

УДК: 546.824+543.429.23

**ЯМР И DFT ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ТИТАНИЛ-ИОНА  
В ПЕНТАФТОРКОМПЛЕКСАХ  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  И  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$** © 2010 В.Я. Кавун<sup>1\*</sup>, С.Г. Козлова<sup>2</sup>, И.А. Ткаченко<sup>1</sup>, С.П. Габуда<sup>2</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии ДВО РАН, Владивосток<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 27 марта 2009 г.

С доработки — 15 сентября 2009 г.

Методами ЯМР  $^{19}\text{F}$  и теории функционала плотности DFT изучено электронное строение и химическая связь ионов титанила в пентафтортитанильных комплексах  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  и  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ . Показано, что экспериментальные значения анизотропии химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  согласуются с рассчитанными параметрами в рамках теории DFT. При нормальных температурах имеет место ориентационная разупорядоченность октаэдрических анионов  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ , причем атомы фтора устойчиво занимают *цис*- и *транс*-положения по отношению к иону  $\text{O}^{2-}$ . *транс*-Положение в обоих комплексах заселяется не полностью, отношение заселенностей не превышает  $\sim 4:0,9$ . Установлено, что при понижении температуры до 150 К порядок величины анизотропии ХС резонансной линии *транс*-положения атомов фтора меньше величины диполь-дипольного уширения, тогда как линия от ядер фтора в *цис*-положениях трансформируется в асимметричную широкую линию, характеризующую трехосной анизотропией тензора химического сдвига. Показано, что найденная анизотропия соответствует нарушению осесимметричности связей  $\text{Ti}-\text{F}_{\text{цис}}$ , обусловленному сильной делокализацией электронной плотности связей  $\text{Ti}-\text{O}$  иона титанила.

**Ключевые слова:** ион титанила, комплексные оксофториды титана, спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ , анизотропия химического сдвига, ионная подвижность, строение аниона.

**ВВЕДЕНИЕ**

Характерной чертой *nd*-элементов является образование прочных кислородсодержащих катионов (титанила, ванадила, хрома и т.д.). К числу наиболее изученных соединений подобного типа относятся кристаллы семейства титанил-фосфата калия  $\text{KTiOPO}_4$ . Для них характерна высокая ионная электропроводность, нелинейно-оптические свойства, сегнетоэлектрические фазовые переходы. Титанил-фосфат калия находит применение в качестве активной среды для удвоения частоты излучения лазера на неодим-иттриевом гранате. При этом излучение с длиной волны 1064 нм преобразуется в видимое излучение с длиной волны 532 нм. В аналогичных условиях кристаллы кварца по эффективности уступают кристаллам  $\text{KTiOPO}_4$  примерно в 400 раз [1–3].

Основу структуры кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$  составляет каркас из октаэдров  $[\text{TiO}_6]$  с ацентричными положениями атомов Ti. Наиболее короткая связь  $\text{Ti}-\text{O}$  с расстоянием  $d(\text{Ti}-\text{O})$  1,716 Å относится к собственно иону титанила  $[\text{TiO}]^{2+}$ , тогда как остальные связи с  $d(\text{Ti}-\text{O})$  1,985–2,099 Å относятся к контактам  $\text{Ti}^{4+}$  с атомами кислорода анионов  $[\text{PO}_4]^{3-}$  [1–3]. Ацентричные расположения ионов титана в октаэдрическом окружении являются структурной особенностью пентафтортитанильных анионов  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  [4, 5], что позволяет рассматривать соединения пен-

\* E-mail: kavun@ich.dvo.ru

тафтортитанила в качестве удобной модели для исследования химических связей титанил-иона. Было отмечено, что титанилфториды могут быть перспективными в качестве различных функциональных материалов [6]. В частности, в пентафтортитаниле калия  $K_3TiOF_5$  при 490 К обнаружен фазовый переход из кубической (неполярной) фазы в сегнетоэлектрическую и сегнетоэластическую фазу [7]. По данным поляризационной микроскопии пентафтортитанила аммония  $(NH_4)_3TiOF_5$ , его низкотемпературная модификация также является, по крайней мере, сегнетоэластической [8].

Предполагается, что решающей причиной образования ионов титанила является наличие свободных  $3d$ -орбиталей у ионов  $Ti^{4+}$ , за счет которых возможно образование дополнительных донорно-акцепторных  $\pi$ -связей  $Ti \leftarrow O$  при участии неподеленных электронных пар кислорода [9]. Подобное предположение до сих пор не было подтверждено. В данной работе описано ЯМР  $^{19}F$  и квантово-химическое исследование химических связей ионов титанила в пентафтортитанилах аммония и щелочных металлов.

