

УДК 546.831'832.4'161'185:543.429.23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННЫХ  
ФТОРОФОСФАТОЦИРКОНАТОВ (ГАФНАТОВ) МЕТОДОМ ЯМРА.Б. Слободюк<sup>1</sup>, Н.А. Диденко<sup>1</sup>, М.М. Годнева<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: ampy@ich.dvo.ru

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты, Россия

E-mail: motov@chemy.kolasc.net.ru

Статья поступила 31 июля 2014 г.

С доработки — 20 января 2015 г.

Методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  исследованы фторофосфатометаллаты состава  $\text{MnF}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) и  $\text{CsMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ). Полученные данные указывают на изоструктурность соединений в каждой их двух групп. Проведено отнесение линий в спектрах ЯМР. Высказаны предположения о характере связи  $\text{PO}_4$ -групп и атомов F с Me и предложены схемы кристаллического строения фторофосфатометаллатов. Установлено наличие нескольких типов кристаллизационной воды, характеризующихся разной прочностью связывания и величиной энергетического барьера диффузионного движения.

DOI: 10.15372/JSC20150606

**Ключевые слова:** фторофосфатоцирконаты, фторофосфатогафнаты, ЯМР, диффузионная подвижность, кристаллическое строение.

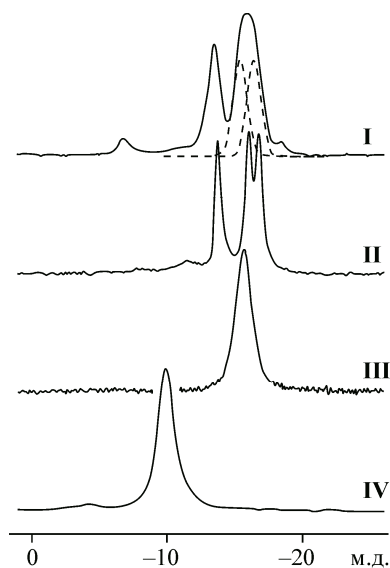
Ранее был выделен ряд фторофосфатоцирконатов (гафнатов) (ФФМе) щелочных металлов [1—7]. Некоторые из них являются потенциальными люминофорами [8], а фторофосфаты переходных металлов и лития ( $\text{LiMPO}_4\text{F}$  и  $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{V}$ ) используются в качестве катодных материалов [9]. Практически важные свойства соединений во многом определяются их структурой, однако в случае ФФМе определение структуры методами РСА затруднено в связи с малыми размерами кристаллов. Информацию о строении и истинных формулах ФФМе можно получить при помощи комбинации других методов, таких как ИК спектроскопия [2—5, 7] и ЯМР. Для ЯМР  $^{19}\text{F}$  данные соединения представляют особый интерес, так как по сравнению с фторидами металлов являются магнитно-разбавленными, что уменьшает число межъядерных взаимодействий и повышает информативность спектров. Некоторые из фосфатометаллатов, например  $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ), являются ионными проводниками [10], поэтому актуальным и перспективным является исследование ионных движений в ФФМе с помощью ЯМР.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры ЯМР ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ ) записывали на спектрометре Bruker Avance AV-300 в магнитном поле 7,05 Тл. Для регистрации спектров высокого разрешения использовали вращение образца под магическим углом (ВМУ) в роторе диаметром 4 мм с частотой 12—18 кГц и методику спинового эха Хана, синхронизированного с периодом вращения образца. Изотропные сиг-

Рис. 1. Спектры ЯМР ВМУ  $^{31}\text{P}$  соединений  $\text{RbHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{CsHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (II),  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (III),  $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (IV)

налы ЯМР  $^{19}\text{F}$  выделяли сопоставлением спектров, полученных при различных частотах вращения. В качестве эталона химического сдвига (ХС)  $^{19}\text{F}$  использовали  $\text{CFCl}_3$ ,  $^1\text{H}$  — тетраметилсилан,  $^{31}\text{P}$  — 1М водный раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Уменьшению значений химических сдвигов соответствует возрастание напряженности магнитного поля (шкала  $\delta$ ). Определение компонент тензора магнитного экранирования осуществляли подгонкой экспериментальной резонансной линии к теоретической кривой по методу наименьших квадратов, проводившейся в самостоятельно разработанной программе. Ошибка определения сдвига по спектрам ЯМР ВМУ  $^{19}\text{F}$  составляла 1 м.д.,  $^{31}\text{P}$  — 0,2 м.д., компонент тензора магнитного экранирования — 5 м.д., формы спектральной линии — 10 % от ее площади.



### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Магнитный резонанс на ядрах  $^{31}\text{P}$  широко используется для исследования строения соединений различных классов. ХС сигналов ЯМР  $^{31}\text{P}$  фосфатных и гидрофосфатных анионов в комплексных соединениях определяются главным образом природой (электроотрицательностью) металла, в координацию которого входят фосфат-ионы [11, 12]. Хотя работы, включающие ЯМР  $^{31}\text{P}$  фосфатогафнатов, немногочисленны, можно заметить, что для этих соединений характерно расположение сигналов в более слабом поле по сравнению с их циркониевыми аналогами, эффект обратный тому, что имеется в ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Например, единственный резонансный сигнал ЯМР  $^{31}\text{P}$  в  $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$  имеет ХС  $-24,2$  м.д., тогда как в  $\text{CuHf}_2(\text{PO}_4)_3$  ХС равен  $-16,81$  м.д. [13]. Спектры ЯМР ВМУ  $^{31}\text{P}$   $\text{RbHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{CsHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (II) (рис. 1) содержат несколько сигналов (табл. 1) в области, характерной для фосфатогафнатов. Учитывая изоструктурность соединений I и II, установленную на основании данных РФА и ИК спектроскопии [2, 4], следует заключить, что широкая линия нелоренцевой формы в области сильного поля спектра соединения I представляет собой неразрешенный дублет, и спектры содержат по три сигнала от основной фазы. Разрешение спектра II выше, чем у I, возможно, за счет бóльшей степени кристалличности образца.

По данным РСА структура ФФМе образована из полиэдров  $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_x\text{F}_y$  и тетраэдров  $\text{PO}_4$ -групп [14, 15]. Наблюдаемое взаимное расположение сигналов очень похоже на то, которое

Т а б л и ц а 1

Данные ЯМР ВМУ  $^{31}\text{P}$

Соединение	$\delta_{\text{mas}}$ , м.д.	<i>I</i> , %	Соединение	$\delta_{\text{mas}}$ , м.д.	<i>I</i> , %
$\text{RbHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	-6,9	5,2	$\text{CsHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	-8,1	1,5
	-13,5	29,9		-11,6	7,3
	-15,5	31,9		-13,8	29,8
	-16,5	29,9		-16,1	30,5
	-18,4	3,1		-16,9	30,9
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-15,7	100,0	$\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-4,3	3,5
				-10,0	96,5

Пр и м е ч а н и е.  $\delta_{\text{mas}}$  — ХС, определенные по данным ЯМР ВМУ; *I* — относительные интегральные интенсивности компонент.

наблюдалось в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  низкотемпературной (триклинной) модификации соединения  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , относящегося к типу NASICON [16]. В то же время, принимая во внимание состав соединений **I** и **II**, можно заключить, что их структура может быть близка к структуре  $\text{ZrPO}_4\text{F}(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  [15]. В обоих приведенных соединениях фосфатный ион связан с четырьмя различными атомами циркония через кислородные мостики. Кроме линий от основной фазы в спектрах **I** и **II** можно отметить наличие малоинтенсивных пиков от примесей или дефектных областей. Сигналы в спектрах гафнатов **I** и **II** расположены в более слабом поле по сравнению с  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , где они имеют ХС  $-25,5$ ,  $-25,0$  и  $-23,7$  м.д., что отвечает упомянутой выше закономерности. Соответствующие боковые линии от вращения образца имеют равную интенсивность, что свидетельствует о низкой анизотропии экранирования ядра фосфора. Следовательно, химические связи, образуемые атомами кислорода иона  $\text{PO}_4^{3-}$ , равнозначны и структурная роль фосфатных анионов в соединениях **I** и **II** аналогична той, которую они играют в  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Магнитная неэквивалентность атомов фосфора может быть вызвана существенным различием в величинах углов  $\text{P—O—Hf}$  и длинах связей  $\text{O—Hf}$  за счет нарушения регулярности фосфатно-металллатной сетки катионами и молекулами воды. ИК спектры полугидратов [2, 4] также содержат по три полосы, расположенные в области валентных колебаний  $\nu_3(\text{PO}_4)$ , что подтверждает наличие искаженных тетраэдров  $\text{PO}_4$ -групп.

