

02

Строение и колебательные спектры димерного комплексного фторида галлия (III) с катионом тетраметиламмония

© Е.И. Войт, Р.Л. Давидович, А.А. Удовенко, В.Б. Логвинова

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022 Владивосток, Россия

e-mail: evoit@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 29.11.2018 г.

В окончательной редакции 13.06.2019 г.

Принята к публикации 20.06.2019 г.

Определена кристаллическая структура димерного комплексного фторида галлия(III) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$, составленная из тетраэдрических катионов $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ и димерных комплексных анионов $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, образованных объединением двух слегка искаженных октаэдрических групп $\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})$ общим ребром F–F. Водородными связями O–H...F димерные комплексные анионы $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ объединяются в полимерные цепи, между которыми расположены катионы тетраметиламмония. На основании квантово-химических расчетов выполнено отнесение полос в колебательных спектрах синтезированного соединения. В спектрах идентифицированы полосы, относящиеся к участвующим в водородных связях колебаниям молекул H_2O , аниона и катиона.

Ключевые слова: галлий(III), комплексный фторид, кристаллическая структура, тетраметиламмоний, димер, колебательная спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2019.12.48683.351-18

Комплексные фториды металлов с катионом тетраметиламмония (ТМА) проявляют сегнетоактивность [1], претерпевают фазовые переходы [2] и перспективны в качестве функциональных материалов. Сведения о комплексных фторидах Ga(III) с катионом ТМА ограничены. Вукочес и Šiftar [3], исследуя систему $\text{GaF}_3\text{--N}(\text{CH}_3)_4\text{F--HF--H}_2\text{O}$ методом мольных отношений компонентов, установили, что при отношении $\text{GaF}_3:\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$, равном 1:3, из раствора осаждается чистая твердая фаза, которая по результатам химического анализа соответствует формуле $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{GaF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соединение охарактеризовано межплоскостными расстояниями порошковой рентгенограммы, частотами ИК спектра, а также температурами дегидратации и термического разложения. Сведения о кристаллической структуре $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{GaF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в литературе отсутствовали.

В продолжение проводимых систематических исследований комплексных фторидов индия(III) и галлия(III) [4,5] и с целью выявления новых структурных мотивов в этом классе соединений исследована кристаллическая структура $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{GaF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в сочетании с детальным анализом колебательных спектров соединения.

Экспериментальная часть

Синтез

Соединение $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{GaF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ синтезировано препаративным методом путем взаимодействия гидрата окиси тетраметиламмония (25%-раствор) и $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе HF в интервале мольных отношений

компонентов 2-4:1 с последующим изотермическим испарением раствора при комнатной температуре. Образовавшийся через несколько дней кристаллический осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом, промывали небольшим количеством охлажденной воды и сушили на воздухе. Индивидуальность полученного соединения контролировали методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии.

Рентгеноструктурное исследование

Рентгеновский эксперимент соединения выполнен на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам SMART и SAINT Plus [6].

Структура исследованного соединения определена прямым методом и уточнена методом МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородоподобных атомов по программе SHELXTL/PC [7]. Атомы водорода определены из разностной электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Основные кристаллографические данные приведены в табл. 1. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 1880819, откуда может быть свободно получен по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{F}_8\text{Ga}_2\text{N}_2\text{O}_2$
Молекулярная масса	475.76
Температура, К	296(2)
Излучение (λ , Å)	MoK_α (0.71073)
Сингония, пр. гр.	Триклинная, $P\bar{1}$
a, b, c , Å	6.9232(1), 8.1853(2), 9.0931(2)
α, β, γ , degrees	64.926(1), 82.866(1), 73.176(1)
V , Å ³ ; Z	446.75(2); 1
ρ (выч.), g/cm ³	1.768
μ , mm ⁻¹	3.095
$F(000)$	240
Размер кристалла, mm	0.180 × 0.180 × 0.130
Область сбора данных по θ , degrees	2.473–39.387
Интервалы индексов	$-11 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 16$
Измер./независ. отражений	18756/5282 [$R(\text{int}) = 0.0221$]
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	5282
Число переменных уточнения	157
GOOF	1.006
R -фактор по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0228, wR_2 = 0.0544$
R -фактор по всем отражениям	$R_1 = 0.0316, wR_2 = 0.0572$
Коэффициент экстинкции	0.062(3)
$\Delta\rho(\text{min})/\Delta\rho(\text{max}), \text{e}/\text{Å}^3$	-0.356/0.393
CCDC №	1880819

Колебательная спектроскопия

Инфракрасные спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1 в диапазоне 400–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} на окне KRS-5 с образцов, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом и перфторированном маслах. Спектры комбинационного рассеяния (КР) кристаллических образцов записаны с разрешением 2 cm^{-1} на Bruker RFS100/S-спектрометре.