### 1. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ $(NH_4)_3TiOF_5$ И $Rb_2KTiOF_5$

Кристаллическая структура пентафтортитанила аммония  $(NH_4)_3TiOF_5$  при температуре выше  $T_c$   $264,7 \pm 0,1$  К относится к типу эльпасолита (кубическая сингония, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ;  $a = 9,113$  Å;  $Z = 4$ ) [10]. Полярные анионы  $[TiOF_5]^{3-}$  располагаются в четырехкратных позициях (a) с координатами 000. Катионы  $[NH_4]^+$  располагаются в позициях двух типов: четырехкратной (b) с координатами  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , и восьмикратной (c) с координатами  $(1/4, 1/4, 1/4)$ . По данным рентгеноструктурного исследования структуры  $(NH_4)_3TiOF_5$  [10] лиганды  $O^{2-}$  и  $F^-$  неразличимы и разупорядочены по смешанным позициям  $24e+96j$  элементарной ячейки эльпасолита. Ориентационное разупорядочение анионов  $[TiOF_5]^{3-}$  ведет к нивелированию полярных свойств высокотемпературной фазы  $(NH_4)_3TiOF_5$ .

При понижении температуры до критической ( $264,7 \pm 0,1$  К) в структуре  $(NH_4)_3TiOF_5$  наблюдается фазовый переход первого рода с изменением симметрии от кубической до тетрагональной и с возникновением полярных свойств кристалла [8]. При этом параметры элементарной ячейки остаются близкими к параметрам исходной кубической решетки. По данным ЯМР  $^{19}F$  и  $^1H$ , переход в низкотемпературную фазу  $(NH_4)_3TiOF_5$  сопровождается упорядочением ориентации связей  $Ti-O$  параллельно осям  $C_4$  тетрагональной структуры. При этом сохраняется реориентационная подвижность комплексных анионов  $[TiOF_5]^{3-}$  вокруг осей  $C_4$ , а также ориентационная разупорядоченность тетраэдрических катионов  $[NH_4]^+$ , расположенных в октаэдрическом окружении в четырехкратных позициях (b) кубической ячейки.

В  $(NH_4)_3TiOF_5$  наблюдается еще один фазовый переход при  $T \approx 205$  К (предположительно второго рода), сопровождающийся торможением анизотропной реориентации комплексных ионов  $[TiOF_5]^{3-}$ . По данным рентгеноструктурного анализа [11, 12], в низкотемпературной фазе  $(NH_4)_3TiOF_5$  центральный ион  $Ti^{4+}$  смещен из центра симметрии по направлению к иону  $O^{2-}$  на  $0,217$  Å. Параметры геометрии комплексного аниона  $[TiOF_5]^{3-}$  приведены в табл. 1. Там же приведены результаты теоретического расчета геометрии свободных анионов  $[TiOF_5]^{3-}$  и  $[TiOF_4]^{2-}$ , проводившегося в рамках теории функционала плотности (DFT) [13] с использованием программного комплекса ADF-2008 [14]. В данной работе был использован модельный гамма-функционал плотности, представленный суммой функционала локальной плотно-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и расчетные параметры геометрии комплексных ионов  $[TiOF_5]^{3-}$

Соединение	$d(Ti-O)$ , Å	$d(Ti-F_{\text{цис}}(\times 4))$ , Å	$d(Ti-F_{\text{транс}})$ , Å	$\angle(O-Ti-F_{\text{цис}})$ , град.
$(NH_4)_3TiOF_5$ (эксп.)	1,636(5)	1,899(5)	2,069(5)	95
$[TiOF_5]^{3-}$ (расчет)	1,71355	2,0094	2,255	95,4
$[TiOF_4]^{2-}$ (расчет)	1,68465	1,950	—	106,43

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и расчетные параметры главных компонент тензоров химических сдвигов ЯМР ядер <sup>19</sup>F в *цис*-положениях в комплексных анионах [TiOF<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>, м.д.

Соединение	δ <sub>11</sub> ([F <sup>-</sup> ])	δ <sub>22</sub> ([F <sup>-</sup> ])	δ <sub>33</sub> ([F <sup>-</sup> ])	δ <sub>изо</sub> ([F <sup>-</sup> ])
Rb <sub>2</sub> KTiOF <sub>5</sub> (4F <sub>цис</sub> , эксп.)	380±15	205±20	120±20	241±3
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> TiOF <sub>5</sub> (4F <sub>цис</sub> , эксп.)	410±15	240±20	120±20	260±3
[TiOF <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup> (4F <sub>цис</sub> , расчет)	423	170	121	239

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и расчетные параметры главных компонент тензоров химических сдвигов ЯМР ядер <sup>19</sup>F в *транс*-положениях в комплексных анионах [TiOF<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>, м.д.

