

---



---

**КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**


---



---

УДК 548.737:546.863'161

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО  
ОКСОТИОЦИАНОФТОРОАНТИМОНАТА(III) НАТРИЯ  $\text{Na}_2\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2$** 

© 2013 г. Л. А. Земнухова, А. А. Удовенко, А. Е. Панасенко, В. Я. Кавун, Г. А. Федорищева

*Институт химии ДВО РАН, Владивосток**E-mail: panasenko@ich.dvo.ru*

Поступила в редакцию 27.07.2012 г.

Из водных растворов NaSCN и  $\text{SbF}_3$  синтезировано новое комплексное соединение состава  $\text{Na}_2\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2$ , которое изучено методами химического, рентгеноструктурного и термического анализа, ИК-, ЯКР  $^{121,123}\text{Sb}$  и ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектроскопии. Его слоистая кристаллическая структура (триклинная сингония:  $a = 6.9998(1)$ ,  $b = 9.4180(1)$ ,  $c = 13.1094(2)$  Å,  $\alpha = 74.815(1)^\circ$ ,  $\beta = 78.188(1)^\circ$ ,  $\gamma = 82.779(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ) сформирована из катионов  $\text{Na}^+$  и десятиядерных комплексных анионов  $[\text{Sb}_{10}\text{F}_{18}\text{O}_6(\text{NCS})_4]^{4-}$ , состоящих из двух пятиядерных анионов  $[\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2]^{2-}$ , соединенных двумя слабыми ионными связями  $\text{Sb}-\text{F}$  2.529(2) Å. Посредством вторичных связей  $\text{Sb}\cdots\text{F}$  и связей  $\text{Na}-\text{F}$  десятиядерные комплексные анионы объединяются в слои. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия связывают эти слои в каркас. Соединение устойчиво до 200°C.

DOI: 10.7868/S0044457X13120246

Гетеролигандные комплексные соединения сурьмы(III) с катионами щелочных металлов и лигандами различной природы, в частности оксофторидные, представляют интерес в связи с обнаружением у некоторых соединений этого класса ценных физико-химических (оптических, электрических, электрохимических) свойств [1, 2]. Ранее на основе фторида сурьмы твердофазным синтезом были получены тиоцианофторидные комплексы сурьмы(III) [3, 4], однако их состав и структура не были установлены. Данная работа посвящена получению из водного раствора нового смешаннолигандного оксоотиоцианофтороантимоната(III) натрия  $\text{Na}_2\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2$  и исследованию его свойств.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Синтез и элементный анализ I.** Исходными веществами для синтеза I служили трифторид сурьмы и тиоцианат (роданид) натрия марки “ч.”. Навески исходных компонентов, взятые в мольном соотношении 1 : 1, растворяли отдельно в воде ( $\text{SbF}_3$  – в платиновой чашке при нагревании). Полученный после сливания раствор оставляли при комнатной температуре, через несколько минут из него выпадал мелкокристаллический осадок белого цвета. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом, промывали ацетоном и сушили на воздухе до постоянной массы. Индивидуальность полученного вещества

устанавливали методами химического, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализа. Поскольку ионы  $\text{SCN}^-$  мешают прямому титрованию  $\text{Sb}^{3+}$ , содержание этого элемента в исследуемом веществе определяли следующим способом: навеску вещества растворяли в воде и приливали раствор аммиака до полного осаждения  $\text{Sb}^{3+}$ ; осадок отделяли от раствора, промывали на вакуумном фильтре водой, переносили в колбу, растворяли в соляной кислоте и проводили броматометрическое титрование. Количество фтора определяли отгонкой в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  с последующим титрованием раствором нитрата тория, а количество натрия – атомно-абсорбционным методом по стандартным методикам.

	Sb	F	Na
Найдено, мас. %:	59.6;	17.5;	5.0.
Для $\text{Na}_2\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2$			
вычислено:	61.50;	17.28;	4.65.

**Термическую устойчивость** вещества изучали на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей в токе воздуха при скорости нагрева 10 град/мин. В качестве эталона использовали прокаленный до 1000°C оксид алюминия.

