ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

*2016. Том 57, № 2* *Февраль – март* *С. 353 – 358*

УДК 546.831′832.4′161′185:543.429.23 *Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды*

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КИСЛЫХ ФТОРОФОСФАТОЦИРКОНАТОВ (ГАФНАТОВ) ПО ДАННЫМ ЯМР $^{19}$F, $^{31}$P, $^{1}$H

**А.Б. Слободюк[1], В.Я. Кавун[1], М.М. Годнева[2]**

[1]*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
[2]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты, Россия*
E-mail: motov@chemy.kolasc.net.ru

*Статья поступила 18 сентября 2015 г.*

Методом ЯМР $^{31}$P, $^{19}$F, $^{1}$H исследованы фторофосфатометаллаты составов $K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$, $Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$, $Rb_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$, $CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3\cdot 2H_2O$. Установлено, что протоны входят в состав гидрофосфатных групп, а атомы фтора занимают концевые позиции в окружении четырехвалентного металла. Предложены схемы кристаллического строения фторофосфатометаллатов. Установлено, что молекулы воды в $CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3\cdot 2H_2O$ связаны сильной водородной связью с протоном фосфатной группы и характеризуются низким энергетическим барьером молекулярных движений.

DOI: 10.15372/JSC20160214

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

Структурные особенности некоторых фосфатоцирконатов (гафнатов) приводят к появлению у них практически важных свойств: рентгенолюминесцентных [ 1 ], сорбционных [ 2 ], ионной проводимости [ 3 ]. Расширение этого класса соединений, получение соединений с новыми свойствами может быть достигнуто за счет комбинирования двух типов анионов в их структуре. Фторофосфатометаллаты лития и натрия используются в качестве катодных материалов [ 4 ]. Ранее был выделен ряд кислых фторофосфатоцирконатов (гафнатов) (ФФМе) щелочных металлов [ 5—10 ]. Определение их структуры методом рентгеноструктурного анализа затруднено из-за малых размеров кристаллов. ИК спектры $M^{I}_3M^{IV}_3F_3(HPO_4)_3(PO_4)_2$ ($M^{I}$ — K, Rb; $M^{IV}$ — Zr, Hf) в области колебаний $\nu_3(PO_4^{3-})$ 900—1300 см$^{-1}$ содержат всего две полосы, из которых одну (1050 см$^{-1}$) относят к $\nu_3(PO_4^{3-})$, а вторую (1220 см$^{-1}$) — к $\delta$(POH), при этом формуле соединения $K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$ приписан вид $K_3Zr_3F_3(HPO_4)_3(PO_4)_2$ [ 5—7 ]. Гафниевый аналог с рубидием представлен как кристаллосольват [ 8 ] на том основании, что в ИК спектрах, кроме двух полос $\nu_3$ ($PO_4^{3-}$), отсутствуют полосы в области 700—900 и 860—915 см$^{-1}$, относящиеся к колебаниям $\gamma$(POH) и $\nu$(PO(H)) соответственно [ 11 ]. В настоящей работе для получения информации о строении и истинных формулах ФФМе был применен метод ЯМР.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Статические и MAS спектры ЯМР ядер $^{19}$F, $^{1}$H, $^{31}$P записывали на спектрометре Bruker Avance AV-300 в магнитном поле 7,05 Тл. Для регистрации спектров MAS использовали частоты вращения $\nu_{mas}$ 12 ($^{1}$H, $^{31}$P), 14 ($^{19}$F) и 16 ($^{1}$H) кГц, ротор диаметром 4 мм и метод спинового

