

УДК 546.881'21

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ
 $M[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K, Rb, NH}_4$)**© 2011 А.П. Тютюнник¹, В.Г. Зубков¹, В.Н. Красильников¹, И.Ф. Бергер¹,
Л.А. Перелева¹, И.В. Бакланова^{1*}, М.Ю. Скрипкин², Г. Свенссон³¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург²Химический факультет Санкт-Петербургского университета, Санкт-Петербург³Отделение структурной химии Стокгольмского университета, Швеция

Статья поступила 27 апреля 2010 г.

С доработки — 16 июня 2010 г.

Путем гидратации $M\text{VO}(\text{SeO}_4)_2$ насыщенными парами воды при комнатной температуре синтезирован ряд изоструктурных комплексных соединений ванадия(V) состава $M[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K, Rb, NH}_4$), исследованы их физико-химические свойства. На основании данных рентгеновской и нейтронной дифракции установлено, что их кристаллическая структура построена из октаэдров VO_6 , связанных в бесконечные цепи мостиковыми тетраэдрами SeO_4 . В каждом из октаэдров VO_6 имеются две короткие концевые связи V—O , образующие изогнутую диоксованадиевую группу VO_2^+ . Две молекулы воды координированы ванадием и одна молекула находится за пределами первой координационной сферы в межцепочечном пространстве. Колебательные спектры исследованных соединений полностью согласуются с их структурными особенностями.

Ключевые слова: комплексные соединения ванадия, оксоселенатованадаты, кристаллическая структура, колебательная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения $M_2\text{O} \cdot V_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K, Rb, Cs}$) были получены термообработкой растворов $M\text{VO}_3$ в селеновой кислоте [1]. Желтая окраска и морфология кристаллов $M_2\text{O} \cdot V_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также условия их образования соответствовали таковым для $M_2\text{O} \cdot V_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{K, Rb, Tl, NH}_4$ [2–4]. Исследование кристаллической структуры $M_2\text{O} \cdot V_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с привлечением методов рентгеновской и нейтронной дифракции [5, 6] позволило интерпретировать их как оксосульфатованадаты(V) калия, рубидия, таллия(I), аммония и приписать им химическую формулу $M[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Согласно данным структурного анализа [5, 6], основными элементами структуры этих соединений являются изолированные бесконечные цепи $(-\text{[VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]-)_n$, в которых октаэдрически координированные атомы ванадия связаны между собой мостиковыми группами SO_4 . Ванадиевые атомы в этих цепочках имеют октаэдрическое кислородное окружение, сформированное из двух мостиковых (*цис*) и двух концевых (*транс*) атомов кислорода, образующих изогнутую диоксованадиевую группу VO_2^+ , а также двух (*цис*) кислородных атома молекул воды. Одинаковая форма и близость параметров спектров ЯМР ^{51}V $M_2\text{O} \cdot V_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $M_2\text{O} \cdot V_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ послужили предпосылкой рассматривать их не только в качестве химических, но и структурных аналогов в соответствии с общей химической формулой $M[\text{VO}_2(\text{XO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7, 8], однако такой подход без подкрепления данными структурного анализа остается лишь

