

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
СОЕДИНЕНИЙ  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$ © 2024 г. А. В. Герасименко<sup>а, \*</sup>, Т. Ф. Антохина<sup>а</sup>, Н. Н. Савченко<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт химии ДВО РАН,  
пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: gerasimenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 22.02.2024 г.

После исправления 07.05.2024 г.

Принята к публикации 17.05.2024 г.

Проведен синтез и исследовано строение соединения  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и продукта его дегидратации  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$ . Соединение  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  имеет уникальную фторидоцирконатную каркасную структуру, построенную из кольцевых тетрамерных фрагментов ( $\text{Zr}_4\text{F}_{24}$ ), связанных друг с другом по вершинам мостиковыми атомами фтора. Внутри тетрамерных фрагментов  $\text{ZrF}_8$ -полиэдры связаны друг с другом по общим ребрам. Циркониевый каркас  ${}^3[\text{Zr}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  связан фторидными мостиками  $\text{Zr}-\text{F}-\text{Sb}$  из второй координационной сферы атомов сурьмы. Структура дегидратированного соединения  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$  представляет собой трехмерный каркас, состоящий из бесконечных цепей состава  ${}^1[\text{Zr}_2\text{F}_{11}]^{3-}$ , сформированных связанными по ребрам и вершинам  $\text{ZrF}_7$ -полиэдрами, объединенными друг с другом фторидными мостиками  $\text{Zr}-\text{F}-\text{Sb}$  из второй координационной сферы атомов сурьмы. В  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$  в области температур 247–256 К происходит обратимый фазовый переход из частично разупорядоченной высокотемпературной  $\alpha$ -фазы в упорядоченную низкотемпературную  $\beta$ -фазу. С участием атомов фтора второй координационной сферы и неподеленной пары электронов вокруг атомов сурьмы в структурах формируются координационные полиэдры в виде искаженных ( $\text{SbEF}_3$ ) и одношапочных ( $\text{SbEF}_6$ ) октаэдров.

**Ключевые слова:** фторидоцирконат, кристаллическая структура, кристаллогидрат, дегидратация, фазовый переход

DOI: 10.31857/S0044457X24090109, EDN: JSTPGS

## ВВЕДЕНИЕ

Комплексные фториды циркония(IV) — это класс разнообразных по составу и строению соединений, которые находят свое применение в различных областях современной техники, технологии и медицине. Некоторые соединения фторидоцирконатов предложены для использования в качестве сегнетоэлектриков, супер-ионных проводников, оптических волноводов, огнеупорных материалов и противокариесных агентов в зубных пастах [1–12].

Известно, что центральный атом в комплексных фторидах циркония имеет координационное число (КЧ) 6, 7 или 8. Объединение координационных полиэдров друг с другом в структурах фторидоцирконатов может осуществляться по вершинам, ребрам и граням, приводя к образованию олигомерных, цепочечных, слоистых и каркасных структур [13].

Ранее нами были синтезированы и исследованы аммонийсодержащие фторидокомплексы циркония и гафния состава  $(\text{NH}_4)_2\text{AF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{MA}_4\text{F}_{23}$  ( $A = \text{Zr}, \text{Hf}; M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{K}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$  ( $0 < x < 2$ ) [1, 14–21]. Установлено, что в этих соединениях реализуются фазовые переходы с образованием высокотемпературных фаз с высокой ионной (суперионной) проводимостью, обусловленной трансляционной диффузией ионов фтора и аммония. Для ряда комплексных фторидов  $\text{Sb(III)}$  с щелочными металлами и аммонием также характерны высокотемпературные фазовые переходы в суперионное состояние в интервале температур 420–500 К с  $\sigma \sim 10^{-2} - 10^{-4}$  См/см в зависимости от строения и природы внешнесферного катиона [1, 22–25].

Кроме координационных возможностей атомов-комплексообразователей и природы внешнесферных катионов, значительное влияние на структуру соединений оказывают координиро-