© Слободюк А.Б., Кавун В.Я., Годнева М.М., 2016

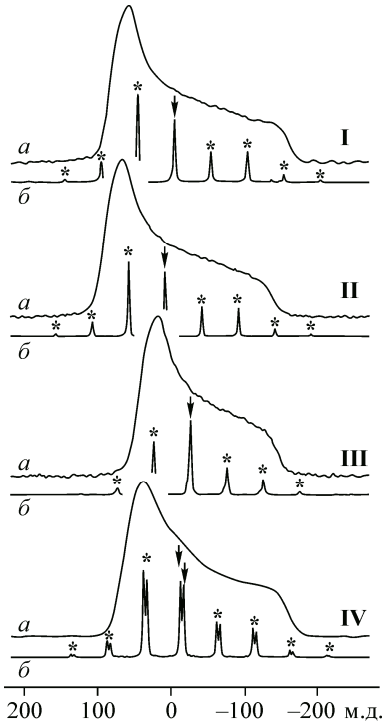


*Рис. 1.* Статические (*а*) и MAS (*б*) спектры ЯМР $^{19}F$ соединений **I—IV**. Изотропные сдвиги помечены на спектрах MAS стрелками. $T = 300$ K. Звездочками отмечены боковые полосы от вращения образца

эха Хана, синхронизированного с периодом вращения. В качестве эталонов химических сдвигов (ХС) использовали $CFCl_3$ ($^{19}F$), тетраметилсилан ($^{1}H$) и 1М водный раствор $H_3PO_4$ ($^{31}P$). Ошибки определения ХС по спектрам MAS составляли 1 м.д. для $^{19}F$ и 0,2 м.д. для $^{31}P$. Определение компонент тензора магнитного экранирования $^{19}F$ с точностью 5 м.д. и относительных интегральных интенсивностей компонент в спектрах ЯМР $^{1}H$ с точностью 10 % осуществляли по оригинальной программе при помощи подгонки расчетных кривых к статическим спектрам по методу наименьших квадратов. Установку температуры в эксперименте MAS ЯМР проводили с учетом нагрева образца от вращения, точность установки температуры при записи статических и MAS спектров составляла 5 K.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**ЯМР $^{19}$F.** Вид спектров ЯМР $^{19}F$ (рис. 1) $K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$ (**I**), $Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$ (**II**), $Rb_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$ (**III**), $CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (**IV**) указывает на то, что основным вкладом в форму линии является анизотропия химического экранирования. Тензор магнитного экранирования фтора является аксиально-симметричным с величиной анизотропии ~170—230 м.д. (50—65 кГц), тогда как постоянная изотропного уширения, определяемая диполь-дипольными взаимодействиями фтора с другими ядрами, имеет порядок 10 кГц. В диапазоне температур 150—320 K спектры ЯМР $^{19}F$ описываемых соединений остаются неизменными. Как показывает анализ спектров ЯМР $^{19}F$ соединений циркония, асимметричная форма линии ЯМР $^{19}F$ и значительная анизотропия экранирования соответствуют концевым атомам фтора, входящим в координацию металла-комплексообразователя [ 12 ].

Этот вывод подтверждается и результатами анализа спектров MAS ЯМР: в спектрах соединений **I—III** наблюдается только один сигнал, ХС которого свидетельствует о координации иона фтора к атомам Zr и Hf [ 12, 13 ]. Спектр ЯМР соединения **IV** состоит из двух компонент равной интенсивности, отстоящих друг от друга на 4,2 м.д. (1190 Гц). Наличие двух линий вызвано, по всей видимости, существованием в структуре соединения **IV** двух неэквивалентных позиций концевых атомов фтора, координированных к двум неэквивалентным атомам гафния.

Как можно видеть из табл. 1, тензоры ХС зависят от природы катиона и центрального атома. Компонента $\delta_\perp$ для соединений гафния находится в области более сильного магнитного поля,

Таблица 1

*Параметры спектров* ЯМР $^{19}F$ ФФМе

| Соединение | $\delta_{mas}$, м.д. | $\delta_{iso}$, м.д. | $\delta_\perp$, м.д. | $\delta_\parallel$, м.д. |
|---|---|---|---|---|
| $K_3Zr_3H_3F_3(PO_4)_5$ (**I**) | –4,4 | –10 | 73 | –159 |
| $Rb_3Zr_3H_3F_3(PO_4)_5$ (**II**) | 7,9 | 8 | 79 | –137 |
| $Rb_3Hf_3H_3F_3(PO_4)_5$ (**III**) | –25 | –27 | 32 | –143 |
| $CsHf_2H_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (**IV**) | –12, –17 | –20 | 49 | –161 |

Примечание. $\delta_{mas}$ — ХС, определенные по данным MAS ЯМР; $\delta_{iso}$ — центр тяжести спектра широких линий; $\delta_\perp$, $\delta_\parallel$ — перпендикулярная и параллельная компоненты тензора магнитного экранирования фтора.

