

УДК 546.161:548.3

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**ОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА И ФТОРА
В РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСОФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ****Н.М. Лапташ, А.А. Удовенко***Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

E-mail: lapdash@ich.dvo.ru

Статья поступила 16 октября 2015 г.

Считается, что в разупорядоченных структурах оксофторидных соединений различить атомы кислорода и фтора методом рентгеновской дифракции практически невозможно из-за близости их ионных радиусов и рассеивающего фактора. Действительно, многие оксофторидные соединения переходных металлов, включающие полярные псевдо-октаэдрические $\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$ ($x = 1-3$) анионы, образуют кристаллические структуры, в которых не наблюдается какого-либо фтор-кислородного (O/F) упорядочения благодаря наличию большого числа локальных конфигураций аниона. Такой статический беспорядок не позволяет локализовать атомы O и F и найти истинную геометрию полиэдра. Однако это становится возможным в случае динамического разупорядочения оксофторидных анионов, когда центральный атом смещается из центра октаэдра по направлению к вершине, ребру или грани (в зависимости от числа атомов кислорода в полиэдре), что дает возможность идентификации атомов O и F за счет различий расстояний M—O и M—F. При охлаждении подобные соединения претерпевают фазовые переходы типа порядок—беспорядок с довольно большими значениями изменения энтропии. Представлены примеры статического и динамического ориентационного беспорядков в оксофторидных соединениях d^0 переходных металлов.

DOI: 10.15372/JSC20160221

Ключевые слова: оксофторидные соединения, кристаллическая структура, ориентационный беспорядок, статика и динамика, фазовые переходы.**ВВЕДЕНИЕ**

Полярные по своей природе оксофторидные октаэдрические анионы d^0 переходных металлов $[\text{MO}_x\text{F}_{6-x}]^{n-}$ ($M = \text{Ti, V, Nb, Ta, Mo, W}$; $x = 1-3$) выступают в качестве основных структурных единиц при создании нецентросимметричных материалов, обладающих набором таких важных физических свойств, как пьезо- и сегнетоэлектричество, нелинейная оптическая активность и/или пироэлектричество [1–4]. Кристаллографическое упорядочение оксофторидных анионов дает возможность синтеза таких полярных структур. На практике, однако, многие, если не большинство оксофторидных соединений переходных металлов, ориентационно разупорядочены, что приводит к нивелированию полярных свойств структуры в целом [5]. В неупорядоченных структурах из-за сходства рассеивающих факторов кислорода и фтора (O^{2-} и F^-) и близости их ионных радиусов трудно различить кристаллографические позиции, занимаемые этими атомами, с использованием обычных дифракционных методов (рентгеновской дифракции, нейтронографии, электронографии).

Невозможность идентификации атомов O и F прослеживается в серии недавних публикаций. Так, кристаллические структуры перовскитоподобных оксифторидов MFeO_2F ($M = \text{Ba, Sr}$,

Pb), кристаллизующиеся в кубической сингонии $Pm\bar{3}m$ и проявляющие интересные магнитные свойства [6], характеризуются фтор-кислородным (F/O) беспорядком в анионной подрешетке с предпочтительной *цис*-фторной конфигурацией FeO_4F_2 октаэдра [7]. Фтор-кислородный беспорядок в кубических оксифторидах TaO_2F [8] и NbO_2F [9], кристаллизующихся в структурном типе ReO_3 , сказывается на величине коэффициента термического расширения этих соединений. Слоистые тетрагональные (пр. гр. $I4/mmm$) оксифториды A_2BO_3F , кристаллизующиеся в структурном типе K_2NiF_4 (Ruddlesden-Poppe type), характеризуются полным F/O разупорядочением в позициях концевых лигандов [10—13].

Гидроксид- и фторид-ионы, имеющие одинаковый заряд, еще менее различимы рентгеновской дифракцией, о чем свидетельствуют кристаллические структуры гидроксифторидов переходных металлов $M(OH)_xF_{n-x}$ ($M = Zn, Cd, Cu, Co, Al, Fe, Ti$), представленных в обзоре Трессо (Tressaud) с соавторами [14].

Недавнее исследование кристаллической структуры $NaNiF_3 \cdot 3H_2O$ [15] показывает, что в некоторых случаях невозможно различить даже фторид-ионы и молекулы воды. Соединение кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $Pn\bar{3}$, $a = 7,91968(4) \text{ \AA}$; структурный тип ReO_3) и состоит из чередующихся вершинносвязанных октаэдров NaX_6 и NiX_6 ($X = O, F$). Атомы F и O статистически занимают одну кристаллографическую позицию $24h$, так что авторы вынуждены интерпретировать это соединение как $NaNi(XH)_6$ ($X = O, F$) при наличии двух типов водородных связей с расстояниями F/O—F/O 2,559 и 2,789 \AA .

Следует отметить, что в некоторых случаях невозможность дифференциации атомов O и F приводит к неверному определению состава исследуемого соединения.

ОШИБКИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Ярким примером такой ошибки (не исправленной до сих пор) является описанное в литературе структурное определение $FeF_2 \cdot 4H_2O$ [16]. В структуре дискретные октаэдры FeX_6 ($X = F, H_2O$) ориентированы случайным образом, расстояние Fe—X равно 1,955 \AA . Карракер и Смит (Carraker, Smith) [17] подвергли ревизии данное исследование и установили, что Пенфолд и Тейлор (Penfold, Taylor) [16] ошиблись в составе соединения и вместо $FeF_2 \cdot 4H_2O$ определили структуру $\alpha\text{-}FeF_3 \cdot 3H_2O$. Они не смогли различить фтор и кислород воды по рентгеновским данным, химически же определялось только содержание железа, но разница в 0,2 % по железу не позволяет сделать различие между три- и тетрагидратом. Естественно, необходимо было определить содержание фтора или воды.

Для идентификации атомов O и F нередко применяют метод валентных усилий (bond valence sums, BVS) [18, 19]. Использование его для случая неупорядоченного гидратированного оксофторониобата меди дало основание французским исследователям [20] описать состав комплекса как $CuNb(OH)_x F_{7-x} \cdot 3H_2O$ ($x \approx 3$). Приняв во внимание колебательные спектры этого соединения, Хейер и Поппельмейер (Heier & Poepelmeier) [21] пришли к выводу, что реальный его состав соответствует формуле $CuNbOF_5 \cdot 4H_2O$, причем O/F беспорядок должен реализоваться в позиции мостикового атома, соединяющего атомы меди и ниобия. Авторы заключают, что "к сожалению, даже самый лучший рентгеноструктурный анализ не может дифференцировать F^- и O^{2-} , когда присутствует беспорядок".

В недавней публикации [22] американских авторов описана кристаллическая структура $(NH_4)_3HfOF_5$. Соединение кристаллизуется в кубической сингонии, структурный тип эльпасолита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). Однако приведенный в статье ИК спектр комплекса однозначно свидетельствует, что в действительности авторы имели дело с семикоординированным $(NH_4)_3HfF_7$, на что указывает отсутствие полосы поглощения в области 800—1000 см^{-1} , соответствующей валентному колебанию $\nu(Hf—O)$.

Метод ЯМР ^{19}F был использован Габудой с соавторами для уточнения кристаллической структуры $InF_3 \cdot 3H_2O$ [23, 24]. Первоначально его структура была решена в пр. гр. $P2_1/n$; $a = b = 7,90$, $c = 4,14 \text{ \AA}$; $Z = 2$ [25]. Бесконечные цепи $In[F_4(H_2O)_2]$ октаэдров, имеющие общие вершины F1, ориентированы вдоль оси z . Взаимная ориентация цепей октаэдров такова, что моле-

кулы $\text{H}_2\text{O}(1)$ и $\text{H}_2\text{O}(2)$ образуют взаимосвязанные гофрированные сетки, параллельные плоскостям [110]. Вывод о наличии слоев из молекул воды был сделан с позиции кристаллохимии (из-за неразличимости фтора и кислорода). Анализ результатов измеренных и расчетных данных вторых моментов ЯМР ^{19}F и ^1H спектров для $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [23, 24] показал, что если поменять местами половину атомов F(2) с половиной молекул $\text{H}_2\text{O}(2)$, повернув октаэдры в цепи через один на 90° , то вблизи каждого F(2) образуется сильная водородная связь типа $\text{O}—\text{H} \cdots \text{F}$ с коротким расстоянием $\text{F}—\text{O}$ 2,56 Å, что согласуется с ЯМР данными. Уточнение структуры дало пр. гр. $P4/n$ с удвоенными параметрами c и Z ($a = b = 7,90$, $c = 8,28$ Å; $Z = 4$). Последующее структурное уточнение $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ югославских авторов [26] подтвердило модель, предложенную Габудой и др. [23, 24], с поворотом октаэдров вокруг оси c , однако без необходимости удвоения параметров.

ДИНАМИЧЕСКИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ БЕСПОРЯДОК В СТРУКТУРЕ ОКСОФТОРОЭЛЬПАСОЛИТОВ

Фтор-кислородный беспорядок характеризует кристаллические структуры исследованных нами серии аммонийных оксофтороэльпасолитов $(\text{NH}_4)_3\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$ ($x = 1—3$), принадлежащих кубической сингонии (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). В классической структуре эльпасолита $\text{A}_2\text{B}\text{MX}_6$ катионы А занимают тетраэдрические пустоты (КЧ = 12, $8c$ позиция), катионы В — октаэдрические пустоты (КЧ 6, $4b$ позиция), а атомы лигандов X расположены в позиции $24e$. Вершинно-связанные октаэдры MX_6 и BX_6 чередуются в трех направлениях решетки. При охлаждении кубические эльпасолиты испытывают фазовые переходы (ФП) различных типов и последовательностей, что подробно описано в обзоре Флерова и др. [27]. Для большинства кристаллов, содержащих тетраэдрический катион аммония, характерен ориентационный беспорядок [28]. Ориентационный беспорядок NH_4 -групп в позиции $4b$ и анионных октаэдров MF_6 ответственен за фазовые переходы типа порядок—беспорядок в $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$ при понижении температуры, сопровождающиеся большими значениями изменения энтропии [29].