ванные и кристаллизационные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , а изменение гидратного числа может приводить к существенной перестройке структуры соединений при сохранении одинакового катион-анионного состава. Так, в соединениях  $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6$  [26–28] уменьшение количества молекул  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к последовательному изменению строения комплексного аниона от изолированного кольцевого тетрамера  $^0[\text{Zr}_4\text{F}_{24}]^{8-}$  из связанных по ребрам  $\text{ZrF}_8$ -полиэдров к изолированной тетрамерной цепочке  $^0[\text{Zr}_4\text{F}_{24}]^{8-}$  реберно-связанных полиэдров  $\text{ZrF}_8$  и  $\text{ZrF}_7$  и далее к бесконечной цепи  $^1[\text{ZrF}_6]^{2-}$  реберно-связанных полиэдров  $\text{ZrF}_8$ . Увеличение степени полимеризации структур при уменьшении гидратного числа наблюдается и в ряде других кристаллогидратов. Так, в соединениях  $\text{MgZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 5, 2, 0$ ) с уменьшением  $n$  происходит изменение структуры от изолированных цепей реберно-связанных додекаэдров  $\text{ZrF}_8$  и октаэдров  $\text{MgF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  ( $n = 5$ ) к каркасной структуре из связанных по ребрам додекаэдров  $\text{ZrF}_8$  и октаэдров  $\text{MgF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $n = 2$ ) и каркасной структуре из правильных октаэдров  $\text{ZrF}_6$  и  $\text{MgF}_6$  в безводном соединении [29]. Цепочечные структуры  $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [30, 31] с уменьшением гидратного числа переходят в слоистые структуры  $\text{KZrF}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5$  соответственно [32–34].

Среди исследованных структур комплексных фторидов циркония данные о строении соединений с катионами  $p$ -элементов весьма ограничены. В основном это соединения, содержащие  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  [35–47]. Сведения о строении фторидоцирконатов с катионами  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  представлены одной/двумя структурами [48–50]. Однако даже фрагментарные данные о строении таких соединений позволяют говорить о реализации в них необычных полимерных структур, не наблюдавшихся ранее в комплексных фторидах циркония, а использование катионов  $p$ -элементов в качестве катионов-партнеров циркония расширяет возможности кристаллоструктурного дизайна в формировании в данном классе соединений уникальных структурных мотивов.

В настоящей работе представлены результаты рентгеноструктурного и термического исследования соединения  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (I), а также продуктов его дегидратации – полимерных форм соединения  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$ : высокотемпературной ( $\alpha$ , II) и низкотемпературной ( $\beta$ , III).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез соединений.** В работе в качестве исходных солей использовали фторид рубидия квалификации “х. ч.”, трифторид сурьмы “х. ч.”, оксид циркония “ос. ч.”, а также фтористоводородную кислоту “ос. ч.”.

Синтез кристаллогидрата  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  проводили следующим образом: оксид циркония растворяли при нагревании на водяной бане в 40%-ной фтористоводородной кислоте до образования прозрачного раствора, затем в этот раствор одновременно добавляли фторид рубидия и трифторид сурьмы, перемешивали их до полного растворения и упаривали раствор до начала кристаллизации. Для получения крупных кристаллов растворы оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом, промывали ацетоном на фильтре и сушили на воздухе до постоянной массы. Хорошо образованные кристаллы состава I были получены при соотношении компонентов  $\text{RbF} : \text{SbF}_3 : \text{ZrO}_2 = 3 : 1 : 2$ .

Полученное соединение подвергали полному химическому анализу. Фтор определяли по методике [51], рубидий и цирконий – с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Jarrel Ash AA-780, сурьму – броматометрическим методом [52]. Кристаллизационную воду в соединении I определяли выдерживанием навески исследуемого вещества в сушильном шкафу в течение 2 ч при  $180^\circ\text{C}$  и методом ДСК.

Найдено, %: Rb 30.5; Sb 14.3; Zr 22.0; F 31.9;  $\text{H}_2\text{O}$  1.1.

Вычислено, %: Rb 30.7; Sb 14.6; Zr 21.8; F 31.8;  $\text{H}_2\text{O}$  1.1.

Безводное соединение  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$  может быть получено как в виде порошкового образца дегидратацией  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , так и в виде монокристаллов при упаривании исходного раствора на “водяной бане” до сухого состояния.

Состав соединения II был подтвержден химическим анализом.

Найдено, %: Rb 31.1; Sb 14.4; Zr 21.9; F 32.5.

Вычислено, %: Rb 31.0; Sb 14.7; Zr 22.1; F 32.2.

**Рентгеноструктурные исследования.** Наборы интенсивностей рентгеновских отражений

получены на дифрактометре BRUKER Карра APEX2 (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор). Для всех образцов введена поправка на поглощение рентгеновских лучей с учетом огранки монокристаллов. Структуры решены прямым методом и уточнены МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. В структуре I атом кислорода O1 молекулы воды разупорядочен относительно поворотной оси второго порядка, а в структуре II позиция атома фтора F11 расщеплена на две (A и B).