Таблица 2

*Отнесение сигналов в спектрах* MAS ЯМР $^{31}$P

| Соединение | Сдвиг, м.д. | Интегр. интенс., % | Отнесение |
|---|---|---|---|
| $K_3Zr_3F_3(HPO_4)_3(PO_4)_2$ (**I**) | –20 | 62 | $HPO_4^{2-}$ |
| | –25 | 38 | Zr—$PO_4$—Zr |
| $Rb_3Zr_3F_3(HPO_4)_3(PO_4)_2$ (**II**) | –21,5 | 66 | $HPO_4^{2-}$ |
| | –25,5 | 34 | Zr—$PO_4$—Zr |
| $Rb_3Hf_3F_3(HPO_4)_3(PO_4)_2$ (**III**) | –15,2 | 63 | $HPO_4^{2-}$ |
| | –18,4 | 30 | Hf—$PO_4$—Hf |
| $CsHf_2F_2(HPO_4)_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (**IV**) | –12,8 | 33 | $HPO_4^{2-}$ |
| | –14,5 | 32 | $HPO_4^{2-}$ |
| | –17,8 | 18 | Hf—$PO_4$—Hf |
| | –19 | 17 | Hf—$PO_4$—Hf |

за счет чего анизотропия экранирования уменьшается, центр тяжести спектра смещается в область сильного поля на величину около 20 м.д., что соответствует данным [ 13 ].

**ЯМР $^{31}$P.** Спектры MAS ЯМР $^{31}$P соединений **I—III** (рис. 2) содержат два хорошо разрешенных сигнала. Соотношение интенсивностей сигналов (табл. 2) близко к 3:2. Относительный сдвиг сигналов, вызванный замещением внешнесферного катиона, противоположен наблюдающемуся для фтора: сигнал соединения рубидия находится в более сильном магнитном поле относительно ФФМе калия. То же самое можно сказать относительно соединения циркония по сравнению с его гафниевым аналогом. Спектр ЯМР $^{31}$P ФФМе **IV** имеет удвоенные линии, как и спектр ЯМР $^{19}$F. Причина удвоения линий, очевидно, та же, что и для спектров $^{19}$F — наличие двух неэквивалентных позиций фторофосфатогафнатных ионов. Интегральные интенсивности

