

УДК 543.422.25:549.461:541.49

В.Я. КАВУН, С.П. ГАБУДА, С.Г. КОЗЛОВА, Р.Л. ДАВИДОВИЧ

ЯМР ^{19}F , $^{203,205}\text{Tl}$ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЦЕПОЧЕЧНЫХ ГЕКСАФТОРЦИРКОНАТАХ И ГЕКСАФТОРГАФНАТАХ АММОНИЯ И ТАЛЛИЯ

По данным спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле показано, что в гексафторцирконатах и гексафторгафнатах аммония и таллия при 300—420 К наблюдаются необычные структурные превращения. Установлено, что исходная цепочечная структура рассмотренных соединений ромбической сингонии при 300—350 К претерпевает переход в разупорядоченное состояние, а при дальнейшем повышении температуры — в упорядоченную одноосную структуру, близкую к структуре тригональных Cs_2ZrF_6 и Cs_2HfF_6 .

ВВЕДЕНИЕ

Вопреки кристаллохимическому прогнозу, структура комплексов Tl_2AF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{AF}_6$ существенно отличается от структуры аналогичных комплексов Rb_2AF_6 и Cs_2AF_6 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Hf}$): первые обладают цепочечным строением, тогда как вторые содержат изолированные октаэдрические анионы, т.е. относятся к островному типу [1, 2]. По данным спектроскопии ЯМР $^{203,205}\text{Tl}$ в Tl_2ZrF_6 были обнаружены сильные эффекты косвенных обменных взаимодействий $^{203}\text{Tl} - ^{205}\text{Tl}$ [3], что может свидетельствовать в пользу гипотезы о существовании взаимодействий обменного типа между однозарядными катионами Tl^+ и двухзарядными комплексными анионами $[(\text{Zr}, \text{Hf})\text{F}_6]^{2-}$. Существенным в обменных взаимодействиях может оказаться участие стереоактивных неподеленных электронных пар $6s^2$ ионов Tl^+ , обнаруженное для слоистого соединения TlZrF_5 [4]. Одинаковый характер структур гексафторцирконатов и гексафторгафнатов таллия и аммония ведет к неожиданному предположению о том, что структурный эффект взаимодействий с участием неподеленных электронных пар ионов таллия по своим результатам может быть аналогичен влиянию водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ на образование цепочечной структуры в гексафторцирконатах и гексафторгафнатах аммония.

Аргументом в пользу указанной аналогии служат также параллельные ряды данных о фазовых переходах и температурных зависимостях реориентационных и диффузионных движений ионов в M_2ZrF_6 и M_2HfF_6 ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Tl}$) [3, 5]. С повышением температуры (выше 150 К) наблюдается постепенное уменьшение констант косвенного обмена для ядер таллия в Tl_2ZrF_6 , которое можно связать с уменьшением влияния неподеленных пар $6s^2$. В таком случае можно ожидать, что высокотемпературные фазы таллийсодержащих комплексов должны быть аналогичны по их структуре тригональным Cs_2ZrF_6 и Cs_2HfF_6 . Точно так же можно ожидать, что в результате ориентационного разупорядочения ионов NH_4 в гексафторцирконатах и гексафторгафнатах аммония будет подавляться влияние водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$, стабилизирующих цепочечную структуру низкотемпературной фазы.

Для выяснения особенностей структуры и химических взаимодействий в указанных комплексах нами было предпринято исследование гексафторцирконатов и гексафторгафнатов аммония и таллия методом спектроскопии ЯМР ^{19}F высокого разрешения в твердом теле, причем особое внимание было уделено сопоставлению структурных и ЯМР данных для низкотемпературных фаз с данными для области температур выше 350 К, при которых наблюдается диффузионная подвижность ионов фтора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые аммонийные соединения готовили упариванием растворов, приготовленных из ZrO_2 (HfO_2) во фтористоводородной кислоте и фторида аммония при мольном отношении $NH_4F: Zr$ (Hf), равном 2. Таллиевые соединения были синтезированы взаимодействием Tl_2CO_3 с ZrO_2 (HfO_2) в плавиковой кислоте при мольном отношении компонентов 1:1 с последующим упариванием раствора. Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии.

