

УДК 546.882/883'161

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕКСАФТОРИДОНИОБАТА(V)
И ГЕКСАФТОРИДОТАНТАЛАТА(V) ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ****А.А. Удовенко¹, Р.Л. Давидович¹, В.Б. Логвинова¹, В.В. Ткачѳв²**¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: udovenko@ich.dvo.ru

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

Статья поступила 1 декабря 2015 г.

Исследованы кристаллические структуры впервые синтезированных гексафторидониобата(V) и гексафторидотанталата(V) тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{MF}_6]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), кристаллизующихся в тетрагональной сингонии, пр. гр. $P4/nmm$. Кристаллические структуры изоструктурных соединений $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{MF}_6]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) образованы из практически правильных тетраэдрических катионов тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (NMe₄, TMA) и октаэдрических комплексных анионов $[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), атомы фтора экваториальной плоскости которых статистически разупорядочены по двум позициям. Ионными взаимодействиями и слабыми водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ катионы и комплексные анионы структуры объединены в трехмерное образование.

DOI: 10.15372/JSC20160813

Ключевые слова: ниобий(V), тантал(V), фтор, тетраметиламмоний, кристаллическая структура.

Комплексные фториды четырехвалентных элементов с катионом тетраметиламмония $(\text{TMA})_2[\text{PtF}_6]$ (пр. гр. $I4/m$) и изоструктурные соединения $(\text{TMA})_2[\text{OsF}_6]$, $(\text{TMA})_2[\text{TiF}_6]$ и $(\text{TMA})_2[\text{ZrF}_6]$ (пр. гр. $R\bar{3}$) в интервале температур 110—160 °С претерпевают высокотемпературный фазовый переход в кубическую фазу (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), проявляющую сегнетоактивность [1]. С целью поиска новых сегнетоактивных соединений, содержащих октаэдрические комплексные анионы $[\text{MF}_6]^{n-}$ и катионы тетраметиламмония, впервые синтезированы гексафторидониобат(V) и гексафторидотанталат(V) тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{MF}_6]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) и исследованы их кристаллические структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гексафторидониобата(V) (I) и гексафторидотанталата(V) (II) тетраметиламмония проводили препаративным методом путем взаимодействия 25%-го раствора гидрата окиси тетраметиламмония TMAOH с раствором Nb_2O_5 , соответственно $\text{Ta}(\text{OH})_5$ во фтористоводородной кислоте при мольном отношении исходных компонентов 1:1. Полученные растворы оставляли для кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько дней кристаллические осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом и сушили на воздухе в течение 2—3 ч. Индивидуальность полученных соединений доказана методами рентгенофазового анализа, ИК и КР спектроскопии.

Рентгеноструктурное исследование. Параметры элементарной ячейки кристаллов I и II и трехмерный набор интенсивностей получены в автодифрактометре Bruker SMART-1000 CCD

с немероздрических кристаллов (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Сбор экспериментальных данных проведен при 296 К ω -сканированием с шагом $0,3^\circ$ в области полусферы обратного пространства со временем экспозиции 20 с на один кадр при расстоянии кристалл—детектор 45 мм. Домены в **I** и **II** ориентированы относительно друг друга под углом примерно 90° в направлении вектора обратного пространства $[110]^*$. Так как в **II** домены были явно неравнозначные ($\sim 1:4$), то его кристалл был принят за монокристалл, а в **I** домены обрабатывались отдельно (7051 рентгеновских отражений были получены от первого домена (1006 независимых), 70039 (1007 независимых) — от второго и 2535 (1067 независимых) было перекрывающихся отражений от двух доменов). Все рефлексы от двух доменов были объединены и обработаны в HKLF 5 файл, используемый для уточнения. Окончательное уточнение структуры проведено по экспериментальным данным первого домена до R -фактора 0,0519. BASF параметр, уточненный в SHELXTL/PC, равен 0,516(2). Без учета двойникования кристалла R -фактор был равен 0,1004. Структуры **I** и **II** определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели "наездника".

Следует отметить, что в структурах **I** и **II** тепловые параметры атомов F являются аномально высокими ($U_{\text{эв}} = 0,16(1) - 0,33(1) \text{ \AA}^{-2}$). Предположение о расщеплении атомов на несколько позиций не подтвердилось расчетами. ЯМР исследования показали, что в данных соединениях присутствует очень высокая подвижность атомов фтора. Результаты этих исследований из-за большого объема будут опубликованы в отдельной статье.