Квантово-химические расчеты проведены с применением программного комплекса Gamess [8]. Рассчитаны равновесная геометрия и частоты нормальных колебаний в гармоническом и ангармоническом (метод VSCF) приближениях. Вычисления выполнены на уровне теории функционала локальной плотности в сочетании с гибридным обменно-корреляционным потенциалом PBE0 [9,10], хорошо зарекомендовавшим себя при описании водородных связей. Использованы электронно-коррелированные базисные наборы Даннинга: для Ga(III) (aug-cc-pVDZ-pp с остоным потенциалом), для атома Н (d-aug-cc-pVDZ), для атомов F и O (aug-cc-pVDZ). Результаты получены с использованием оборудования ЦКП „Дальневосточный вычислительный ресурс“ ИАПУ ДВО РАН (<https://cc.dvo.ru>).

Результаты и их обсуждение

В исследованном интервале мольных отношений компонентов ТМАОН:GaF₃·3H₂O 2-4:1 кристаллизуется одно соединение состава $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{GaF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Рентгенографическим исследованием установлено, что соединению $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{GaF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответствует состав $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$. Соединение $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$.

Структура $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ составлена из тетраэдрических катионов $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ и димерных комплексных анионов $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (рис. 1, а), образованных объединением двух слегка искаженных октаэдрических групп GaF₅(H₂O) общим ребром F–F (рис. 1, б). В октаэдрических группах GaF₅(H₂O), образующих димерный комплекс, длины концевых связей Ga–F равны 1.808(1)–1.865(1) Å. Мостиковые связи Ga–F несколько длиннее и составляют 1.960(1) Å и 1.981(1) Å. Координированная молекула H₂O удалена от атома Ga на расстояние 2.022(1) Å. В димерном комплексном анионе $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ координированные молекулы H₂O занимают антиположения. Расстояние Ga(1)–Ga(1) в димерном комплексном анионе составляет 3.081(2) Å.

Координированная молекула H₂O образует две водородные связи: одну внутримолекулярную O–H(13)···F(3) с расстоянием 2.659(1) Å и вторую межмолекулярную O–H(14)···F(2) 2.568(1) Å, объединяющую димерные комплексные анионы $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ в полимерную цепь вдоль оси a (рис. 1, б).

Катионы $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ имеют строение, близкое к правильному тетраэдру. Длины связей N–C составляют 1.491(1)–1.494(1) Å, а углы CNC изменяются от 109.18(9)° до 109.88(9)°. Атомы углерода тетраметил-

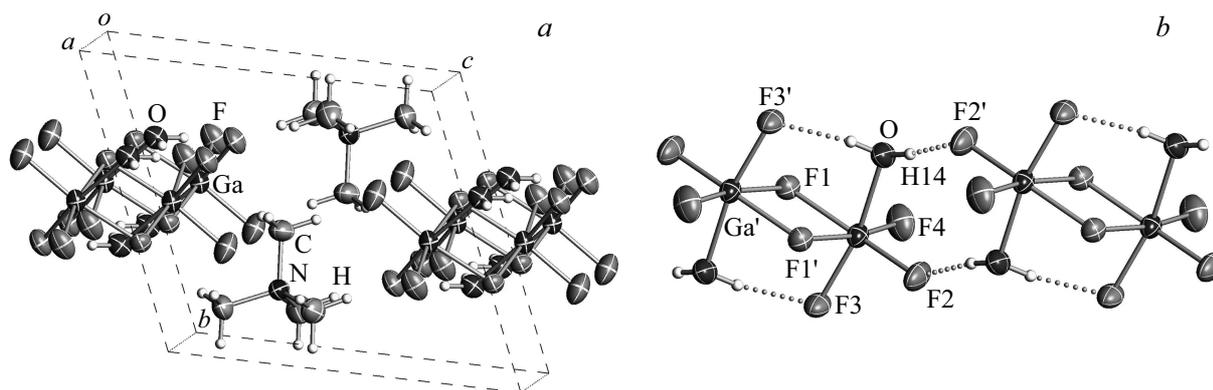


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ (а) и объединение комплексных анионов $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ водородными связями в цепь (б).