Для получения высокого разрешения спектров ЯМР ^{19}F в твердом теле во многих случаях достаточно эффективным является применение стандартных сужающих многоимпульсных последовательностей [6]. Однако в рассматриваемых комплексах присутствует вторая (помимо ^{19}F) спиновая подсистема с большими магнитными моментами (ядра 1H и $^{203,205}Tl$), требующая применения технически сложных систем спиновой развязки [7]. Для твердых электролитов простым решением оказалась съемка спектров ЯМР ^{19}F в области высоких температур, когда ядерные спиновые диполь-дипольные взаимодействия вследствие диффузионного движения ионов усредняются фактически целиком.

Спектры ЯМР ^{19}F регистрировали на спектрометре БРУКЕР АС-200 на ларморовской частоте 188,31 МГц. Длительность импульса 1 мкс, скважность 6 мкс, время рециклирования 10 с, число накоплений составляло при высоких температурах около 20—50 и 200—300 интерферограмм — при низких температурах. Изменение температуры осуществляли продувкой паров азота, точность установления температуры составляла $\sim 1^\circ$, образцы термостатировали в пределах 180 — 410 К.

Для определения анизотропии химических сдвигов сигналов ЯМР $^{203,205}Tl$ использовали спектры, записанные на стационарном спектрометре широких линий на ларморовских частотах 12 и 37 МГц методом непрерывного сканирования.

Химические сдвиги сигналов ЯМР ^{19}F измеряли относительно внешнего эталона — CCl_3F и пересчитывали относительно сигнала от газообразного F_2 . При определении химических сдвигов ЯМР $^{203,205}Tl$ в качестве стандарта использовали концентрированный водный раствор нитрата таллия. При этом под химическим сдвигом $\delta(X)$ изучаемого вещества X подразумевалась разность констант экранирования ядер ^{19}F в стандартном образце $\sigma(R)$ и в изучаемом объекте $\sigma(X)$: $\delta(X) = \sigma(R) - \sigma(X)$. При определении, соответствующем рекомендациям IUPAC [8], увеличение магнитного экранирования ядер $\sigma(X)$ в изучаемом веществе X отвечает уменьшению химического сдвига $\delta(X)$ спектра ЯМР этого вещества относительно стандартного вещества R. При этом абсолютное значение константы экранирования $\sigma(R)$, как правило, остается неизвестным.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Наиболее типичные спектры ЯМР ^{19}F рассматриваемых соединений представлены на рис. 1, а в табл. 1 дана сводка их экспериментальных параметров. Из качественного рассмотрения видно заметное отличие спектров ЯМР ^{19}F структурных Tl_2ZrF_6 и Tl_2HfF_6 . Отметим, что формы спектров ЯМР ^{19}F для бинарных ZrF_4 и HfF_4 также существенно различаются и это различие связано с влиянием заполненной $4f^{14}$ -оболочки иона Hf^{4+} , отсутствующей у иона Zr^{4+} [9].