Соединение	δ <sub>11</sub> ([F <sup>-</sup> ])	δ <sub>22</sub> ([F <sup>-</sup> ])	δ <sub>33</sub> ([F <sup>-</sup> ])	δ <sub>изо</sub> ([F <sup>-</sup> ])
Rb <sub>2</sub> KTiOF <sub>5</sub> (F <sub>транс</sub> , эксп.)	160±15	160±20	160±20	161±3
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> TiOF <sub>5</sub> (F <sub>транс</sub> , эксп.)	180±15	180±20	180±20	181±3
[TiOF <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup> (F <sub>транс</sub> , расчет)	90	90	0	60

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные и расчетные параметры главных компонент тензоров химических сдвигов ЯМР <sup>19</sup>F комплексных ионов [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> в гексафтортитанатах щелочных металлов и аммония, м.д.

Соединение	δ <sub>11</sub> ([F <sup>-</sup> ])	δ <sub>22</sub> ([F <sup>-</sup> ])	δ <sub>33</sub> ([F <sup>-</sup> ])	δ <sub>изо</sub> ([F <sup>-</sup> ])
K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	485±15	485±15	163±15	378±25
Rb <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	480±15	480±15	163±15	378±25
Cs <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	490±15	490±15	168±15	383±25
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	490±20	490±20	144±15	374±25
[TiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> (расчет)	539,5	539,5	138	405

сти LDA [15] и градиентного обменного функционала GGA [16, 17]. В качестве базисных волновых функций использовался triple-ζ слэтеровский тип орбиталей (STO) без core-потенциала (TZP/ADF2008) [13]. Для оптимизированных структур анионов [TiOF<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> и [TiOF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> были также рассчитаны главные значения компонент тензоров химических сдвигов ЯМР <sup>19</sup>F при использовании метода GIAO-DFT [18—20]. Результаты проводившихся расчетов приведены в табл. 2—4 в сопоставлении с экспериментальными данными ЯМР <sup>19</sup>F.

Можно отметить качественное согласие рассчитанных и экспериментальных параметров геометрии комплекса, а сокращение экспериментальных значений параметров структуры может быть отнесено на счет влияния ориентационных колебаний анионов [TiOF<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> и кулоновского сжатия в кристаллической решетке. По данным ЯМР, изотропная реориентация анионов [TiOF<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> наблюдается также и в пентафтортитаниле рубидия—калия Rb<sub>2</sub>KTiOF<sub>5</sub>, кристаллическая структура при нормальных температурах также относится к типу эльпасолита (кубическая сингония, пространственная группа *Fm3m*, *a* = 9,113 Å, *Z* = 4) [11]. Однако, в отличие от (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>TiOF<sub>5</sub>, для комплекса Rb<sub>2</sub>KTiOF<sub>5</sub> при понижении температуры не была обнаружена фаза с анизотропной реориентацией анионов [TiOF<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> вокруг титанильных связей Ti—O, а ориентационное упорядочение анионов [TiOF<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> происходит вблизи *T* ≈ 195 К. Обнаруженное отличие фазовых диаграмм (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>TiOF<sub>5</sub> и Rb<sub>2</sub>KTiOF<sub>5</sub> может быть обусловлено влиянием водородных связей и процессов упорядочения-разупорядочения тетраэдрических ионов [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> в октаэдрическом окружении в позициях (*b*) кубической ячейки (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>TiOF<sub>5</sub>.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пентафтортитанил аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  был синтезирован в виде хорошо ограненных октаэдрических монокристаллов в результате аммиачного гидролиза горячего водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  при избытке  $\text{NH}_4\text{F}$  по методике [ 21 ]. Полученное соединение служило прекурсором для получения рубидиевого комплекса согласно реакции:



Смесь исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, тщательно растирали (при растирании ощущался запах  $\text{NH}_3$ , т.е. взаимодействие осуществляется уже при комнатной температуре), помещали в закрытый лабиринтный платиновый тигель и выдерживали в муфеле при  $600^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. После повторного истирания полученный спек выдерживали в муфеле еще полчаса. По данным ИК спектроскопии образец не содержал в своем составе гидроксид-ионов в пределах чувствительности метода ( $10^{-4}$  ат.).

Регистрацию спектров ЯМР проводили на мультаядерном спектрометре Bruker AV-300 на ларморовых частотах  $\nu_L = 282,404$  МГц (для ядер  $^{19}\text{F}$ ) и  $\nu_L = 300,13$  МГц (для ядер  $^1\text{H}$ ) и Bruker SWL 3-100 ( $\nu_L = 84,66$  МГц) при температурах  $150\text{—}350$  К. Точность установки температуры составляла  $\pm 3$  К. Величины химических сдвигов  $\delta_{[\text{F}]^-}$  измеряли относительно условного значения химического сдвига идеализированного иона фтора  $\delta_{\text{F}_2}([\text{F}^-]) = -713$  м.д. относительно газообразного  $\text{F}_2$  [ 22 ]. В качестве внешнего эталона использовали жидкий фторбензол  $\text{C}_6\text{F}_6$ , химический сдвиг которого составляет  $\delta_{[\text{F}_2]}(\text{C}_6\text{F}_6) = -589$  м.д. относительно газообразного  $\text{F}_2$  [ 22 ]. Таким образом, химический сдвиг внешнего эталона  $\delta_{[\text{F}]^-}(\text{C}_6\text{F}_6)$ , отнесенный к условному значению химического сдвига идеализированного иона фтора, равен

$$\delta_{[\text{F}]^-}(\text{C}_6\text{F}_6) = \delta_{[\text{F}_2]}(\text{C}_6\text{F}_6) - \delta([\text{F}^-]) = +124 \text{ м.д.},$$