* E-mail: baklanova_i@ihim.uran.ru

предположением. Учитывая это, целью настоящей работы явилось изучение условий образования, кристаллической структуры и свойств $M[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез $M[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ проводили по методике, описанной в работе [9]. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете с применением техники оптико-иммерсионного контроля и рентгенографически. ИК спектры регистрировали на спектрофотометре Spectrum One фирмы Perkin-Elmer в диапазоне частот $4000\text{—}370\text{ см}^{-1}$ от порошкообразных образцов, приготовленных в виде суспензий в вазелиновом масле, спектры КР — на спектрофотометре RENISHAW-1000 (Ar^+ -лазер, $\lambda = 514,5\text{ нм}$). Все рентгенограммы были сняты в CuK_1 -излучении на автодифрактометре STADI-P (STOE, Germany), оснащенном mini-PSD, в геометрии "на прохождение" в интервале углов 2θ от 2 до 120° с шагом сканирования $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний ($a = 5,43075(5)\text{ \AA}$). Для идентификации возможных примесных фаз использовали Базу порошковых стандартов JCPDS-ICDD PDF2 (ICDD, USA, Release 2009). Нейтронографические исследования проводили на установке D7A реактора ИВВ 2М (г. Заречный). Нейтронограммы снимали в интервале углов 2θ от 5 до 135° при шаге $0,05^\circ$ и длине волны нейтронов $\lambda = 1,5302\text{ \AA}$. Уточнение кристаллической структуры исследуемых соединений проводили при одновременном использовании рентгеновских и данных нейтронографии по программе GSAS [10]. Профиль линии аппроксимировали функцией псевдо-Войта: $I(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta)$ (L и G — функции Лоренца и Гаусса соответственно), угловую зависимость ширины линий — соотношением $(\text{FWHM})^2 = U\text{tg}^2\theta + V\text{tg}\theta + W$, где FWHM — полная ширина линии на половине максимума. Уровень фона задавали в виде комбинации из пятнадцати полиномов Чебышева. Для облегчения решения многопараметрической задачи были введены конструкционные функции, связывающие длины связей H—O , N—H в H_2O и NH_4^+ . Кроме того, тепловые параметры атомов O и H (для каждого) были связаны одной конструкционной функцией и уточнялись как одна переменная величина. Результаты уточнения структуры $M[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порошки синтезированных нами $M[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеют яркую светло-желтую окраску. Под микроскопом наблюдаются призматические кристаллы, вытянутые вдоль направления оси оптической индикатрисы Np , представляющие собой комбинацию трех пинакоидов (100), (010), (001) и двух ромбических призм (110), (011). Для них характерно двойникование с образованием простых, сростающихся по пинакоиду (010), и секториальных двойников, сростающихся по граням ромбической призмы (011). Острый угол между гранями ромбической призмы (011) при биссектрисе Np близок 64° . Плеохроизм проявляется слабо с изменением окраски от светло-желтой (Ng) до бесцветной (Np). Показатели преломления:

$\text{K}[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$Ng = 1,655,$	$Nm = 1,620,$	$Np = 1,575;$
$\text{Rb}[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$Ng = 1,650,$	$Nm = 1,625,$	$Np = 1,680;$
$\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$Ng = 1,658,$	$Nm = 1,632,$	$Np = 1,590.$

Предварительные рентгенографические исследования показали, что все соединения $M[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$) кристаллизуются в моноклинной сингонии (табл. 2). Систематические погасания рефлексов на рентгенограммах ($0k0: k = 2n$) соответствуют пространственной группе $P2_1$ (4). Поскольку параметры элементарной ячейки близки к опубликованным для $\text{K}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5, 6], структурные данные для этого соединения были использованы в качестве исходной модели при уточнении. Длины связи и углы H—N—H для аммониевого соединения были взяты из [11]. Проекция кристаллической структуры $M[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ на плоскость (001) представлена на рис. 1. Ее мотив совпадает со строением соответствующих сульфатных соединений [5, 6]. Особенностью структуры является

Структурные и изотропные тепловые параметры
 $(U_{\text{iso}} \times 100, \text{\AA}^2) \text{M}[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$