Температурные зависимости параметров спектров ЯМР $^{203,205}\text{Tl}$ Tl_2ZrF_6 описаны ранее [3]. Химические сдвиги сигналов ЯМР $^{203,205}\text{Tl}$ для Tl_2ZrF_6 и Tl_2HfF_6 равны -270 и -215 м.д. соответственно (для $\text{NH}_4\text{TlZrF}_6$ $\delta = -244$ м.д.). Таким образом, наблюдается значительное уменьшение экранирования ядер таллия в изучаемых комплексных соединениях по сравнению с бинарным TlF , для которого $\delta = 790$ м.д. [10]. Параллельно с этим наблюдается уменьшение анизотропии химического сдвига в Tl_2ZrF_6 (560 м.д.) по сравнению с TlF (1260 м.д.). Аналогичными являются также соотношения констант косвенного спин-спинового взаимодействия изотопов ^{203}Tl и ^{205}Tl : $J(\text{Tl}-\text{Tl}) = 8$ кГц в Tl_2ZrF_6 и 24 кГц в TlF . Таким образом, все характеристики обменных взаимодействий $\text{Tl}-\text{F}$ в Tl_2ZrF_6 значительно уменьшены по сравнению с бинарным TlF , что может указывать на существенное влияние четырехзарядного катиона на характер связей $\text{Tl}-\text{F}$ и на неаддитивность бинарных частично ковалентных взаимодействий в рамках трехцентровых группировок типа $\text{Tl}-\text{F}-\text{Zr}$ в изучаемых гексафторкомплексах.

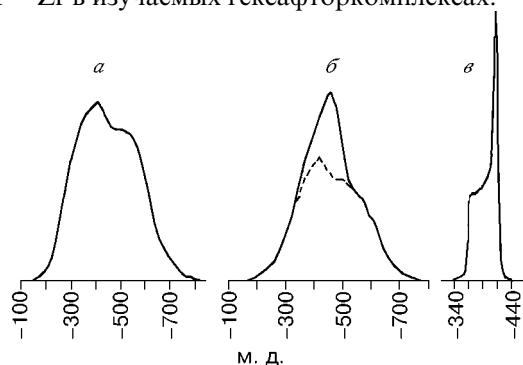


Рис. 1. Экспериментальные спектры ЯМР ^{19}F (188,31 МГц) Tl_2ZrF_6 (а, б) и Tl_2HfF_6 (в) при температурах 180 (а, б) и 370 К (в)

Т а б л и ц а 1

Параметры тензоров химических сдвигов сигналов ЯМР ^{19}F (м.д.) при температурах 180 и 410 К

Соединение	180 К				410 К		
	$-\delta_{11}$	$-\delta_{22}$	$-\delta_{33}$	$-\delta_{\text{iso}}$	$-\delta_{11} = -\delta_{22}$	$-\delta_{33}$	$-\delta_{\text{iso}}$
Tl_2ZrF_6	270	400	620	430	426,5	356,5	403
$\text{Tl}(\text{NH}_4)\text{ZrF}_6$	270	410	590	423	427,1	376,5	410,2
Tl_2HfF_6	300	425	595	440	445	401,5	430,5
$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$	—	—	—	—	471	437	460
$[\text{Rb}(\text{Cs})_2\text{ZrF}_6$	367	367	301	445	—	—	—
$[\text{Rb}(\text{Cs})_2\text{HfF}_6$	417	417	603	479	—	—	—

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Кристаллическая структура ромбических Tl_2ZrF_6 и Tl_2HfF_6 аналогична структуре $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (пр. гр. $Rca2_1$ $a = 1,34$, $b = 0,77$, $c = 1,17$ нм, $Z = 8$ [1, 2]). Основной особенностью структур является наличие бесконечных обособленных цепочек из полиэдров $[\text{ZrF}_8]$, параллельных оси b . Координационные полиэдры двух независимых атомов циркония — искаженная двухшапочная тригональная призма и переходная форма от нее к додекаэдру. Катионы Tl^+ и NH_4^+ размещаются в пространстве между цепями, образуя мостики $\text{F}-\text{Tl}^+-\text{F}$ и $\text{F} \dots \text{NH}_4^+ \dots \text{F}$.