Коэффициенты заселенностей для этих разупорядоченных атомов были заданы равными 0.25 и 0.5 соответственно. Независимое уточнение данных параметров привело к таким же значениям с точностью до 0.009 в I и 0.07 в II. Атомы водорода в структуре I не локализованы и в уточнении не участвовали. Кристаллы I–III являются рацемическими двойниками с практически равными соотношениями компонент (табл. 1).

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам APEX2 [53]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [54, 55]. Основные кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей – в табл. 2. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в ICSD и могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request). Порошковые рентгенодифракционные данные для II получены на дифрактометре STOE STADI P в геометрии на просвет (CuK $_{\alpha}$ -излучение, Ge(111)-монохроматор) с использованием позиционно-чувствительного детектора [56]. КЧ атомов определяли по методу пересекающихся сфер [57].

**Термические исследования** соединения I проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC-204-F1 фирмы Netzch в интервале температур 300–473 К в режимах нагревания и охлаждения со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона. Соединение II исследовано на воздухе на ДСК-установке, совмещенной с дифрактометром SmartLab компании Rigaku, в режимах нагревания и охлаждения со скоростью 2 град/мин. Образцы готовили в виде мелкодисперсных порошков растиранием кристаллов в агатовой ступке и помещали в кон-

тейнеры из алюминиевой фольги. Масса образцов составляла 16 мг для I и 5 мг для II. Ошибка в измерении температуры тепловых эффектов на кривых ДСК не превышала  $\pm 2^{\circ}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Rb $_3$ (SbF $_3$ )(Zr $_2$ F $_{11}$ ) · 0.5H $_2$ O.** Асимметричная часть элементарной ячейки I содержит 0.5 формульной единицы указанного состава, в которой атомы Rb1, F1, F2, F5, F6 и F8 занимают общие позиции (позиция Вайкоффа 16c), атомы Rb1 и Rb3 расположены в позициях 4a, а остальные атомы – в позициях 8b. Структурное исследование показало, что данное соединение можно отнести к каркасным структурам открытого типа. Циркониевый каркас состава  $^3_{\infty}[\text{Zr}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  построен из кольцевых тетрамерных фрагментов (Zr $_4$ F $_{24}$ ) (рис. S1), связанных друг с другом по вершинам мостиковыми атомами фтора (рис. S2). Внутри тетрамерных фрагментов Zr-полиэдры связаны друг с другом по общим ребрам. Координационные многогранники двух неэквивалентных атомов циркония представлены несколько искаженными двухшапочными тригональными призмами. Похожие кольцевые, но изолированные тетрамерные комплексы [Zr $_4$ F $_{24}$ ] $^{8-}$  были найдены в структуре (CH $_8$ N $_4$ )ZrF $_6$  · H $_2$ O [26].

В ближайшее окружение атома Sb1 входят три атома фтора с длинами связей Sb–F от 1.963(3) до 1.998(4) Å (табл. 2), во вторую координационную сферу Sb1 – атомы F4, F5 $^i$  и F5 $^v$  с длинами связей 2.314(4) и 2.617(3) × 2 Å соответственно (рис. 1). Атомы фтора второй координационной сферы являются мостиковыми между атомами сурьмы и циркония и усиливают объединение циркониевых комплексов в структуре. С участием атомов фтора второй координационной сферы и неподеленной пары электронов (Е-пары) вокруг атома сурьмы формируется координационный полиэдр в форме одношапочного октаэдра SbEF $_6$ .

В полученном цирконий-антимонитном каркасе вдоль оси *c* можно выделить два сорта полостей, которые заполнены катионами Rb и молекулами H $_2$ O (рис. 2). К первому сорту относится полость вдоль оси 4 $_1$  (позиция 16c), заполненная только атомами рубидия Rb2. Вторая полость вытянута вдоль оси 2 (позиция 4a) и заполнена атомами Rb1, Rb3 и разупорядоченными молекулами H $_2$ O.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры дифракционных экспериментов и уточнения структур соединений I–III