Параметр	K	NH ₄	Rb	Параметр	K	NH ₄	Rb
$a, \text{\AA}$	6,4045(1)	6,4236(1)	6,4287(1)	O(9) x	0,137(2)	0,137(1)	0,130(1)
$b, \text{\AA}$	9,9721(2)	10,0579(1)	10,0576(1)	y	0,139(1)	0,1301(9)	0,1314(9)
$c, \text{\AA}$	6,6104(1)	6,8256(1)	6,8265(1)	z	0,788(2)	0,796(1)	0,784(1)
β , град.	107,183(1)	108,274(1)	108,076(1)	U_{iso}	2,1(1)	2,1(1)	1,56(9)
$V, \text{\AA}^3$	403,34	418,75	419,60	H(1) x	0,770(4)	0,794(5)	0,780(4)
V x	0,6110(5)	0,6115(4)	0,6182(5)	y	0,793(2)	0,800(2)	0,797(2)
y	0	0	0	z	0,675(4)	0,697(6)	0,688(4)
z	0,3823(5)	0,3877(3)	0,3863(5)	U_{iso}	3,7(3)	3,5(3)	4,3(3)
U_{iso}	0,9(1)	0,78(9)	1,3(1)	H(2) x	0,115(4)	0,098(5)	0,153(4)
M X	0,2971(8)	0,307(1)	0,3112(4)	y	0,128(3)	0,147(4)	0,143(3)
Y	0,8465(7)	0,853(1)	0,8504(4)	z	0,927(2)	0,925(4)	0,934(2)
z	0,8081(8)	0,818(1)	0,8180(4)	U_{iso}	3,7(3)	3,5(3)	4,3(3)
U_{iso}	2,9(2)	2,5(3)	3,25(9)	H(3) x	-0,009(3)	-0,015(3)	-0,023(2)
Se x	0,0737(4)	0,0741(3)	0,0794(3)	y	0,133(3)	0,130(3)	0,137(3)
y	-0,0022(7)	0,9975(5)	0,0003(5)	z	0,677(3)	0,704(5)	0,705(3)
z	0,2721(4)	0,2740(3)	0,2738(4)	U_{iso}	3,7(3)	3,5(3)	4,3(3)
U_{iso}	2,5(1)	2,24(7)	1,46(7)	H(4) x	0,672(3)	0,683(4)	0,689(4)
O(1) x	0,464(2)	0,472(2)	0,458(1)	y	0,724(2)	0,733(3)	0,749(3)
y	0,538(1)	0,547(1)	0,548(1)	z	0,246(5)	0,273(6)	0,269(5)
z	0,860(2)	0,844(1)	0,842(2)	U_{iso}	3,7(3)	3,5(3)	4,3(3)
U_{iso}	2,1(1)	2,1(1)	1,56(9)	H(5) x	0,784(4)	0,804(5)	0,804(4)
O(2) x	0,320(2)	0,318(2)	0,312(1)	y	0,920(2)	0,915(3)	0,931(2)
y	0,627(1)	0,6301(9)	0,6347(9)	z	0,824(3)	0,828(3)	0,823(3)
z	0,470(2)	0,456(1)	0,477(1)	U_{iso}	3,7(3)	3,5(3)	4,3(3)
U_{iso}	2,1(1)	2,1(1)	1,56(9)	H(6) x	0,544(4)	0,545(5)	0,534(4)
O(3) x	0,448(2)	0,441(2)	0,434(1)	y	0,226(3)	0,229(3)	0,242(2)
y	0,286(1)	0,2937(8)	0,3061(8)	z	0,676(5)	0,684(5)	0,669(4)
z	0,735(2)	0,727(1)	0,716(1)	U_{iso}	3,7(3)	3,5(3)	4,3(3)
U_{iso}	2,1(1)	2,1(1)	1,56(9)	H(7) x		0,192(3)	
O(4) x	0,306(2)	0,291(1)	0,287(1)	y		0,796(2)	
y	0,378(1)	0,3857(9)	0,3890(9)	z		0,779(4)	
z	0,313(2)	0,313(1)	0,313(1)	U_{iso}		3,5(3)	
U_{iso}	2,1(1)	2,1(1)	1,56(9)	H(8) x		0,243(5)	
O(5) x	0,917(2)	0,931(1)	0,914(1)	y		0,939(2)	
y	0,947(1)	0,9489(8)	0,9512(9)	z		0,794(5)	
z	0,417(2)	0,428(1)	0,406(2)	U_{iso}		3,5(3)	
U_{iso}	2,1(1)	2,1(1)	1,56(9)	H(9) x		0,383(4)	
O(6) x	0,308(2)	0,311(1)	0,326(2)	y		0,850(3)	
y	0,981(1)	0,971(1)	0,9739(9)	z		0,952(2)	
z	0,428(2)	0,440(1)	0,418(1)	U_{iso}		3,5(3)	
U_{iso}	2,1(1)	2,1(1)	1,56(9)	H(10) x		0,385(4)	
O(7) x	0,015(2)	0,009(1)	0,025(1)	y		0,845(3)	
y	0,916(1)	0,925(1)	0,909(1)	z		0,729(3)	
z	0,060(2)	0,067(1)	0,077(2)	U_{iso}		3,5(3)	
U_{iso}	2,1(1)	2,1(1)	1,56(9)	wRp/Rp , % Рентген	2,77/2,04	2,29/1,67	3,24/2,50
O(8) x	0,959(2)	0,954(1)	0,953(1)	Нейтронны	1,05/0,83	0,84/0,67	1,35/1,08
y	0,659(1)	0,654(1)	0,651(1)	$R(F^2)$, % Рентген	4,81	4,75	4,47
z	0,782(2)	0,779(1)	0,767(2)	Нейтронны	4,61	3,97	4,83
U_{iso}	2,1(1)	2,1(1)	1,56(9)	CHI^2	2,187	2,754	1,975