аммония образуют слабые водородные связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ (3.280–3.430 Å), которые объединяют анионные комплексы в решетке.

Экспериментальные колебательные спектры исследованного соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ приведены на рис. 2. В ИК спектре соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ в диапазоне 3500–2500 cm^{-1} наблюдается широкая интенсивная полоса с заметными максимумами 3300, 3153, 3066, 3036 cm^{-1} и слабоинтенсивные полосы на низкочастотном крыле 2726, 2602, 2503 cm^{-1} . Под этой полосой лежат колебания, соответствующие растяжениям связей $\text{C}-\text{N}$ катионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ и валентным колебаниям молекул H_2O , участвующих в водородных связях.

Внутренние колебания катиона $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ тетраэдрической симметрии ранее рассмотрены и обсуждены в ряде работ [11,12]. Интерпретация характеристических полос катионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ в спектрах соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ выполнена, исходя из литературных данных. В спектре тетраэдрического $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, согласно неприводимому представлению $\Gamma_{\text{Td}} = 3\text{A}_1 + 1\text{A}_2 + 4\text{E} + 4\text{T}_1 + 7\text{T}_2$, моды симметрии A_1 , E и T_2 КР-активны, а ИК — только T_2 .

Учитывая низкую симметрию положений катионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ в кристаллической решетке и их искажение в результате взаимодействия с анионом, к валентным колебаниям CH_3 -групп катионов можно отнести интенсивные полосы с небольшой полушириной и максимумами в ИК ~ 3066 , 3036 cm^{-1} и КР ~ 3035 , 2978, 2934 и 2837 cm^{-1} спектрах. Таким образом, происходит расщепление вырожденных мод и появление в спектре запрещенных переходов (табл. 2).

Деформационные колебания CH_3 -групп катионов проявляются в области 1500–1100 cm^{-1} . Наиболее интенсивные полосы с максимумами ~ 1498 и ~ 1471 cm^{-1} соответствуют плоскостным деформационным колебаниям CH_3 -групп, связанных с изменением $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ углов. Внеплоскостные изгибные колебания CH_3 -групп имеют меньшую интенсивность, им в спектрах отвечают полосы 1426, 1297, 1185 cm^{-1} .

Таблица 2. Положение полос поглощения катионов $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ в спектрах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ и их отнесение

Экспериментальные частоты,* cm^{-1}		Отнесение (точечная группа)
ИК	КР	[[$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (T_d) $\nu_{13}(T_2)\nu_{as}\text{CH}_3$ $\nu_1(A_1)\nu_s\text{CH}_3$
3066 с	3035 ос	
3036 с	2978 ср	$\nu_5(E)\nu_{as}\text{CH}_3$ $\nu_{14}(T_2)\nu_s\text{CH}_3$
2975–2830 сл	2934 ср	
	2837 ср	$\nu_{15}(T_2)\delta\text{CH}_3$
	1535 сл	
1498 с	1508 сл	$\nu_6(E)\delta\text{CH}_3$ $\nu_{16}(T_2)\gamma\text{CH}_3$
	1471 ос	
	1426 сл	$\nu_{17}(T_2)\omega\text{CH}_3$ $\nu_7(E)\omega\text{CH}_3$
1297 сл	1297 сл	
1180 сл	1185 сл	$\nu_{11}(T_1)\delta_w\text{CH}_3$ $\nu_{18}(T_2)\nu_{as}\text{NC}_4$
	952 с	
	753 с	$\nu_3(A_1)\nu_s\text{NC}_4$ $\nu_{19}(T_2)\delta\text{NC}_4$
952 с	460 сл	
	378 ср	$\nu_8(E)\rho\text{NC}_4$

* Относительные интенсивности: ос — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая.