причем знак (+) указывает на смещение сигнала вторичного эталона  $\text{C}_6\text{F}_6$  в сторону более слабых магнитных полей по отношению к положению условного стандарта  $[\text{F}^-]$ .

Для целей сравнения проводили также измерения стандартных реактивов — гексафтортитанатов аммония и щелочных металлов, неоднократно изучавшихся ранее [ 22, 23 ].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  изучаемых комплексов представлены на рис. 1. На их основе были рассчитаны главные компоненты  $\delta_{11}([\text{F}^-])$ ,  $\delta_{22}([\text{F}^-])$  и  $\delta_{33}([\text{F}^-])$  тензоров химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  с использованием общепринятых методик [ 22—24 ]. Компоненты тензоров  $\delta_{33}([\text{F}^-])$  относятся к значениям химических сдвигов ЯМР при ориентации магнитного поля параллельно направлениям связей  $\text{F—Ti}$ , тогда как две другие компоненты  $\delta_{11}([\text{F}^-])$  и  $\delta_{22}([\text{F}^-])$  относятся к значениям химических сдвигов ЯМР при ориентации магнитного поля перпендикулярно направлениям связей  $\text{F—Ti}$ .

В табл. 2 и 3 представлена сводка экспериментальных данных определения главных компонент тензоров химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  комплексных ионов  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  в низкотемпературных модификациях  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  и  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ . Аналогичные данные для ионов  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  в гексафтортитанатах щелочных металлов и аммония представлены в табл. 4.

Ключевым элементом в расшифровке полученных спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  комплексов  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  является высокое разрешение твердотельных спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ , полученных при  $T \approx 300$  К (см. рис. 1). В обоих случаях эти спектры представлены двумя узкими линиями, из которых более интенсивная характеризуется среднеквадратичной шириной  $\sim 0,6$  Гс<sup>2</sup>, и менее интенсивная  $\sim 0,2$  Гс<sup>2</sup>. Эти линии относятся к *цис*- и *транс*-положениям атомов фтора в октаэдрических комплексах  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ , поскольку соотношение их интенсивностей  $4:(0,8 \pm 0,1)$  близко к соотношению числа атомов фтора в *цис*- и *транс*-положениях (4:1). Первое значение соответствует изотропной реориентации комплексов  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  в фиксированных узлах кристаллической решетки [ 22 ]. В то же время уменьшенное в 3 раза значение среднеквадратичной ширины менее интенсивной линии свидетельствует в пользу модели прыжковой диффузии атомов

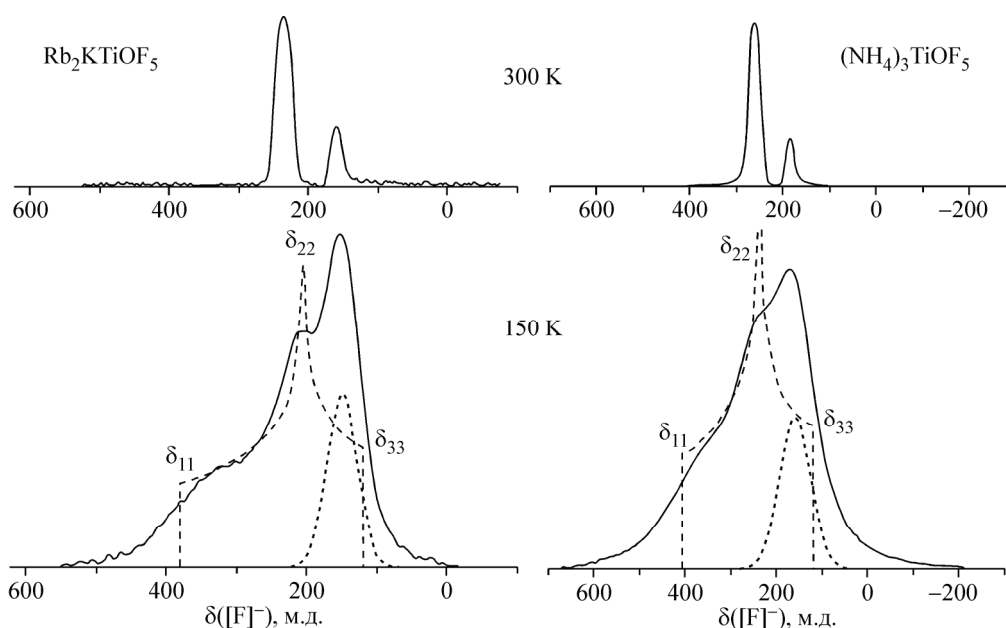


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  титанилпентафторидов.