В диапазоне температур  $150\text{—}320$  К спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений **I**, **II**,  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**III**) и  $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**IV**) остаются практически неизменными, что говорит об отсутствии ионных движений фтора с корреляционной частотой выше  $10^4$  Гц. ХС сигналов соответствуют ионам фтора, входящим в координацию циркония или гафния [17—19]. Форма спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений **I** и **II** в первом приближении определяется аксиально-симметричным тензором магнитного экранирования в отсутствие значительных диполь-дипольных взаимодействий ядер атомов фтора (рис. 2, а) и соответствует функции Бломбергена—Роуланда с параметром асимметрии  $\eta$  равным нулю:

$$g(\delta) = 1/2 \sqrt{(\delta_{\perp} - \delta_{\parallel})(\delta_{\perp} + \delta_{\parallel})}, \quad (1)$$

где величины  $\delta_{\parallel} \leq \delta < \delta_{\perp}$  — резонансные сдвиги при параллельной, искомой и перпендикулярной ориентации оси симметрии тензора магнитного экранирования к направлению внешнего

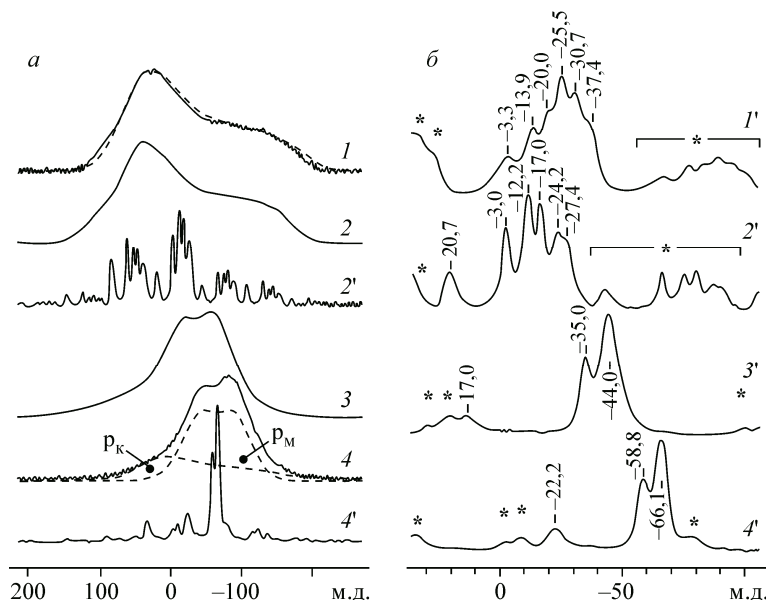


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ , статические (**I—4**), ВМУ (**I'—4'**) (звездочками помечены боковые линии от вращения образца):  $\text{RbHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (**I**, **I'**),  $\text{CsHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (**II**, **2'**),  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**III**, **3'**),  $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**IV**, **4'**)

магнитного поля;  $g(\delta)$  — интенсивность резонансной линии. Взаимодействие резонирующего ядра с другими магнитными ядрами имеет изотропный характер и моделируется при помощи свертки функции (1) с гауссовой функцией [20]. Как показывают имеющиеся экспериментальные данные [17, 18], значительная анизотропия экранирования во фтороцирконатах обычно наблюдается для концевых атомов фтора, поэтому, учитывая состав соединений, следует сделать вывод, что атомы фтора в описываемых соединениях являются концевыми. Отличие формы спектра от указанной функции, показанной на рис. 2, *a* (кривая 1) пунктиром, вызвано разбросом величин компонент тензора магнитного экранирования для неэквивалентных позиций атомов фтора и отклонением симметрии тензоров от аксиальной. Не исключено также, что на форму линии оказывают влияние диполь-дипольные взаимодействия фтор-лигандов в координационном полиэдре гафния в случае их *цис*-расположения.