Анализ формы спектров ЯМР ^{19}F . Для проведения анализа существенно необходимо определение координационных сфер фтор-ионов в исследуемых соединениях, определяющих тензоры экранирования ядер фтора. Согласно структурным данным [1], которые в общем справедливы и для Tl_2AF_6 ($A = Zr, Hf$) [2], полиэдры $[ZrF_8]$ соединены друг с другом поочередно по общей вершине F(1) и по общей треугольной грани F(6)F(7)F(8) (рис. 2). Три атома F(6), F(7), F(8) соединяют полиэдры попарно с образованием димеров, которые соединяются друг с другом одиночными атомами F(1) на их вершинах. В итоге атомы F(1), F(6), F(7), F(8) образуют мостики $Zr-F-Zr$, а все остальные атомы фтора в структуре — F(2), F(3), F(4), F(5), F(9), F(10), F(11) и F(12) — являются "концевыми" — они образует связи только с одним четырехзарядным катионом. Кроме того, все концевые фтор-ионы, а также мостиковые атомы F(6) и F(8) связаны с однозарядными катионами NH_4^+ (Tl^+). Только два из двенадцати независимых атомов фтора, входящих в состав димера, — F(1) и F(7) — оказываются относительно удаленными от однозарядных катионов.

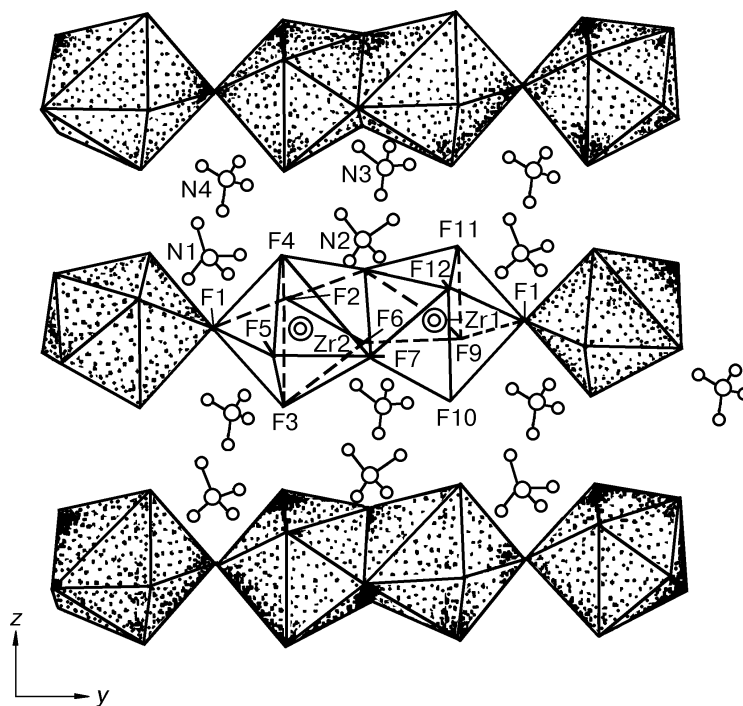


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $(NH_4)_2ZrF_6$ на плоскость yz

Из сравнения спектров ЯМР ^{19}F соединений Tl_2HfF_6 и Tl_2ZrF_6 при 180 К ("жесткая решетка"; см. рис. 1, *a, б*) видно, что спектр гексафторгафната таллия характеризуется наличием относительно узкой полосы, которую согласно приведенному выше анализу структур исследуемых соединений можно отнести к атомам F(1) и F(7). Основанием для такого отнесения является ее относительная площадь (интегральная интенсивность), составляющая примерно 1/6 от площади всего спектра, и уменьшенная ширина (~ 8 Гс) по сравнению с шириной всего спектра (~ 15 Гс). Такое уменьшение ширины можно ожидать для удаленных от Tl^+ атомов F(1) и F(7), связанных только с ионами Hf^{4+} . Заметим, что полуширина спектра ЯМР ^{19}F бинарного HfF_4 также составляет около 8 Гс, и при этом все атомы фтора

в структуре HfF_4 являются мостиковыми точно так же, как атомы F(1) и F(7) в Tl_2HfF_6 .