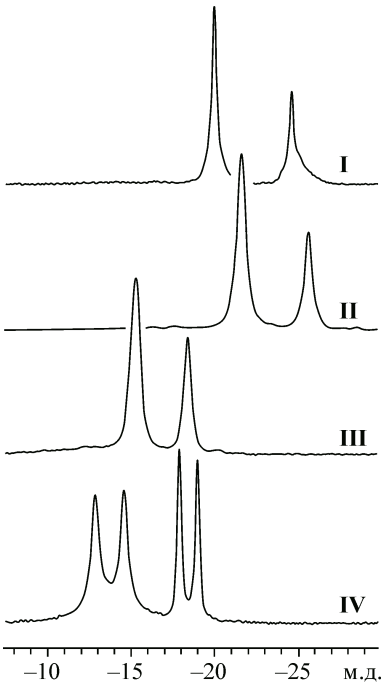


*Рис. 2*. Спектры MAS ЯМР $^{31}$P соединений **I—IV**. $T$ = 300 K

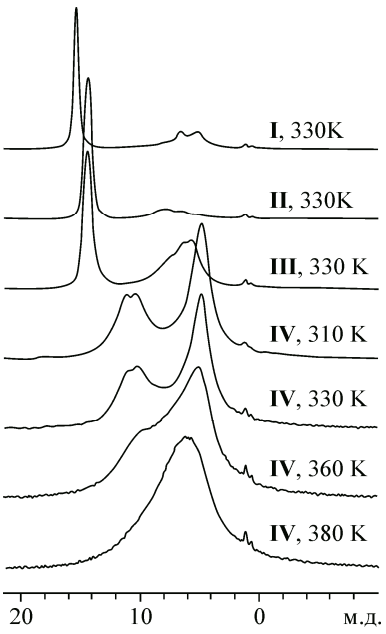


*Рис. 3*. Спектры MAS ЯМР $^{1}$H соединений **I—III** ($\nu_{mas}$ = 16 кГц) и **IV** ($\nu_{mas}$ = 12 кГц)

пар сигналов, соответствующих ионам $HPO_4^{2-}$ и $PO_4^{3-}$ (см. табл. 2), соотносятся приблизительно как 2:1. Можно предположить, что неэквивалентность комплексных анионов (расщепление линий) вызвана чередованием ионов цезия и молекул воды во внешней сфере, в то время как ближайшее окружение атомов гафния имеет близкую геометрию.

Применение метода переноса поляризации подтверждает отнесение линий в спектрах ЯМР $^{31}$P, сделанное на основании анализа интегральных интенсивностей сигналов ЯМР. Во всех спектрах, полученных с применением переноса поляризации, происходит существенное перераспределение интенсивностей сигналов в пользу сигнала, расположенного в более слабом магнитном поле. Очевидно, что это вызвано более благоприятными условиями для переноса поляризации с ядер $^1$H на ядра $^{31}$P в гидрофосфат-ионе по сравнению с фосфат-ионом.

**ЯМР $^1$H.** Спектры MAS ЯМР $^1$H соединений **I—III** содержат две компоненты (рис. 3, **I—III**). Компонента с ХС 15,5 (**I**) и 14,5 м.д. (**II**, **III**) относится к протону гидрофосфатной группировки. Величина сдвига соответствует наличию сильной водородной связи (расстояние O—H···O можно оценить как равное 2,5 Å в случае образования связи с кислородом [ 14 ]). Компонента сложной формы с центром тяжести при 5,9—7,0 м.д. принадлежит, по всей вероятности, протонам сорбированных молекул воды. Наличие молекул воды в соединении подтверждается присутствием полос валентных и деформационных колебаний молекул воды в ИК спектрах указанных соединений [ 5, 8, 15 ].

Статические спектры ЯМР $^1$H соединений **I—III** и характер их температурных трансформаций схожи между собой. При температуре 140—150 K спектр состоит из основания (рис. 4, компонента *а*) с полушириной около 60 кГц и несколько асимметричной центральной компоненты *б*, полуширина которой составляет ~15 кГц. Форма компоненты описывается сверткой прямоугольника и гауссовой функции (функция Абрагама). При температуре 200 K для соединений **I** и **III** и 300 K для соединения **II** в спектре возникает узкая компонента *в* с полушириной около 1,8 кГц. С повышением температуры площадь компоненты *а* уменьшается до нуля, а *в* — возрастает до 25—40 % при 320 K и остается приблизительно постоянной до температуры 370 K. Ширина компоненты *а* и положение центра тяжести компоненты *в* позволяют отнести их к протонам сорбированных молекул воды, характеризующихся высокой подвижностью. Компонента *б*, таким образом, относится к протонам гидрофосфатных группировок, не участвующих в обмене. В процессе удаления сорбированной воды при 370—420 K (см. рис. 4) интенсивность компоненты *в* уменьшается до 3—10 % от общей площади спектра, а при выдерживании образца в условиях атмосферной влажности форма спектров ЯМР $^1$H возвращается к исходной.

