

УДК 546.161:543.429.23

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**ОСОБЕННОСТИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ГЕКСАФТОРОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ТАНТАЛА(V),
НИОБИЯ(V) И ТИТАНА(IV) С КАТИОНОМ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ****В.Я. Кавун, А.Б. Слободюк, Н.А. Диденко, Р.Л. Давидович***Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

E-mail: kavun@ich.dvo.ru

*Статья поступила 18 сентября 2015 г.**С доработки — 16 октября 2015 г.*

Методами ЯМР ^{19}F , ^1H и ДСК исследованы ионная подвижность и фазовые переходы в гексафторокомплексных соединениях тантала(V), ниобия(V) и титана(IV) с катионом тетраметиламмония. Установлено, что наблюдаемая в диапазоне температур 77(130)—450 К трансформация спектров ЯМР связана с изменением вида ионных движений в анионной и катионной подрешетках исследованных соединений. Основными видами ионных движений в области температур 170—450 К являются изотропные реориентации октаэдров TaF_6 , NbF_6 , TiF_6 и ионов тетраметиламмония. Наблюдаемые на кривой ДСК в области 170—400 К два эндоэффекта с максимумами при 232,5 и 256,5 К для $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ и 235 и 250 К для $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$ отвечают фазовым переходам, наличие которых практически не сказывается на параметрах спектров ЯМР в области температур 230—260 К. Для соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{TiF}_6$ зафиксирован эндоэффект в области 422 К, отвечающий фазовому переходу из ромбоэдрической модификации в кубическую.

DOI: 10.15372/JSC20160510

Ключевые слова: гексафторокомплексы, ниобий(V), тантал(V), титан(IV), тетраметиламмоний, ионная подвижность, фазовые переходы, спектры ЯМР ^{19}F , ^1H , ДСК.

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных фторсодержащих соединений довольно значительную группу составляют комплексные фториды с октаэдрическими анионами. Молекулярные гексафториды ЭF_6 и гексафторокомплексы состава MBF_6 и M_2AF_6 (M — одновалентный катион, Э, В, А — элементы VI, V и IV групп) являются хорошими модельными объектами для решения многих задач химии и физики твердого тела, что и предопределило повышенный интерес к их изучению различными, в том числе и спектроскопическими, методами. В ходе подобных исследований решались вопросы, связанные с кристаллической и электронной структурой, характером внутренних движений и фазовых переходов, ионной проводимостью и т.д. [1—6].

Первые работы по ЯМР исследованию гексафторокомплексов M_2AF_6 с катионами M^+ (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4) посвящены изучению ориентационных движений октаэдрических групп AF_6 (A — комплексообразующий ион) и фазовых переходов [7—9]. Высокосимметричные октаэдрические анионы $[\text{BF}_6]^-$ входят в состав соединений MBF_6 , где M — одновалентный катион, а В — V, Nb, Ta, P, As, Sb. Как правило, соединения этого ряда при высоких температурах имеют структуру типа NaCl или CsCl, но с уменьшением температуры для них характерны фазовые переходы с понижением симметрии кристалла [2, 3]. Во многих соединениях MBF_6 основным видом ионной подвижности при вариациях температуры являются изотропные реори-

ентации ионов $[\text{BF}_6]^-$, температура перехода к которым определяется природой центрального иона и внешнесферного катиона [2, 8—12]. Движение анионов $[\text{PF}_6]^-$ в кристаллах MPF_6 (M — щелочной катион) является одним из классических примеров реориентации октаэдрических группировок в твердом теле, установленной на основе данных ЯМР [8, 9]. В частности, Миллером и Гутовским [8] на основании расчетов вторых моментов S_2 для жесткой решетки и реориентаций октаэдрических ионов вокруг осей симметрии C_2 , C_3 и C_4 было показано, что изменение динамического состояния ионов $[\text{PF}_6]^-$ в соединениях MPF_6 (M — Na, K, Rb, Cs) в диапазоне температур 77—400 К связано с переходом от жесткой решетки к изотропным реориентациям. В соединении KTaF_6 выше 370 К установлено появление диффузии во фторидной подрешетке [2, 10]. На основании сравнения расчетных и экспериментальных значений S_2 спектров ЯМР ^{19}F был сделан вывод о быстрых реориентациях при комнатной температуре октаэдрических ионов между 24 эквивалентными положениями в соединениях KAsF_6 и KSbF_6 [11]. Анизотропная реориентация (вокруг осей C_3 или C_4) почти правильного октаэдра SbF_6^- в низкотемпературной кубической фазе KSbF_6 интерпретирована в рамках модели, согласно которой ионы сурьмы смещены из центров симметрии анионов SbF_6^- [13]. В большинстве исследовательских работ, относящихся к соединениям MBF_6 , в качестве внешнесферных катионов присутствовали катионы одновалентных металлов и ионы аммония [3, 7, 14—17]. Исследован также ряд гексафторокомплексов элементов IV (V) групп с органическими катионами [18—21].