Кристаллические структуры серии аммонийных фтороэльпасолитов $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ были исследованы методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра SMART-1000 CCD [30]. Прежде всего, решался вопрос о размещении атомов лигандов в кубической $Fm\bar{3}m$ ячейке. Из четырех возможных вариантов размещения лигандов X (F, O) вокруг центрального атома в ячейке с приемлемой октаэдрической геометрией MX_6 и соответствующей заселенностью: $24e$ (1), $96k$ ($1/4$), $24e$ ($1/3$) + $96j$ ($1/6$) и $192l$ ($1/8$) — предпочтение отдано смешанной (расщепленной) позиции $24e+96j$. Уточнение структуры с размещением атомов X в $24e$ позиции дает относительно высокий R_1 и увеличенные изотропные тепловые параметры (0,130—0,159 Å²). Следует отметить, что на примере анализа кристаллической структуры $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ с использованием MAS ЯМР спектроскопии была показана ошибочность использования $192l$ позиции [31].

Атомы N размещаются в двух позициях в исследуемых структурах. На разностном синтезе электронной плотности пики вокруг N1 и N2 проявляются как правильные тетраэдр и октаэдр с разумными N—N расстояниями. Октаэдр вокруг N2 свидетельствует о разупорядочении N_2H_4 группы. Три N2 атома N_2H_4 группы образуют три водородные связи под тетраэдрическими углами с ближайшими атомами F благодаря смещению N2 из центра симметрии, в то время как четвертый атом N3 тетраэдра лежит на тройной оси в $32f$ позиции и не образует водородной связи. Этот беспорядок дает восемь эквивалентных ориентаций N_2H_4 группы, и каждая вершина наблюдаемого октаэдра является суперпозицией электронной плотности от четырех N2 этих восьми ориентаций [32]. Разупорядоченные структуры $(\text{NH}_4)_3\text{MX}_6$ и N_2H_4 представлены на рис. 1.

Ориентационная разупорядоченность октаэдров и аммонийных тетраэдров имеет динамическую природу [33—35], о чем свидетельствуют ЯМР ^{19}F данные (рис. 2). При понижении температуры наблюдается переход от изотропных реориентаций октаэдров к жесткой решетке. Скачки (S_2 , M_2) соответствуют фазовым переходам.

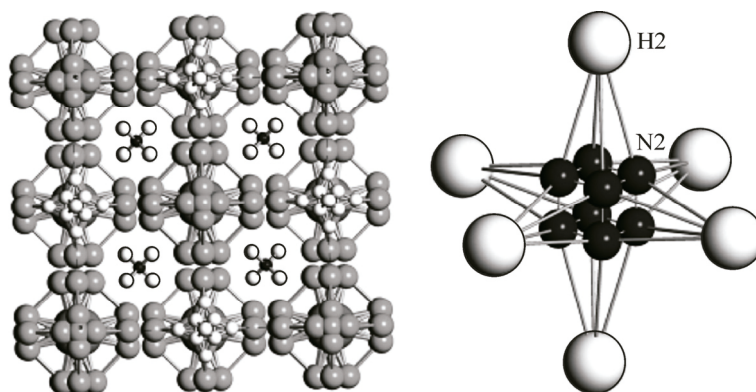


Рис. 1. Разупорядоченная структура $(\text{NH}_4)_3\text{MX}_6$ ($X = \text{F}, \text{O}$) и разупорядоченная N_2H_4 группа (атомы H_3 не показаны)

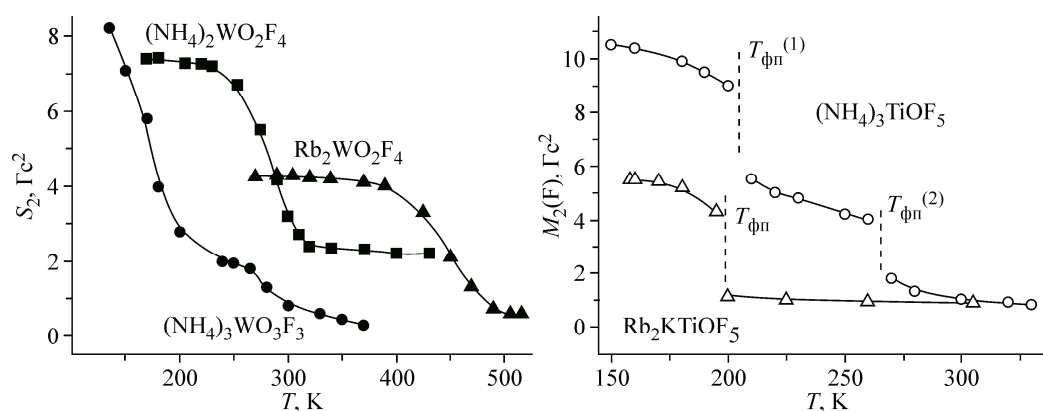


Рис. 2. Температурная зависимость второго момента (S_2 , M_2) ЯМР ^{19}F спектров оксофторо-металлатов. Реориентационное движение в анионной подрешетке $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ наблюдается еще и при самой низкой температуре эксперимента (135 К, отсутствие плато)

На рис. 3 представлены температурные зависимости теплоемкости $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в широком интервале температур. Скачкообразное изменение параметров ячейки и острый пик теплоемкости позволяют предположить, что структурные превращения в этих соединениях являются ярко выраженными фазовыми переходами первого рода, сопровождающиеся довольно большими величинами изменения энтальпии и энтропии (ΔS): для вольфрамового комплекса — 3370 ± 250 Дж/моль и $16,9 \pm 1,2$ Дж/моль·К (Rln8) соответственно, для титанового — 4820 ± 250 Дж/моль и $18,1 \pm 1,0$ Дж/моль·К (Rln9) соответственно [36, 37]. Такие большие величины ΔS характерны для фазовых переходов типа порядок—беспорядок.