Спектры ЯМР ВМУ  $^{19}\text{F}$  (см. рис. 2, *b*) содержат не менее шести перекрывающихся сигналов в области  $(-3,3)$ — $(-37,4)$  м.д. для соединения **I** и в области  $(-20,7)$ — $(-27,4)$  м.д. для соединения **II**. Спектральные линии ФФМе **II** имеют более высокое разрешение, а сигнал, находящийся в наиболее слабом поле, отстоит от основной группы сигналов на большее расстояние. Анизотропия экранирования всех позиций фтора достаточно велика, что проявляется в различной интенсивности соответствующих боковых линий (см. рис. 2, *a*, кривая 2') и приводит к увеличению интенсивности плеча в области 110 м.д. у статического (без ВМУ) спектра ФФМе **II**. Величины компонент тензора магнитного экранирования фтора ( $\delta_{\perp}$ ,  $\delta_{\parallel}$ ), химических сдвигов, определенных по данным ЯМР ВМУ  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{mas}}$ ), приведены в табл. 2. Для соединения цезия в сравнении с аналогом рубидия характерно смещение спектра в область слабого магнитного поля в соответствии с электроотрицательностью катиона (шкала Гутовского и Гофмана [21]). Непропорционально смещенный в слабое поле сигнал с ХС  $-20,7$  м.д. может свидетельствовать о парамагнитном вкладе в экранирование за счет деформации электронных оболочек фтора из-за увеличившегося размера находящегося в контакте катиона. Полученные данные ЯМР позволяют предположить, что структура **I** и **II** слоистая и соответствует варианту, изображенному на рис. 3, *a*. Морфология кристаллов [7] также подтверждает наличие в структуре соединений слоев, вероятно, связанных водородными связями.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **I** и **II** (рис. 4) могут быть разложены на две компоненты — пейковский дублет, являющийся характерной формой спектра ЯМР  $^1\text{H}$  кристаллизационных молекул воды, и узкую компоненту с полушириной 2—3 кГц при 200—350 К. Узкая компонента соответствует молекулам, характеризующимся высокой диффузионной подвижностью и/или наличием межмолекулярного протонного обмена. Конкретизировать вид движений на основании имеющихся данных представляется затруднительным. Относительная интегральная интенсивность узкой компоненты мало зависит от температуры, составляя 40—50 % от общей площади спектра. Ниже 200 К ширина компоненты увеличивается, однако при 150 К спектр все еще не соответствует жесткой решетке (в терминах ЯМР).

Т а б л и ц а 2

Параметры спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  ФФМе

Соединение	Компонента $p_k$				Компонента $p_m$			
	$\delta_{\text{mas}}$ , м.д.	$\delta_{\perp}$ , м.д.	$\delta_{\parallel}$ , м.д.	$I$ , %	$\delta_{\text{mas}}$ , м.д.	$\delta_{\text{iso}}$ , м.д.	$\Delta\nu$ , кГц	$I$ , %
$\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$-3$ — $-37$	49	$-174$	100	—	—	—	—
$\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$21$ — $-27$	62	$-172$	100	—	—	—	—
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	17	79	$-140$	41	$-35$ , $-45$	$-41$	19	59
$\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$-22$	31	$-152$	34	$-66$ , $-59$	$-64$	20	66

П р и м е ч а н и е.  $\delta_{\perp}$ ,  $\delta_{\parallel}$  — перпендикулярная и параллельная компоненты тензора магнитного экранирования фтора;  $\delta_{\text{mas}}$  — ХС, определенные по данным ЯМР ВМУ;  $\Delta\nu$  — дублетное расщепление;  $I$  — относительные интегральные интенсивности компонент.