Комплексные фториды титана(IV) представляют собой обширный класс неорганических фторидов, проявляющих интересные свойства, что позволяет применять их в качестве материалов в оптике, микроэлектронике, ионике, катализе, в сорбции и хранении газов, в качестве мембран, датчиков и др. [22]. Структура многих комплексных фторидов Ti(IV) с одно- и двухвалентными органическими и неорганическими катионами рассмотрена в обзоре [23]. Среди комплексных фторидов Ti(IV) наиболее широко представлены гексафторотитанаты(IV), содержащие октаэдрические комплексные анионы $[\text{TiF}_6]^{2-}$ [24]. Ранее были синтезированы и исследованы кристаллические структуры, фазовые переходы и ионная подвижность в большой группе гексафторотитанатов(IV) со смешанными одновалентными катионами щелочных металлов и аммония состава $\text{MM}'\text{TiF}_6$ (M — Li, Na, M' — K, Rb, Cs, NH_4) [24—26]. В недавно опубликованной работе [27] рассмотрены структура и характер ионной подвижности в гексафторотитанате 4-амино-1,2,4-триазаолия ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4$) $_2\text{TiF}_6$.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования ионной подвижности и фазовых переходов в впервые синтезированных гексафторокомплексах соединениях тантала(V) и ниобия(V) с катионом тетраметиламмония $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ (I) и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$ (II), а также в гексафторотитанате $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{TiF}_6$ (III), структура которого известна [28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$ и результаты исследования их кристаллической структуры будут изложены в отдельном сообщении. Синтез гексафторотитаната тетраметиламмония $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{TiF}_6$ проведен по методике, описанной в [28]. Соединение получено взаимодействием TiO_2 в 40%-й фтористоводородной кислоте с 10%-м водным раствором $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OH}$. При медленной кристаллизации при комнатной температуре из раствора с pH ~3—4 по истечении 7—10 дней образовался мелкокристаллический осадок, который затем промывали и сушили на воздухе. Индивидуальность исследованных соединений доказана методами рентгеноструктурного анализа, ИК и КР спектроскопии. Однофазность образцов подтверждалась методом рентгенофазового анализа, который выполнен на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α -излучение).

Спектры ЯМР ^{19}F , ^1H записывали на мультядерном спектрометре Bruker AV-300 на Ларморовых частотах 282,404 и 300,13 МГц соответственно в диапазоне температур 77—450 К. Ширину $\Delta H_{1/2}$ спектров ЯМР ^{19}F , ^1H (в кГц) и химические сдвиги (χC , δ — в м.д.) измеряли с точностью до 2 %. Расчет вторых моментов S_2 спектров ЯМР (в Гс^2) с использованием формул, приведенных в [1, 2], моделирование экспериментальных спектров ЯМР ^{19}F , ^1H было

проведено в оригинальных компьютерных программах, позволяющих выполнять разложение спектра на составляющие компоненты с определением их параметров, а также рассчитывать спектры ЯМР спиновых систем заданной геометрии. Точность разложения спектра на компоненты составляла от 1 до 5 %. ХС сигналов ЯМР ^{19}F и ^1H измеряли относительно эталонов C_6F_6 и тетраметилсилана (ТМС). Энергию активации локальных движений (диффузии) определяли, используя выражение Уо—Федина [5]: $E_a = 0,0016 \times T_c$ (эВ), где T_c — температура (в градусах К), при которой начинается сужение линии ЯМР или при которой в спектре ЯМР регистрируется "узкая" компонента, отвечающая появлению локальных движений. Для регистрации спектров высокого разрешения использовали вращение образца под магическим углом (^{19}F MAS ЯМР) в роторе диаметром 4 мм с частотой 12—18 кГц.

Калориметрические измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-204-F1 фирмы NETZCH в интервале температур 170—450 К в режимах нагревания и охлаждения со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона. С целью получения более надежных экспериментальных данных циклы нагревание—охлаждение образцов повторяли несколько раз. Образцы готовили в виде мелкодисперсных порошков и помещали в контейнер из алюминиевой фольги. Масса образцов составляла 0,013—0,016 г. Ошибка в измерении температуры тепловых эффектов на кривой ДСК не превышала 1 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЯМР ^{19}F соединений $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$, содержащих октаэдрические комплексные анионы $[\text{MF}_6]^-$, в области температур 170—450 К представлены одиночными симметричными линиями с шириной $\sim 10,5$ — $9,5$ кГц (рис. 1, 2) и вторым моментом $1,3$ — $1,0$ Гс². Небольшие значения второго момента спектров ЯМР ^{19}F соединений $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{MF}_6$ (M = Ta, Nb) наряду с наблюдаемой формой спектра указывают на отсутствие анизотропии химического сдвига, и основной вклад в ширину одиночной линии вносят межъядерные диполь-дипольные взаимодействия магнитных ядер, что подтверждено данными ^{19}F MAS ЯМР. При 300 К и частоте вращения образца $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ 12 кГц спектр ЯМР состоит из одиночной симметричной линии с шириной 1600 Гц и ХС = 205 м.д. Регистрация одиночной симметричной линии в спектрах ЯМР этих соединений выше 170 К может свидетельствовать о существовании быстрого обмена между аксиальными и экваториальными атомами фтора в октаэдрах $[\text{MF}_6]^-$, что приводит к "выравниванию" расстояний Ta(Nb)—F в полиэдре. В качестве примера, иллюстрирующего факт наличия обмена между "разными" атомами фтора в координационном полиэдре, можно привести трансформацию двухкомпонентного спектра ЯМР ^{19}F соединения $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ (с отношением интенсивностей 5:1) в одиночную линию выше 340 К, что связано с появлением быстрого обмена между аксиальными и экваториальными атомами фтора в координационном полиэдре ниобия [29]. Учитывая значения $S_2(\text{F})$ спектров ЯМР соединений I и II в области

