

УДК 546.882/883'161

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ  
ГЕКСАФТОРИДОНИОБАТА(V) И ГЕКСАФТОРИДОТАНТАЛАТА(V)  
4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛИЯ****Р.Л. Давидович<sup>1</sup>, А.А. Удовенко<sup>1</sup>, В.Я. Кавун<sup>1</sup>, В.Б. Логвинова<sup>1</sup>, В.В. Ткачев<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: davidovich@ich.dvo.ru

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

Статья поступила 4 апреля 2015 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F спектроскопии исследованы кристаллические структуры и спектроскопические особенности впервые синтезированных гексафторидониобата(V) и гексафторидотанталата(V) 4-амино-1,2,4-триазолия, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>)MF<sub>6</sub> (M = Nb, Ta), кристаллизующихся в моноклинной сингонии, пр. гр. P2<sub>1</sub>/n. Кристаллические структуры изоструктурных соединений (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>)MF<sub>6</sub> образованы из октаэдрических комплексных анионов [MF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (M = Nb, Ta) и монопротонированных гетероциклических катионов 4-амино-1,2,4-триазолия (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, объединенных водородными связями N—H...F и N—H...N в трехмерное образование. Определены характер и виды ионных движений во фторидной подрешетке (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>)MF<sub>6</sub> в широком интервале температур.

DOI: 10.15372/JSC20160307

**Ключевые слова:** ниобий(V), тантал(V), фтор, 4-амино-1,2,4-триазол, кристаллическая структура, ЯМР, спектры.

Органические-неорганические гибридные соединения, содержащие органические компоненты, связанные с неорганической частью соединения, интенсивно исследуются в последние два десятилетия благодаря своим уникальным свойствам, что позволяет применять их в качестве новых материалов в оптике, микроэлектронике, ионике, катализе, в сорбции и хранении газов, а также в качестве мембран, датчиков и др. Органические-неорганические гибридные соединения представляют также интерес для синтеза нанофазных неорганических материалов [1].

В рамках проводимых систематических исследований химии и строения комплексных фторидов металлов IV и V групп Периодической системы с протонированными катионами органических оснований, в частности с катионом гетероциклического основания 4-амино-1,2,4-триазола [2—5], впервые синтезированы комплексные фториды ниобия(V) и тантала(V) с протонированными катионами 4-амино-1,2,4-триазолия (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>)NbF<sub>6</sub> (I) и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>)TaF<sub>6</sub> (II). Настоящее сообщение посвящено исследованию кристаллической структуры и ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F спектроскопических свойств синтезированных соединений.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Синтез** гексафторидониобата(V) и гексафторидотанталата(V) 4-амино-1,2,4-триазолия проводили препаративным методом путем взаимодействия 4-амино-1,2,4-триазола с раствором

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ , соответственно  $\text{Ta}(\text{OH})_5$ , во фтористоводородной кислоте при мольном отношении исходных компонентов 2:1 и 1:1 соответственно. Полученные после полного растворения осадков растворы оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько дней кристаллические соединения отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом и сушили на воздухе в течение 2—3 ч. Индивидуальность полученных веществ доказана методами рентгенофазового анализа, ИК и КР спектроскопии.

**Рентгеноструктурное исследование.** Параметры элементарной ячейки кристалла и трехмерный набор интенсивностей **I** получены в автодифрактометре Xcalibur (Agilent Technologies), укомплектованным CCD камерой Eos ( $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 150 К. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXTL и уточнена полноматричным МНК относительно  $F^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов [6]. Все атомы Н локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности и уточнены в изотропном приближении по модели наездника.