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния ($d, \text{\AA}$) в структуре $M[VO_2(SeO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$

Расстояние	K	NH ₄	Rb	Расстояние	K	NH ₄	Rb
V—O(1)	1,578(10)	1,575(9)	1,556(10)	Se—O(5)	1,658(9)	1,671(8)	1,669(9)
V—O(2)	1,577(12)	1,659(10)	1,629(10)	Se—O(6)	1,562(10)	1,610(8)	1,607(9)
V—O(3)	2,265(11)	2,207(9)	2,064(8)	Se—O(7)	1,570(10)	1,528(9)	1,580(9)
V—O(4)	2,279(10)	2,257(8)	2,251(9)	Se—O(8)	1,650(10)	1,615(8)	1,545(9)
V—O(5)	1,979(9)	2,050(8)	1,930(8)	Se—O	1,610	1,606	1,600
V—O(6)	2,059(9)	2,094(7)	1,976(8)				
V—O	1,956	1,974	1,901				

Примечание. Средние величины указаны жирным шрифтом.

наличие цепочек, направленных вдоль оси a и состоящих из октаэдров VO_6 и тетраэдров SeO_4 , связанных вершинными мостиковыми атомами O(5) и O(6). Октаэдры VO_6 включают в себя: два мостиковых (*транс*-) атома O(5) и O(6), два (*цис*-) атома O(3) и O(4) молекул воды, и два концевых (*цис*-) атома O(1) и O(2). Атомы O(1) и O(2), образующие диоксованадиевую группу VO_2^+ , находятся в *транс*-позиции к атомам O(3) и O(4) молекул воды. Расстояния V—O в октаэдре VO_6 варьируют от 1,56 и 1,66 \AA в диоксованадиевой группе до 2,06 и 2,28 \AA в длинных связях между атомами ванадия и кислорода координационной воды. В первом случае это обусловлено формированием кратных концевых связей, во втором — структурным проявлением транс-влияния атомов кислорода, включенных в эти связи. Остальные два расстояния V—O(5) и V—O(6) имеют промежуточные значения: 1,93 и 2,09 \AA соответственно. Тетраэдр SeO_4 образован двумя (*цис*-) мостиковыми (O(5) и O(6)) и двумя концевыми (O(7) и O(8)) атомами кислорода. Несмотря на неэквивалентность межатомных расстояний Se—O в тетраэдрах, их средние величины практически совпадают с теоретическим значением 1,63 \AA [12]. Молекула кристаллизационной воды, образованная атомами H(2), H(3) и O(9), локализована вблизи атома O(8) тетраэдра SeO_4 . Катионы M^+ имеют десятикратную координацию, образованную семью атомами кислорода (2×O(1), O(2), O(5), O(6), O(7), O(8)) полимерных анионов, атомами кислорода двух молекул координационной (O(3) и O(4)) и атомом O(9) кристаллизационной молекул воды. Средние расстояния M—O близки к сумме ионных радиусов для КЧ 10: K = 2,94, Rb = 3,01, NH₄ = 3,06 \AA [12, 13]. Углы типа V—O(5, 6)—Se, определяющие конфигурацию полимерных цепочек, близки для всех исследованных соединений. Кроме того, увеличение радиуса щелочного (или аммониевого) иона приводит к увеличению расстояния между цепочками и, как следствие, к росту параметров решетки b и c , в то время как вдоль цепочки изменений не наблюдается, т.е. параметр решетки a не изменяется. Это обстоятельство указывает на возможность рассмотрения селенатной группировки в качестве лиганда в координации ванадия, т.е. на образование комплексного цепочечного одномерного аниона $[VO_2(SeO_4)(H_2O)_2]^-$.