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены в пакете программ Арех II [2]. Поглощение учтено эмпирически по эквивалентным отражениям,

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **I** и **II**

Параметр	I	II
Брутто-формула	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{F}_6\text{NNb}$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{F}_6\text{NTa}$
Молекулярная масса	281,06	369,10
Температура, К	296(2)	296(2)
Длина волны, Å	MoK_α (0,71073)	MoK_α (0,71073)
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная
Пространственная группа	$P4/nmm$	$P4/nmm$
$a, b, c, \text{Å}$	8,887(1), 8,887(1), 6,5324(8)	8,934(2), 8,934(2), 6,550(1)
$V, \text{Å}^3$	516,0(1)	522,7(2)
Z	2	2
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,809	2,345
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,206	10,553
$F(000)$	276	340
Размер кристалла, мм	0,25×0,25×0,20	0,30×0,20×0,20
Область сбора данных по θ , град.	3,12—32,41	3,11—31,92
Интервалы индексов	$-8 \leq h \leq 9; 0 \leq k \leq 13; 0 \leq l \leq 9$	$-13 \leq h \leq 13; -13 \leq k \leq 13; -9 \leq l \leq 9$
Измер. / независ. отражений	1329 / 1330	8470 / 547 [$R(\text{int}) = 0,0285$]
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	1042	501
Переменные уточнения	32	31
GOOF	1,093	1,167
R -фактор по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0519, wR_2 = 0,1208$	$R_1 = 0,0390, wR_2 = 0,0895$
R -фактор по всем отражениям	$R_1 = 0,0700, wR_2 = 0,1331$	$R_1 = 0,0419, wR_2 = 0,0910$
Остаточная электронная плотность (min / max), $e/\text{Å}^3$	-0,322 / 1,103	-1,257 / 1,928

Т а б л и ц а 2

Длины связей (Å) и валентные углы (град.) в структурах **I** и **II**

Связь	I	II	Угол	I	II
	<i>d</i> , Å			ω, град.	
M—F(1)	1,800(9)	1,80(1)	F(1)MF(2)	180	180
M—F(2)	1,798(9)	1,80(1)	F(1)MF(3)	87,8(3)×4	85(1)×4
M—F(3)	1,775(5)×4	1,75(1)×4	F(2)MF(3)	92,2(3)×4	95(1)×4
M—F(4)	1,838(6)×4	1,83(2)×4	F(3)MF(3')	89,92(3)×4	89,6(2)×4
F(1)—F(3)	2,48(1)×4	2,41(3)×4	F(3)MF(3'')	175,7(7)×2	171(2)×2
F(1)—F(4)	2,62(1)×4	2,59(2)×4	F(1)MF(4)	92,0(3)×4	91,1(4)×4
F(2)—F(3)	2,57(1)×4	2,61(3)×4	F(2)MF(4)	88,0(3)×4	88,9(4)×4
F(2)—F(4)	2,53(1)×4	2,54(2)×4	F(4)MF(4')	89,93(2)×4	89,98(2)×4
F(3)—F(3')	2,509(8)×4	2,46(2)×4	F(4)MF(4'')	176,1(6)×2	177,8(9)×2
F(4)—F(4')	2,598(9)×4	2,59(3)×4	CNC'	109,0(4)×2	111,7(7)×2
N—C	1,481(4)×4	1,481(7)×4	CNC''	109,7(2)×4	108,4(4)×4
C—C'	2,421(4)×4	2,401(6)×4			
C—C''	2,412(4)×2	2,451(7)×2			
C—H	0,960×3	0,960×3			

а все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [3]. Основные кристаллографические данные и детали уточнения кристаллических структур **I** и **II** приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы приведены в табл. 2. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в CCDC под номерами 1437313 и 1437314, откуда могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав синтезированных гексафторидониобата(V) $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{NbF}_6]$ (**I**) и гексафторидотантата(V) $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{TaF}_6]$ (**II**) тетраметиламмония установлен методами рентгеноструктурного анализа. Соединения **I** и **II** изоструктурны. Они кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пр. гр. $P4/nmm$.

Кристаллические структуры $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{MF}_6]$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) образованы из октаэдрических комплексных анионов $[\text{MF}_6]^-$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$), в которых экваториальные атомы фтора F(3) и F(4) статистически разупорядочены по двум позициям с факторами заселенности 0,632(3) и 0,368(3) в (**I**) и 0,64(1) и 0,36(1) в (**II**) (рис. 1), и практически правильных тетраэдрических катионов тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (NMe_4 , TMA) (рис. 2).

В октаэдрических комплексных анионах $[\text{MF}_6]^-$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) структуры **I** и **II** длины упорядоченных аксиальных связей Nb(Ta)—F(1, 2) практически равны и составляют 1,798(9), 1,800(9) Å и 1,80(1), 1,80(1) Å соответственно (см. табл. 2). Длины разупорядоченных экваториальных связей Nb—F(3, 4) и Ta—F(3, 4) в обеих структурах также практически равны. В структуре **I** они составляют 1,775(5)×4 и 1,838(6)×4 Å, а в структуре **II** они несколько меньше и равны 1,75(1)×4 и 1,83(2)×4 Å (см. табл. 2).

Среди исследованных кристаллических структур гексафторидных комплексных соединений Nb(V) и Ta(V), представленных в Кембриджском банке структурных данных (CCDC) [4], лишь в нескольких из них содержатся октаэдрические комплексные анионы $[\text{MF}_6]^-$, в которых атомы F разупорядочены.

