

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.82'161

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФТОРИДОТИТАНАТА(IV) ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ С ДИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Р.Л. Давидович<sup>1</sup>, В.В. Ткачев<sup>2</sup>, В.Б. Логвинова<sup>1</sup>, В.И. Костин<sup>1</sup>,  
В. Ставила<sup>3</sup><sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: davidovich@ich.dvo.ru

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

E-mail: vatka@icp.ac.ru

<sup>3</sup>Сандийские национальные лаборатории, Ливермор, Калифорния, США

E-mail: vstavila@gmail.com

Статья поступила 26 сентября 2013 г.

С доработки — 15 февраля 2014 г.

Впервые синтезирован и структурно исследован фторидотитанат(IV) тетраметиламмония  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ti}_2\text{F}_{11}][\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]$  с двумя димерными комплексными анионами различного состава. Разупорядоченная кристаллическая структура  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ti}_2\text{F}_{11}] \times [\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]$  образована димерными комплексными анионами  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  и  $[\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  в отношении 1:1 и катионами тетраметиламмония  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ , каждый с фактором заселенности 0,5. Чередующиеся в структурной позиции с фактором заселенности 0,5 димерные комплексные анионы формируют псевдо-димерный анион  $\{(\text{Ti}_2\text{F}_{11})_{0,5}(\text{Ti}_2\text{F}_9 \times (\text{H}_2\text{O})_2)_{0,5}\}^{2-}$ , заряд которого компенсирован разупорядоченными катионами  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ . Водородными связями  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$  димерные комплексные анионы  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  и  $[\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  объединяются в полимерные ленты, между которыми расположены катионы  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ .

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, фторидотитанат(IV), тетраметиламмоний, димерный комплексный анион, октаэдр, тетраэдр.

Комплексные фториды титана(IV), получаемые из раствора фтористоводородной кислоты, представлены преимущественно гексафторосоединениями. Синтезированы и исследованы многочисленные фторидные комплексные соединения титана(IV)  $\text{M}_x\text{TiF}_6$  ( $x = 1, 2$ ) как с неорганическими одно- и двухвалентными катионами, так и с протонированными катионами органических оснований, имеющие мономерное строение [1 и цитированная литература]. Из водного раствора HF получены также мономерные комплексные фториды  $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NH})[\text{TiF}_5(\text{H}_2\text{O})]$  [1] и  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{H}_2)[\text{TiF}_5(\text{H}_2\text{O})]_2$  [2], содержащие координированные атомом Ti молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  и димерные фторидотитанаты(IV)  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2(\text{H}_3\text{O})[\text{Ti}_2\text{F}_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [3] и  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{H}_2)_2[\text{Ti}_2\text{F}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4]. Более сложные по составу комплексные фториды титана(IV) с анионами  $[\text{Ti}_2\text{F}_9]^-$ ,  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$ ,  $[\text{Ti}_4\text{F}_{18}]^{2-}$ ,  $[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]^{3-}$ ,  $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ ,  $[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]^{3-}$  и  $[\text{Ti}_8\text{F}_{36}]^{4-}$  синтезированы в безводном HF [5–8]. В структурно исследованных комплексных фторидах титана(IV) координационное число атома Ti равно 6 и координационный полиэдр имеет форму октаэдра. Посредством общих вершин или ребер группы  $\text{TiF}_6$  объединяются в димеры, олигомеры или полимерные образования.

В рамках проводимого систематического исследования химии и строения комплексных фторидов переходных металлов IV–V групп Периодической системы и в продолжение работы по синтезу и исследованию комплексных фторидов Zr и Hf с катионом тетраметиламмония

[9, 10] синтезирован ряд новых фторидотитанатов(IV) тетраметиламмония. Настоящее сообщение посвящено исследованию кристаллической структуры одного из вновь синтезированных комплексных фторидов титана(IV) с катионом тетраметиламмония  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4[\text{Ti}_2\text{F}_{11}] \cdot [\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2](\text{N}(\text{CH}_3)_4)$  далее обозначен ТМА).