Ниже по частоте расположены интенсивные узкие линии с максимумами ~ 952 (ИК, КР), 753, 460 и 378 (КР) cm^{-1} , которые являются характеристическими колебаниями группы NC_4 катиона $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. Наиболее интенсивная в ИК и КР-спектрах полоса при ~ 952 cm^{-1} соответствует асимметричным растяжениям связей $\text{N}-\text{C}$. Симметричный аналог этой полосы активен в КР и имеет максимум при 753 cm^{-1} . Средней интенсивности в КР-спектре пики ~ 460 и 378 cm^{-1} соответствуют деформационным колебаниям NC_4 -групп.

С целью интерпретации полос в спектрах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$, соответствующих колебаниям комплексного аниона, проведен квантово-химический расчет колебательных частот димерной группы $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, составляющей основу исследованной

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные колебательные частоты и интенсивности комплексного аниона $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (S_2) и их отнесение

Экспериментальные частоты, * cm^{-1}		Гармоничные	Ангармоничные	Интенсивность ИК/КР ($D^2/\mu A^2$)/(A^4/μ)	Симметрия	Отнесение**
ИК (A_u)	КР (A_g)					
3300 пл ш 3153 ос ш 1585 ср ш 1153 сл 842 ср ш 650 ср ш		3853	3555	3.5/0.0	A_u	$\nu\text{O}-\text{H}$
		3852	3690	0.0/71.5	A_g	
		3232	3006	41.9/0.0	A_u	$\nu\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$
		3214	2973	0.0/139.8	A_g	
		1626	1582	2.5/0.0	A_u	$\delta\text{H}_2\text{O}$
		1628	1557	0.0/0.7	A_g	
		1122	1084	0.0/1.6	A_g	$\omega\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}$
		1110	1071	5.5/0.0	A_u	
		811	772	7.1/0.0	A_u	$\omega\text{H}_2\text{O}$
806	768	0.0/2.1	A_g			
445	599	0.0/0.8	A_g			
453	664	2.1/0.0	A_u	$\rho\text{H}_2\text{O}$		
530 ср 561 с 478 с 458 сл	569 с	562	554	0.0/6.6	A_g	$\nu_s\text{GaF}_2(\text{eq})$
		532	536	8.1/0.0	A_u	$\nu_s\text{GaF}_2(\text{eq})$
	520 с	551	543	5.1/0.0	A_u	$\nu_{as}\text{GaF}_2(\text{eq})+\nu_{as}\text{GaF}_2(\text{мост})$
		532	537	0.0/1.0	A_g	$\nu_{as}\text{GaF}_2(\text{eq})+\nu_{as}\text{GaF}_2(\text{мост}=\)$
	483 сл	490	487	4.7/0.0	A_u	$\nu\text{GaF}_2(\text{ax})+\nu_s\text{GaF}_2(\text{мост}=\)+\rho\text{H}_2\text{O}$
		482	501	0.0/7.9	A_g	$\nu\text{GaF}_2(\text{ax})+\nu_s\text{GaF}_2(\text{мост})+\rho\text{H}_2\text{O}$
	460 ср	439	562	0.0/0.4	A_g	$\nu_{as}\text{GaF}(\text{ax})\text{H}_2\text{O}-\nu_s\text{GaF}_2(\text{мост})$
		428	486	3.7/0.0	A_u	$\nu_{as}\text{GaF}(\text{ax})\text{H}_2\text{O}-\nu_s\text{GaF}_2(\text{мост}=\)$
330 осл		346	360	3.1/0.0	A_u	$\nu_s, \delta(2\text{Fмост})+\delta_\omega, \delta_{sc}(\text{GaF}_3\text{H}_2\text{O})$ ($\text{H}_2\text{O}, \text{ax}, \text{eq}, \text{мост}$)
		347	395	0.0/0.3	A_g	
		328	328	0.0/0.2	A_g	
		327	325	1.5/0.0	A_u	
286 ср		267	226	0.0/1.3	A_g	$\nu\text{GaH}_2\text{O}+\nu_s, \delta(2\text{Fмост})$ ($\text{H}_2\text{O}, \text{мост}$)
		243	228	0.6/0.0	A_u	
258 сл 237 сл 199 сл		297	288	2.5/0.0	A_u	$\delta_\omega, \delta_{sc}\text{GaF}_3\text{H}_2\text{O}(\text{eq}, \text{ax}, \text{H}_2\text{O})$
		251	240	0.0/0.4	A_g	
		232	266	1.7/0.0	A_u	
		234	230	0.0/0.6	A_g	
		201	258	0.0/0.8	A_g	
196	174	0.5/0.0	A_u			
143 осл 11 осл		208	219	0.1/0.0	A_u	$\rho, \delta_{tw}\text{GaF}_3\text{H}_2\text{O}(\text{eq}, \text{ax}, \text{H}_2\text{O})$
		171	180	0.0/0.6	A_g	
		167	182	0.3/0.0	A_u	
		154	177	0.0/0.2	A_g	
		150	154	0.0/0.3	A_g	
		112	112	0.0/0.1	A_g	
186 сл		186	172	0.0/0.4	A_g	$\nu_s[\text{GaF}_3\text{H}_2\text{O}+\text{GaF}_3\text{H}_2\text{O}]$
		136	200	0.1/0.0	A_u	$\delta[\text{GaF}_3\text{H}_2\text{O}+\text{GaF}_3\text{H}_2\text{O}]$
		101	101	0.1/0.0	A_u	
		86	86	0.1/0.0	A_u	