Пунктир — спектральные полосы *цис*-атомов фтора (с учетом только анизотропии ХС); точечные линии — расчетная форма спектральных полос ЯМР  $^{19}\text{F}$  атомов в *транс*-положениях (за счет диполь-дипольного взаимодействия и без учета анизотропии ХС)

фтора в *транс*-положениях. Поскольку механизм прыжковой диффузии связан с наличием вакансий, можно предположить, что в структуре изучаемых соединений комплексные анионы  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  перемежаются некоторым числом "дефектных" анионов  $[\text{TiOF}_4]^{2-}$ , в которых *транс*-положения атомов фтора являются вакантными.

Расстояние между двумя линиями высокотемпературного спектра ЯМР составляет  $\Delta\delta = \sim 80$  м.д. (5,6 Гс — в магнитном поле  $B_0 = 7$  Т), что достаточно для достижения высокого разрешения двух линий. Исходя из отношения интенсивностей линий ЯМР  $^{19}\text{F}$  *цис*- и *транс*-положений атомов фтора 4:(0,8±0,1) можно полагать, что в составе изученных образцов  $\text{Rb}_2\text{K}$ - и  $\text{NH}_4$ -фтортитанилов примерно 10 % анионов замещены "дефектными" тетрафтортитанил-анионами  $[\text{TiOF}_4]^{2-}$  в полном согласии с данными анализа среднеквадратичной ширины компонент спектров ЯМР при 300 К.

Значения химических сдвигов двух линий высокотемпературных спектров ЯМР соответствуют изотропным средним тензорам химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  в *цис*- и *транс*-положениях, приведенных в последних колонках табл. 2, 3:

$$\delta_{\text{изо}}([\text{F}^-]) = 1/3[\delta_{11}([\text{F}^-]) + \delta_{22}([\text{F}^-]) + \delta_{33}([\text{F}^-])]. \quad (1)$$

Для сигнала ЯМР  $^{19}\text{F}$  атомов в *транс*-положениях было установлено, что значение химического сдвига данной линии не изменяется при понижении температуры до 150 К. Поскольку атомы фтора в *транс*-положениях характеризуются аксиальной симметрией ( $C_4$ ), то для них должно выполняться равенство  $\delta_{11}([\text{F}^-]) = \delta_{22}([\text{F}^-]) = \delta_{\perp}([\text{F}^-])$ . В данных условиях отсутствие изменения химических сдвигов при понижении температуры является свидетельством малости анизотропии химического сдвига ЯМР  $^{19}\text{F}$  атомов в *транс*-положениях, когда выполняется приближительное равенство трех компонент  $\delta_{11}([\text{F}^-]) \approx \delta_{22}([\text{F}^-]) \approx \delta_{33}([\text{F}^-])$ .

Для атомов в *цис*-положениях при низких температурах спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  характеризуется тонкой структурой, позволяющей непосредственно определить значения двух компонент  $\delta_{11}([\text{F}^-])$  и  $\delta_{22}([\text{F}^-])$ , соответствующих ориентации магнитного поля перпендикулярно связи F—Ti. Значение третьей, продольной по отношению к связи F—Ti компоненты  $\delta_{33}([\text{F}^-])$ , рассчитывали с помощью формулы (1) с использованием экспериментальных значений  $\delta_{\text{изо}}([\text{F}^-])$ ,  $\delta_{11}([\text{F}^-])$