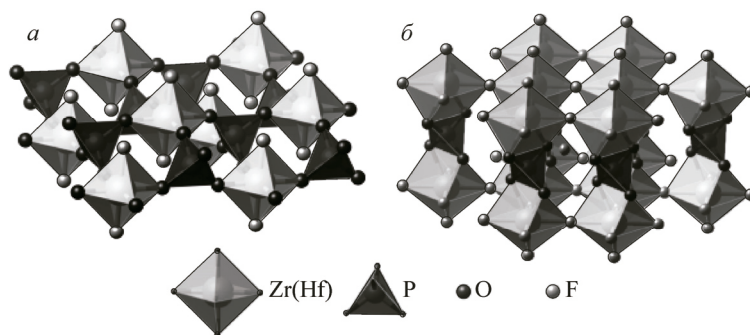


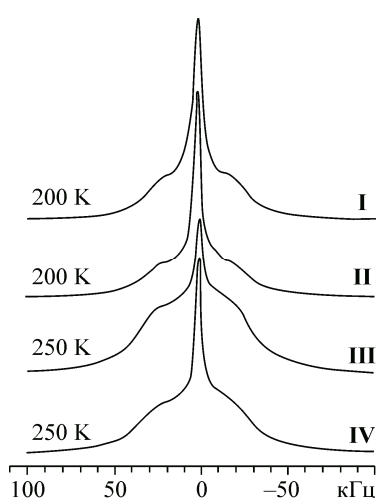
Рис. 3. Схемы структурных фрагментов  $\text{MnHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $\text{CsMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (б)

Таким образом, структура ФФМе I и II согласно составу, ЯМР и литературным данным состоит из слоев, состоящих из атомов Me, соединенных атомами кислорода фосфатных групп, причем каждый тетраэдр  $\text{PO}_4$ -группы связан с четырьмя атомами Me вершинами. К каждому атому Me может быть присоединено по два концевых атома фтора как в *цис*-, так и в *транс*-положениях. Слои связаны водородными связями, при этом КЧ Me равно шести, а Me образует полиэдр  $\text{Zr(Hf)O}_4\text{F}_2^{6-}$  (см. рис. 3, а).

Спектры ЯМР ВМУ  $^{31}\text{P}$  соединений III и IV (см. рис. 1) содержат по одному пику, смещенному в область более слабого магнитного поля по сравнению с приводившимися выше литературными данными для цирконатов и гафнатов соответственно. Вероятно, особенности магнитного экранирования фосфора в данных соединениях вызваны влиянием ионов фтора (оттягиванием электронной плотности с центрального атома). Анизотропия магнитного экранирования ядер фосфора, как и в случае ФФМе I и II, невелика, из чего следует, что фосфатные ионы связывают атомы переходного металла по двум симметричным ребрам, т.е. все атомы кислорода являются мостиковыми.

Соединения III и IV по данным РФА изоструктурны [3, 4]. В их ИК спектрах имеет место также только одна полоса валентных колебаний  $\nu_3(\text{PO}_4)$  с небольшим расщеплением [3, 5, 7]. Такой характер спектров свидетельствует о существовании практически неискаженных симметричных тетраэдров  $\text{PO}_4$ -групп. Учитывая их симметричность, мостиковый характер и состав соединений, полагаем, что фосфатные ионы связывают атомы переходного металла по двум ребрам, образуя димеры.