Принимая во внимание динамическую природу ориентационного беспорядка в анионной подрешетке, структура оксофторозельпасолитов была уточнена с выходом центрального атома из центра симметрии октаэдрического аниона, при этом центральный атом разупорядочивается по шести (октаэдр), восьми (куб) или двенадцати (кубооктаэдр) эквивалентным ориентациям в зависимости от числа атомов кислорода (1—3) в полиэдре (рис. 4). В случае одного атома O центральный атом M смещен к вершине полиэдра, занимаемой атомом O, принимая шесть ориентаций, как это выявлено для $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ [38] или $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ [39]. Выделив одну отдельную ориентацию полиэдра, становится возможным определить его реальную геометрию. В последнем случае смещение атома Nb из центра пентагональной бипирамиды в сторону аксиального атома лиганда на $0,14 \text{ \AA}$ идентифицирует его как кислород с расстоянием Nb—O $1,751(1) \text{ \AA}$. Калориметрические [40] и поляризационно-оптические [41] исследования $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ показали, что соединение испытывает ФП типа порядок—беспорядок при понижении температуры

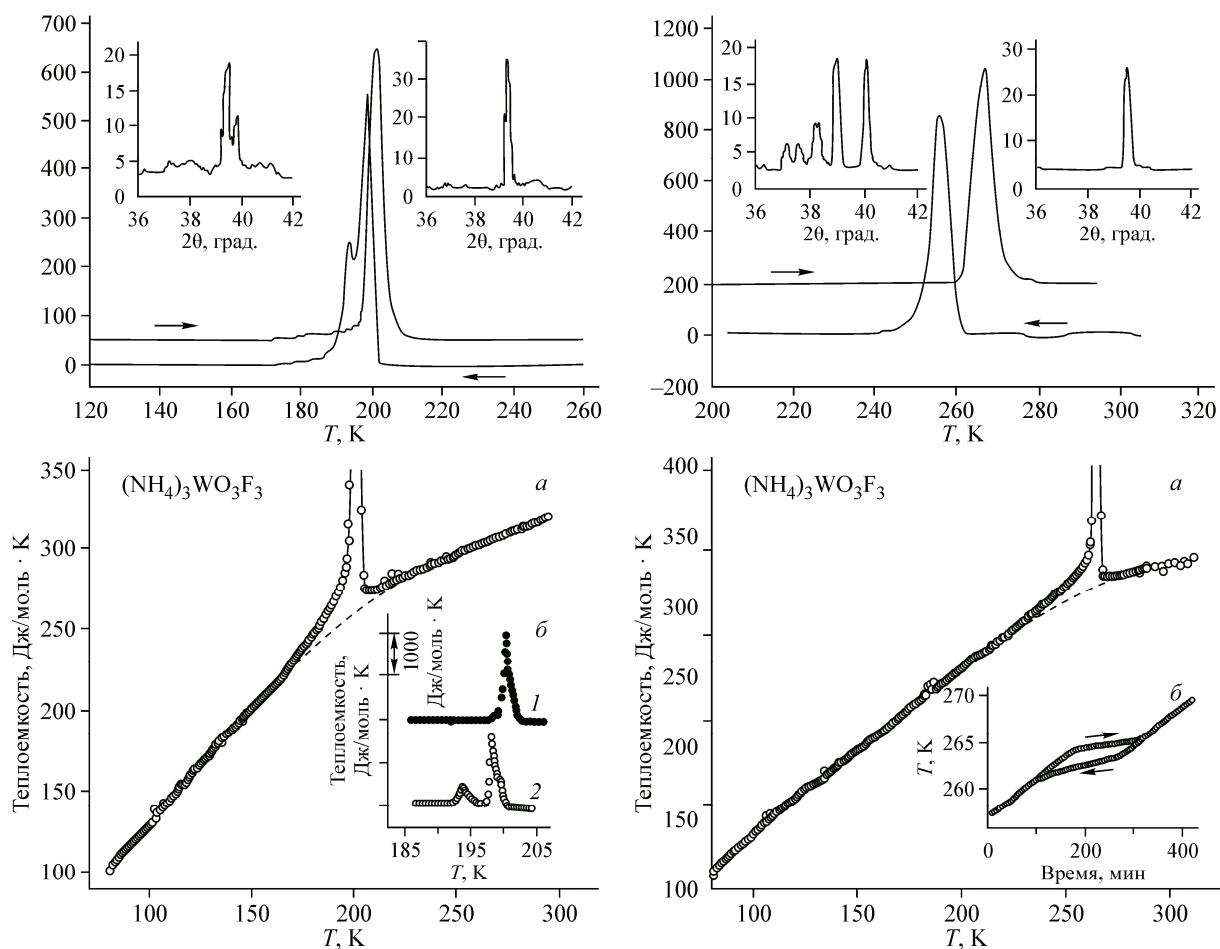


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, измеренные с использованием дифференциальной сканирующей микрокалориметрии (верхние рисунки) и в адиабатическом режиме (нижние рисунки)