В структуре $(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{TaF}_6]$ [5] разупорядочены как комплексные анионы $[\text{TaF}_6]^-$, так и катионы CN_3H_6^+ . Атомы F анионов и атомы N катионов разупорядочены по позициям симметрии с 50%-ой вероятностью, а атомы Ta и атомы C занимают упорядоченные позиции. Разупорядо-

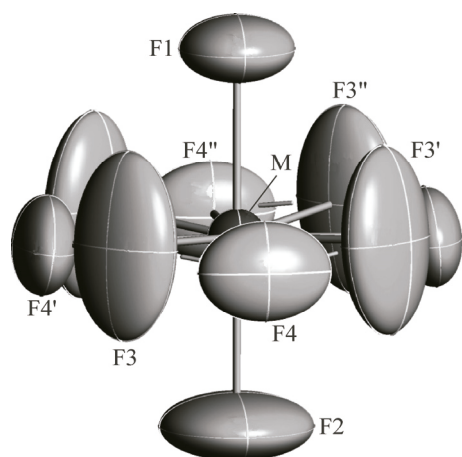


Рис. 1. Строение разупорядоченного координационного полиэдра атома М в структурах I и II

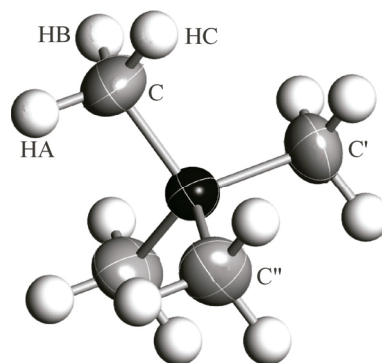


Рис. 2. Строение катиона $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ в I и II

ченные октаэдрические анионы $[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) выявлены также в структурах гексафторидных комплексных соединений ниобия(V) и тантала(V) с краун-эфирами. Атомы F анионов $[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) кристаллических структур $[\text{ДЦГ18К6 H}_3\text{O}][\text{TaF}_6]$ и $[\text{ДЦГ18К6 H}_3\text{O}][\text{NbF}_6]$ (ДЦГ18К6 — *цис-син-цис*-дициклогексано-18-краун-6) [6] разупорядочены по двум позициям с равной вероятностью. В октаэдре TaF_6 длины связей $\text{Ta}-\text{F}$ лежат в интервале 1,871(10)—1,892(6) Å, а в октаэдре NbF_6 длины связей $\text{Nb}-\text{F}$ изменяются от 1,721(15) до 1,955(9) Å. Расстояние между разупорядоченными атомами F в октаэдрах MF_6 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) лежат в области 0,613—0,950 и 0,832—1,523 Å соответственно.

В кристаллических структурах $[(\text{ТБ30К10 H}_5\text{O}_2)][\text{TaF}_6]$ и $[(\text{ТБ30К10 H}_5\text{O}_2)][\text{NbF}_6]$ (ТБ30К10 — тетрабензо-30-краун-10) [7] атомы F анионов $[\text{TaF}_6]^-$ и $[\text{NbF}_6]^-$, занимающие частные позиции на оси второго порядка, разупорядочены по двум позициям с равной вероятностью. Длины связей $\text{Ta}-\text{F}$ и $\text{Nb}-\text{F}$ в октаэдрах MF_6 варьируют в пределах 1,786(11)—1,924(8) Å и 1,820(5)—1,884(10) Å соответственно.

Разупорядоченность в рассмотренных структурах, вероятно, обусловлена микродвойникованием.

В практически идеальных тетраэдрических катионах $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ кристаллических структур I и II длины связей $\text{C}-\text{N}$ равны 1,481(7) Å, а углы $\text{C}(1)\text{N}(1)\text{C}(1)$, которые лежат в интервале 108,4(4)—111,7(7)°, близки к идеальному тетраэдрическому углу 109,47° (см. табл. 2), что находится в согласии с литературными данными [8].

Группы CH_3 катионов образуют с атомами F анионов $[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) весьма слабые водородные связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$, лежащие в интервале 3,16—3,4 Å. Ионными взаимодействиями и водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ катионы $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ и комплексные анионы $[\text{MF}_6]^-$ в структурах I и II объединяются в трехмерное образование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davidovich R.L., Marinin D.V., Stavila V., Whitmire K.H. // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – **299**. – P. 61 – 82.
2. Bruker. APEX II. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2008.
3. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
4. Allen F.H. // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **58B**. – P. 380 – 388.
5. Saada M.A., Hémon-Ribaud A., Leblanc M., Maisonneuve V. // *Solid State Sciences.* – 2005. – **7**. – P. 1070 – 1073.
6. Фонарь М.С., Алексеева О.А., Фурманова Н.Г. и др. // *Кристаллография.* – 2007. – **52**. – С. 271 – 276. (Fonari M.S., Alekseeva O.A., Furmanova N.G. et al. // *Crystallogr. Rep.* – 2007. – **52**. – P. 253 – 259.)
7. Фурманова Н.Г., Рабаданов М.Х., Черная Т.С. и др. // *Кристаллография.* – 2008. – **53**. – С. 273 – 278. (Furmanova N.G., Rabadanov M.Kh., Chernaya T.S. et al. // *Crystallogr. Rep.* – 2008. – **53**. – P. 246 – 252.)
8. Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Logvinova V.B. et al. // *J. Fluor. Chem.* – 2013. – **149**. – P. 42 – 52.