* Относительные интенсивности: ос — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, осл — очень слабая, пл — плечо, ш — широкий.

** Обозначения колебаний: ν — валентные, деформационные: δ_{sc} — ножничные (в плоскости), ω — веерные (из плоскости), δ_{tw} — твист (из плоскости), ρ — маятниковые (в плоскости). Колебаний мостиковых атомов F: поперек (||) и вдоль (=) направления мостиковых связей.

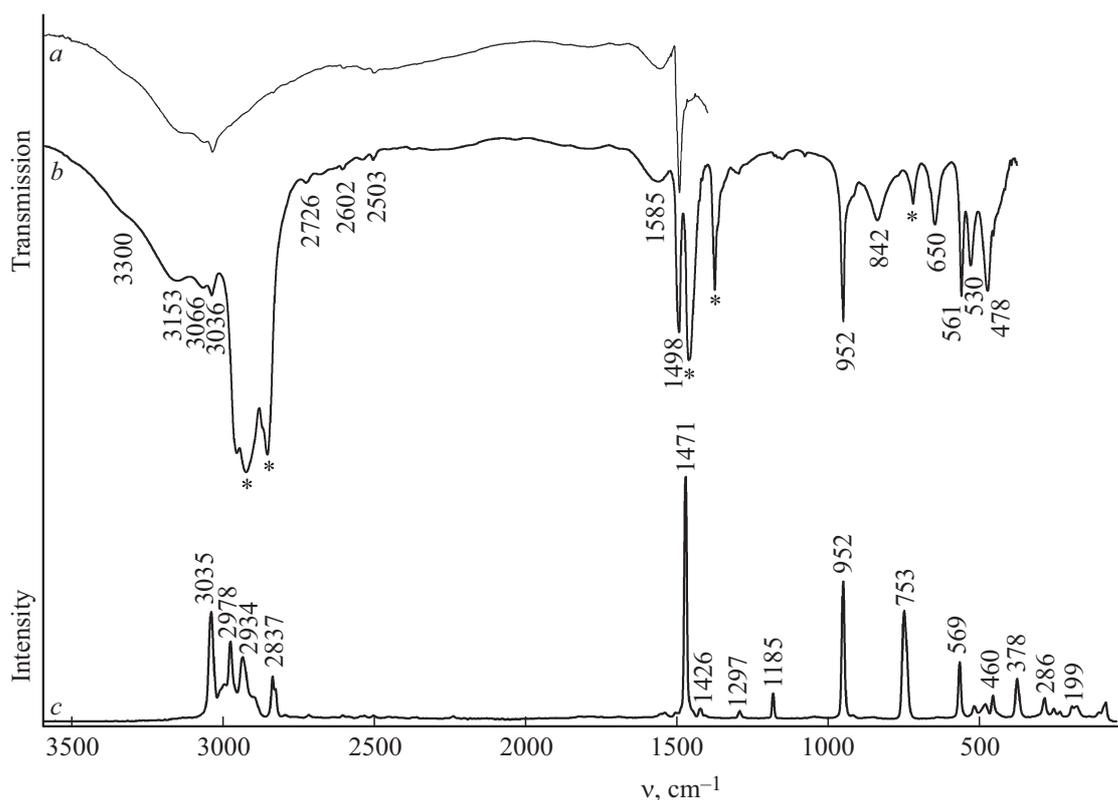


Рис. 2. ИК спектры $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a) в перфторированном, (b) в вазелиновом маслах; (c) КР-спектр $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$. * — полосы вазелинового масла.