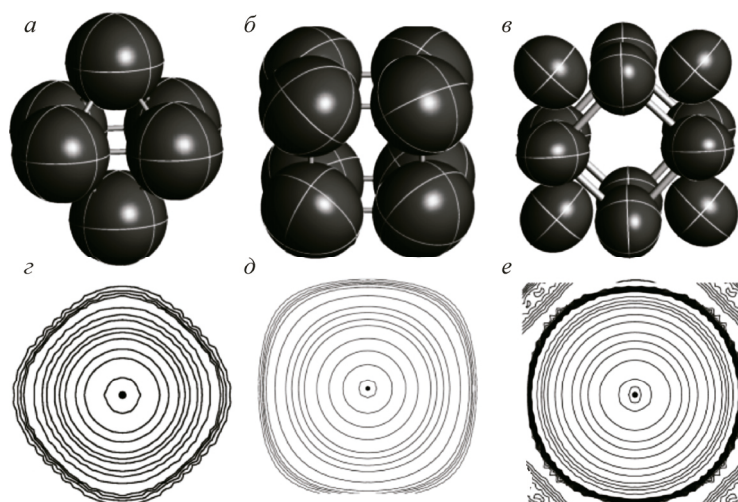


Рис. 4. Динамическое смещение центрального атома М из центра MX_6 по октаэдру, кубу или кубооктаэдру для $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (а), $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ (б) и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5$ (в) соответственно и соответствующие профили электронной плотности (з, д, е)

из кубической в тетрагональную и далее моноклинную фазу с соответствующими изменениями энтропии $R\ln 2,7$ и $R\ln 38,3$. Интересно, что ФП здесь связаны не только с переходом от изотропных реориентаций к жесткой решетке, но и с изменением формы семикоординированного полиэдра — от пентагональной бипирамиды к тригональной моношапочной призме [42].

Смещение центрального атома М в позицию $32f$ (по направлению к грани октаэдра) в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ [32] и реконструкция отдельной ориентации MX_6 привели к полиэдру с различными расстояниями М—Х. Естественно, что три коротких расстояния соответствуют связям М—О, а три других — связям М—F. Полиэдр имеет *fac*-конфигурацию (три атома О и три противоположных им F занимают грань октаэдра), при этом одно расстояние М—О существенно длиннее двух других (1,80 и 1,67 Å для Мо-эльпасолита и 1,83 и 1,73—1,76 Å для W-эльпасолита). Атомы М смещены (на 0,314 и 0,194 Å для Мо- и W-эльпасолита соответственно) из центра октаэдра по направлению к грани, занятой атомами О. Такая геометрия позволяет объяснить колебательные спектры этих и подобных комплексов и снять имеющееся в литературе противоречие по поводу их интерпретации.

Разупорядочение центрального атома по кубооктаэдру в согласии с его смещением по направлению к ребру октаэдра было обнаружено нами совсем недавно для случая двойной соли вольфрама $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5 = (\text{NH}_4)_2[\text{WO}_2\text{F}_4](\text{NH}_4\text{F})$, которая представляет уникальный пример ФП от динамического беспорядка к статическому между двумя кубическими модификациями ($Fm\bar{3}m \rightarrow Pa\bar{3}$) при 275 К [43]. И если динамический беспорядок позволяет выявить реальную геометрию *cis*- WO_2F_4 октаэдра, то при статическом беспорядке в данном случае это сделать невозможно. Согласно Хейеру (Heier) и др. [44], такой статический беспорядок можно представить как ориентацию полярного аниона $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$ в 12 направлениях (согласно смещению атома W к ребру октаэдра), занимающего одно и то же пространство, при этом лиганды О и F остаются примерно в тех же позициях, в то время как положение атома W смещается вокруг центра. Несколько или все ориентации присутствуют одновременно в одном кристалле и усредняются по дифракционным данным в один кажущийся неискаженным октаэдр. Именно такая картина наблюдается в определенной нами гексагональной структуре $\text{Rb}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [45], данные ЯМР ^{19}F указывают на жесткую решетку (см. рис. 2) уже при комнатной температуре, при понижении температуры никаких ФП не наблюдается.

Статический ориентационный беспорядок для семейства кубических $Fm\bar{3}m$ эльпасолитов $A_2^+B^+M^V\text{O}_3\text{F}_3$ (А, В = щелочной металл; М = Мо, W) представлен Визерсом (Withers) и др. как совокупность множества локальных разупорядоченных ориентаций аниона [5]. Для каждого локального кластера, включающего шесть октаэдров с их восемью возможными ориентациями, число возможных конфигураций при случайном распределении равно $8^6 = 262144$ (из них около 8000 удовлетворяют нулевой сумме дипольных моментов). Для нашего случая кристаллической структуры $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5$, включающей четыре октаэдра WO_2F_4 вокруг аммонийной группы [43], это число должно быть $12^4 = 20736$. При таком беспорядке, естественно, невозможно различить атомы О и F рентгеновской дифракцией и найти реальную геометрию полиэдра. Однако если число локальных ориентаций мало (две-три), то это можно сделать и при статическом беспорядке, как в случае ромбических оксофторометаллатов аммония.