Для Tl_2ZrF_6 аналогичного сужения спектральной полосы ЯМР ^{19}F , отвечающей атомам F(1) и F(7), нельзя ожидать из-за наличия частично ковалентных взаимодействий в мостиковых связях $\text{Zr}-\text{F}-\text{Zr}$, приводящих к уширению резонансной линии. Так, в бинарном ZrF_4 ширина спектра ЯМР ^{19}F (~15 Гс) примерно в два раза превышает ширину спектра ЯМР HfF_4 , что было связано с вкладом частично ковалентных взаимодействий донорно-акцепторного типа в мостиках $\text{Zr}-\text{F}-\text{Zr}$ с участием пустых $4f$ -орбиталей [9]. Такие же взаимодействия в мостиках $\text{Hf}-\text{F}-\text{Hf}$ невозможны из-за того, что электронная конфигурация иона $\text{Hf}^{4+} - 4f^{14}$ — соответствует полностью заполненной $4f$ -оболочке.

Представленное рассмотрение подтверждает, что узкая составляющая спектра ЯМР ^{19}F в Tl_2HfF_6 интенсивностью 1/6 должна принадлежать атомам F(1) и F(7). Остальные 5/6 спектра, характеризующиеся такой же, как у Tl_2ZrF_6 , асимметричной формой и примерно такой же шириной, должны быть отнесены к атомам F(2–6) и F(8–12). Увеличение ширины этой составляющей спектра по сравнению со спектром бинарного HfF_4 связано с вкладом частично ковалентных взаимодействий $\text{Ti}-\text{F}$. Такой же вклад в ширину спектра ЯМР ^{19}F дают взаимодействия $\text{Ti}-\text{F}$ в Tl_2ZrF_6 . Тот факт, что общая ширина спектра ЯМР в Tl_2ZrF_6 превышает ширину в Tl_2HfF_6 , согласуется с тем, что ЯМР эффекты частично ковалентного взаимодействия $\text{Zr}-\text{F}$ с участием пустых $4f$ -орбиталей заметно больше, чем для взаимодействия $\text{Hf}-\text{F}$, в которых $4f^{14}$ -оболочки заполнены [9].

Анизотропия химических сдвигов ЯМР ^{19}F . Для частично ковалентных одинарных связей $\text{F}-\text{M}$ ионов фтора с центральным комплексообразующим атомом M (M = Zr, Hf) константа экранирования ядер фтора σ зависит от угла θ между направлением внешнего магнитного поля и ориентацией связи $\text{F}-\text{M}$ [9]:

$$\sigma = -A\sin^2\theta = (A/3)(3\cos^2\theta - 1) + \sigma_0; \sigma_0 = -2A/3, \quad (1)$$

где A — константа анизотропии магнитного экранирования, зависящая от расстояния $\text{F}-\text{M}$, а σ_0 — изотропная составляющая константы экранирования. Численное значение константы A совпадает со значением анизотропии тензоров экранирования и химического сдвига:

$$A = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} = \delta_{\perp} - \delta_{\parallel}, \quad (2)$$

где δ_{\parallel} и σ_{\parallel} — продольные (вдоль связи $\text{F}-\text{M}$) составляющие тензоров химического сдвига и экранирования, соответствующие $\theta = 0$, а δ_{\perp} и σ_{\perp} — их перпендикулярные составляющие, соответствующие $\theta = \pi/2$.

