

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736.4:546.863'161

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $\beta$ -ТЕТРАФТОРОАНТИМОНАТА(III) КАЛИЯ ( $\beta$ -KSbF<sub>4</sub>)

А.А. Удовенко, Л.А. Земнухова, Н.В. Макаренко

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: makarenko@ich.dvo.ru

Статья поступила 7 июля 2016 г.

С доработки — 14 сентября 2016 г.

Синтезированы кристаллы ранее неизвестной полиморфной модификации тетрафтороантимоната(III) калия ( $\beta$ -KSbF<sub>4</sub>) и определена их кристаллическая структура (сингония ромбическая:  $a = 8,1631(5)$ ,  $b = 7,8563(5)$ ,  $c = 6,5396(4)$  Å,  $V = 419,40(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 3,751$  г/см<sup>3</sup>,  $F(000) = 424$ , пр. гр.  $Pmn2_1$ ). Основными структурными единицами  $\beta$ -KSbF<sub>4</sub> в пределах первой координационной сферы являются димерные комплексные анионы [Sb<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>, построенные из тригональной SbF<sub>4</sub>E и тетрагональной SbF<sub>5</sub>E бипирамид с общей вершиной. Описанная ранее полиморфная модификация  $\alpha$ -KSbF<sub>4</sub> состоит из тетрамерных комплексов [Sb<sub>4</sub>F<sub>16</sub>]<sup>4-</sup>, которые образованы SbF<sub>5</sub>E-бипирамидами.

DOI: 10.15372/JSC20170427

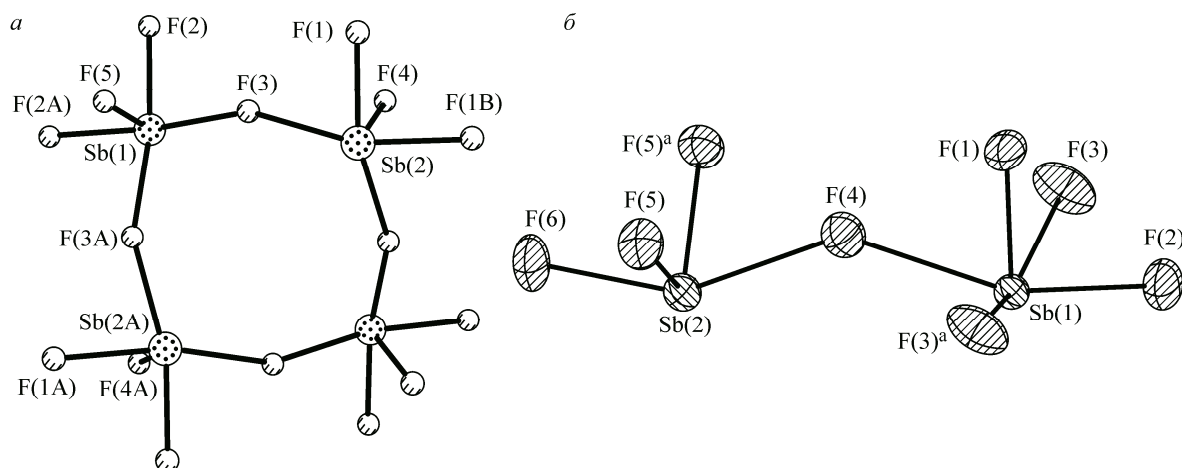
**Ключевые слова:** синтез, кристаллическая структура,  $\beta$ -тетрафтороантимонат(III) калия.

Фторокомплексы трехвалентной сурьмы являются соединениями с необычными электрофизическими [ 1, 2 ], биологическими [ 3 ] и оптическими [ 4 ] свойствами. Большое количество работ посвящено исследованию строения и свойств тетрафтороантимонатов(III) щелочных металлов. Определены структуры и изучены физико-химические свойства натриевой [ 5 ], калиевой [ 6 ], рубидиевой [ 7 ] и цезиевой [ 8 ] солей.

Ранее в работах [ 4, 6 ] установлено, что полиморфная форма  $\alpha$ -KSbF<sub>4</sub> (сингония ромбическая:  $a = 16,276(3)$ ,  $b = 11,549(3)$ ,  $c = 4,543(2)$  Å,  $V = 853,95$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{выч}} = 3,684$  г/см<sup>3</sup>, пр. гр.  $Pm\bar{m}n$ ) построена из тетрамерных комплексов [Sb<sub>4</sub>F<sub>16</sub>]<sup>4-</sup> (см. рисунок, а) и катионов калия. Тетрамерный анионный комплекс образован из четырех групп SbF<sub>3</sub> (Sb—F 1,913—1,979 Å), которые связаны между собой приблизительно симметричными фторными мостиками (Sb...F 2,213 и 2,259 Å) в первой координационной сфере [ 9 ]. В тетрамере атомы сурьмы занимают две независимые структурные позиции. Координационными полиэдрами атомов сурьмы в таком тетрамере являются квадратные пирамиды SbF<sub>5</sub>E. Кроме коротких расстояний Sb—F, у атомов сурьмы со стороны неподеленной пары электронов E имеются более длинные связи Sb...F 2,938 и 2,995 Å (сфера II [ 9 ]), которыми анионы [Sb<sub>4</sub>F<sub>16</sub>]<sup>4-</sup> объединены между собой в колонки. Характерной особенностью структуры можно считать присутствие в ней двух кристаллографически независимых атомов калия. Один из них находится практически в кубическом окружении, а координационным полиэдром другого является десятивершинник. Соединение обладает высокой ионной проводимостью [ 10, 11 ].