ДИНАМИЧЕСКИЙ И СТАТИЧЕСКИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ БЕСПОРЯДОК В РОМБИЧЕСКИХ ОКСОФТОРОМЕТАЛЛАТАХ АММОНИЯ

Если октаэдры в диоксофторовольфрамите рубидия $\text{Rb}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ формируют жесткую решетку при комнатной температуре в согласии с ЯМР ^{19}F данными, то в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ наблюдаются их реориентационная подвижность (см. рис. 2). Аммонийные диоксофторокомплексы вольфрама и молибдена $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [45] и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ [46] изоструктурны, при комнатной температуре (*RT*) кристаллизуются в ромбической сингонии (пр. гр. *Smct*; $Z = 4$) и характеризуются суперпозицией статического и динамического беспорядков. В разупорядоченных октаэдрах $[\text{MO}_2\text{F}_4]$ (М = Мо, W) атомы О1 и F1 упорядочены, в то время как три экваториальных атома фтора и один экваториальный кислород занимают статистически одну общую позицию $16h$,

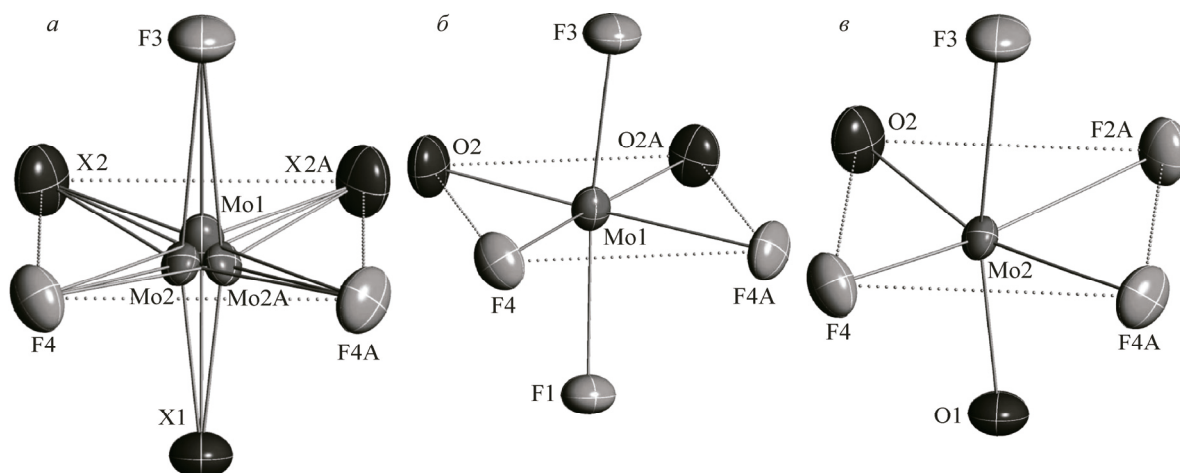


Рис. 5. Фрагменты ЛТ структуры $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$: пространственные ориентации октаэдра $[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ (а); координационные полиэдры Mo1 (б) и Mo2 (в)

а атомы М распределены по двум позициям (4с и 16h) с вероятностью 0,143 и 0,214 для $M = \text{W}$ соответственно и 0,43(4) и 0,14(1) для $M = \text{Mo}$ соответственно. В октаэдре $[\text{M1O}_2\text{F}_4]$ четыре вершины в экваториальной плоскости находятся на одинаковом расстоянии от центрального атома M1, в то время как в асимметричном $[\text{M2O}_2\text{F}_4]$ межатомные расстояния отличаются одно от другого, что позволяет идентифицировать атомы F и O по их расстояниям $\text{M2}-\text{X}$. Наиболее вероятно, октаэдры $[\text{M2O}_2\text{F}_4]$ скачкообразно вращаются вокруг оси **b** между их собственными позициями, в то время как октаэдры $[\text{M1O}_2\text{F}_4]$ статически разупорядочены. Из-за разупорядочения атомы H в структурах не были локализованы.

При понижении температуры $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ претерпевает два ФП при 201 и 160 К с изменениями энтропии $\Delta S_1 = 19,0 \pm 1,1$ и $\Delta S_2 = 1,40 \pm 0,07$ Дж/моль·К соответственно [47]. Первый является ФП типа порядок—беспорядок и связан с переходом кристалла в двойниковое состояние, структура уточнена в триклинной ячейке *P*-1 с полным O/F упорядочением. Основной вклад в изменение энтропии ΔS_1 при ФП (*Rln*3,3 из *Rln*10) вносят анионы, переходя от реориентационного вращения к статическому состоянию (жесткая решетка), в согласии с ЯМР ^{19}F данными.

Низкотемпературная фаза $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (LT) отличается от таковой для $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. При понижении температуры соединение претерпевает два ФП при 265 и 180 К с изменением энтропии $\Delta S_1 = 18,2 \pm 1,3$ и $\Delta S_2 = 1,70 \pm 0,25$ Дж/моль·К соответственно [48]. Довольно большое ΔS при первом ФП (около *Rln*9) означает, что это ФП типа порядок—беспорядок. ЛТ структура также центросимметричная (пр. гр. *Pnma*) и состоит из двух кристаллографически независимых упорядоченных аммонийных групп (все атомы водорода были локализованы) и статически разупорядоченных октаэдров $[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ (рис. 5). Следует отметить, что процедуру расщепления позиции центрального атома в статически разупорядоченной структуре Na_2NbOF_5 с двумя пространственными ориентациями октаэдра NbOF_5 впервые предложил Стомберг (Stomberg) [49].