Исследование кристаллической структуры **II** проведено в автодифрактометре Bruker KAPPA APEXII CCD с двойникового кристалла ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Сбор экспериментальных данных проведен при 296 К  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканированием с шагом  $0,3^\circ$  в области полусферы обратного пространства с временем экспозиции 10 с на один кадр при расстоянии кристалл—детектор 45 мм. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [7]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели наездника.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **I** и **II**

Параметр	<b>I</b>	<b>II</b>
Брутто-формула	$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}_6\text{N}_4\text{Nb}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}_6\text{N}_4\text{Ta}$
Молекулярная масса	292,01	380,05
Температура, К	150(1)	296(2)
Длина волны, $\text{Å}$	$\text{MoK}_\alpha$ (0,71073)	$\text{MoK}_\alpha$ (0,71073)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a, b, c, \text{Å}$	7,8518(2), 9,7509(3), 10,5588(3)	7,9668(4), 9,8379(5), 10,5857(5)
$\beta$ , град.	92,918(2)	91,809(2)
$V, \text{Å}^3$	807,36(4)	829,26(7)
$Z$	4	4
$d_{\text{выч.}}$ , $\text{г/см}^3$	2,402	3,044
$\mu$ , $\text{мм}^{-1}$	1,557	13,320
$F(000)$	560	688
Размер кристалла, мм	0,4×0,3×0,3	0,30×0,28×0,26
Область сбора данных по $\theta$ , град.	2,85—34,15	2,83—40,48
Интервалы индексов	$-4 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-14 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 17,$ $0 \leq l \leq 19$
Измер. / независ. отражений	6835 / 3301	5205 / 5205
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3008	4059
Переменных уточнения	124	129
GOOF	1,184	1,026
$R$ -фактор по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0457, wR_2 = 0,0499$	$R_1 = 0,0372, wR_2 = 0,0847$
$R$ -фактор по всем отражениям	$R_1 = 0,1061, wR_2 = 0,1079$	$R_1 = 0,0535, wR_2 = 0,0913$
Остаточная электронная плотность (min/max), $\text{e/Å}^3$	-1,768 / 2,677	-2,703 / 2,485

Длины связей (Å) и валентные углы (град.) в структурах I и II

I				II			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Анион							
Nb—F(2)	1,875(4)	F(1)NbF(2)	89,3(1)	Ta—F(2)	1,857(4)	F(1)TaF(2)	89,8(2)
Nb—F(3)	1,885(2)	F(1)NbF(4)	89,0(1)	Ta—F(3)	1,864(3)	F(1)TaF(4)	88,8(2)
Nb—F(5)	1,878(3)	F(3)NbF(2)	90,3(1)	Ta—F(5)	1,872(4)	F(3)TaF(2)	89,0(2)
Nb—F(6)	1,892(2)	F(3)NbF(4)	91,4(1)	Ta—F(6)	1,889(4)	F(3)TaF(4)	92,4(2)
Nb—F(4)	1,892(3)	F(2)NbF(5)	90,5(1)	Ta—F(4)	1,896(3)	F(2)TaF(5)	90,9(2)
Nb—F(1)	1,915(2)	F(2)NbF(6)	91,9(1)	Ta—F(1)	1,906(3)	F(2)TaF(6)	92,4(2)
		F(1)NbF(3)	178,3(1)			F(1)TaF(3)	177,2(2)
		F(2)NbF(4)	178,3(15)			F(2)TaF(4)	178,6(2)
		F(5)NbF(6)	175,7(1)			F(5)TaF(6)	174,2(2)
Катион							
C(1)—N(1)	1,306(4)	N(3)C(1)N(1)	106,3(3)	C(1)—N(1)	1,296(5)	N(3)C(1)N(1)	106,6(3)
C(1)—N(3)	1,342(4)	C(1)N(1)N(2)	112,3(3)	C(1)—N(3)	1,331(5)	C(1)N(1)N(2)	112,4(3)
N(1)—N(2)	1,369(4)	N(1)N(2)C(2)	103,7(3)	N(1)—N(2)	1,354(5)	N(1)N(2)C(2)	103,6(4)
C(2)—N(2)	1,301(4)	N(2)C(2)N(3)	112,2(3)	C(2)—N(2)	1,299(6)	N(2)C(2)N(3)	111,0(4)
C(2)—N(3)	1,367(4)	C(2)N(3)C(1)	106,6(3)	C(2)—N(3)	1,359(5)	C(2)N(3)C(1)	106,4(3)
N(3)—N(4)	1,407(4)	C(1)N(3)N(4)	123,7(3)	N(3)—N(4)	1,402(4)	C(1)N(3)N(4)	124,4(3)
		C(2)N(3)N(4)	129,6(3)			C(2)N(3)N(4)	129,2(3)