Спектры MAS ЯМР соединения **IV** (см. рис. 3) содержат три компоненты. Компоненты при 11,3 и 10,1 м.д. относятся к протонам гидрофосфатных группировок, а при 4,9 м.д. — к молекулам кристаллизационной воды. Интегральные интенсивности компонент при температуре 310 K относятся как 1:1:3. Недостаточная интенсивность сигнала, относящегося к $H_2O$, объясняется, по-видимому, началом протонного обмена (см. рис. 3). Трансформация статических спектров ЯМР $^1$H соединения **IV** (рис. 5) происходит во всем изученном интервале температур, что говорит о наличии движений протонов или содержащих их атомных групп, сохраняющихся при 135 K. При температурах 200—370 K спектры содержат в качестве компоненты пейковский дублет с величиной расщепления 2α, равной 12 кГц. Данная величина в ~4 раза меньше той, которая характерна для молекул кристаллизационной воды. Уменьшение расщепления пейковского дублета, как правило, происходит вследствие реориентации моле-

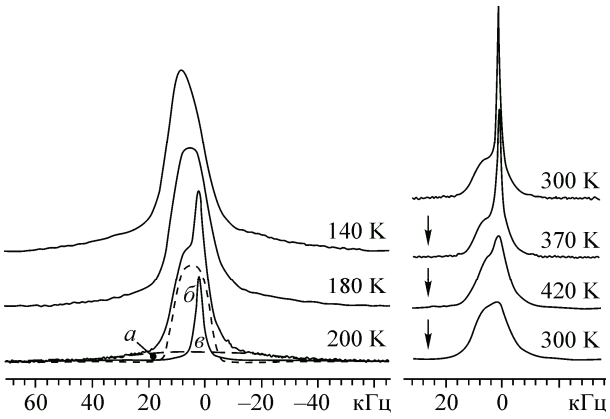


*Рис. 4.* Спектры ЯМР $^1$H соединения **I** при различных температурах.
Стрелками указан порядок проведения экспериментов

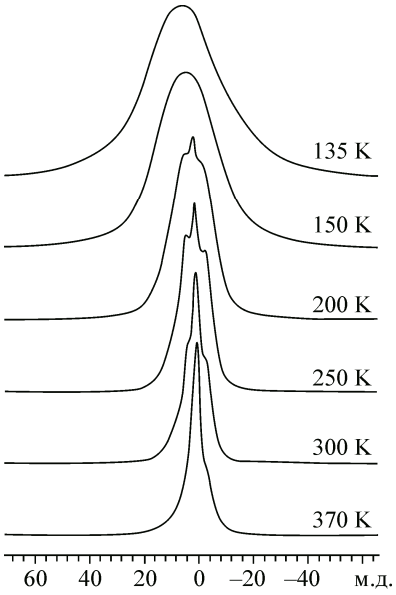


*Рис. 5*. Спектры ЯМР $^1$H соединения **IV** при различных температурах

кул воды по двум или большему числу положений, что может быть совмещено с их трансляционной диффузией [ 16, 17 ]. В данном случае ситуация, вероятно, является более сложной. Учитывая, что при всех температурах спектр ЯМР $^1$H содержит центральную компоненту, которую нельзя отнести к протонам гидрофосфатных групп из-за существенного несоответствия интенсивности, можно заключить, что в соединении имеет место диполь-дипольное взаимодействие нечетного числа протонов. Вероятнее всего, это происходит за счет образования водородной связи кислород воды—группа OH гидрофосфат-иона, в результате чего формируется ион $H_3O^+$. В пользу этого предположения говорит и то, что спектры ЯМР $^{19}$F не испытывают температурных трансформаций. Последнее означает, что атом фтора не участвует в образовании водородной связи с реориентирующимися молекулами воды. Оценка расстояния O—H···O [ 14 ] в этом случае дает величину 2,65 Å и соответствует сильной водородной связи. Движения протонов, входящих в ион гидроксония, могут включать перескоки вдоль водородной связи и реориентацию $H_2O$, а при более высоких температурах имеет место обмен протонов $H_2O$ и $HPO_4$. Это приводит к трансформации тензоров диполь-дипольных взаимодействий в системе, состоящей из трех протонов и одного ядра атома фосфора. Анализ возможных вариантов таких движений и расчет соответствующих им спектров ЯМР требует отдельного рассмотрения.