Сопоставление параметров анизотропии химических сдвигов ЯМР ^{19}F тригональных и ромбических гексафторцирконатов и гексафторгафнатов показывает (см. табл. 1), что для них главное видимое отличие связано только с параметрами δ_{11} и δ_{22} и с неаксиальностью тензоров химических сдвигов. Более точная характеристика неаксиальности связей $\text{F}-\text{M}$ может быть дана на основе рассмотрения неаксиальных трехцентровых нелинейных группировок $\text{M}_1-\text{F}-\text{M}_2$ типа $\text{Zr}-\text{F}-\text{Ti}$. В этом случае константа экранирования уже должна быть представлена в виде суммы двух независимых вкладов:

$$\sigma = -A_1\sin^2\theta_1 - A_2\sin^2\theta_2,$$

где подстрочные индексы относятся к двум связям фтор-иона с катионами M_1 и M_2 . Если предположить,

Т а б л и ц а 2

Параметры анизотропии и изотропных ХС сигналов ЯМР ^{19}F

Соединение	$A_{\text{эф}}$; A , м.д.	$-\delta_{\text{ср}}$, м.д.
Tl_2ZrF_6	285	420
$(\text{Rb};\text{Cs})_2\text{ZrF}_6$	232	445
Tl_2HfF_6	233	440
$(\text{Rb};\text{Cs})_2\text{HfF}_6$	186	479

что $A_2 \ll A_1$ и связи Zr—F и F—Tl ориентированы перпендикулярно друг к другу, то отсюда можно оценить ожидаемые параметры тензора экранирования ядер ^{19}F :

$$\sigma_{11} = -A_1 - A_2; \sigma_{22} = -A_1; \sigma_{33} = -A_2. \quad (4)$$

В количественном отношении отличие тензоров химических сдвигов ЯМР ^{19}F двух типов структур гексафторцирконатных и гексафторгафнатных комплексов может иллюстрировать соотношение параметров анизотропии трехосных тензоров химических сдвигов $A_{эф} = 1/2(2\delta_{33} - (\delta_{22} + \delta_{11}))$, соответствующих параметрам $A = (\delta_{\perp} - \delta_{\parallel})$ для одноосных тензоров. В табл. 2 представлены для сравнения параметры $A_{эф}$ и A вместе со значениями изотропных средних химических сдвигов $\delta_{ср} = 1/3(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})$ сравниваемых комплексов. Как видно из табл. 2, наблюдается явная тенденция к увеличению параметра $A_{эф}$ для таллийсодержащих (ромбических) гексафторкомплексов по сравнению с параметрами A для цезий- и рубидийсодержащих комплексов. Наблюдаемое увеличение может указывать на влияние взаимодействий F—Tl с участием неподеленных электронных пар $6s^2$ ионов таллия.

Из сравнения с данными табл. 1 можно видеть также, что действительный порядок величины $A_2(F—Tl) \approx 120$ м.д., что близко к A_1 . Таким образом, предположение о малости вклада взаимодействий F—Tl (с участием неподеленных электронных пар) не соответствует экспериментальным данным, а трехцентровые взаимодействия типа Zr—F—Zr и Zr—F—Tl в ромбическом гексафторцирконате таллия характеризуются близкими по порядку величинами. Однако в условиях существования 12 структурно неэквивалентных позиций фтор-ионов в рассматриваемых структурах их реальные спектры ЯМР ^{19}F представляют собой суперпозицию близких по форме линий, разрешить которые по порошковым спектрам пока не представляется возможным.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И АНИЗОТРОПИЯ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ СИГНАЛОВ ЯМР ^{19}F ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В интервале температур 130... ~ 270 К наблюдается плавное сужение спектров ЯМР ^{19}F и $^{203,205}Tl$ Tl_2ZrF_6 , что было объяснено [3] появлением реориентационной подвижности полимерных цепочек и постепенным нарастанием высокотемпературного процесса диффузии ионов. Уже при комнатной температуре малая ширина спектра ЯМР ^{19}F (~1 Гс) указывает на развитие трансляционной диффузии ионов фтора. Отметим, что для соединений $(NH_4)_2AF_6$ ($A = Zr, Hf$) этот процесс сдвинут в область более высоких температур [5]. Можно было ожидать, что сопутствующее усреднение диполь-дипольных взаимодействий позволит наблюдать тонкую структуру спектра ЯМР, соответствующую трехосной анизотропии ромбической структуры с 12 структурно неэквивалентными позициями ионов фтора. Тем не менее практически до температуры 340 К спектры ЯМР ^{19}F Tl_2ZrF_6 остаются неразрешенными синглетами лоренцевой формы. Подобное поведение скорее характерно для неупорядоченных структур и стекол, в которых химические сдвиги почти непрерывно меняются в окрестностях некоторого среднего значения, соответствующего наиболее распространенным конфигурациям полимерных цепочек.