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены в пакете программ Apex II [7]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [6]. Основные кристаллографические данные и детали уточнения кристаллических структур I и II приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы приведены в табл. 2, параметры водородных связей — в табл. 3. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в CCDC под номерами 1057521 и 1057522, откуда могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  записывали на мультаядерном цифровом спектрометре Bruker AV-300 на Ларморовых частотах 282,404 МГц для ядер фтора и 300,13 МГц для протонов в диапазоне температур  $(130\text{—}450)\pm 2$  К. Расчет вторых моментов  $S_2$  спектров ЯМР ( $\text{Гс}^2$ ) проводили по оригинальной программе с использованием формул, приведенных в [8]. Ширину линии  $\Delta H$  (кГц), химические сдвиги (ХС),  $\delta$  (м.д.) и интегральные интенсивности компонент спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  измеряли с ошибкой не более 3, 2 и 5 % соответственно. Величины химических сдвигов сигналов ЯМР  $^{19}\text{F}$  измеряли относительно эталона  $\text{C}_6\text{F}_6$ , а для протонов — относительно сигнала от  $(\text{CH}_4)_3\text{Si}$  (ТМС). Энергию активации локальных движений ионов  $E_a$  оценивали, используя уравнение Уо—Федина [9].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав синтезированных гексафторидониобата(V)  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{NbF}_6$  (I) и гексафторидотантата(V)  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$  (II) 4-амино-1,2,4-триазолия установлен методом рентгеноструктурного анализа. Соединения I и II изоструктурны. Они кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/n$ . Элементарная ячейка  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{MF}_6$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) содержит четыре формульные единицы (см. табл. 1).

Кристаллическая структура  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{MF}_6$  образована слегка искаженными октаэдрическими комплексными анионами  $[\text{MF}_6]^-$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) и монопротонированными гетероциклическими

Т а б л и ц а 3

## Геометрические параметры водородных связей в структурах I и II

Связь D—H...A	Расстояние, Å						Угол, град.	
	D—H		H...A		D...A		I	II
	I	II	I	II	I	II		
N(1)—H(2)...N(4) <sup>a*</sup>	0,92	0,84	2,05	2,19	2,916(4)	2,969(5)	158	153
N(1)—H(2)...F(1) <sup>a</sup>	0,92	0,84	2,38	2,44	2,909(4)	2,937(5)	117	119
N(4)—H(4)...F(1) <sup>b</sup>	0,99	0,97	2,02	2,09	2,949(4)	3,004(5)	156	156
N(4)—H(5)...F(6) <sup>c</sup>	0,81	0,80	2,36	2,44	2,934(4)	2,983(5)	129	126
N(4)—H(5)...F(4) <sup>d</sup>	0,81	0,80	2,40	2,34	2,890(4)	2,934(5)	119	131
C(1)—H(1)...F(1) <sup>a</sup>	0,87	0,93	2,54	2,41	2,981(4)	3,048(4)	112	106
C(1)—H(1)...N(2) <sup>c</sup>	0,87	0,93	2,48	2,41	3,234(4)	3,243(6)	146	149
C(2)—H(3)...F(5) <sup>f</sup>	0,92	0,93	2,52	2,49	3,081(4)	3,138(6)	120	127

\* Коды симметрии: <sup>a</sup>  $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; <sup>b</sup>  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; <sup>c</sup>  $x, y, 1+z$ ; <sup>d</sup>  $-x, -y+1, -z+1$ ; <sup>e</sup>  $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; <sup>f</sup>  $x, -1+y, z$ .

катионами 4-амино-1,2,4-триазолия ( $C_2H_5N_4$ )<sup>+</sup> (рис. 1, а, б). Упаковка структурных элементов в элементарной ячейке ( $C_2H_5N_4$ )MF<sub>6</sub> представлена на рис. 2.