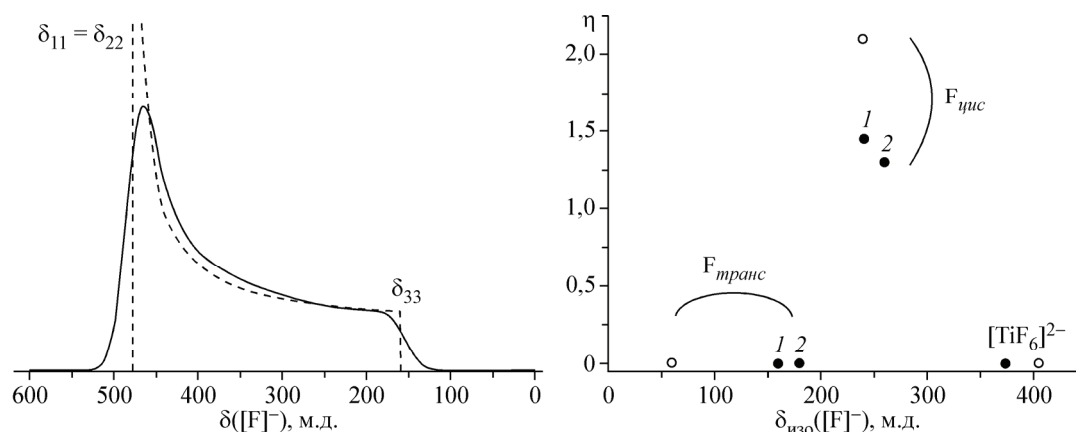


Рис. 2. Слева: спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  гексафтортитаната рубидия  $\text{Rb}_2\text{TiF}_6$ ; справа: корреляционная диаграмма  $\eta$ - $\delta_{\text{изо}}([\text{F}^-])$  для пентафтортитанилов рубидия—калия (1) и аммония (2) в сопоставлении с данными для гексафтортитаната рубидия: ● — эксперимент; ○ — квантово-химический расчет для свободных ионов

и  $\delta_{22}([\text{F}^-])$ . Неравенство двух компонент  $\delta_{11}([\text{F}^-]) \neq \delta_{22}([\text{F}^-])$  свидетельствует о неаксиальности химических связей  $\text{F—Ti}$ , степень которой описывается параметром асимметрии тензора химического сдвига  $\eta$ :

$$\eta = [\delta_{11}([\text{F}^-]) - \delta_{22}([\text{F}^-])] / [\delta_{\text{изо}}([\text{F}^-]) - \delta_{33}([\text{F}^-])]. \quad (2)$$

При данном определении максимальная степень неаксиальности, или асимметрии, химического сдвига ЯМР соответствует воображаемой химической связи  $\text{F—Ti}$ , осуществляемой только за счет  $\pi$ -перекрывания одной  $2p$ -орбитали атома  $\text{F}$  с одной из  $d$ -орбиталей атома  $\text{Ti}$ . В этом случае  $\delta_{22}([\text{F}^-]) = \delta_{33}([\text{F}^-])$  и, следовательно,  $\eta = 3$ . При комбинации одиночной  $\pi$ -связи с  $\sigma$ -связью  $\text{F—Ti}$  значение  $\delta_{\text{изо}}([\text{F}^-])$  увеличивается (примерно вдвое), а параметр асимметрии понижается до значения  $\eta = 1$ . Для тройной связи  $\text{F—Ti}$  (при комбинации одной  $\sigma$ - и пары  $\pi$ -связей) значение  $\delta_{\text{изо}}([\text{F}^-])$  увеличивается (примерно на ~50%), а параметр асимметрии понижается до значения  $\eta = 0$ .

На рис. 2 представлена корреляционная диаграмма для соотношения между параметром асимметрии тензора химического сдвига  $\eta$  и значениями  $\delta_{\text{изо}}([\text{F}^-])$  для пентафтортитанилов рубидия калия и аммония. Для сопоставления на том же рисунке приведены спектр и параметры ЯМР  $^{19}\text{F}$  гексафтортитаната рубидия. Можно отметить, что параметры асимметрии тензоров химических сдвигов пентафтортитанильных комплексов  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  и гексафтортитанат-анионов  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  принципиально различны, а именно, в последнем случае связи  $\text{Ti—F}$  характеризуются аксиальной симметрией, тогда как в комплексах  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  связи  $\text{Ti—F}$  осуществляются за счет  $\pi$ -перекрывания только одной  $2p$ -орбитали атомов  $\text{F}_{\text{цис}}$  с одной из вакантных  $d$ -орбиталей атома  $\text{Ti}$ . Подобное строение молекулярных орбиталей комплекса  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  может быть следствием образования сильных внутримолекулярных  $\pi$ -связей ионов титанила, образованных комбинациями  $3d_{xz}$ - и  $3d_{yz}$ -орбиталей атомов  $\text{Ti}$  с  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбиталями атомов кислорода. В этом случае для образования других  $\pi$ -связей в анионе  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  может быть использована только одна вакантная  $3d_{xy}$ -орбиталь иона  $\text{Ti}^{4+}$ .

#### 4. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Механизм нарушения осесимметричности связей  $\text{Ti—F}_{\text{цис}}$  в титанилпентафторидах может быть независимо выяснен из анализа карт функции электронной локализации ELF [25], рассчитанных для свободных анионов  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ ,  $[\text{TiOF}_4]^{2-}$ ,  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  и катиона титанила  $[\text{TiO}]^{2+}$  с использованием функционалов и атомных базисов, указанных в разделе 1 (рис. 3).