**Рентгенограммы** веществ снимали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Идентификацию полученных

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры  $\text{Na}_2\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2$

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	$\text{C}_2\text{F}_9\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Sb}_5$
$M$	989.89
$T$ , К	173(2)
Излучение ( $\lambda$ , Å)	$\text{MoK}_\alpha$ (0.71073 Å)
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$
$a$ , Å	6.9998(1)
$b$ , Å	9.4180(1)
$c$ , Å	13.1094(2)
$\alpha$ , град	74.815(1)
$\beta$ , град	78.188(1)
$\gamma$ , град	82.779(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	814.01(2)
$Z$	2
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	4.039
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	8.604
$F(000)$	880
Размеры кристалла (мм)	0.08 × 0.08 × 0.03
$\theta$ -область сканирования, град	1.64–31.33
Интервалы индексов отражений	$-10 \leq h \leq 10$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-19 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	19476
Независимых отражений	5330 ( $R_{\text{int}} = 0.0314$ )
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4517
Переменных уточнения	227
$R$ -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0215$ , $wR_2 = 0.0421$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0311$ , $wR_2 = 0.0445$
$GOOF$	0.950
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>3</sup>	-0.994/1.309

рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2.

РСА выполнен при 173 К на дифрактометре KAPPA APEXII CCD ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графито-

вый монохроматор). Бесцветные прозрачные кристаллы I имеют форму тонких пластинок. Сбор данных проведен комбинацией  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирования с полусферы обратного пространства, расстояние кристалл–детектор 45 мм. Поглощение рентгеновских лучей в образце учтено по эквивалентным отражениям. Структура определена прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены в пакете программ Apex2 [5]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [6]. Кристаллографические данные и детали уточнения приведены в таблице. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в банке данных неорганических структур ICSD под номером № 424972, откуда может быть свободно получен по запросу на интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**ИК-спектры поглощения** регистрировали в области 400–4000 см<sup>-1</sup> с использованием фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21.

**Спектры ЯКР** <sup>121,123</sup>Sb снимали на импульсном радиоспектрометре ИСШ-1-13 при 77 К.

**Спектры ЯМР** <sup>19</sup>F записывали на мультядерном цифровом спектрометре Bruker AV-300 в диапазоне температур 300–460 К. Точность установки температуры составляла ±2 К. Расчет среднеквадратичной ширины (или вторых моментов  $S_2$ ) спектров ЯМР (в Гс<sup>2</sup>) проводили по оригинальной программе с использованием формул, приведенных в [7]. Ошибка определения величины  $S_2$  не превышала 10%. Ширину линии  $\Delta H$  (на половине высоты, кГц), химические сдвиги ( $\chi$ ,  $\delta$ , м.д.) и интегральные интенсивности компонент спектров ЯМР <sup>19</sup>F измеряли с точностью до 3%. Величину химсдвига сигнала ЯМР <sup>19</sup>F определяли относительно эталона C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие водных растворов NaSCN и SbF<sub>3</sub> сопровождается образованием трех комплексных соединений сурьмы(III), состав которых зависит от соотношения исходных компонентов. При мольном отношении 0.25 : 1 из раствора кристаллизуется фторидный комплекс NaSbF<sub>10</sub>, кристаллическая структура которого известна [8]. Увеличение соотношения NaSCN : SbF<sub>3</sub> до 0.5 : 1 приводит к образованию бесцветных крупных кристаллов, состав которых, согласно [9], отвечает формуле NaSb<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(OH) · H<sub>2</sub>O (однако недавно проведено уточнение кристаллической структуры, показавшее, что это соединение имеет со-