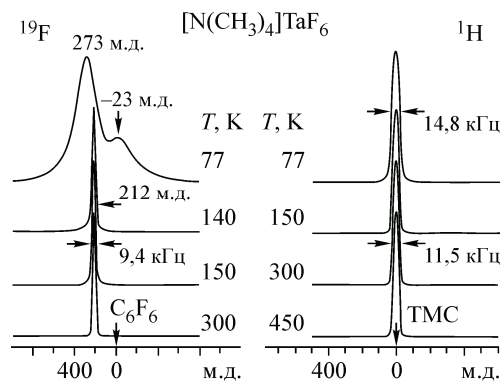


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{19}F , ^1H соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ при разных температурах

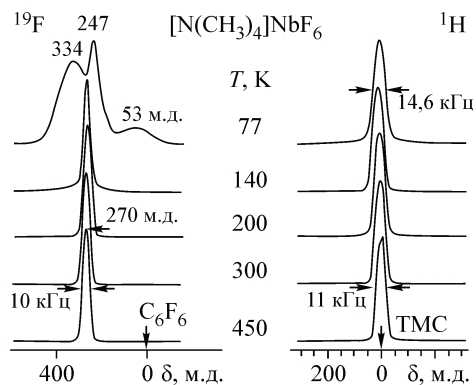
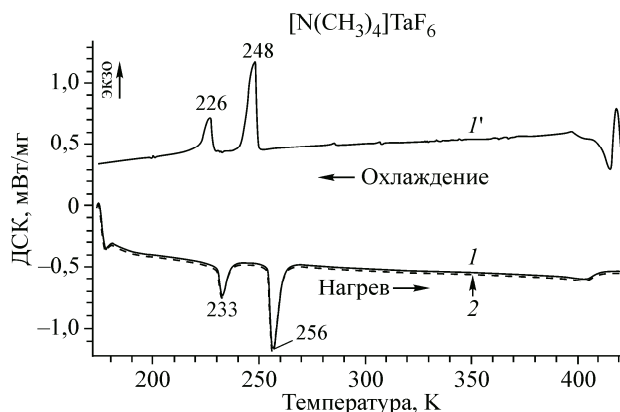


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{19}F , ^1H соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$ при разных температурах

Рис. 3. Кривые ДСК для соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$: первый нагрев образца (1), второй нагрев образца (пунктир) (2), охлаждение образца после первого нагрева (1')



температур 170—450 К и литературные данные по расчету вторых моментов для различных моделей движений октаэдрических группировок $[\text{AF}_6]^-$ [2, 8], можно утверждать, что основным видом ионной подвижности в рассматриваемых соединениях в указанном диапазоне температур являются изотропные реориентации октаэдров TaF_6

(NbF_6). При таких реориентациях в соединениях $\text{M}_2(\text{M})\text{AF}_6$ (А — металл IV, V группы, М — одновалентный катион) величина второго момента определяется только межмолекулярным вкладом, как правило, не превышающим 2—5 Гс^2 [1, 2, 8], а внутримолекулярная составляющая в $\text{S}_2(\text{F})$ усредняется до нуля. По-видимому, быстрые реориентации октаэдрических анионов $[\text{TaF}_6]^-$ и $[\text{NbF}_6]^-$ ответственны за высокие тепловые параметры атомов фтора в этих анионах, которые установлены в рентгеноструктурном эксперименте. Можно полагать, что фторидная подрешетка соединений $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$ в области температур 170—450 К разупорядочена. Подобный беспорядок наблюдается в анионной подрешетке соединения $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{TaF}_6$ [18], а также в гексафторокомплексных соединениях $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{NbF}_6$ и $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)\text{TaF}_6$ [30].

При понижении температуры до 150 К величина $\text{S}_2(\text{F})$ для обоих соединений увеличивается до $\approx 3 \text{ Гс}^2$, что в отсутствие фазового перехода в этой области температур (данные ДСК) можно связать с изменением характера ионной подвижности в подрешетке, состоящей из атомов фтора. Расчет внутримолекулярного вклада во второй момент октаэдра TaF_6 соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ с учетом расстояний между центральным атомом и аксиальными и экваториальными атомами фтора (соответственно 1,746 и 1,832 Å) дает величину 5,73 Гс^2 , которая без учета межмолекулярного вклада почти в два раза превышает экспериментальное значение $\text{S}_2(\text{F})$ при температуре 150 К. Следовательно, можно утверждать, что жесткая решетка в этом соединении (отсутствие ионной подвижности в подсистеме атомов фтора с частотами выше 10^4 Гц [1, 2, 5]) реализуется ниже 150 К. Аналогичное заключение справедливо и для соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$.