В настоящей работе была получена новая полиморфная форма тетрафтороантимоната(III) калия ( $\beta$ -KSbF<sub>4</sub>) и определена ее кристаллическая структура.

**Экспериментальная часть.** Соединение  $\beta$ -KSbF<sub>4</sub> (I) было получено в виде отдельных малочисленных монокристаллов при синтезе  $\alpha$ -KSbF<sub>4</sub> по методике [ 12 ] взаимодействием в вод-



Строение анионных комплексов  $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$  и  $[\text{Sb}_2\text{F}_8]^{2-}$  в  $\alpha$ -KSbF<sub>4</sub> (а) и  $\beta$ -KSbF<sub>4</sub> (б) полиморфных формах тетрафтороантимоната(III) калия

ном растворе SbF<sub>3</sub> и KF при мольном соотношении компонентов, равном 1:1. Выпавший осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали ацетоном на вакуумном фильтре и сушили на воздухе до постоянной массы. Основная масса продукта состояла из  $\alpha$ -KSbF<sub>4</sub>, а кристаллы  $\beta$ -KSbF<sub>4</sub> были случайно найдены при рентгеноструктурном анализе. Получить  $\beta$ -фазу этого соединения в индивидуальном виде пока не удалось.

Бесцветные прозрачные кристаллы **I** ромбические ( $M = 236,85$ ,  $a = 8,1631(5)$ ,  $b = 7,8563(5)$ ,  $c = 6,5396(4)$  Å,  $V = 419,40(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 3,751$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7,512$  мм<sup>-1</sup>, пр. гр.  $Pmn2_1$ . Рентгеновский эксперимент выполнен с ограненного кристалла размерами 0,24×0,20×0,16 мм при температуре 297 К на дифрактометре SMART-1000 CCD фирмы Bruker. Поглощение учтено по огранке кристалла. Интенсивности 2919 рефлексов измерены в интервале углов ( $20 \leq 59,92^\circ$ ), из которых 1265 было независимых. Структура **I** определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении до  $R_1 = 0,0204$  и  $wR_2 = 0,0475$  для 1258 рефлексов с  $F^2 > 2\sigma(F^2)$ , GOOF = 1,121. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам SMART и SAINT Plus [13]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXTL/PC [14].

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в банк данных неорганических структур ICSD под номером 431489, откуда может быть свободно получен по запросу на интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Результаты и их обсуждение.** Впервые синтезированная новая полиморфная модификация фторокомплексного соединения  $\beta$ -KSbF<sub>4</sub> (**I**) принадлежит к ромбической сингонии  $Pmn2_1$ . Структурными единицами **I** являются димерные комплексные анионы  $[\text{Sb}_2\text{F}_8]^{2-}$  и катионы K<sup>+</sup>. Координационными полиэдрами двух атомов сурьмы в пределах сферы **I**, согласно [9], являются  $\psi$ -октаэдр Sb(1)F<sub>5</sub>E и  $\psi$ -тригональная бипирамида Sb(2)F<sub>4</sub>E с типичными для трехвалентной сурьмы искажениями (см. таблицу). Атом Sb(1) выходит из экваториальной плоскости полиэдра в сторону неподеленной пары E на 0,45 Å (в аналогичных полиэдрах сурьмы фазы  $\alpha$ -KSbF<sub>4</sub> это расстояние составляет 0,358 и 0,380 Å [1]). Полиэдры объединены между собой в димер асимметричной мостиковой связью Sb(1)—F(4)—Sb(2) (F(4)—Sb 2,254 и 2,360 Å, Sb(1)F(4)Sb(2) 139,6°). Расстояние Sb—Sb в димере равно 4,330 Å, а минимальное расстояние между атомами сурьмы, равное 4,052 Å, находится между соседними димерами (см. рисунок, б).

В окружении каждого атома сурьмы в пределах сферы **II** имеются еще по две более слабые связи Sb⋯F. Посредством вторичных связей Sb(2)—F(3) = 2,616(1) и Sb(1)—F(5) = 3,092(2) Å димерные анионы  $[\text{Sb}_2\text{F}_8]^{2-}$  объединяются в полимерные слои  $[\text{SbF}_4]_n^{2-}$ , параллельные плоскости  $xz$ .