Неожиданным оказалось скачкообразное превращение синглетов в высоко разрешенные спектры ЯМР ^{19}F для всех рассматриваемых комплексов ромбической сингонии при температурах выше 350 К (см. рис. 1, в). Можно предположить, что обнаруженная трансформация спектров ЯМР при высоких температурах связана со структурным превращением, при котором разрушилась цепочечная структура ромбической сингонии (см. рис. 2) и возникла новая структура, аналогичная тригональным комплексам $(Rb;Cs)_2ZrF_6$. При таком переходе решетка с 12 структурно неэквивалентными ионами фтора трансформируется в новую решетку с единственным типом позиций атомов фтора.

Характер и степень усреднения спектров ЯМР и анизотропии химических сдвигов существенно зависят от типа кристаллической структуры и ее симметрии. Наиболее простым является случай аксиальной симметрии системы, для которого ожидаемая анизотропия химических сдвигов должна быть одноосной. В частности, таким может быть усреднение для случая тригональной сингонии гексафторанионов $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и $[\text{HfF}_6]^{2-}$. В этом случае для проведения усреднения используют теорему сложения полиномов Лежандра:

$$(3\cos^2\theta - 1) = (1/2)(3\cos^2\alpha - 1)(3\cos^2\beta - 1), \quad (5)$$

где α — угол между связью F—M и осью симметрии системы и β — угол между осью симметрии и направлением магнитного поля. Используя (2), можно рассчитать величину анизотропии для спектра ЯМР ^{19}F , усредненного диффузией:

$$(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})_{\text{cp}} = (\delta_{\perp} - \delta_{\parallel})_{\text{Av}} = (A/2)(3\cos^2\alpha - 1), \quad (6)$$

где δ_{\parallel} и σ_{\parallel} — продольные (вдоль оси симметрии системы) составляющие тензоров химического сдвига и экранирования, соответствующие $\beta = 0$, а δ_{\perp} и σ_{\perp} — их перпендикулярные составляющие, соответствующие $\beta = \pi/2$.

Формула (6) может быть использована для "экспериментального" определения угла α между связями F—M и осью C_3 гексафторанионов в высокотемпературных модификациях изучаемых соединений из данных об анизотропии магнитного экранирования спектров ЯМР ^{19}F . Для расчетов мы воспользовались данными об анизотропии химических сдвигов спектров ЯМР ^{19}F низкотемпературных фаз гексафторцирконатов и гексафторгафтанов цезия и рубидия (тригональной сингонии). Отметим, что экспериментальные значения констант A равны (232 ± 15) м.д. для Cs_2ZrF_6 и (186 ± 25) м.д. для CsHfF_6 [11]. С использованием экспериментальных значений

Т а б л и ц а 3

Параметры анизотропии химических сдвигов сигналов ЯМР ^{19}F и тригональной деформации гексафторанионов при 350-410 К

Соединение	A , м.д.	$\delta_{\parallel} - \delta_{\perp}$, м.д.	α , град
Tl_2ZrF_6	232	60,0	66,4
$\text{Tl}(\text{NH}_4)\text{ZrF}_6$	232	50,6	64,3
$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$	232	33,5	60,9
Tl_2HfF_6	186	43,6	65,1
$\text{Tl}(\text{NH}_4)\text{HfF}_6$	186	37,3	63,4
$(\text{NH}_4)\text{HfF}_6$	186	30,6	61,8