Октаэдрические комплексные анионы [MF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (M = Nb, Ta) содержатся в кристаллических структурах (EMIm)[MF<sub>6</sub>] (M = Nb, Ta) (EMIm — 1-этил-3-метилимидазолий катион) [10], (18C6·H<sub>3</sub>O)[MF<sub>6</sub>] (M = Nb, Ta) (18C6-18-краун-6) [11], (bpzH<sub>2</sub>)(TaF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (bpz = 4,4'-бипиразол) [12], [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PCN<sub>3</sub>][TaF<sub>6</sub>] [13], а также в структурах ряда других структурно исследованных гексафторидных комплексных соединений Nb(V) и Ta(V).

В комплексном анионе [NbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> структуры I длины связей Nb—F лежат в интервале 1,875(4)—1,915(2) Å, а в координационном полиэдре TaF<sub>6</sub> структуры II длины соответствующих связей на 0,01—0,02 Å меньше (см. табл. 2). В структурах I и II длина связи M—F(1) несколько увеличена по сравнению с длинами остальных связей M—F в полиэдре, что обусловлено участием атома F(1) в трех средних по силе водородных связях (см. табл. 3). В свою очередь, длины связей M—F(4) и M—F(6), на атомы фтора которых направлены водородные связи

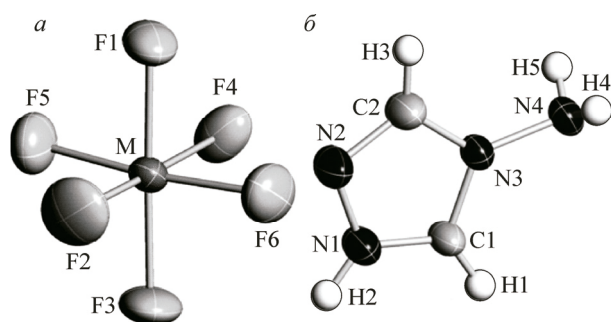


Рис. 1 (слева). Строение октаэдрического комплексного аниона [MF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (а) и гетероциклического катиона ( $C_2H_5N_4$ )<sup>+</sup> (б) в структуре ( $C_2H_5N_4$ )MF<sub>6</sub> (M = Nb, Ta)

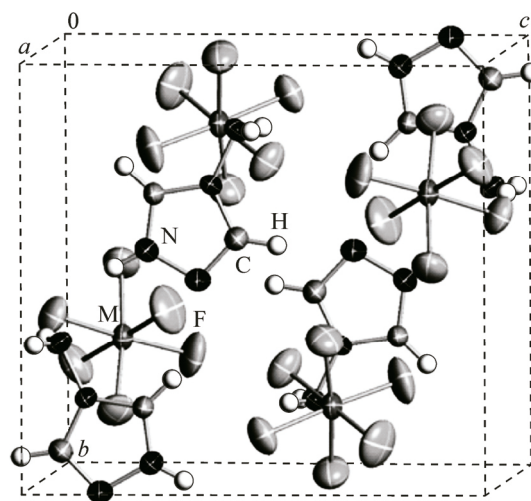


Рис. 2 (справа). Характер упаковки структурных элементов в элементарной ячейке ( $C_2H_5N_4$ )MF<sub>6</sub> (M = Nb, Ta)





в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$   $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$  [14]. Из полученных данных ЯМР  $^{19}\text{F}$  следует, что основным видом ионных движений в  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$  в диапазоне температур 170—350 К являются изотропные реориентации октаэдрических группировок  $[\text{MF}_6]^-$  [8, 9].

При понижении температуры от 170 до 150 К величина второго момента  $S_2(\text{F})$  увеличивается до  $\sim 40 \text{ Гс}^2$ , что в отсутствие фазового перехода в соединении в этой области температур (данные ДСК) обусловлено изменением характера ионных движений во фторидной подрешетке. Расчет внутримолекулярного вклада во второй момент для жесткой решетки, выполненный с учетом расстояний между центральным атомом и атомами фтора в октаэдре  $\text{TaF}_6$ , дает величину  $3,89 \text{ Гс}^2$ , что без учета межмолекулярного вклада несколько превышает экспериментальное значение  $S_2(\text{F})$  спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в области температур 170—350 К. Следовательно, в  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$  жесткая решетка (отсутствие ионной подвижности во фторидной подрешетке с частотами выше  $10^4 \text{ Гц}$ ) реализуется ниже 170 К.