1D тип геометрии аниона $[VO_2(SeO_4)(H_2O)_2]^-$, наличие изогнутой диоксованадие-

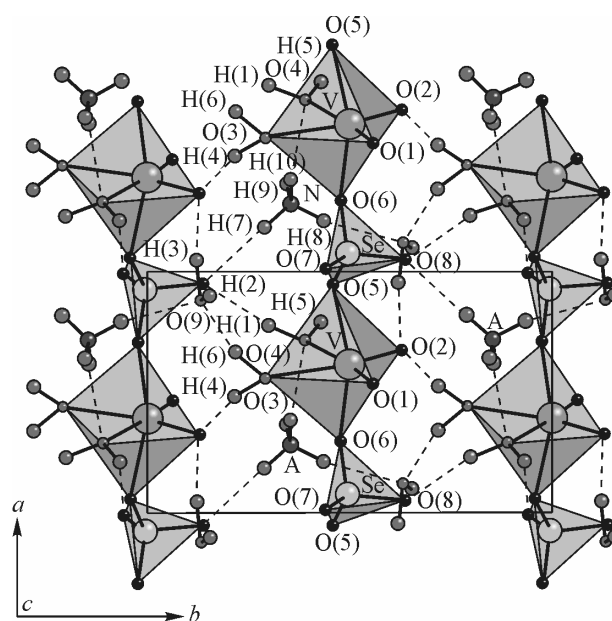


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры соединения $NH_4[VO_2(SeO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ на плоскость (001)

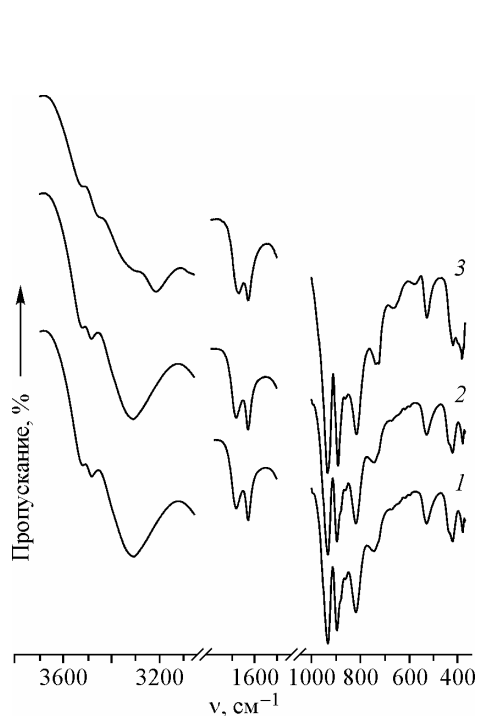


Рис. 2. ИК спектры пропускания $M[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}$ (1), Rb (2), NH_4 (3))