Согласно данным ДСК в области температур 170—150 К никаких тепловых аномалий не зарегистрировано (рис. 3) и небольшой скачок величины $\text{S}_2(\text{F})$, вероятнее всего, вызван началом перехода октаэдрических группировок от изотропных реориентаций к жесткой решетке через промежуточный этап, связанный с реализацией вращений октаэдров $[\text{TaF}_6]$ ($[\text{NbF}_6]$) вокруг одной из осей симметрии [2, 15]. Ниже 150 К наблюдается трансформация спектра ЯМР $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ (см. рис. 1), вызванная появлением новых линий, что в отсутствие фазового перехода в области 150—140 К может быть связано с началом "замораживания" обмена между координационными полиэдрами $[\text{TaF}_6]$ с различной динамикой в подрешетке атомов фтора. При этом второй момент спектра увеличивается до 11 Гс^2 и с дальнейшим понижением температуры до 77 К его величина резко возрастает (примерно до 120 Гс^2). При 77 К спектр ЯМР ^{19}F соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ состоит из двух линий (см. рис. 1), которые на первый взгляд могут принадлежать аксиальным и экваториальным атомам фтора. Компьютерное моделирование двухкомпонентного спектра ЯМР ^{19}F показывает, что соотношение интенсивностей этих перекрывающихся между собой компонент равно примерно 1:3. Несоответствие с теоретическим отношением 2:4 для тетрагонально-искаженного октаэдра, возможно, связано с влиянием на форму спектра ЯМР при таких низких температурах анизотропии ХС, что делает невозможным оценить реальные интенсивности компонент спектра ЯМР. Следует отметить, что положение одиночной линии с ХС = 205 м.д. в спектре ЯМР ^{19}F $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ выше 250 К практически соответствует (с учетом ошибки определения ХС широких линий при низких температурах)

положению центра тяжести двухкомпонентного спектра при 77 К ($\langle\delta\rangle = 1/6(4 \times 280 + 2 \times 25) = 195$ ppm), что может указывать на возможность существования быстрого внутримолекулярного обмена в октаэдрах TaF₆.

Однако, учитывая результаты РСА (практически правильный октаэдр TaF₆) и литературные данные [31, 32], более реалистичным выглядит другой подход к интерпретации двухкомпонентных спектров ЯМР ¹⁹F октаэдрических ионов с магнитно-эквивалентными фторлигандами при низких температурах (для случая жесткой решетки), предложенный в [31], краткий анализ которой приведен в [32]. В новой интерпретации экспериментальная двухкомпонентная форма спектра ЯМР соответствует неискаженному октаэдру с магнитно-эквивалентными атомами фтора и связана с анизотропией магнитного экранирования $\Delta\nu = \nu_{\perp} - \nu_{\parallel}$ (кГц). Проведенные в [31] расчеты формы линии ЯМР ¹⁹F в поликристаллических образцах с октаэдрическими группировками AF₆ в зависимости от соотношения $\psi = \Delta\nu/\alpha$, где α — дипольная константа взаимодействия фтор—фтор (кГц), равная $66,49/R^3$ ($R(\text{Å})$ — длина связи A—F в октаэдре AF₆), позволили корректно описать весь известный в литературе массив экспериментальных данных по формам линий в спектрах ЯМР [32]. Форма спектра определяется соотношением величин компонент и взаимной ориентацией аксиально-симметричных тензоров диполь-дипольного взаимодействия и анизотропии химического сдвига. В определенных случаях совместное действие этих двух вкладов приводит к двухкомпонентной форме спектра ЯМР ¹⁹F [31].

Для соединения [N(CH₃)₄]NbF₆ в области температур 150—140 К заметных изменений в форме линии спектра ЯМР не происходит (см. рис. 2), что, вероятнее всего, связано с большей интенсивностью обменных процессов в кристаллической решетке соединения по сравнению с [N(CH₃)₄]TaF₆. Наблюдаемую форму спектра ЯМР при 77 К в переходной области можно объяснить, предположив, что в этом соединении присутствуют полиэдры NbF₆ с разной динамикой в подрешетке атомов фтора. В одном случае изотропные реориентации октаэдров "заморожены", и мы наблюдаем двухкомпонентный спектр с ХС ~53 и ~334 м.д., описываемый суперпозицией аксиально-симметричных тензоров диполь-дипольных взаимодействий и анизотропии ХС, а в другом изотропные (анизотропные) реориентации октаэдров еще имеют место (компонента с химическим сдвигом 247 м.д.). Такая динамическая неоднородность подсистемы атомов фтора может быть связана как со структурной неэквивалентностью октаэдров в решетке соединения, так и с распределением частот движения атомов в "разных" октаэдрах NbF₆ [2, 33]. Моделирование спектра ЯМР ¹⁹F [N(CH₃)₄]NbF₆ при 77 К показало, что его с точностью до 4 % можно представить тремя линиями: двумя широкими гауссовыми компонентами (ХС = 347 и 57 м.д., $\Delta H_{1/2} \geq 37$ кГц) и одной лоренцевой компонентой с ХС = 244 м.д. и шириной ≈16 кГц. Таким образом, трансформация одиночной линии в двухкомпонентную, по видимому, вызвана "замораживанием" части изотропно реориентирующихся октаэдров NbF₆ с переходом их через промежуточный этап, связанный с анизотропными реориентациями, к жестко фиксированным позициям в решетке.