Анализ величин  $\Delta H_{1/2}$  и  $S_2(\text{F})$  в области температур 170—350 К показывает, что с повышением температуры происходит трансформация спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$ , связанная с некоторым сужением резонансной линии с 12,8 до 11,1 кГц и небольшим уменьшением второго момента спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  от 3,7 до 1,3  $\text{Гс}^2$ . Наблюдаемые изменения параметров спектров ЯМР, вероятно, обусловлены усилением локальной подвижности во фторидной подрешетке  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$ .

Уменьшение величины  $S_2(\text{F})$  в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$  в диапазоне температур 170—150 К, по-видимому, обусловлено началом перехода октаэдрических группировок от изотропных реориентаций к жесткой решетке, который происходит через промежуточный этап, в котором реализуется вращение октаэдра  $\text{TaF}_6$  вокруг одной из осей симметрии.

С понижением температуры от 170 до 130 К наблюдается трансформация спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$ , связанная с появлением двух новых широких компонент (см. рис. 4). При этом в спектре ЯМР при 130 К остается также относительно узкая линия с химическим сдвигом 235 м.д., которая регистрируется в спектрах ЯМР выше 150 К с несколько меньшим химическим сдвигом (см. рис. 4). Эти данные свидетельствуют о возможном присутствии в  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$  при температуре 130 К двух типов координационных полиэдров тантала с разной динамикой во фторидной подрешетке. В одном из типов обменные процессы между аксиальными и экваториальными атомами фтора в октаэдре  $\text{TaF}_6$  "заморожены", на что указывает наличие в спектре ЯМР двух широких линий с химическими сдвигами  $\sim 310$  и 0 м.д. (см. рис. 4). Наряду с ними при 130 К остаются полиэдры, в которых быстрый обмен между лигандами сохраняется, в результате чего в спектре ЯМР регистрируется одиночная линия с химическим сдвигом 235 м.д. и шириной  $\approx 16 \text{ кГц}$ . При этом второй момент спектра увеличивается до  $\approx 280 \text{ Гс}^2$ .

Компьютерное моделирование спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$  показывает, что при 130 К соотношение интенсивностей широких компонент равно, примерно, 1:3, что несколько выше теоретического значения (2:4) для тетрагонально-искаженных октаэдров. Поскольку по данным рентгеноструктурного исследования в структуре  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$  содержится только один тип полиэдров тантала, то следует ожидать, что при дальнейшем понижении температуры обменные процессы между аксиальными и экваториальными атомами фтора в полиэдрах  $\text{TaF}_6$  будут полностью "заморожены", и в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  останутся только две компоненты с соотношением интегральных интенсивностей 2:4.

Выше 350 К начинается новая трансформация спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$ , связанная с появлением узкой компоненты с шириной  $\sim 1,3 \text{ кГц}$  и химическим сдвигом 195 м.д. (см. рис. 4). При 350 К она занимает  $\approx 1,3 \%$  от общей площади спектра ЯМР. С повышением температуры до 400 К интегральная интенсивность этой компоненты увеличивается до 7 % с последующим ростом до 50 % при 410 К (данные компьютерного моделирования). Учитывая ширину ( $\sim 1 \text{ кГц}$  при 410 К) и ее форму, эту компоненту следует связать с появлением выше 350 К диффузии во фторидной подрешетке  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$ . Аналогичная картина наблюдается в  $\text{KTaF}_6$  выше 370 К [15]. В области температур 380—390 К  $\text{KTaF}_6$  переходит в суперионную фазу, в которой реализуется межузельный механизм трансляционной диффузии. Характер спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$  выше 420 К обусловлен изменением агрегатного состояния соединения.