В спектрах ЯМР ВМУ  $^{19}\text{F}$  соединений III и IV (см. рис. 2, б) наблюдается по три сигнала, соответствующие сдвиги приведены в табл. 2. Изменения формы статических спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  этих образцов в диапазоне температур 150—350 К незначительны и, вероятно, вызваны изменениями вклада диполь-дипольных взаимодействий с подвижными протонами. Спектры могут



быть представлены в виде суммы трех компонент. Компонента, форма которой описывается функцией (1), соответствует концевым атомам фтора. Максимумы спектральной линии при  $-20$  и  $-56$  м.д. в соединении циркония и  $-43$  и  $-78$  м.д. в гафниевом аналоге (см. рис. 2, а, кривые 3 и 4) соответствуют атомам фтора, химическое экранирование которого близко к изотропному, т.е. мостиковым. Отклонение максимумов спектральной линии от величин изотропных сдвигов, полученных из ЯМР ВМУ, определяется диполь-дипольными взаимодействиями ядер фтора. Расстояние фтор—фтор ( $r$ ), вычисленное по формуле  $\alpha = 3\gamma\hbar/4r^3$  [22] из величины дублетного расщепления  $\alpha$  ( $\alpha = 2,4$  Гс) равно

Рис. 4. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\text{RbHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{CsHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (II),  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (III),  $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (IV)

2,56 Å. Предлагаемая интерпретация спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  приведена на рис. 2, *a*, кривая 4. Компоненте статического спектра ЯМР  $r_{\text{к}}$  (концевым атомам) соответствует сигнал ЯМР ВМУ с ХС –2 м.д. для соединения **IV**, а компонентам  $r_{\text{м}}$  (мостиковым атомам) — сигналы –66 и –59 м.д. Центры тяжести компонент  $r_{\text{к}}$  и  $r_{\text{м}}$  хорошо соответствуют ХС сигналов ЯМР ВМУ. Форма огибающей боковых линий (см. рис. 2, *a*, кривая 4') также свидетельствует о значительной величине анизотропии экранирования концевых атомов фтора, относящихся к компоненте  $r_{\text{к}}$  и изотропном экранировании мостикового фтора в позициях  $r_{\text{м}}$ .

Величины компонент тензора магнитного экранирования фтора ( $\delta_{\perp}$ ,  $\delta_{\parallel}$ ), химических сдвигов, определенных по данным ЯМР ВМУ  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{мас}}$ ), дублетного расщепления ( $\Delta\nu$ ) и относительных интегральных интенсивностей компонент, определенных из статических спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ , приведены в табл. 2. Как можно видеть из таблицы, составляющая  $\delta_{\perp}$  компоненты  $r_{\text{к}}$  и изотропный сдвиг компоненты  $r_{\text{м}}$  для соединения гафния находятся в области более сильного магнитного поля по сравнению с величинами, полученными для соединений циркония. Соотношение интегральных интенсивностей компонент, близкое к 1:2, соответствует отношению числа концевых атомов фтора в структуре соединений к числу мостиковых, что отражено на рис. 3, *б*.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **III** и **IV** при температуре 150 К представляют собой пейковский дублет с расщеплением  $2\alpha$ , равным 52 кГц (см. рис. 4). При более высокой температуре в спектре появляется узкая компонента, интегральная интенсивность которой монотонно возрастает. Полуширина этой компоненты (3—5 кГц) позволяет отнести ее к резонансу протонов или молекул воды, характеризующихся высокой диффузионной подвижностью. При температуре 350 К интенсивность узкой компоненты для обоих соединений составляет 75 % от общей площади спектра. Растянутый по температуре переход линии ЯМР к диффузионному сужению объясняется, по-видимому, структурной неэквивалентностью (формированием водородных связей различной прочности) и, как следствие, различной энергией активации диффузии.