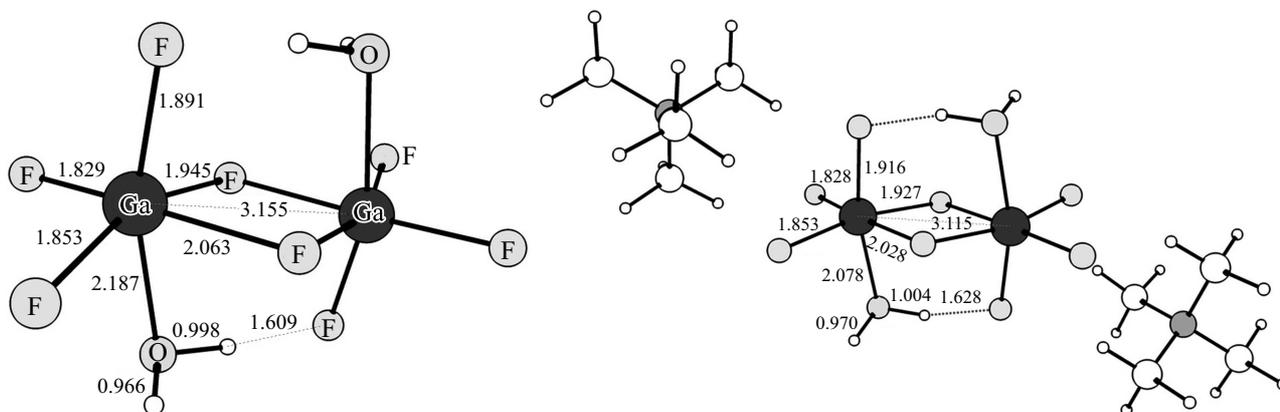


Рис. 3. Равновесная геометрия комплексного аниона $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ в отсутствие окружения и в окружении катионами.

структуры. Комплексный анион $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ имеет точечную симметрию S_2 и, согласно неприводимому представлению $\Gamma_{S_2} = 21A_u(\text{ИК}) + 21A_g(\text{КР})$, его колебательный спектр характеризуется 42 фундаментальными колебательными частотами. Рассчитанная равновесная геометрия изолированного модельного аниона отличается от найденной в структуре $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$, главным образом, завышением расстояния $\text{Ga}-\text{OH}_2$. Включение внешнесферного катионного окружения в расчет приводит к приближению равновесной геометрии к структурным данным (рис. 3).

Согласно результатам расчета (табл. 3), в экспериментальных колебательных спектрах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ к валентным колебаниям аниона можно отнести КР ($569, 520, 483, 460 \text{ cm}^{-1}$) и ИК ($561, 530, 478, 458 \text{ cm}^{-1}$) полосы. Первая пара частот $561/569 \text{ cm}^{-1}$ (ИК/КР) связана с растяжением экваториальных концевых связей $\text{Ga}-\text{F}$ аниона и относится к симметричной и асимметричной комбинациям валентных колебаний $\nu_s \text{GaF}_2(\text{eq})$. Вторая пара полос $530/520 \text{ cm}^{-1}$ (ИК/КР) соответствует комбинациям асимметричных валентных колебаний

$\nu_{as}\text{GaF}_2(\text{eq})$. Максимумы $478, 458\text{ cm}^{-1}$ (ИК) и $483, 460\text{ cm}^{-1}$ (КР) можно отнести к комбинациям валентных колебаний аксиальных связей Ga–F с небольшим вкладом валентных колебаний мостиковых связей Ga–F–Ga.

В области $400\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ лежат деформационные колебания димерного аниона с преимущественным участием мостиковых атомов фтора. Ниже 300 cm^{-1} находятся деформационные колебания, связанные с большим вкладом концевых атомов F (eq, ax), им в экспериментальном КР-спектре соответствуют полосы $\sim 286, 258, 237\text{ cm}^{-1}$ (табл. 3). В эту же группу вносят вклад валентные колебания $\nu\text{Ga}\text{--}\text{H}_2\text{O}$.