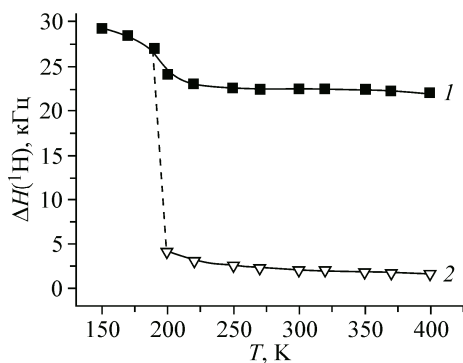


Рис. 5. Температурная зависимость ширины линии спектров ЯМР  $^1\text{H}$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$ : широкая компонента (1), узкая компонента (2)

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$  (см. рис. 4) в области температур 150—190 К состоят из слегка асимметричных линий, ширина которых уменьшается по мере повышения температуры (рис. 5). Выше 190 К наблюдается трансформация спектра, связанная с появлением узкой компоненты ( $\Delta H_{1/2} \approx 4$  кГц,  $T = 200$  К), интенсивность которой в интервале температур 220—400 К возрастает от 8 до 12 %, а ширина уменьшается до  $\sim 2$  кГц (см. рис. 5). В области температур 350—400 К наблюдается некоторая стабилизация как формы спектров ЯМР, так и отношения площадей обеих компонент (см. рис. 4). Причина появления узкой компоненты в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$  может быть обусловлена как реориентациями группы  $\text{N}(4)\text{H}_2$  вокруг связи  $\text{N}(4)\text{—N}(3)$  в катионе  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)^+$ , так и возникновением локальной подвижности одного из протонов в катионе выше 190 К. Энергия активации этого процесса, оцененная по формуле Уо—Федина [9], равна 0,30 эВ. Повышение температуры до 420 К приводит к трансформации спектра, связанной, вероятно, с дальнейшим развитием реориентаций или конформационных переходов в катионе. Ширина основания спектра, обусловленная в основном межпротонными взаимодействиями, в процессе трансформации изменяется незначительно. При этом интегральная интенсивность узкой компоненты увеличивается до 50 %.

Исследование кристаллической структуры  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{MF}_6$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) в сочетании с данными ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  позволило установить строение синтезированных соединений и определить характер и динамику ионных движений во фторидной подрешетке изученных комплексных фторидов ниобия(V) и тантала (V).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanchez C., Shea K.J., Kitagawa S. // Chem. Soc. Rev. – 2011. – **40**, N 2. – P. 471 – 472.
2. Давидович Р.Л., Пушилин М.А., Логвинова В.Б., Герасименко А.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 4. – С. 696 – 701 (J. Struct. Chem. – 2013. – **54**, N 4. – P. 741 – 746).
3. Давидович Р.Л., Ткачев В.В., Логвинова В.Б., Ставила В. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 6. – С. 1140 – 1148 (J. Struct. Chem. – 2014. – **55**, N 6. – P. 1083 – 1090).
4. Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Пушилин М.А., Логвинова В.Б. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 8. – С. 1648 – 1656.
5. Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Логвинова В.Б. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 8. – С. 1685 – 1690.
6. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
7. Bruker. APEX II. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2005.
8. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. – М.: Атомиздат, 1978.
9. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. – М.: Наука, 1986.
10. Matsumoto K., Hagiwara R., Yoshida R. et al. // Dalton Trans. – 2004. – N 1. – P. 144 – 149.
11. Fonari M.S., Simonov Yu.A. Wang W.-J. et al. // Polyhedron. – 2007. – **26**, N 18. – P. 5193 – 5202.
12. Boldog I., Daran J.-C., Chernega A.N. et al. // Cryst. Growth Des. – 2009. – **9**, N 6. – P. 2895 – 2905.
13. McLoughlin M.A., Keder N.L., Kaska W.C. // Acta Cryst. – 1992. – **C48**, N 6. – P. 1098 – 1099.
14. Kavun V.Ya., Gabuda S.P., Kozlova S.G. et al. // J. Fluorine Chem. – 2011. – **132**. – P. 698 – 702.
15. Габуда С.П., Козлова С.Г., Кригер Ю.Г., Гончарук В.К. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 2. – С. 51 – 57.