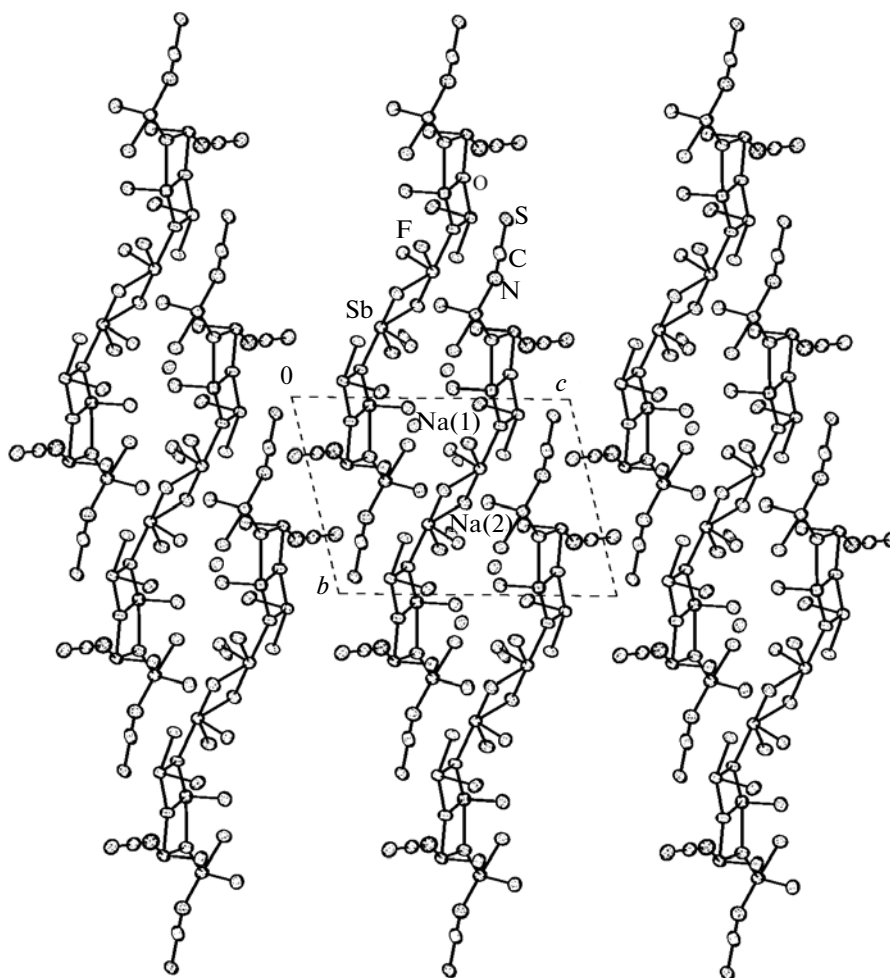


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры I вдоль оси *a*.

став  $\text{NaSb}_2\text{F}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Из раствора, содержащего тиоцианат натрия и трехфтористую сурьму в эквимольном соотношении, образуется мелкокристаллическое бесцветное оксотиоцианофторидное соединение сурьмы(III), состав которого по результатам элементного анализа [10] был определен как  $\text{NaSb}_2\text{F}_4\text{O}(\text{SCN})$ . Полученные в данной работе образцы монокристаллов позволили уточнить состав этого соединения, формула которого —  $\text{Na}_2\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2$  (I). Соединений иного состава в системе  $\text{NaSCN}-\text{SbF}_3-\text{H}_2\text{O}$  не обнаружено.

Синтезированное соединение I устойчиво в интервале температур от комнатной до  $200^\circ\text{C}$ . Повышение температуры до  $250^\circ\text{C}$  вызывает разложение данного комплекса, при этом потеря массы составляет 4.4%. Согласно данным рентгенофазового анализа, в твердых продуктах разложения присутствует сульфид сурьмы(III)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . При дальнейшем нагревании на воздухе  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  мед-

ленно окисляется до  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , что также обуславливает дальнейшую постепенную потерю еще 8.5% массы при  $300^\circ\text{C}$ . Конечные продукты разложения при температуре  $>600^\circ\text{C}$  не идентифицированы.

Кристаллическая структура I (рис. 1) образована изолированными десятиядерными комплексными анионами  $[\text{Sb}_{10}\text{F}_{18}\text{O}_6(\text{NCS})_4]^{4-}$  и катионами  $\text{Na}^+$ . Анионы в структуре вторичными связями  $\text{Sb}-\text{F}$  (2.747(2)–2.989(2) Å) и ионными связями  $\text{Na}-\text{F}$  (2.24–2.50 Å) объединяются в слои, параллельные плоскости (0 1 9). Слои связаны в каркас только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями  $\text{Sb}-\text{S}$  (3.507 и 3.641 Å).