В диапазоне температур 250—450 К спектр ЯМР ¹⁹F [N(CH₃)₄]₂TiF₆ (рис. 4) представляет симметричную узкую линию полушириной 11—9 кГц и ХС 246—244 м.д., параметры которой свидетельствуют об изотропных реориентациях октаэдров TiF₆. Регистрируемая линия с ХС 41 м.д. ($T \leq 200$ К) занимает небольшую площадь (1,4 % от общей площади спектра) и может принадлежать неидентифицируемой фторсодержащей примеси, характеризующейся ориентационной подвижностью ионов. При понижении температуры до 220 К начинается трансформация спектров ЯМР, аналогичная трансформации спектров ЯМР для соединения с танталом, но отличающаяся от трансформации спектров ЯМР соединения [N(CH₃)₄]NbF₆ (см. рис. 1, 2, 4).

При температуре 145 К спектр [N(CH₃)₄]₂TiF₆ имеет сложную асимметричную форму, которая может быть обусловлена комбинацией диполь-дипольных взаимодействий между ядрами фтора и анизотропии химического сдвига. При сопоставлении экспериментального спектра с приводимыми в [31] результатами расчетов правильных октаэдрических группировок не удалось добиться достаточно хорошего совпадения формы линии. Согласно структурным данным

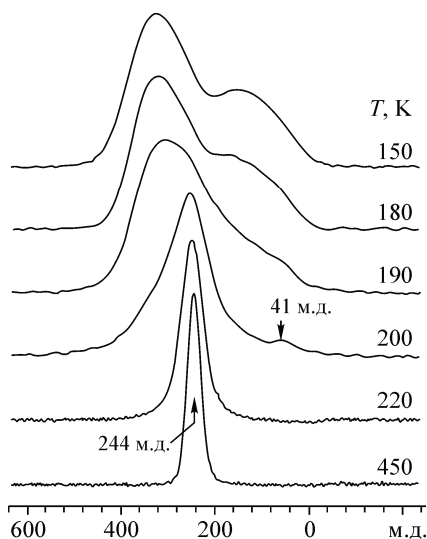


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{19}F соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{TiF}_6$ при разных температурах

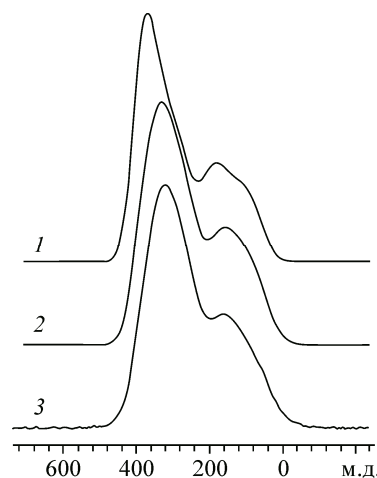


Рис. 5. Расчетные (1, 2) и экспериментальный 145 К (3) спектры ЯМР ^{19}F $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{TiF}_6$. Спектр 1 рассчитан с аксиально-симметричными тензорами магнитного экранирования

[28], структура может быть представлена как состоящая из катионных и анионных слоев, а симметрия окружения комплексного аниона TiF_6^{2-} существенно отличается от кубической. Поэтому нами был проведен расчет системы, состоящей из шести ядер со спином $1/2$, тензоры магнитного экранирования которых близки к аксиально-симметричным, однако имеют уменьшенное значение экранирования вдоль одной из осей C_4 октаэдра. Спин-гамильтониан системы имеет вид:

$$H = -\hbar B_0 \sum_i \gamma^i (1 - \sigma_z^i) I_z^i + \hbar^2 \sum_{i < j} \frac{\gamma_i \gamma_j}{r_{ij}^3} \left(I_z^i I_z^j - \frac{1}{4} (I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j) \right) (1 - 3 \cos^2 \Theta_{ij}),$$