**Экспериментальная часть.** Синтез исследованного фторидотитаната(IV) тетраметиламмония проводили препаративным методом путем взаимодействия ТМАОН (25 % водный раствор) или ТМАВг с раствором диоксида титана  $\text{TiO}_2$  (анатаз) во фтористоводородной кислоте (40 %) при мольном соотношении исходных компонентов ТМАОН (ТМАВг): $\text{TiO}_2$  1:2 (1—2:2).

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре Xcalibur фирмы (Agilent Technologies), укомплектованном CCD камерой Eos ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор) при 150 К. Структура определена прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы Н локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности и уточнены с использованием модели "наездника" в процедуре МНК. Расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL [11].

После первых стандартных процедур определения структуры было установлено, что независимая часть ее содержит димерную группу  $\text{Ti}_2\text{F}_{11}^{3-}$  в сочетании с двумя положительно заряженными катионами, что противоречило балансу зарядов. Дальнейшее уточнение позиций атомов структуры в анизотропном приближении позволило разделить позиции некоторых из них и установить, что группа  $\text{Ti}_2\text{F}_{11}^{3-}$  имеет сложное строение и представляет собой суперпозицию двух разных по составу димерных групп в отношении 1:1.

Кристаллы  $\text{C}_8\text{H}_{26}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}\text{Ti}_2$  моноклинные:  $M = 452,11$ ,  $a = 10,7241(4)$ ,  $b = 13,7028(5)$ ,  $c = 5,9260(2)$  Å,  $\beta = 90,169(4)^\circ$ ,  $V = 870,82(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , пространственная группа  $C121$ . Размер монокристалла  $0,40 \times 0,35 \times 0,35$  мм,  $\rho(\text{выч.}) = 1,724$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 1,014$  мм<sup>-1</sup>. Интенсивности 6995 рефлексов измерены в интервале углов  $2,97$ — $51,37^\circ$ , GOOF 1,099,  $R$ -факторы по  $F^2 > 4\sigma(F^2)$  равны 0,0287 и 0,0326 соответственно,  $R$ -факторы по всем отражениям составляют 0,0745 и 0,0770 соответственно. CIF-файл, содержащий полную информацию об исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 961604, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Результаты и их обсуждение.** При взаимодействии раствора ТМАОН (25 % водный раствор) или ТМАВг с раствором  $\text{TiO}_2$  во фтористоводородной кислоте (мольное соотношение компонентов 1:2 и 1—2:2 соответственно) были получены кристаллические вещества, которые по данным рентгенофазового анализа, ИК и КР спектроскопии имели абсолютно идентичные рентгенограммы, ИК и КР спектры, что позволило судить об индивидуальности образовавшегося соединения. Состав исследованного соединения  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4[\text{Ti}_2\text{F}_{11}][\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]$  (I) установлен по результатам рентгеноструктурного исследования в сочетании с данными колебательной спектроскопии.

Разупорядоченная кристаллическая структура  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4[\text{Ti}_2\text{F}_{11}][\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]$  образована димерными комплексными анионами  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  и  $[\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  в соотношении 1:1 и катионами  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  с фактором заселенности 0,5. Димерные комплексные анионы  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  и  $[\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  составлены из искаженных октаэдрических групп  $\text{TiF}_6$  и  $\text{TiF}_5(\text{H}_2\text{O})$  соответственно, соединенных в димеры мостиковым атомом F. Расположенный на оси 2 мостиковый атом F формирует симметричные димеры.