Можно отметить, что распределение функции электронной локализации (ELF) в области связи  $\text{Ti—O}$  в этих анионах соответствует высокой степени делокализации электронной плот-

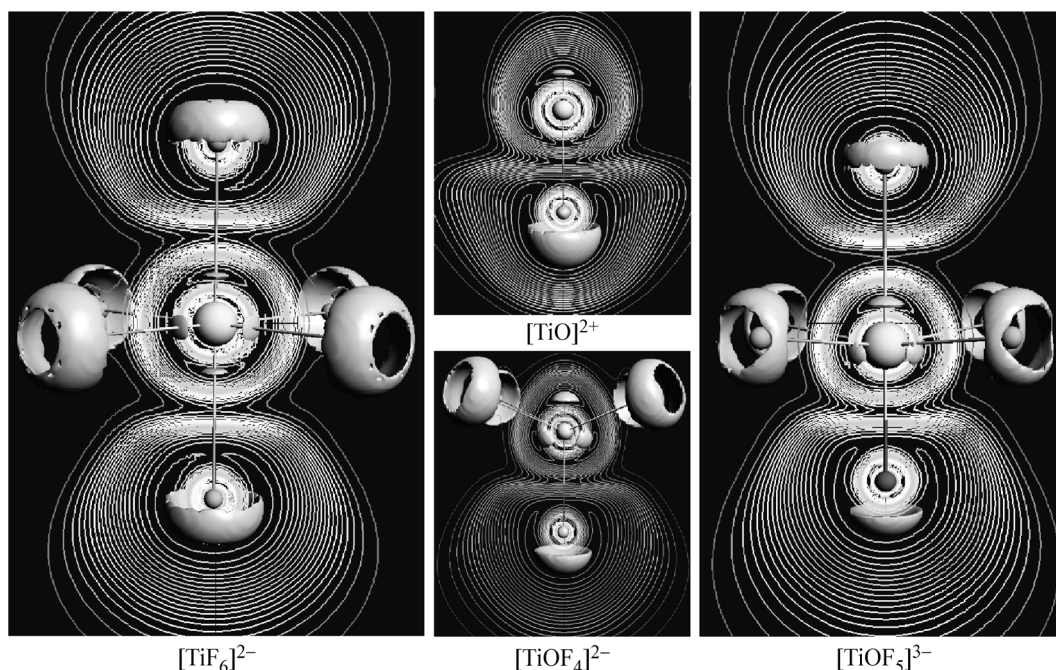


Рис. 3. Карты функции электронной локализации (ELF) для трех ступеней взаимодействия титанил-иона с фтором. Изолинии со значениями ELF от 1 до ~0,75 (в программе ADF — голубой цвет) соответствуют максимальному уровню электронной локализации, или электронным парам. Изолинии со значениями ELF от 0 до ~0,25 (в программе ADF — красные) соответствуют областям с делокализованными электронами. Исоповерхности (рассчитанные при значении ELF = 0,855) показывают локализацию неподеленных электронных пар центральных ионов и лигандов

ности, обусловленной формированием связывающих  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей атомов кислорода с атомами титана. При этом  $\sigma$ -орбитали образованы комбинацией гибридной  $3s-3d_{z^2}$ -орбитали центрального атома  $Ti^{4+}$  с  $2p_z$ -орбиталями  $O^{2-}$ , и две  $\pi$ -орбитали образованы комбинацией  $3d_{xz}$ - и  $3d_{yz}$ -орбиталей центрального иона  $Ti^{4+}$  с  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбиталями  $O^{2-}$ . Связь  $Ti-O$  носит донорно-акцепторный характер, в соответствии с которым центральный ион  $Ti^{4+}$  предоставляет вакантные орбитали, заселяемые электронными парами ионов  $O^{2-}$ . Подобный характер электронного распределения остается неизменным при переходе от комплексных анионов  $[TiOF_5]^{3-}$  к анионам  $[TiOF_4]^{2-}$  и к свободным титанил-ионам  $[TiO]^{2+}$  (см. рис. 3).

Для подобного распределения электронной плотности связей  $Ti-O$  остается вакантной орбиталь  $3d_{xy}$ , которая может быть использована для формирования только одной  $\pi$ -связи  $Ti-F_{цис}$ , локализованной в плоскости ( $xy$ ) и "резонирующей" между четырьмя лигандами  $F_{цис}$ . При этом не остается вакантных  $Ti(3d)$ -орбиталей, которые могли бы быть использованы для формирования донорно-акцепторных связей  $Ti-F_{транс}$  с использованием электронных пар лигандов  $F_{транс}$ . Данным обстоятельством объясняются относительно небольшие расчетные значения  $\delta_{изо}(F_{транс})$ , а трехкратное превышение экспериментальных значений  $\delta_{изо}(F_{транс})$  по отношению к расчетным (см. табл. 3) объясняется вкладами внешнесферных перекрытий  $F-NH_4$ ,  $F-Rb$ ,  $F-K$  в кристаллической решетке.