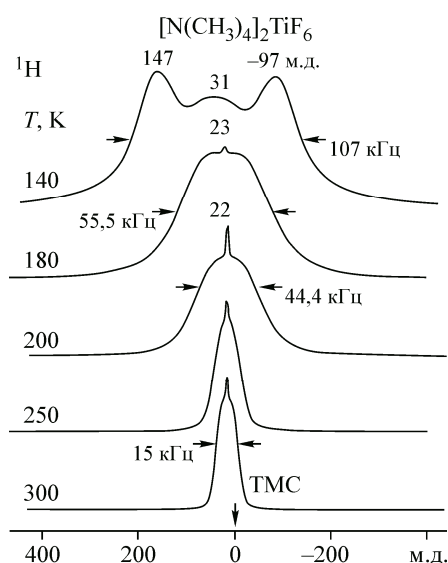
где \hbar — постоянная Планка; B_0 — величина напряженности магнитного поля; γ_i, γ_j — гиромагнитные отношения ядер i и j ; I_z^i, I_+^i, I_-^i — соответственно операторы проекции спина на ось z , повышения и понижения; Θ_{ij} — угол, образованный межъядерным вектором r_{ij} и вектором B_0 ; σ_z^i — величина магнитного экранирования, соответствующая этому углу. При расчете магнитное экранирование и диполь-дипольные взаимодействия рассматривались как возмущения, определяющие малые поправки к энергии зеемановского взаимодействия. Интенсивности спектральных линий пропорциональны квадратам матричных элементов оператора I_x для соответствующего перехода. Значения компонент тензоров магнитного экранирования фтора, а также константа изотропного уширения при помощи гауссовой функции подбирались с тем, чтобы достигнуть наилучшего совпадения расчетной формы с экспериментальной. Результат такого подбора представлен на рис. 5. Моделирование низкотемпературного спектра ЯМР для жесткой решетки октаэдрического иона с аксиально-симметричными тензорами магнитного экранирования фтора (с осью симметрии, направленной вдоль вектора $\text{Ti}-\text{F}$) приводит к тому, что спектр достаточно сильно отличается от экспериментального (см. рис. 5, линия 1). Форма "компонент" в этом случае асимметрична и достаточно ясно указывает на наличие "тонкой структуры" спектра. Однако более точное совпадение с экспериментом достигнуто при выборе величин главных осей тензора магнитного экранирования для четырех из лигандов равными 60, 310, 390 м.д., а для двух — 20, 390, 390 м.д. Меньшее значение соответствует направлению вдоль связи. Таким образом, исследуемое соединение является представителем широкого класса веществ с реориентирующимися октаэдрическими ионами, в который входят гексафторком-

плексы состава MBF_6 и M_2AF_6 (M — одновалентный неорганический (органический) катион, В, А — элементы V, IV групп).

В работе [34] были измерены тензоры магнитного экранирования ядер фтора в октаэдрических фторидных комплексах титана(IV) с рядом неорганических и органических катионов, в результате чего был сделан вывод, что изотропная $\langle \sigma \rangle$ и анизотропная $\Delta\sigma$ составляющие тензора практически не зависят от окружения анионов. Это заключение согласуется и с данными настоящей работы: изотропная составляющая 244 ppm практически совпадает с аналогичным значением (239—244 ppm) для гексафторокомплексных соединений титана(IV) с органическими катионами. При температуре жидкого азота двухкомпонентные спектры ЯМР ^{19}F для изученных в [34] соединений хорошо совпадают с теоретическими, рассчитанными для жестко фиксированного правильного октаэдра TiF_6 .

Что касается ионных движений в катионной подрешетке соединений $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$, то в интервале температур 150—450 К наблюдаются только изотропные реориентации ионов тетраметиламмония $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ (ТМА) с вращением CH_3 -групп. При отсутствии вращений CH_3 -групп вокруг осей C_3 и изотропных реориентаций катиона $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ второй момент спектров ЯМР ^1H этого иона должен быть равен около 30 Гс^2 , как в случае $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{PtF}_6$ [2], а форма спектра определяется диполь-дипольными взаимодействиями протонов групп CH_3 [34]. Наблюдаемые значения $S_2(\text{H})$ в области температур 150—450 К, в которой спектры ЯМР ^1H состоят из одиночных симметричных линий с шириной от 13,5 до 11 кГц (см. рис. 1, 2), изменяются от 1,3 до $0,85 \text{ Гс}^2$. Такие величины второго момента можно объяснить совместным влиянием вращения CH_3 -групп вокруг осей C_3 и тетраэдрического катиона $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ как целого вокруг хаотически чередующихся осей симметрии, что усредняет всю внутримолекулярную часть второго момента до нулевого значения. Таким образом, регистрируемые значения параметров спектров ЯМР ^1H обоих соединений в диапазоне температур 150—450 К характерны для изотропных реориентаций ионов ТМА с вращением CH_3 -групп [2]. Эти движения являются основным видом ионной подвижности в катионной подрешетке комплексов $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$ вплоть до 77 К (ширина линии ЯМР ^1H не превышает 14,5 кГц, а второй момент менее $3,5 \text{ Гс}^2$).

Для соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{TiF}_6$ наблюдается несколько иная трансформация спектров ЯМР ^1H в области температур 300—140 К (рис. 6). Компьютерное моделирование спектра при 300 К показывает, что его можно представить двумя компонентами: широкой с $\Delta H_{1/2} \approx 15 \text{ кГц}$, которую однозначно можно отнести к изотропным реориентациям ионов ТМА с вращением CH_3 -групп ($S_2 \approx 1,7 \text{ Гс}^2$) и узкой с $\Delta H_{1/2} = 1,3 \text{ кГц}$, которая занимает небольшую площадь (1,5 % от общей площади спектра) и может принадлежать протонсодержащей примеси в виде свободных



