить двумя компонентами разной интенсивности ( $\approx 60:40$ ) и ширины ( $\approx 12.5$  и 42 кГц), отстоящими друг от друга на  $\sim 15$  м.д. Выше 440 К в спектре появляется узкая компонента лоренцевой формы ( $\Delta H \approx 2.5$  кГц) с химсдвигом  $\sim 90$  м.д. При этом резко увеличиваются асимметрия и общая ширина спектра (с 17.7 до 38.5 кГц), а также величина второго момента. Поскольку при данной температуре не отмечается плавления или разложения данного вещества, то узкая компонента вероятнее всего связана с развитием диффузии во фторидной подрешетке. Однако ее площадь при 500 К не превышает 4% общей площади спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$ , и поэтому доминирующим видом ионной подвижности во фторидной подрешетке остаются локальные движения фторсодержащих группировок. Необходимо отметить, что при охлаждении образца от 500 К до комнатной температуры спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  исследуемого образца не восстанавливается до первоначального вида (рис. 5в). Это можно объяснить, как и в случае  $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ , началом разложения вещества при 496 К, согласно данным термического анализа.

Таким образом, при переходе от гомолигандных соединений  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ) к гетеролигандным комплексам  $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  наблюдаемое изменение спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  связано с изменением характера динамических процессов во фторидной подрешетке, который зависит от при-

роды катиона  $M^+$ . В целом введение в состав комплексного аниона в соединениях  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  ионов брома и кислорода приводит к уменьшению ионной подвижности в комплексах  $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$  по сравнению с гомолигандными аналогами.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО РАН (проект № 09-III-B-04-123).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5. С. 560.
2. Zemnukhova L.A., Davidovich R.L. // J. Fluorine Chem. 1989. V. 45. P. 71.
3. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л. // Коорд. химия. 1982. Т. 8. № 11. С. 1572.
4. Панасенко А.Е., Земнухова Л.А., Галкин К.Н. // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 125.
5. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. // Коорд. химия. 1975. Т. 1. № 4. С. 477.
6. Киселева Е.К. Анализ фторсодержащих соединений. М.: Химия, 1966. 219 с.
7. Уильямс У. Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1982. 623 с.
8. Химическая энциклопедия / Под ред. Кнунянца И.Л. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. 625 с.
9. Бельский Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с.
10. Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М.: Наука, 1972. 252 с.
11. Лапташ Н.М., Ковалева Е.В., Машковский А.А. и др. // Журн. структурн. химии. 2007. Т. 48. № 5. С. 907.
12. Петров К.И., Головин Ю.М., Фомичев В.В. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 11. С. 2922.
13. Войт Е.И., Панасенко А.Е., Земнухова Л.А. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 1. С. 66.
14. 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. 298 с.
15. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986. 224 с.