В заключение можно отметить существенное различие связей титанил-иона в пентафтор-комплексах и ионов титана в гексафторкомплексах (см. рис. 3). В последнем случае аксиальная симметрия связей  $Ti-F$  и нулевое значение параметра асимметрии тензора химического сдвига объясняется резонансом  $\pi$ -орбиталей, образованных комбинациями вакантных орбиталей  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$  центрального атома  $Ti$  с  $2p_{\pi}$ -орбиталями фтор-лигандов.

## ВЫВОДЫ

Методами ЯМР  $^{19}\text{F}$  и теории функционала плотности DFT изучено электронное строение и химическая связь ионов титанила в пентафтортитанильных комплексах  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  и  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ . Показано, что при нормальных температурах имеет место ориентационная разупорядоченность октаэдрических анионов  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ , причем атомы фтора устойчиво занимают *цис*- и *транс*-положения по отношению к иону  $\text{O}^{2-}$ . *транс*-Положение в обоих комплексах заселяется не полностью, отношение заселенностей не превышает  $\sim 4:0,9$ .

Установлено, что при понижении температуры до 150 К порядок величины анизотропии ХС резонансной линии *транс*-положения  $^{19}\text{F}$  атомов фтора в *транс*-положениях меньше величины диполь-дипольного уширения, тогда как линия от атомов фтора в *цис*-положениях трансформируется в асимметричную широкую линию, характеризующую трехосной анизотропией тензора химического сдвига.

Показано, что экспериментальные значения анизотропии тензора химического сдвига ЯМР  $^{19}\text{F}$  атомов  $F_{\text{цис}}$  согласуются с рассчитанными параметрами в рамках теории DFT, а найденная анизотропия соответствует нарушению осесимметричности связей  $\text{Ti}-F_{\text{цис}}$ , обусловленному сильной делокализацией электронной плотности связей  $\text{Ti}-\text{O}$  иона титанила.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокина Н.И., Воронкова В.И. // Кристаллография. – 2007. – **52**, № 1. – С. 82 – 95.
2. Сорокина Н.И. (по специальности 01.04.18). Закономерные связи состав—структура—свойства в кристаллах семейства титанил-фосфата калия, установленные методами прецизионного рентгеноструктурного анализа. Дис. ... д-ра хим. наук. – М., 2006.
3. Стефанович С.Ю., Мосунов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2000. – **64**, № 6. – С. 1163 – 1172.
4. Withers R.L., Brink F.J., Liu Y. et al. // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 290 – 299.
5. Maggard P.A., Nault T.S., Stern C.L. et al. // J. Sol. St. Chem. – 2003. – **175**. – P. 27 – 33.
6. Heier K.R., Norquist A.J., Halasyamani P.S. et al. // Inorg. Chem. – 1999. – **38**. – P. 762 – 767.
7. Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S. et al. // Mater. Sci. Eng. – 1998. – **R24**. – P. 81 – 151.
8. Флеров И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д. и др. // Физ. тв. тела. – 2004. – **46**, № 5. – С. 888 – 894.
9. Greenwood A., Norman N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements (2nd ed.). – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
10. Udovenko A.A., Laptash N.M., Maslennikova I.G. // J. Fluorine Chem. – 2003. – **124**. – P. 5 – 15.
11. Фокина В.Д., Флеров И.Н., Молокеев М.С. и др. // Физ. тв. тела. – 2008. – **50**, № 11. – С. 2084 – 2092.
12. Войт Е.И., Давыдов В.А., Маишковский А.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. 19 – 26.
13. Te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al. // J. Comp. Chem. – 2001. – **22**, N 9. – P. 931 – 967.
14. Amsterdam Density Functional (ADF) program, Release 2008.02; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 2006.
15. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Canad. J. Phys. – 1980. – **58**. – P. 1200 – 1211.
16. Becke A.D. // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**. – P. 3098 – 3100.
17. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. – 1986. – **33**, N 12. – P. 8822 – 8824.
18. Schreckenbach G., Ziegler T. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 606 – 611.
19. Schreckenbach, G. Ziegler T. // Int. J. Quantum Chem. – 1997. – **61**. – P. 899 – 918.
20. Wolff S.K., Ziegler T. // J. Chem. Phys. – 1998. – **109**. – P. 895 – 905.
21. Laptash N.M., Maslennikova I.G., Kaidalova T.A. // J. Fluorine Chem. – 1999. – **99**. – P. 133 – 137.
22. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. – М.: Атомиздат, 1978.
23. Зеер Э.П., Зобов В.Е., Фалалеев О.В. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. – Новосибирск: Наука, 1991.
24. Хабберлен У., Меринг М. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердых телах. – М.: Мир, 1982.
25. Silvi B., Savin A. // Nature. – 1994. – **371**. – P. 683 – 686.