Полученные данные позволяют рассчитать изменение ΔS при ФП, вклад в которое вносят различные структурные единицы. Принимая во внимание две ориентации $[\text{N1H}_4]$ групп и две ориентации $[\text{N2H}_4]$ тетраэдров в РТ структуре и тот факт, что только динамически разупорядоченные $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{F}_4$ октаэдры участвуют в ФП, ΔS можно выразить следующим образом: $\Delta S = R \ln 2,2 + R \ln 2 + R \ln 2 = R \ln 8,8$, что очень близко к *Rln* 9, найденному экспериментально. Первое слагаемое суммы означает, что только 56 % от всех атомов Mo (в соответствии с заселенностью позиций) вращаются и дают вклад в ΔS при ФП.

Динамически разупорядоченная структура $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ [50] решена в пр. гр. *Cmc*₂₁ со смещением центрального атома Nb из частной позиции 4а в общую 8b. Атомы лигандов (O1, F1, O2, F2) размещены в одной позиции с различными параметрами заселенности, и простран-

ственные ориентации $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ связаны скачкообразным вращением вокруг псевдотройной локальной оси. При понижении температуры соединение претерпевает два ФП, связанные с полным упорядочением в анионной подрешетке, и частичным, а затем полным упорядочением аммонийных тетраэдров. Атомы О и F идентифицированы по расстояниям Nb—X (X = O, F).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые с использованием обычной рентгеновской дифракции в динамически разупорядоченных структурах оксофторидных соединений установлена возможность идентификации атомов О и F на локальном уровне и выявлена реальная геометрия полиэдра. В процессе такой динамики центральный атом выходит из центра симметрии полиэдра по направлению к вершине, ребру или грани, что обеспечивает возможность идентификации атомов О и F за счет различия расстояний, присущих связям М—О и М—F. При охлаждении подобные соединения претерпевают ФП типа порядок—беспорядок с довольно большими значениями изменения энтропии, характеризующиеся переходом от динамических реориентаций полиэдра к жесткой решетке в терминах ЯМР. В статически разупорядоченных структурах с большим числом локальных ориентаций полиэдра дифференцировать О и F невозможно, но в некоторых случаях, когда это число мало (две-три), такая возможность появляется. Уникальные оксофторидные комплексы вольфрама и молибдена $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5 = (\text{NH}_4)_3[\text{WO}_2\text{F}_4]\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ представляют собой яркие примеры различия статического и динамического беспорядков. ФП в этих соединениях связан с переходом от динамического беспорядка к статическому беспорядку, в то время как в большинстве случаев динамически разупорядоченных структур оксофторидных соединений ФП сопровождаются упорядочением структурных единиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gautier R., Gautier R., Chang K.B., Poeppelmeier K.R.* // *Inorg. Chem.* – 2015. – **54**. – P. 1712 – 1719.
2. *Gautier R., Poeppelmeier K.R.* // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – **13**. – P. 4084 – 4091.
3. *Gautier R., Donakowski M.D., Poeppelmeier K.R.* // *J. Solid State Chem.* – 2012. – **195**. – P. 132 – 139.
4. *Marvel M.R., Lesage J., Baek J., Halasyamani P.S., Stern C.L., Poeppelmeier K.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – **129**. – P. 13963 – 13969.
5. *Withers R.L., Brink F.J., Liu Y., Norén L.* // *Polyhedron.* – 2007. – **26**. – P. 290 – 299.
6. *Thompson C.M., Blakely C.K., Flacau R., Greedan J.E., Poltavets V.V.* // *J. Solid State Chem.* – 2014. – **219**. – P. 173 – 178.
7. *Blakely C.K., Davis J.D., Bruno S.R., Kraemer S.K., Zhu M.Z., Ke X.L., Bi W.L., Alp E.E., Poltavets V.V.* // *J. Fluorine Chem.* – 2014. – **159**. – P. 8 – 14.
8. *Morelock C.R., Greve B.K., Cetinkol M., Chapman K.W., Chupas P.J., Wilkinson A.P.* // *Chem. Mater.* – 2013. – **25**. – P. 1900 – 1904.
9. *Wilkinson A.P., Josefsberg R.E., Gallington L.C., Morelock C.R., Monaco C.M.* // *J. Solid State Chem.* – 2014. – **213**. – P. 38 – 42.
10. *Tsujimoto Y., Li J.J., Yamaura K., Oshitaka Matsushita Y., Katsuya Y., Tanaka M., Shirako Y., Akaogig M., Takayama-Muromachi E.* // *Chem. Commun.* – 2011. – **47**. – P. 3263 – 3265.
11. *Tsujimoto Y., Matsushita Y., Hayashi N., Yamaura K., Uchikoshi T.* // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – **14**. – P. 4278 – 4284.
12. *Tsujimoto Y., Yamaura K., Uchikoshi T.* // *Inorg. Chem.* – 2013. – **52**. – P. 10211 – 10216.
13. *Wang Y.K., Tang K., Zhu B.C., Wang D., Hao Q.Y., Wang Y.* // *Mater. Res. Bull.* – 2015. – **65**. – P. 42 – 46.
14. *Leblanc M., Maisonneuve V., Tressaud A.* // *Chem. Rev.* – 2015. – **115**. – P. 1191 – 1254.
15. *Gonzalo E.C., Sanjuan M.L., Hoelzel M., Azcondo M.T., Armador U., Sobrados I., Sanz J., Garcia-Alvarado F., Kuhn A.* // *Inorg. Chem.* – 2015. – **54**. – P. 3172 – 3182.
16. *Penfold B.R., Taylor M.R.* // *Acta Cryst.* – 1960. – **13**. – P. 953 – 958.
17. *Karraker D.G., Smith P.K.* // *Inorg. Chem.* – 1992. – **31**. – P. 1118 – 1120.
18. *Brese N.E., Keeffe M.O.* // *Acta Cryst.* – 1991. – **B47**. – P. 192 – 197.
19. *Brown I.D.* // *Chem. Rev.* – 2009. – **109**. – P. 6858 – 6919.
20. *Crosnier-Lopez M.P., Duroy H., Fourquet J.L.* // *J. Solid State Chem.* – 1994. – **108**. – P. 398 – 401.
21. *Heier K.R., Poeppelmeier K.R.* // *J. Solid State Chem.* – 1997. – **133**. – P. 576 – 579.
22. *Underwood C.C., McMillen C.D., Chen H.Y., Anker J.N., Kolis J.W.* // *Inorg. Chem.* – 2013. – **52**. – P. 237 – 244.