Симметричный комплексный анион  $[\text{Sb}_{10}\text{F}_{18}\text{O}_6(\text{NCS})_4]^{4-}$  (рис. 2) состоит в свою очередь из двух пятиядерных комплексов  $[\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2]^{2-}$ , объединенных двумя слабыми ионными связями  $\text{Sb}-\text{F} = 2.529(2)$  Å. Анион  $[\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2]^{2-}$  образован из четырех  $\psi$ -триго-

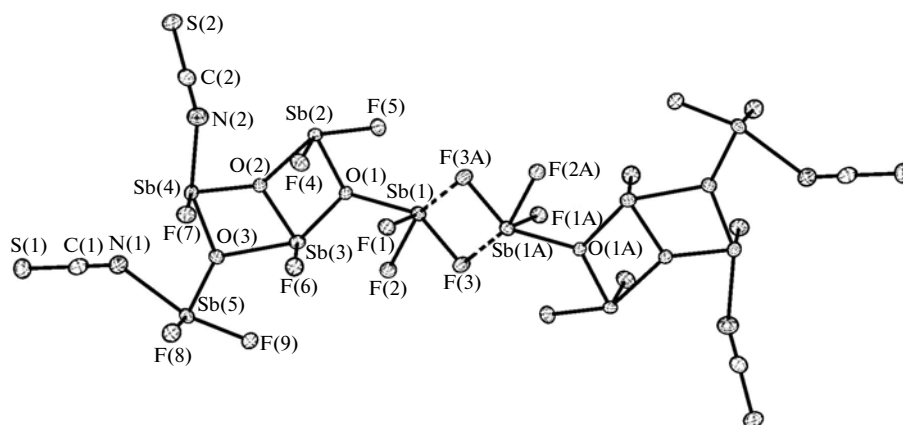


Рис. 2. Строение десятиядерного аниона  $[Sb_{10}F_{18}O_6(NCS)_4]^{4-}$ .

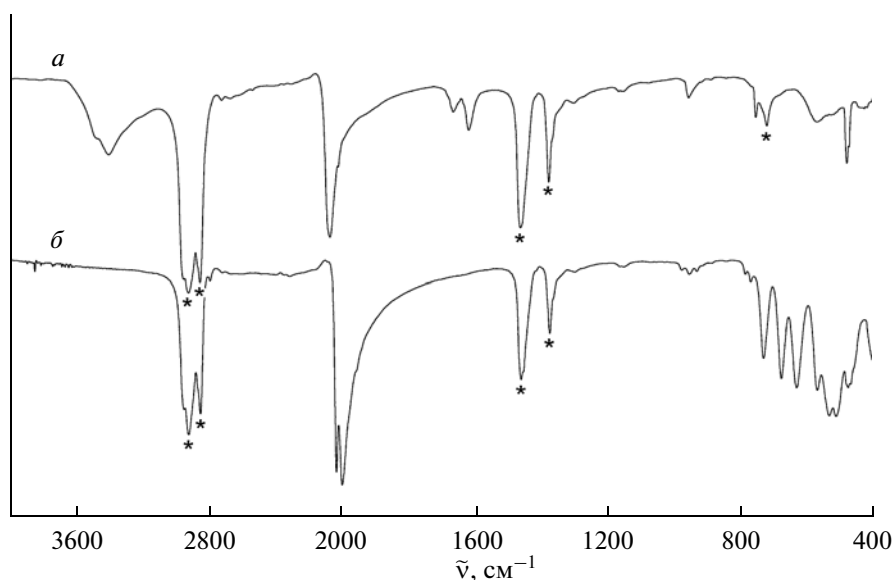


Рис. 3. ИК-спектры тиоцианата натрия (а) и соединения I (б).

нальных бипирамид  $SbEX_4$  (E – неподеленная пара электронов) – ( $Sb(2)EO_2F_2$ ,  $Sb(3)EO_3F$ ,  $Sb(4)EO_2FN$  и  $Sb(5)EOF_2N$ ) – и одной  $\psi$ -тетрагональной бипирамиды  $Sb(1)EOF_4$ . Все атомы кислорода в данном комплексе, как и в структуре  $\alpha$ - $Sb_3O_2F_5$  и  $\beta$ - $Sb_3O_2F_5$  [11], являются тройными мостиками, причем в полиэдрах они выступают в качестве как экваториальных, так и аксиальных вершин. Атомы фтора, кроме F(3), являются концевыми.