Кроме того, в экспериментальном ИК спектре $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ можно выделить полосы, отвечающие внутренним колебаниям молекул H_2O (C_{2v}), координированных атомами Ga (рис. 2). К растяжениям связей O–H в спектре можно отнести уширенный максимум 3153 (ν_1) и плечо при 3300 (ν_3) cm^{-1} . Форма и низкочастотное положение полосы валентных колебаний молекул H_2O соответствуют образованию упрочненных водородных связей O–H \cdots F, что согласуется с рентгеноструктурными данными (расстояния O–H \cdots F(3) 2.659 \AA и O \cdots F(2) 2.568 \AA) и результатами расчетов колебательных частот модельного аниона $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (табл. 3), в котором одна из O–H-связей молекулы H_2O образует внутридимерную водородную связь (рис. 3). Также проявление в ИК спектре полос либрационных колебаний молекул H_2O (842 и 650 cm^{-1}) с увеличенной полушириной подтверждает образование молекулами H_2O в структуре упрочненных водородных связей.

Участие в колебаниях молекул H_2O легкого атома водорода предполагает проявление эффектов ангармонизма [13]. Рассчитанные значения частот аниона $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ более точно передают положение в ИК спектре деформационных ($\delta\text{H}_2\text{O}$) и либрационных колебаний молекул H_2O . Необычно низкое положение $\delta\text{H}_2\text{O}$ характерно также для соединений состава $\text{MGaF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Rb, Cs) [14].

Заключение

Синтезирован и структурно исследован новый комплексный фторид галлия $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$. В кристаллической решетке атомы Ga образуют димерные комплексные анионы состава $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Отличительной особенностью в организации кристаллической решетки $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ является система водородных связей. Координированная молекула H_2O образует две водородные связи: одну внутримолекулярную O–H(13) \cdots F(3) с расстоянием $2.659(1)\text{ \AA}$ и вторую межмолекулярную O–H(14) \cdots F(2) длиной $2.568(1)\text{ \AA}$, объединяющую димерные комплексные анионы $[\text{Ga}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ в полимерную цепь. Катионы тетраметиламмония компенсируют отрицательный заряд аниона и слабыми водородными связями C–H \cdots F

($3.280\text{--}3.430\text{ \AA}$) сшивают анионные цепи в каркас. Полученные экспериментальные колебательные (ИК, КР) спектры исследуемого вещества сравнены с результатами квантово-химических расчетов частот в гармоническом и ангармоническом приближениях. В спектрах идентифицированы полосы, относящиеся к участвующим в водородных связях колебаниям молекул H_2O , аниона и катиона.

Список литературы

- [1] Göbel O.F., van Hummel G.J., Elshof J.E. // Z. Kristallogr. 2011. V. 226. P. 78. doi 10.1524/zkri.2011.1279
- [2] Герасименко А.В., Гайворонская К.А., Давидович Р.Л., Диденко Н.А. // Журн. структурн. химии. 2016. Т. 57. С. 1226. doi 10.15372/JSC20160615
- [3] Bukovec P., Šiftar J. // Monatsh. Chem. 1975. V. 106. P. 483. doi 10.1007/BF01150529
- [4] Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. // Rev. Inorg. Chem. 2017. V. 37. P. 147. doi 10.1515/revic-2017-0010
- [5] Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Шилов Г.В., Кайдалова Т.А. // Журн. структурн. химии. 2018. Т. 59. С. 1452. doi 10.26902/JSC20180621
- [6] Bruker APEX II. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2008.
- [7] Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
- [8] Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347. doi.org/10.1002/jcc.540141112
- [9] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865. doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [10] Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
- [11] Wilson W.W., Christie K.O. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 4172. doi 10.1021/ic00321a027
- [12] Malchus M., Jansen M. // Acta Crystallogr. B. 1998. V. 54. P. 494. https://doi.org/10.1107/S0108768197018351
- [13] Bouman J.M. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 608.
- [14] Bukovec P., Orel B., Šiftar J. // Monatsh. Chem. 1973. V. 104. P. 194. https://doi.org/10.1007/BF00911160