Атомы Ti, мостиковый атом F(6), а также 2 атома фтора (F(3) и F(4)) каждого димерного комплексного аниона (см. рисунок) занимают соответственно одинаковые структурные позиции в кристалле. Остальные атомы фтора и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , входящие в состав димерных анионов  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  и  $[\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ , занимают соответственно близкие по отношению друг к другу позиции с фактором заселенности 0,5. Чередующиеся в структурной позиции с фактором заселенности 0,5 димерные комплексные анионы  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  и  $[\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  формируют псевдодимерный анион  $\{(\text{Ti}_2\text{F}_{11})_{0,5}(\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2)_{0,5}\}^{2-}$ , строение которого представлено на рисунке.

Строение псевдо-димерного аниона  
 $\{(\text{Ti}_2\text{F}_{11})_{0,5}(\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2)_{0,5}\}^{2-}$  в структуре I

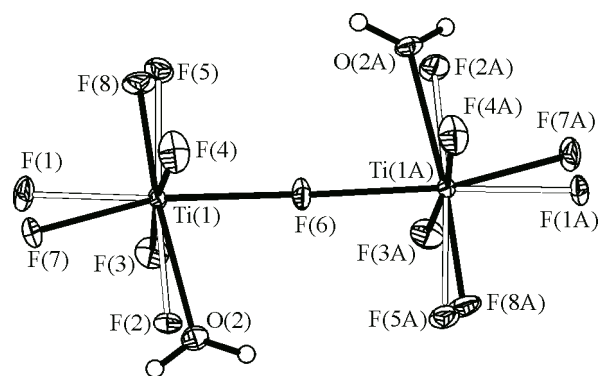
В октаэдрических группах  $\text{TiF}_6$  и  $\text{TiF}_5(\text{H}_2\text{O})$  комплексных анионов соединения I длины связей  $\text{Ti}-\text{F}$  с общими атомами фтора F(3), F(4) и F(6) имеют значения, равные 1,839(2), 1,828(2) и 1,9927(1) Å соответственно. Несколько различаются в этих группах длины остальных связей  $\text{Ti}-\text{F}$ , что обусловлено присутствием в группе  $\text{TiF}_5(\text{H}_2\text{O})$  координированной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . В группе  $\text{TiF}_6$  эти связи изменяются в интервале 1,811(2)—1,903(3) Å, а в группе  $\text{TiF}_5(\text{H}_2\text{O})$  они несколько меньше и составляют 1,737(4) и 1,791(1) Å. Найденные величины длин связей  $\text{Ti}-\text{F}$  в исследованном фторидном комплексном соединении Ti(IV) находятся в согласии с литературными данными [1]. В группе  $\text{TiF}_5(\text{H}_2\text{O})$  длина связи  $\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}$  составляет 2,1252(16) Å, что соответствует значениям длины связи  $\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}$  2,1151(17) и 2,084(3) Å, найденным в изолированных октаэдрических анионах  $[\text{TiF}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$  [1, 2].

Наличие в октаэдрической группе  $\text{TiF}_5(\text{H}_2\text{O})$  координированной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к значительному искажению этой группы по сравнению с группой  $\text{TiF}_6$ . Величины *цис*- и *транс*-углов  $\text{F}-\text{Ti}-\text{F}$  в группе  $\text{TiF}_6$  лежат в интервале 85,11(1)—94,63(8) и 172,4(3)—173,86(4)° соответственно, а в  $\text{TiF}_5(\text{H}_2\text{O})$  этот интервал существенно больше 85,94(8)—100,21(14) и 166,14(6)—173,65(2)°. Отличие в величине *транс*-угла атома фтора с мостиковым атомом F(6) в  $\text{TiF}_5(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{F}-\text{Ti}-\text{F}(6)$  166,14(6)°) по сравнению с величиной соответствующего угла в  $\text{TiF}_6$  (175,95(9)°) указывает на искажение группы  $\text{TiF}_5(\text{H}_2\text{O})$  и по линии  $\text{F}-\text{Ti}-\text{F}(6)$ .