Таким образом, в ФФМе $M^I_3H_3M^{IV}_3F_3(PO_4)_5$ ($M^I$ — K, Rb; $M^{IV}$ — Zr, Hf) имеются только концевые атомы фтора, ионы $PO_4^{3-}$ и $HPO_4^{2-}$. Сходство спектров ЯМР, данные ИК, РФА позволяют заключить, что эти соединения изоструктурны либо имеют сходное строение. Учитывая то, что характерным координационным числом циркония по кислороду является 6, можно предложить следующую схему строения ФФМе **I—III** (рис. 6, *а*). Структура построена из слоев, в которых каждый атом $M^{IV}$ соединен мостиковой связью с тремя гидрофосфатными и двумя фосфатными ионами. Шестое координационное место при атоме $M^{IV}$ занимает фтор. Один из атомов кислорода фосфатных групп является концевым, таким образом и $PO_4^{3-}$, и $HPO_4^{2-}$ связывают по три атома $M^{IV}$. Формулы соединений следует писать в виде $M^I_3M^{IV}_3F_3(HPO_4)_3(PO_4)_2$.

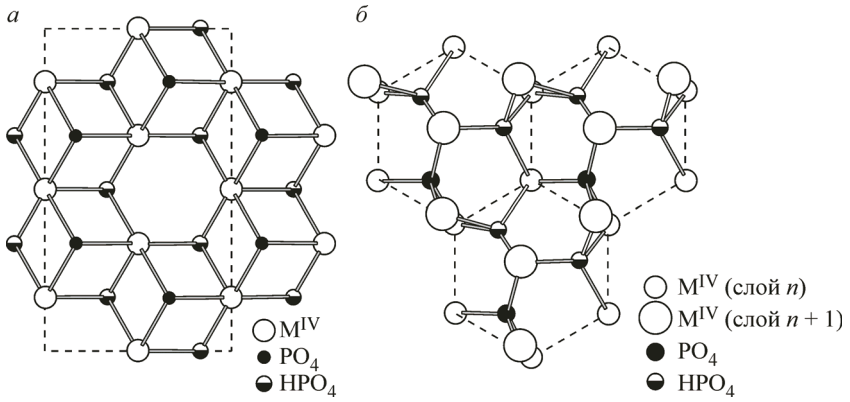


*Рис. 6*. Предложенные схемы структурных фрагментов фторофосфатометаллатов $M^I_3M^{IV}_3F_3(HPO_4)_3(PO_4)_2$ (*а*), $CsM^{IV}_2F_2(HPO_4)_2PO_4\cdot 2H_2O$ (*б*).

На рис. *а* пунктиром обозначена элементарная ячейка, на рис. *б* пунктир связывает атомы $M^{IV}$ слоя *n*. Катионы, молекулы воды, атомы кислорода и фтора для упрощения рисунка не показаны