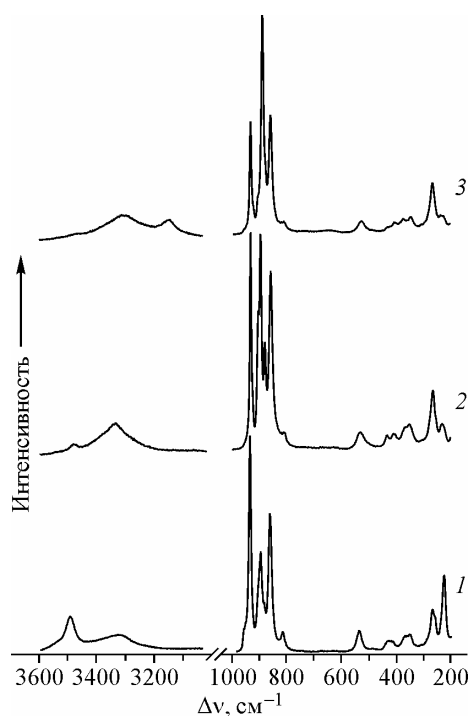


Рис. 3. КР спектры $M[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}$ (1), Rb (2), NH_4 (3))

вой группы VO_2^+ и сильно деформированной мостиковой группы SeO_4 , набор различных по длине связей ванадий—кислород в октаэдре VO_6 определяют характер колебательных спектров $M[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вместе с тем, будучи изоструктурными, эти соединения имеют очень близкие ИК и КР спектры (рис. 2 и 3). Основное различие колебательных спектров однотипных по структуре сульфатных и селенатных комплексов обусловлено эффектом массы (атом Se более тяжелый по сравнению с атомом S) и выражается в перекрывании области валентных колебаний группы VO_2^+ и тетраэдрического иона SeO_4^{2-} ($930\text{—}800\text{ см}^{-1}$), затрудняя интерпретацию спектров. Тогда как в случае сульфатного тетраэдра и диоксованадиевой группы частоты разнесены. Наряду с данной особенностью, "утяжеление" конструкции приводит к значительному низкочастотному сдвигу колебаний мостиковых атомов кислорода в V—O—Se по сравнению с V—O—S . Спектроскопическая характеристика комплексного аниона $[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ может быть представлена следующим образом. Валентные колебания молекул H_2O проявляются в частотном интервале $3531\text{—}3155\text{ см}^{-1}$. Две полосы средней интенсивности в области $1685\text{—}1629\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными модами $\delta(\text{H}_2\text{O})$ координационной (высокочастотная компонента) и кристаллизационной (низкочастотная компонента) молекул воды. Либрационные моды молекул воды наблюдаются только в ИК спектре: $\rho_r(\text{H}_2\text{O}) = 735\text{—}743\text{ см}^{-1}$. "Свободный" ион SeO_4^{2-} симметрии T_d характеризуется четырьмя внутренними колебаниями: валентные моды — $\nu_1(A) = 833$ и $\nu_3(F_2) = 875\text{ см}^{-1}$ и деформационные моды — $\nu_2(E) = 335$ и $\nu_4(F_2) = 432\text{ см}^{-1}$ [14—16]. Полносимметричное колебание $\nu_1(A_1)$ и колебание некоординированного селенат-иона $\nu_2(E)$ активны только в КР спектре, тогда как другие моды активны и в ИК спектре. Координирование селенат-иона атомом металла приводит к возникновению неэквивалентных связей Se—O и к понижению его симметрии до точечной группы C_{2v} или даже ниже, что приводит к расщеплению частот колебаний, и в ИК спектре координированного иона SeO_4^{2-} должно наблюдаться 8 полос, а в КР — 9. Координирование иона SeO_4^{2-} ванадием также вызывает значительное понижение частоты полностью симметричного валентного колебания $\nu_1(A_1)$, в то

Т а б л и ц а 3

Уточненные силовые постоянные для $M[VO_2(SeO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$

Параметр	K	NH_4	Rb	SeO_4^{2-} *
Валентные				
$K(SeO — \text{концевая})$	5,706	5,731	5,737	5,774
$K(SeO — \text{мостиковая})$	5,388	5,364	5,366	
$K(V=O)$	5,984	6,000	5,981	
$K(V—O(H_2))$	1,172	1,196	1,179	
$K(V—O(SeO_3))$	2,640	2,633	2,643	
Валентно-валентные				
$f(SeO, SeO)$	0,126	0,130	0,098	0,127
$f(V=O, V=O)$	0,283	0,305	0,283	
$f(VO(H_2), VO(H_2))$	-0,061	-0,069	-0,052	
$f(V—O(SeO_3), V—O(SeO_3))$	0,305	0,330	0,346	
Деформационные				
$H(SeO_2)$	1,661	1,627	1,638	1,684
Деформационно-деформационные				
$h(SeO_2, SeO_2 — \text{антифазные})$	0,116	0,105	0,117	0,145
$h(SeO_2, SeO_2 — \text{общие связи})$	-0,091	-0,002	-0,034	-0,087

* Некоординированный ион.