молекул воды. Разница между химическими сдвигами этих компонент менее 0,8 м.д. С понижением температуры (300 → 250 К) наблюдается некоторое увеличение ширины основной компоненты и величины S_2 (до $\approx 4 \text{ Гс}^2$), а также уменьшение интенсивности узкой линии. В области 250—200 К основная линия с $\text{XC} = 22 \text{ м.д.}$ уширяется до $\sim 42 \text{ кГц}$, а второй момент увеличивается до 28 Гс^2 , что с учетом данных [2] может свидетельствовать об уменьшении корреляционной частоты реориентаций и о "замораживании" вращений тетраэдрических катионов как целого вокруг хаотически чередующихся осей симметрии, и прекращении реориентаций CH_3 -групп вокруг осей C_3 . Необычным явлением можно считать новую трансформацию спектра

Рис. 6. Трансформация спектров ЯМР ^1H соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{TiF}_6$ в области 300—140 К

ЯМР ^1H ниже 180 К. Спектр ЯМР, состоящий при 180 К из одиночной линии с шириной ~ 55 кГц и химическим сдвигом ~ 23 м.д. ($S_2 \approx 57 \text{ Гс}^2$), преобразуется при 150 К в триплет, обусловленный взаимодействиями в системе трех протонных спинов группы CH_3 , расположенных в вершинах равностороннего треугольника [35] с заметно уменьшенной интенсивностью центральной компоненты. Последнее может быть связано как с наличием вклада межмолекулярного взаимодействия ($^{19}\text{F}-\text{H}$), так и с искажением геометрии иона ТМА и вкладом протонных взаимодействий соседних CH_3 -групп. Расстояние между крайними плечами триплета Δ может быть сопоставлено средней величине расстояния между внешними особенностями Δ_1 и Δ_2 спектра трехспиновой системы $\Delta = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2} = \frac{3\alpha}{4}(\sqrt{19} + 1) \approx 4,0\alpha$, где $\alpha = \frac{3}{4}\mu r^{-3}$ (μ — магнитный момент протона; r — межпротонное расстояние). Величина расщепления, определенная экспериментально, составляет 17,5 Гс, что соответствует расстоянию $r = 1,69 \text{ \AA}$, промежуточному между данными РСА [28] ($1,57 \text{ \AA}$) и использованному при расчетах второго момента иона ТМА в [36] ($1,79 \text{ \AA}$).

В области температур 170—400 К на кривой ДСК для соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ зарегистрированы два эндоэффекта с максимумами при 232,5 и 256,5 К, отвечающие фазовым переходам (см. рис. 3). Аналогичная ситуация наблюдается на кривой ДСК для изоструктурного соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$: два эндоэффекта с максимумами при 235 и 250 К (в $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$ имеется еще один обратимый эндоэффект в области ≈ 415 К). Отметим, что в соединении KTaF_6 зафиксирован каскад фазовых переходов, связанных с изменением сингонии кристаллов от триклинной модификации до кубической [10]. Фазовые переходы при 254 и 244 К обнаружены также и в соединении KNbF_6 [10]. В этой работе отмечено, что общим в поведении KTaF_6 и KNbF_6 является уникальная способность образовывать при определенных температурах сосуществующие фазы с различными физическими и структурными характеристиками. Сосуществующие фазы термодинамически устойчивы, а их появление следует из особенности упаковки несферических анионов (TaF_6^- , NbF_6^-) в структуре, допускающей энергетически равнозначные, но кристаллохимически различные типы. Регистрируемые фазовые переходы в соединениях $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{TaF}_6$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$ практически не сказываются на форме, ширине и величине второго момента спектров ЯМР ^{19}F . Наблюдаются лишь незначительные изменения (в пределах ошибки) ширины спектра в области температур фазовых переходов. Таким образом, если эти фазовые переходы связаны (как и в случае KTaF_6 , KNbF_6) с изменением сингонии кристалла, то в любом случае в диапазоне температур 170—450 К наблюдаются только изотропные реориентации октаэдрических группировок TaF_6 (NbF_6) и ионов ТМА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа данных ЯМР спектроскопии рассмотрена динамика ионных движений в гексафторокомплексных соединениях тантала(V), ниобия(V) и титана(IV) с катионом тетраметиламмония. Установлено, что наблюдаемая трансформация спектров ЯМР связана с изменением характера ионных движений в анионной и катионной подрешетках соединений I—III. Определены интервалы температур, в которых реализуется тот или иной вид движения октаэдров TaF_6 , NbF_6 , TiF_6 и катионов $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$. Показано, что в интервале температур $450 \rightarrow 77$ К переход от изотропных реориентаций октаэдрических группировок TaF_6 (NbF_6) к жесткой решетке (для октаэдров TiF_6 интервал $450-145$ К), в которой этот процесс "заморожен", происходит через промежуточный этап, возможно, связанный с реализацией анизотропных реориентаций октаэдров вокруг случайных осей симметрии. Для соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NbF}_6$ при низких температурах в эксперименте сосуществуют октаэдры с разной подвижностью: жестко закрепленные в узлах решетки и реориентирующиеся вокруг случайных осей симметрии. Наличие двух эндоэффектов на кривых ДСК для гексафторокомплексов тантала и ниобия в области температур 170—400 К предполагает существование фазовых переходов, возможно, связанных с изменением сингонии кристаллов. Однако их наличие не оказывает влияния на характер

динамических процессов в анионной и катионной подрешетках обоих соединений. Эндоэффект на кривой ДСК для гексафторотитаната(IV) ТМА при 422 К связан с фазовым переходом из ромбической модификации в кубическую [28, 37].