ФФМе **IV** может иметь строение, аналогичное соединениям, относящимся к типу NZP (NASICON). Известно соединение $CsZr_2(PO_4)_3$ [ 18 ], изоструктурное соответствующему гафнату, в который ФФМе **IV** переходит при прокаливании [ 19 ]. Данный структурный тип характеризуется наличием незанятых катионных позиций, которые обеспечивают высокую подвижность последних. Объем незанятых позиций достаточен для размещения еще двух катионов при сохранении структуры NASICON. В качестве примера можно привести соединение $Li_3Ti_2(PO_4)_3$, полученное из $LiTi_2(PO_4)_3$ при помощи химического или электрохимического интеркалирования [ 20 ]. Можно предположить, что и в соединении **IV** молекулы воды занимают структурные позиции катионов. На рис. 6, *б* представлена схема структурного фрагмента соединения. Наличие избытка структурных позиций приводит к тому, что подвижность молекул воды в соединении достаточно высока. Чередование ионов цезия и молекул воды, вероятно, приводит к неэквивалентности атомов $M^{IV}$ соседних ″слоев″, обозначенных на рис. 6, *б* как *n* и *n*+1. Роль протонов и фтора аналогична описанной для соединений **I—III**: вместо части связей P—O—Zr в NZP, в ФФМе **IV** имеются фрагменты P—OH и F—Zr. Формулу соединения **IV** следует записывать в виде $CsHf_2F_2(HPO_4)_2(PO_4)\cdot 2H_2O$.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что атомы фтора в соединениях $M^{I}_3M^{IV}_3F_3(HPO_4)_3(PO_4)_2$ и $CsHf_2F_2(HPO_4)_2\times$ $\times(PO_4)\cdot 2H_2O$ занимают концевые позиции в координационном окружении переходного металла, а протоны входят в состав гидрофосфатных анионов. Сходство спектров ЯМР $^{19}F$, $^{31}P$, $^{1}H$ ФФМе **I—III** позволяет предполагать, что они изоструктурны. Предложены возможные варианты строения фторофосфатометаллатных каркасов соединений. Установлено, что ФФМе **I—III** характеризуются тенденцией к адсорбции молекул воды. В соединении **IV** протоны гидрофосфатных групп образуют водородные связи с подвижными молекулами воды, входящими в его состав.

## *СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ*


1. *Годнева М.М., Борозновская Н.Н.* // Перспективные материалы. – 2014. – № 6. – С. 32 – 41.
2. *Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. – 1997. – **66**, № 7. – С. 641 – 660.
3. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела: в 2 т. – СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2000. – Т. 1. – 616 с.
4. *Amatucci G.G., Pereira N.* // J. Fluorine Chemistry. – 2007. – **128**. – P. 243 – 262.
5. *Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я.* // Журн. неорган. химии. – 2008. – **53**, № 10. – С. 1770 – 1775.
6. *Годнева М.М., Мотов Д.Л., Борозновская Н.Н., Кузнецов В.Я.* // Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**, № 12. – С. 1957 – 1962.
7. *Годнева М.М.* // Журн. неорган. химии. – 2014. – **59**, № 2. – С. 160 – 165.
8. *Годнева М.М., Михайлова Н.Л.* // Журн. неорган. химии. – 2012. – **57**, № 6. – С. 949 – 956.
9. *Годнева М.М., Мотов Д.Л., Рыськина М.П., Пахомовский Я.А.* // Журн. неорган. химии. – 2012. – **57**, № 7. – С. 1107 – 1114.
10. *Годнева М.М., Беляевский А.Т., Залкинд О.А.* // Журн. неорган. химии. – 2012. – **57**, № 12. – С. 1709 – 1714.
11. *Атлас* инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. – М.: Наука, 1981. – 248 с.
12. *Youngman R.E., Sen S.* // Solid State Nuclear Magn. Res. – 2005. – **27**. – P. 77 – 89.
13. *Буслаев Ю.А., Тарасов В.П., Петросянц С.П.* // Журн. структур. химии. – 1968. – **9**, № 2. – С. 198 – 201.
14. *Yesinowski J.P., Eckert H.* // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – **109**. – P. 6274 – 6282.
15. *Годнева М.М., Залкинд О.А., Беляевский А.Т.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 4. – С. 651 – 656.
16. *Габуда С.П., Лундин А.Г.* // Журн. эксперим. теор. физики. – 1968. – **55**. – С. 1066 – 1076.
17. *Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Габуда С.П.* // Физика твердого тела. – 1969. – **11**. – С. 2248 – 2251.
18. *Гобечия Е.Р., Кабалов Ю.К., Петьков В.И., Суханов М.В.* // Кристаллография. – 2004. – **49**, № 5. – С. 829 – 834.
19. *Годнева М.М., Борозновская Н.Н., Михайлова Н.Л.* // Журн. неорган. химии. – 2013. – **58**, № 5. – С. 571 – 577.
20. *Aatiq A., Menetrier M., Croguennec L., Suard E., Delmas C.* // J. Mater. Chem. – 2002. – **12**. – P. 2971 – 2978.