Примечание. Единицы: валентно-силовые постоянные (K, f) в $10^{-2} \text{ N} \cdot \text{м}^{-1}$, деформационные (H, h) — в $10^{-16} \text{ N} \cdot \text{м} \cdot \text{рад}^{-2}$.

время как на деформационные моды это оказывает менее существенное влияние. Хотя можно отметить некоторое понижение $\nu_4 (T_2)$ и повышение $\nu_2 (E)$. Поскольку внутри октаэдра VO_6 межатомные расстояния ванадий—кислород существенно различаются, то колебания связей $V—O$ проявляются в колебательных спектрах $M[VO_2(SeO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ в широком частотном диапазоне. Высокочастотные моды вблизи 900 см^{-1} обусловлены симметричными и асимметричными колебаниями коротких концевых связей $V—O$ изогнутой (*гис*) диоксованадиевой группы VO_2^+ . Значения длин коротких концевых связей $V—O(1)$ и $V—O(2)$ для всех трех соединений близки, в связи с чем соответствующие им частоты колебаний отличаются незначительно. Колебаниями мостиковых кислородных атомов в угловых связях $V—O(5, 6)—Se$ с промежуточными величинами длин связей $V—O$ порядка 2 \AA вероятно вызваны моды $527—535 \text{ см}^{-1}$. Поскольку межатомные расстояния $V—O(5)$, $V—O(6)$ и углы мостиковых связей $V—O—Se$ в структурах $M[VO_2(SeO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ отличаются незначительно, то соответствующие им частоты колебаний также близки. Моды частот валентных колебаний $V—O(H_2)$ проявляются при $370—400 \text{ см}^{-1}$.

С целью получения дополнительной информации о природе химических связей в изучаемых соединениях были выполнены расчеты валентно-силовых констант (табл. 3), для чего были использованы экспериментальные колебательные частоты и структурные данные; расчеты нормальных координат и силового поля проводили по программе [17]. Анализ величин силовых постоянных убедительно показывает на уменьшение порядка связи $Se—O$ в случае координации атомом ванадия. Этот эффект гораздо сильнее проявляется для мостиковых связей ($Se—O (5, 6)$), что согласуется с общепринятыми представлениями. Некоторое ослабление концевых связей ($Se—O (8, 9)$) по сравнению со свободными ионами SeO_4^{2-} может быть связано с образованием водородной связи с молекулой межпочечной воды. Установлена линейная зависимость между обратноквадратичными средними значениями межатомных расстояний связей $Se—O$ и валентно-силовыми константами как для мостиковых, так и концевых связей (рис. 4). В случае октаэдров VO_6 наблюдается существенное различие силовых постоянных

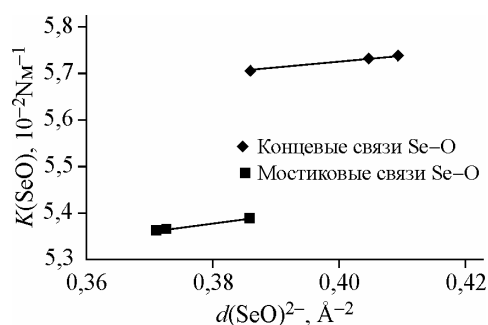


Рис. 4. Корреляция между межатомными расстояниями связи Se—O и соответствующими валентно-силовыми постоянными