Отрицательные заряды димерных комплексных анионов  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  и  $[\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  компенсируются в структуре разупорядоченными с фактором заселенности 0,5 катионами тетраметиламмония  $[\text{N}(1)(\text{CH}_3)_4]^+$  и  $[\text{N}(2)(\text{CH}_3)_4]^+$ , имеющими идеальное тетраэдрическое строение. Они отличаются друг от друга лишь тем, что расстояние  $\text{N}-\text{C}$  в  $[\text{N}(1)(\text{CH}_3)_4]^+$  больше соответствующего расстояния в катионе  $[\text{N}(2)(\text{CH}_3)_4]^+$  на 0,03 Å.

Атомы O(2) координированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  димерного комплексного аниона  $[\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  образуют с атомами F(5) и F(2) димеров  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  весьма прочные  $\text{OH}\cdots\text{F}$  водородные связи с расстояниями, равными 2,549(4) и 2,593(4) Å. Посредством этих водородных связей димерные комплексные анионы  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  и  $[\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  выстраиваются в практически прямолинейные полимерные ленты (угол  $\text{Ti}-\text{F}-\text{Ti}$  составляет 177,6(2)°), между которыми расположены катионы  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ .

**Заключение.** Впервые синтезирован и структурно исследован новый фторидотитанат(IV) тетраметиламмония. По результатам выполненного рентгеноструктурного исследования кристаллическая структура фторидотитаната(IV) может быть представлена двояко: как изложено в статье в виде структуры соединения  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4[\text{Ti}_2\text{F}_{11}][\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]$ , содержащего разупорядоченные димерные комплексные анионы  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  и  $[\text{Ti}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  различного состава в соотношении 1:1, или как структура соединения  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ti}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})]$  с усредненными и разупорядоченными комплексными анионами  $[\text{Ti}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , расположенными в кристалле таким образом, что половина из них ориентирована молекулами воды в одну сторону, другая половина — в другую сторону. Атомы титана и часть атомов фтора фрагментов каждого димерного комплексного аниона занимают геометрически совпадающие позиции, поэтому анионы имеют суммарную заселенность, равную единице. С учетом стереохимии комплексных фторидов титана(IV) в статье обсуждается лишь вариант структуры исследованного фторидотитаната(IV) тетраметиламмония с разупорядоченными димерными комплексными анионами различного состава.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pevec A., Tekavec M., Demšar A.* // *Polyhedron*. – 2011. – **30**, N 4. – P. 549.
2. *Tang L.-Q., Dadachov M.S., Zou X.-D.* // *Z. Kristallogr. NCS*. – 2001. – **216**, N 2. – P. 259.
3. *Tang L.-Q., Dadachov M.S., Zou X.-D.* // *Z. Kristallogr. NCS*. – 2001. – **216**, N 3. – P. 387.
4. *Dadachov M.S., Tang L.-Q., Zou X.-D.* // *Z. Kristallogr. NCS*. – 2000. – **215**, N 4. – P. 605.
5. *Mazej Z., Goreschnik E.* // *Inorg. Chem.* – 2009. – **48**, N 14. – P. 6918.
6. *Mazej Z., Goreschnik E.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – **2009**. – P. 4503.
7. *Shlyapnikov I.M., Mercier H.P.A., Goreschnik E.A. et al.* // *Inorg. Chem.* – 2013. – **52**, N 15. – P. 8315.
8. *Shlyapnikov I.M., Goreschnik E.A., Mazej Z.* // *Chem. Commun.* – 2013. – **49**, N 26. – P. 2703.
9. *Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Tkachev V.V., Ng S.W.* // *Acta Crystallogr.* – 2006. – **E62**, N 2. – P. m196.
10. *Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Logvinova V.B. et al.* // *J. Fluor. Chem.* – 2013. – **149**. – P. 42.
11. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.
12. *Kim E., Lee D.W., Ok K.M.* // *J. Solid State Chem.* – 2012. – **195**. – P. 149.