Основываясь на известных и полученных экспериментальных данных можно предположить, что структура ФФМе **III** и **IV** состоит из димеров, образованных атомами четырехвалентного металла и фосфатной группы и соединенных двойными мостиками фтора в бесконечные слои (см. рис. 3, *б*). КЧ Ме равно семи, а его координационный полиэдр имеет вид  $\text{MeO}_2\text{F}_3^{5-}$ . Слои связаны в трехмерный каркас ионами цезия и молекулами воды, образующих водородную связь  $\text{O}—\text{H}\dots\text{F}$  с концевыми атомами фтора. Отсутствие молекул воды, координированных к цирконию, и наличие водородных связей воды с фтором подтверждается данными ИКС [6]. Все атомы кислорода являются мостиковыми, соединяя атомы фосфора и переходного металла.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное ЯМР исследование позволило сделать обоснованные предположения о строении фторофосфатометаллатов  $\text{MnF}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) и  $\text{CsMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ). Структура соединений образована полиэдрами  $\text{MeO}_4\text{F}_2^{6-}$  (**I**, **II**) и  $\text{MeO}_2\text{F}_3^{5-}$  (**III**, **IV**), объединенными между собой фосфатными анионами, причем все атомы кислорода фосфатных групп являются мостиковыми. В ФФМе **I** и **II** все атомы фтора концевые. В ФФМе **III** и **IV** мостиковыми являются 2/3 атомов фтора, одну треть составляют концевые атомы. Сходство спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  каждой пары соединений подтверждает данные РФА и ИК спектроскопии относительно их изоструктурности. Установлено наличие нескольких типов кристаллизационной воды, часть из которых характеризуется высокой диффузионной подвижностью и/или наличием межмолекулярного протонного обмена.

Авторы выражают благодарность С.П. Габуде за идею проведения настоящего исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я., Щур Т.Е. // Журн. неорганической химии. – 2012. – **57**, № 4. – С. 554.
2. Годнева М.М., Михайлова Н.Л. // Журн. неорганической химии. – 2012. – **57**, № 6. – С. 949.
3. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Рыськина М.П., Пахомовский Я.А. // Журн. неорганической химии. – 2012. – **57**, № 7. – С. 1107.
4. Годнева М.М., Беляевский А.Т., Залкинд О.А. // Журн. неорганической химии. – 2012. – **57**, № 12. – С. 1709.
5. Годнева М.М., Борозновская Н.Н., Михайлова Н.Л. // Журн. неорганической химии. – 2013. – **58**, № 5. – С. 571.
6. Годнева М.М., Борозновская Н.Н., Михайлова Н.Л., Залкинд О.А. // Журн. неорганической химии. – 2013. – **58**, № 7. – С. 1.
7. Годнева М.М., Залкинд О.А., Беляевский А.Т. // Журн. структурной химии. – 2013. – **54**, № 4. – С. 651.
8. Годнева М.М., Борозновская Н.Н. // Перспективные материалы. – 2014. – № 6. – С. 32.
9. Amatucci G.G., Pereira N. // J. Fluor. Chem. – 2007. – **128**. – P. 243.
10. Иванов-Шуц А.К., Мурич И.В. Ионика твердого тела: в 2 т. – СПб.: изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. – Т. 1.
11. Mudrakovskii I.L., Shmachkova V.P., Kotsarenko N.S., Mastikhin V.M. // J. Phys. Chem. Sol. – 1986. – **47**. – P. 335.
12. Turner G.L., Smith K.A., Kirkpatrick R.J., Oldfield E. // J. Magn. Res. – 1986. – **70**. – P. 408.
13. Ahmatouch R., Arsalane S., Kacimi M., Ziyad M. // Mater. Res. Bull. – 1997. – **32**. – P. 755.
14. Wloka M., Troyanov S.I., Kemnitz E. // J. Solid State Chem. – 2000. – **149**. – P. 21.
15. Vivani R., Alberti G., Costantino F., Nocchetti M. // Micropor. Mesopor. Materials. – 2008. – **107**. – P. 58.
16. Сафронов Д.В., Стенина И.А., Максимычев А.В., Шестаков С.Л., Ярославцев А.Б. // Журн. неорганической химии. – 2009. – **54**, № 11. – С. 1776.
17. Youngman R.E., Sen S. // Solid State Nucl. Magn. Res. – 2005. – **27**. – P. 77.
18. Гайворонская К.А., Герасименко А.В., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Кавун В.Я. // Журн. неорганической химии. – 2013. – **58**, № 2. – С. 226.
19. 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.
20. Зеер Э.П., Зобов В.Е., Фалалеев О.В. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. – Новосибирск: Наука, 1991.
21. Габуда С.П., Земсков С.В. Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях. – Новосибирск: Наука, 1976.
22. Абрагам А. Ядерный магнетизм. – М.: Иностранная литература, 1963.