Две тиоцианатные группы NCS в структуре являются концевыми в полиэдрах  $SbEX_4$  и имеют практически линейное строение ( $176^\circ$  и  $179^\circ$ ). Связи C–N (1.166(5) и 1.170(4) Å) и C–S (1.624(3) и 1.638(4) Å) являются двойными.

ИК-спектры поглощения NaSCN и соединения I представлены на рис. 3. В области  $2000$ – $2100\text{ см}^{-1}$  имеет место расщепление полосы поглощения связи C–N на две компоненты, в отличие от ИК-спектра тиоцианата натрия [12], что свидетельствует об образовании координационных связей между группами SCN и атомами сурьмы. Полосы в области  $400$ – $650\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей Sb–F (по аналогии с изученными ранее фторидными комплексами сурьмы(III), например, в [13]), колебаниям связей Sb–O–Sb [14] и деформационным колебаниям связей C–S групп NCS [12].

В спектре ЯКР  $^{121,123}Sb$  соединения I при 77 К найдено восемь сигналов слабой интенсивности с максимумами при 76.35, 78.33, 80.18, 83.46, 85.19,

85.66, 98.98 и 103.27 МГц. Первые пять сигналов относятся, видимо, к переходу  $\pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$  пяти, согласно расшифрованной структуре вещества, неэквивалентных атомов сурьмы  $^{121}\text{Sb}$ ; остальные сигналы – к переходу  $\pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)$  атомов  $^{123}\text{Sb}$ , как и в спектрах ЯКР фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с одновалентными катионами [15]. Однако найденные частоты не позволяют определить величины констант квадрупольного взаимодействия и параметров асимметрии атомов сурьмы в этом соединении.

В области температур 250–340 К спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $\text{Na}_2\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2$  состоит из асимметричной бесструктурной линии с шириной  $\approx 40$  кГц (рис. 4) и вторым моментом  $\approx 35$  Гс<sup>2</sup>. Согласно данным РСА, наблюдаемую асимметрию спектра можно связать с присутствием различных ионов фтора в решетке и анизотропией химсдвига. Регистрируемые параметры спектра ЯМР при этих температурах свидетельствуют об отсутствии ионных движений во фторидной подрешетке с частотами выше  $10^4$  Гц (“жесткая решетка” в терминах ЯМР [16]). Повышение температуры до 350 К приводит к трансформации спектра ЯМР, связанной с его частичным сужением и регистрацией новой “узкой” компоненты с ХС  $\approx 98$  м.д. В отсутствие фазовых переходов подобные изменения в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$ , как правило, вызваны появлением локальных движений ионов во фторидной подрешетке с частотами выше  $10^4$  Гц [16]. Число высококомобильных ионов фтора, которым в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  отвечает узкая компонента, растет по мере увеличения температуры, и наблюдаемый характер спектра ЯМР сохраняется вплоть до 460 К (рис. 4). Из соотношения интегральных интенсивностей компонент в спектре ЯМР следует, что при этой температуре число высококомобильных ионов фтора составляет  $\approx 10\%$ . Учитывая ширину ( $\Delta H \approx 2$  кГц) и величину второго момента узкой компоненты ( $S_2 \leq 0.1$  Гс<sup>2</sup>), можно предположить [16], что эта линия отвечает локальным движениям в решетке исследуемого соединения, а именно диффузии ионов фтора. Подтверждением этого предположения может служить и величина химсдвига узкой компоненты, характерной, например, для линии в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  комплексов  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ), принадлежащей ионам фтора, участвующим в диффузии [17]. Из соотношения интегральных интенсивностей компонент в спектре ЯМР видно (рис. 4), что жесткая решетка доминирует при высоких температурах и, следовательно, ожидать высокой ионной проводимости в этом соединении не следует. При охлаждении образца I (460  $\rightarrow$  300 К) спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  восстанавливается не полностью