23. *Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А.* ЯМР в неорганических фторидах. – М.: Атомиздат, 1978.
24. *Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Авхутский Л.М., Полищук С.А., Ярошевская Н.Ф.* // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**. – С. 240 – 246.
25. *Бокий Г.Б., Ходашева Т.С.* // Кристаллография. – 1956. – **1**. – С. 197 – 205.
26. *Bukovec P., Kausic V.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1978. – **14**. – P. 79 – 81.
27. *Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S., Tressaud A., Grannec J., Couzi M.* // Mater. Sci. Eng. – 1998. – **R24**. – P. 81 – 151.
28. *Парсонидже Н., Стейвли Л.* Беспорядок в кристаллах (в 2-х частях). – М.: Мир, 1982.
29. *Flerov I.N., Gorev M.V., Grannec J., Tressaud A.* // J. Fluorine Chem. – 2002. – **116**. – P. 9 – 14.
30. *Udovenko A.A., Laptash N.M., Maslennikova I.G.* // J. Fluorine Chem. – 2003. – **124**. – P. 5 – 15.
31. *Krahl T., Ahrens M., Scholz G., Heidemann D., Kemnitz E.* // Inorg. Chem. – 2008. – **47**. – P. 663 – 670.
32. *Udovenko A.A., Laptash N.M.* // Acta Cryst. – 2008. – **B64**. – P. 305 – 311.
33. *Войт Е.И., Войт А.В., Машиковский А.А., Лапташ Н.М., Кавун В.Я.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**. – С. 661 – 669.
34. *Kavun V.Ya., Kozlova S.G., Laptash N.M., Tkachenko I.A., Gabuda S.P.* // J. Solid State Chem. – 2010. – **183**. – P. 2218 – 2221.
35. *Кавун В.Я., Козлова С.Г., Ткаченко И.А., Габуда С.П.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**. – P. 483 – 490.
36. *Флеров И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д., Бовина А.Ф., Лапташ Н.М.* // Физика твердого тела. – 2004. – **46**. – С. 888 – 894.
37. *Flerov I.N., Fokina V.D., Bovina A.F., Laptash N.M.* // Solid State Sci. – 2004. – **6**. – P. 367 – 370.
38. *Udovenko A.A., Laptash N.M.* // Acta Crystallogr. – 2011. – **B67**. – P. 447 – 454.
39. *Удovenко А.А., Лапташ Н.М.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. 500 – 506.
40. *Фокина В.Д., Флёрв И.Н., Горев М.В., Богданов Е.В., Бовина А.Ф., Лапташ Н.М.* // Физика твердого тела. – 2007. – **49**. – С. 1475 – 1479.
41. *Мельникова С.В., Лапташ Н.М., Жогаль А.Л.* // Физика твердого тела. – 2007. – **49**. – С. 908 – 912.
42. *Kavun V.Ya., Gabuda S.P., Kozlova S.G., Tkachenko I.A., Laptash N.M.* // J. Fluorine Chem. – 2011. – **132**. – P. 698 – 702.
43. *Udovenko A.A., Laptash N.M.* // Acta Cryst. – 2015. – **B71**. – P. 478 – 483.
44. *Heier K.R., Norquist A.J., Halasyamani P.S., Duarte A., Stern C.L., Poeppelmeier K.R.* // Inorg. Chem. – 1999. – **38**. – P. 762 – 767.
45. *Udovenko A.A., Laptash N.M.* // Acta Cryst. – 2008. – **B64**. – P. 645 – 651.
46. *Udovenko A.A., Vasiliev A.D., Laptash N.M.* // Acta Cryst. – 2010. – **B65**. – P. 34 – 39.
47. *Мельникова С.В., Фокина В.Д., Лапташ Н.М.* // Физика твердого тела. – 2006. – **48**. – С. 110 – 113.
48. *Горев М.В., Богданов Е.В., Флеров И.Н., Кочарова А.Г., Лапташ Н.М.* // Физика твердого тела. – 2010. – **52**. – С. 156 – 164.
49. *Stomberg R.* // Acta Chem. Scand. – 1984. – **A38**. – P. 603 – 607.
50. *Udovenko A.A., Laptash N.M.* // Acta Cryst. – 2008. – **B64**. – P. 527 – 533.