и приведенных значений констант A с помощью формулы (6) были рассчитаны параметры тригонально искаженных гексафторанионов в высокотемпературных фазах рассматриваемых соединений (табл. 3). Следует подчеркнуть, что полученные параметры α вычислены в предположении, что аксиально-симметричные высокотемпературные фазы гексафторцирконатов и гексафторгафтанов таллия и аммония изоструктурны тригональным комплексам типа $(\text{Rb};\text{Cs})_2\text{ZrF}_6$. Данное предположение нуждается в независимой проверке с использованием дифракционных данных для высокотемпературных фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из результатов проведенного исследования являются данные о химических сдвигах ЯМР ^{19}F низко- и высокотемпературных фаз ромбических комплексов. Как оказалось, значения δ_{cp} для ромбических комплексов во всех случаях превышают таковые для тригональных комплексов. Было показано, что данный эффект связан с влиянием дополнительного вклада взаимодействий Tl—F с участием неподеленных электронных пар $6s^2$ катионов Tl^+ , как это имеет место в TlZrF_5 и в α - и β -TlF. Поскольку высокотемпературные структурные превраще-

ния из ромбической в аксиально-симметричную модификацию практически не затрагивают этот вклад и само значение $\delta_{\text{ср}}$, то следует предполагать, что активность неподеленных пар $6s^2$ и вклад взаимодействий Tl—F также не изменяются при этих превращениях.

Хотя данный вывод представляется неожиданным, его можно сопоставить с результатами изучения химических сдвигов ЯМР при переходе из ромбической в тетрагональную модификацию бинарного TlF, где также не наблюдалось изменения изотропного химического сдвига, несмотря на резкое изменение характера "несферичности" ионов таллия в его тетрагональной (α -TlF) и ромбической (β -TlF) модификациях. В связи с данными результатами можно предположить, что переход к высокотемпературным модификациям гексафторкомплексов таллия также сопровождается разупорядочением ориентаций стереоактивных неподеленных пар $6s^2$. Иными словами, полученные данные свидетельствуют в пользу вывода о том, что структурные превращения в изученных комплексах, по-видимому, не связаны с изменением характера активированных неподеленных электронных пар, а лишь с их ориентационным разупорядочением. Таким образом, оправданным является отнесение структурных превращений в гексафторцирконатах и гексафторгафнатах таллия и аммония к типу переходов порядок—беспорядок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 97-03-33353а; 96-03-33069а; 96-03-32255а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Координац. химия. – 1991. – 17, № 1. – С. 35 – 43.
2. Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгеновских данных комплексных фторидов IV и V групп. – М.: Наука, 1972. – 252 с.
3. Габуда С.П., Давидович Р.Л., Козлова С.Г., Мороз Н.К. // Журн. структур. химии. – 1996. – 37, № 2. – С. 388 – 390.
4. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Davidovich R.L. // Chem. Phys. Lett. – 1996. – 254. – P. 89 – 93.
5. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Чернышев Б.Н. и др. // Журн. неорганич. химии. – 1991. – 36, № 4. – С. 1004 – 1010.
6. Уо Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах. – М.: Мир, 1978. – 184 с.
7. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР спектроскопия. – М.: Наука, 1986. – 224 с.
8. Harris R.K., Kowalewski J., Cabral de Menezes S.M. // Pure Appl. Chem. – 1997. – 69, N 12. – P. 2489 – 2495.
9. Габуда С.П., Плетнев Р.Н. Применение ЯМР в химии твердого тела. – Екатеринбург: Изд-во "Екатеринбург", 1996. – 468 с.
10. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Davidovich R.L. // Chem. Phys. Lett. – 1996. – 263. – P. 253 – 258.
11. Зеер Э.П., Зобов В.Е., Фалалеев О.В. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.

Институт химии ДВО РАН
Владивосток
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3
Новосибирск 630090
E-mail: gabuda@casper.che.nsk.su

Статья поступила
28 апреля 1998 г.