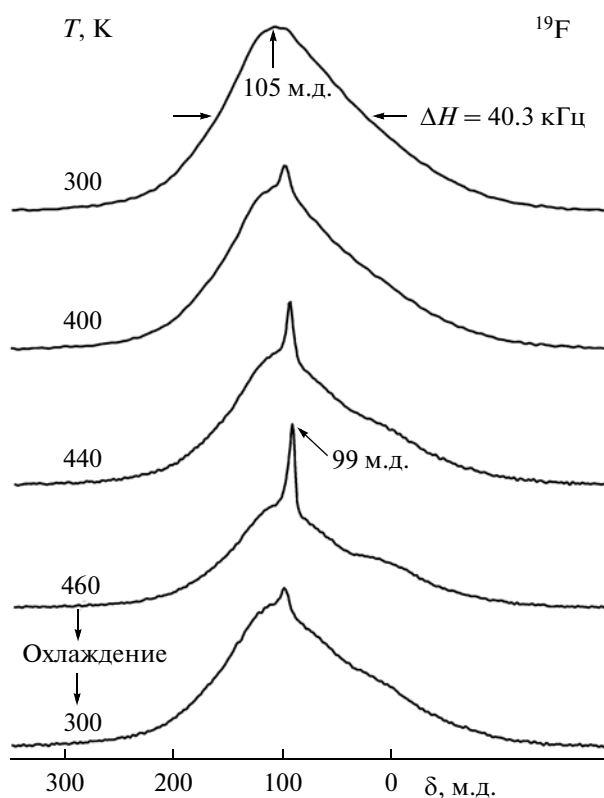


Рис. 4. Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения I при изменении температуры.

(рис. 4), что может свидетельствовать о начале разложения этого вещества.

Таким образом, синтезировано новое смешанолигандное комплексное соединение из водных растворов исходных компонентов (тиоцианата натрия и трехфтористой сурьмы) – оксотиоцианофтороантимонат(III) натрия состава  $\text{Na}_2\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2$ . Определена его кристаллическая структура, содержащая пять неэквивалентных полиэдров сурьмы(III), объединенных в десятиядерный комплексный анион  $[\text{Sb}_{10}\text{F}_{18}\text{O}_6(\text{NCS})_4]^{4-}$ . Приведены ИК-спектры поглощения соединения в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , ряд частот ЯКР  $^{121,123}\text{Sb}$  при 77 К и спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  в области температур 250–460 К. Установлено, что в интервале 250–473 К (23–200 $^\circ\text{C}$ ) кристаллическая решетка вещества стабильна, ионные движения с частотами выше  $10^4$  Гц отсутствуют.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Francesconi M.G., Greaves C. // Supercond. Sci. Technol. 1997. V. 10. № 7A. P. A29.
2. Greaves C., Francesconi M.G. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 1998. V. 3. № 2. P. 132.

3. *Alonzo G., Consiglio M., Maggio F. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1989. V. 165. № 1. P. 7.
4. *Bertazzi L., Alonzo G.* // J. Fluor. Chem. 1990. V. 46. P. 97.
5. *Bruker.* APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2005.
6. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. V. A64. P. 112.
7. *Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А.* ЯМР в неорганических фторидах. М.: Атомиздат, 1978.
8. *Fourcade R., Mascherpa G., Philippot E.* // Acta Crystallogr. 1975. V. 31B. № 9. P. 2322.
9. *Ткачев В.В., Атовмян Л.О., Земнухова Л.А. и др.* // Коорд. химия. 1993. Т. 19. № 1. С. 25.
10. *Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Федорищева Г.А. и др.* Деп. ВИНТИ 17.02.89, № 1012-В89. М., 1989. 21 с.
11. *Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. и др.* // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 9. С. 656.
12. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
13. *Панасенко А.Е., Земнухова Л.А., Кавун В.Я., Меркулов Е.Б.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. №. 2. С. 204.
14. *Войт Е.А., Панасенко А.Е., Земнухова Л.А.* // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. № 1. С. 66.
15. *Zemnikhova L.A., Davidovich R.L.* // Z. Naturforsch. 1998. V. 53a. P. 573.
16. *Лундин А.Г., Федин Э.И.* ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986. 224 с.
17. *Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Рябов А.И. и др.* // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 1. С. 113.