Работа выполнена при финансовой поддержке по программе госзадания 0265-2014-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. – М.: Атомиздат, 1978.
2. Габуда С.П., Лундин А.Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. – Новосибирск: Наука, 1986.
3. Hagenmüller P. Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics. – New York: Academic Press, 1985.
4. Yoshioka Y., Nakamura N., Chihara H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1988. – **61**. – P. 3037 – 3041.
5. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. – М.: Наука, 1986.
6. Сергиенко В.И., Кавун В.Я., Игнатьева Л.Н. // Журн. неорганической химии. – 1991. – **36**. – С. 3153 – 3158.
7. Уо Дж., Федин Э.И. // ФТТ. – 1962. – **4**. – С. 2233 – 2237.
8. Miller G.R., Gutowsky H.S. // J. Chem. Phys. – 1963. – **39**. – С. 1983 – 1994.
9. Gutowsky H.S., Albert S. // J. Chem. Phys. – 1973. – **58**. – P. 5446 – 5452.
10. Габуда С.П., Козлова С.Г., Кригер Ю.Г., Гончарук В.К. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**. – С. 51 – 57.
11. Andrew E.R., Farnell L.F., Gledhill T.D. // Phys. Rev. Lett. – 1967. – **19**. – P. 6 – 7.
12. Габуда С.П., Козлова С.Г., Зильберман Б.Д., Гончарук В.К. // Журн. структур. химии. – 1978. – **19**. – С. 431 – 441.
13. Козлова С.Г., Кригер Ю.Г., Гончарук В.К. // Журн. структур. химии. – 1987. – **28**. – С. 180 – 182.
14. Benner G., Hoppe R. // J. Fluor. Chem. – 1990. – **48**. – P. 219 – 227.
15. Merle T., Laval J.P., Frit B. et al. // Europ. J. Solid State Inorg. Chem. – 1994. – **31**. – P. 463 – 472.
16. Matsumoto K., Hagiwara R., Ito Y. et al. // J. Fluor. Chem. – 2001. – **110**. – P. 117 – 122.
17. Kim Jae-Ho, Yonezawa S., Takashima M. // J. Fluor. Chem. – 2006. – **127**. – P. 1054 – 1057.
18. Saada M.A., Hémon-Ribaud A., Leblanc M., Maisonneuve V. // Solid State Sciences. – 2005. – **7**. – P. 1070 – 1073.
19. Афанасьев М.Л., Лусин В.В. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**. – С. 336 – 337.
20. Marchetti F., Rampaloni G., Zacchini S. // J. Fluor. Chem. – 2010. – **131**. – P. 21 – 28.
21. Benjamin S., Hyslop A., Levason W., Reid G. // J. Fluor. Chem. – 2012. – **137**. – P. 77 – 84.
22. Nikiforov G.B., Roesky H.W., Koley D. // Coord. Chem. Rev. – 2014. – **258-259**. – P. 16 – 57.
23. Davidovich R.L., Marinin D.V., Stavila V., Whitmire K.H. // Coord. Chem. Rev. – 2015. – **299**. – P. 61 – 82.
24. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). – Владивосток: Дальнаука, 2004.
25. Попов Д.Ю., Кавун В.Я., Герасименко А.В. и др. // Координац. химия. – 2002. – **28**. – С. 21 – 26.
26. Попов Д.Ю., Антохина Т.Ф., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. // Журн. неорганической химии. – 1998. – **43**, № 11. – С. 1770 – 1772.
27. Kavun V.Y., Davidovich R.L., Logvinova V.B. et al. // J. Fluor. Chem. – 2015. – **178**. – P. 68 – 72.
28. Göbel O.F., van Hummel G.J., ten Elshof J.E. // Z. Kristallogr. – 2011. – **226**. – P. 78 – 82.
29. Kavun V.Ya., Gabuda S.P., Kozlova S.G. et al. // J. Fluor. Chem. – 2011. – **132**. – P. 698 – 702.
30. Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Кавун В.Я. и др. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 3. – С. 480 – 486.
31. Зеер Э.П., Зобов В.Е., Фалалеев О.В. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. – Новосибирск: Наука, 1991.
32. Тарасов В.П. // Журн. неорганической химии. – 1999. – **44**. – С. 1770 – 1790.
33. Resing H.A., Davidson D.W. // Can. J. Phys. – 1976. – **54**. – P. 295 – 300.
34. Фалалеев О.В., Афанасьев М.Л., Зеер Э.П. // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**. – С. 68 – 75.
35. Andrew E.R., Bersohn R. // J. Chem. Phys. – 1950. – **18**. – P. 159 – 161.
36. Габуда С.П., Земсков С.В. Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях. – Новосибирск: Наука, 1976.
37. Göbel O.F., ten Elshof J.E., Schreurs A.M.M. // Z. Kristallogr. – 2011. – **226**. – P. 748 – 755.