Межатомные расстояния и валентные углы в структуре  $\beta$ -KSbF<sub>4</sub> \*

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Sb(1)—F(1)	1,987(2)	Sb(2)—F(5)	1,944(2)	F(1)Sb(1)F(2)	81,7(1)	F(4)Sb(2)F(5)	75,3(1)×2
Sb(1)—F(2)	2,006(2)	Sb(2)—F(5) <sup>a</sup>	1,944(2)	F(1)Sb(1)F(3)	77,0(1)×2	F(4)Sb(2)F(6)	148,2(1)
Sb(1)—F(3)	2,101(1)	Sb(2)—F(6)	1,972(2)	F(1)SbF(4)	74,9(1)	F(5)Sb(2)F(5) <sup>a</sup>	91,7(1)
Sb(1)—F(3) <sup>a</sup>	2,101(1)	Sb(2)—F(4)	2,360(2)	F(2)Sb(1)F(3)	84,3(1)×2	F(6)Sb(2)F(5)	82,8(1)×2
Sb(1)—F(4)	2,255(2)	Sb(2)···F(3) <sup>d</sup>	2,616(1)	F(4)Sb(1)F(3)	90,3(1)×2		
Sb(1)···F(5) <sup>b</sup>	3,092(2)	Sb(2)···F(3) <sup>c</sup>	2,616(1)				
Sb(1)···F(5) <sup>c</sup>	3,092(2)						

\* Коды симметрии: <sup>a</sup>  $-x+1, y, z$ ; <sup>b</sup>  $x, y, z+1$ ; <sup>c</sup>  $-x+1, y, z+1$ ; <sup>d</sup>  $x+1/2, -y+2, z-1/2$ ; <sup>e</sup>  $-x+1/2, -y+2, z-1/2$ .

Между слоями располагаются катионы  $K^+$ , которые связывают слои в каркас. Координационным полиэдром атома калия является девятивершинник ( $K-F$  2,651(2)—3,118(2) Å). Аналогичные димерные комплексы  $[Sb_2F_8]^{2-}$  обнаружены ранее в структуре  $NH_4SbF_4$  [15], однако в ней димеры посредством вторичной связи  $Sb(1) \cdots F(8) = 2,66 \text{ Å}$  объединяются не в слои, а в полимерные цепочки.

Таким образом, кристаллическая структура полученной новой полиморфной модификации соединения тетрафтороантимоната(III)  $\beta$ -KSbF<sub>4</sub> кардинально отличается от известной модификации  $\alpha$ -KSbF<sub>4</sub>. Структурный мотив кристаллов  $\alpha$ -KSbF<sub>4</sub> состоит из четырехъядерных анионных комплексов состава  $[Sb_4F_{16}]^{4-}$ , которые образованы из четырех  $\psi$ -октаэдров  $SbF_5E$  с двумя общими вершинами (см. рисунок, а), а структурный мотив кристаллов  $\beta$ -KSbF<sub>4</sub> состоит из димерных комплексов  $[Sb_2F_8]^{2-}$ , которые образованы из  $\psi$ -октаэдров  $Sb(1)F_5E$  и  $\psi$ -тригональных бипирамид  $Sb(2)F_4E$  (см. рисунок, б).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Земнухова Л.А. Синтез, спектроскопия ЯКР и строение координационных соединений сурьмы(III), висмута(III), индия(III) и теллура(IV). Дис. ... д-ра хим. наук. – Владивосток: Ин-т химии ДВО РАН, 1998.
2. 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.
3. Ковалева Е.В., Земнухова Л.А., Никитин В.М., Корякова М.Д., Спешнева Н.В. // Журн. приклад. химии. – 2002. – **75**, № 6. – С. 971.
4. Besky J., Šabua R., Paul Rajb S. // Optik. – 2016. – **127**, N 8. – P. 3783.
5. Habibi N., Bonnet B., Discourant B. // J. Fluor. Chem. – 1978. – **12**, N 3. – P. 237.
6. Habibi N., Discourant B., Bonnet B. // J. Fluor. Chem. – 1979. – **13**, N 1. – P. 63.
7. Кавун В.Я., Удовенко А.А., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А. // Журн. неорганической химии. – 2003. – **48**, № 6. – С. 973.
8. Овчинников В.Е., Удовенко А.А., Соловьева Л.П., Волкова Л.М., Давидович Р.Л. // Координационная химия. – 1982. – **8**, № 11. – С. 1539.
9. Удовенко А.А., Волкова Л.М. // Координационная химия. – 1981. – **7**, № 12. – С. 1763.
10. Yamada K., Ohmuki Y., Ohki H., Okuda T. // Chem. Lett. – 1999. – N 7. – P. 627.
11. Davidovich R.L., Gordienko P.S., Grigas J., Kaidalova T.A., Urbonavicius V., Zemnukhova L.A. // Phys. Stat. Sol. (a). – 1984. – **84**. – P. 387.
12. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. // Координационная химия. – 1975. – **1**, № 4. – С. 477.
13. Bruker (1998), SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the Smart System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
14. Sheldrick G.M. SHELXTL/PC. Versions 5.0. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
15. Овчинников В.Е., Удовенко А.А., Соловьева Л.П., Волкова Л.М., Давидович Р.Л. // Координационная химия. – 1982. – **8**, № 5. – С. 697.