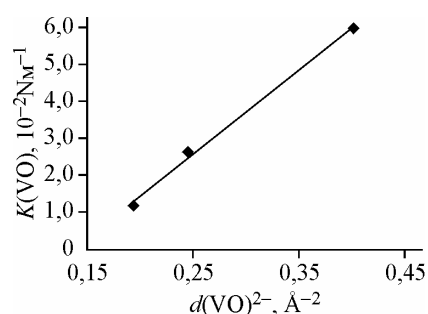


Рис. 5. Корреляция между межатомными расстояниями связи V—O и соответствующими постоянными для $\text{K}[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

связей V—O для разных типов кислородных атомов, что можно было ожидать, исходя из величин межатомных расстояний этих связей. Линейная зависимость между обратноквадратичной величиной средних значений длин связей V—O и валентно-силовыми постоянными проиллюстрирована на примере $\text{K}[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 5).

Проведенное исследование показано, что кристаллическая структура $\text{M}[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) подобно структуре $\text{M}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{NH}_4$) построена из комплексных анионов $[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, образующих бесконечные цепочки в направлении, параллельном оси a , оксокатион VO_2^+ имеет уголковую конфигурацию и включает две короткие концевые связи V—O. Следовательно, $\text{M}[\text{VO}_2(\text{XO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) можно рассматривать как новый ряд изоструктурных химических соединений, которые дополняют довольно обширный класс комплексных соединений ванадия(V), содержащих оксо-лиганды [8, 18—21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красильников В.Н., Ивакин А.А. // Журн. неорган. химии. – 1984. – **29**. – С. 2815 – 2818.
2. Красильников В.Н. // Журн. неорган. химии. – 1984. – **29**. – С. 1183 – 1185.
3. Красильников В.Н. // Журн. неорган. химии. – 1985. – **30**. – С. 2633 – 2637.
4. Красильников В.Н. // Журн. неорган. химии. – 1989. – **34**. – С. 1748 – 1752.
5. Richter K.-L., Mattes R. // Inorg. Chem. – 1991. – **30**. – P. 4367 – 4369.
6. Тютюнник А.П., Зубков В.Г., Бергер И.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**. – С. 1512 – 1520.
7. Lapina O.B., Mastikhin V.M., Shubin A.A. et al. // Progress in NMR Spectroscopy. – 1992. – **24**. – P. 457 – 525.
8. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты и химическая природа активного компонента ванадиевых сернокислотных катализаторов: Дис. ... докт. хим. наук. – Екатеринбург: Изд-во ИХТТ УрО РАН, 2003.
9. Красильников В.Н., Глазырин М.П., Ивакин А.А. // Журн. неорган. химии. – 1987. – **32**. – С. 1761 – 1763.
10. Larson A.C., Von Dreele R.B. "GSAS" LANSCE, MS-H805, Los Alamos Natl. Lab. Los Alamos, NM 87545.
11. Hawthorne F.C., Calve C. // J. Solid State Chem. – 1977. – **22**. – P. 157 – 170.
12. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. – 1976. – **32**. – P. 751 – 767.
13. Khan A.A., Baur W.H. // Acta Crystallogr. B. – 1972. – **28**. – P. 683 – 693.
14. Yuzyuk Yu.I., Dmitriev V.P., Rabkin L.M. et al. // Solid State Ionics. – 1996. – **91**. – P. 145 – 153.
15. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 5th edition. – N. Y., 1997. Pt. A. P. 199 – 200. Pt. B. P. 54 – 57.
16. Hanuza J., Maczka M., Lorenc J. et al. // Spectrochimica. A. – 2008. – **71**. – P. 68 – 72.
17. Mink J.L., Mink M. Computer Program System for Vibrational Analyses of Polyatomic Molecules (in Lathey-Fujitsu Fortran Win32), Stockholm 2004 (available from Mink J., e-mail: janos.mink@gmail.com).
18. Rice D.A. // Coord. Chem. Rev. – 1981. – **37**. – P. 61 – 75.
19. Holm R.H. // Chem. Rev. – 1987. – **87**. – P. 1401 – 1449.
20. Tsuchida E., Oyaizu K. // Coord. Chem. Rev. – 2003. – **237**. – P. 213 – 228.
21. Серезжкин В.Н., Урусов В.С. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**. – С. 898 – 904.