| Формула   | Rb <sub>3</sub> SbZr <sub>2</sub> F <sub>14</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O | α-Rb <sub>3</sub> SbZr <sub>2</sub> F <sub>14</sub>                                    | β-Rb <sub>3</sub> SbZr <sub>2</sub> F <sub>14</sub>                                    |
|---|---|--|--|
| <i>M</i>  | 835.61  | 826.60   | 826.60   |
| <i>T</i> , К  | 170(1)  | 295(2)   | 170(1)   |
| Тип излучения   | MoK <sub>α</sub>  | MoK <sub>α</sub>   | MoK <sub>α</sub>   |
| Пр. гр.   | <i>I4<sub>1</sub>md</i>   | <i>Cc</i>  | <i>Cc</i>  |
| Форма и размер кристалла, мм  | Призма, 0.11 × 0.08 × 0.08  | Призма, 0.57 × 0.35 × 0.19   | Призма, 0.39 × 0.22 × 0.14   |
| Параметры элементарной ячейки, Å, град  | <i>a</i> = 12.5506(5), <i>c</i> = 17.6856(7)                            | <i>a</i> = 10.2561(4), <i>b</i> = 11.5668(4),<br><i>c</i> = 12.0470(4), β = 101.861(2) | <i>a</i> = 10.2141(3), <i>b</i> = 34.4337(9),<br><i>c</i> = 12.0428(3), β = 102.005(1) |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup> / <i>Z</i>  | 2785.8(2)/8   | 1398.63(9)/4   | 4142.93(19)/12   |
| <i>d</i> <sub>теор.</sub> , г/см <sup>3</sup>   | 3.985   | 3.926  | 3.976  |
| Диапазон θ, град  | 1.990–32.724  | 2.687–45.359   | 2.095–35.024   |
| Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>   | –17/19, –12/19, –26/25  | –20/19, –22/23, –24/24   | –15/16, –55/55, –19/19   |
| <i>F</i> (000)  | 2984  | 1472   | 4416   |
| Число измеренных отражений/<br>независимых отражений/отражений<br>с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )         | 14673/2656/2526<br><i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0365                     | 40556/11652/10040<br><i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0308                                  | 40947/16930/16150<br><i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0264                                  |
| Полнота сбора данных, %   | 99.9 (θ = 32.72°)   | 99.9 (θ = 45.35°)  | 99.7 (θ = 35.02°)  |
| Число уточняемых параметров/Goof  | 112/1.030   | 193/1.021  | 543/1.020  |
| Коэффициент экстинкции  | Не уточнялся  | 0.00075(7)   | 0.000156(8)  |
| Параметр Флэка  | 0.493(7)  | 0.470(4)   | 0.476(3)   |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )] | 0.0215, 0.0413  | 0.0281, 0.0600   | 0.0209, 0.0439   |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)   | 0.0239, 0.0420  | 0.0367, 0.0626   | 0.0233, 0.0447   |
| Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , e/Å <sup>3</sup>   | –0.644, 0.775   | –1.413, 1.088  | –1.579, 1.219  |
| Номер депозита ICSD   | 2330922   | 2330868  | 2330869  |

Таблица 2. Основные длины связей (Å) в структурах I–III

| Связь   | Расстояние | Связь                  | Расстояние | Связь                  | Расстояние |
|---|------------|------------------------|------------|------------------------|------------|
| $\text{Rb}_3\text{SbZr}_2\text{F}_{14} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}^*$ |            |                        |            |                        |            |
| Sb1...Zr2   | 3.9521(7)  | Sb1—F5 <sup>i</sup>    | 2.617(3)   | Zr1—F1 <sup>iv</sup>   | 2.192(2)   |
| Sb1...Zr2 <sup>i</sup>  | 4.4793(5)  | Sb1—F5 <sup>v</sup>    | 2.617(3)   | Zr2—F5 <sup>iv</sup>   | 2.006(3)   |
| Zr1...Zr2 <sup>ii</sup>   | 3.6721(6)  | Zr1—F6                 | 2.000(3)   | Zr2—F5                 | 2.006(3)   |
| Zr1...Zr2 <sup>iii</sup>  | 3.6721(6)  | Zr1—F6 <sup>iv</sup>   | 2.000(3)   | Zr2—F4                 | 2.116(4)   |
| Zr1...Zr2   | 4.3012(8)  | Zr1—F7                 | 2.049(4)   | Zr2—F3                 | 2.137(4)   |
| Sb1—F8  | 1.961(3)   | Zr1—F3                 | 2.164(4)   | Zr2—F1 <sup>vi</sup>   | 2.138(3)   |
| Sb1—F8 <sup>iv</sup>  | 1.961(3)   | Zr1—F2 <sup>iv</sup>   | 2.171(3)   | Zr2—F1 <sup>vii</sup>  | 2.138(3)   |
| Sb1—F9  | 1.988(4)   | Zr1—F2                 | 2.171(3)   | Zr2—F2 <sup>vi</sup>   | 2.164(3)   |
| Sb1—F4  | 2.314(4)   | Zr1—F1                 | 2.192(3)   | Zr2—F2 <sup>vii</sup>  | 2.164(3)   |
| $\alpha\text{-Rb}_3\text{SbZr}_2\text{F}_{14}^{**}$                   |            |                        |            |                        |            |
| Sb1...Zr1   | 4.1083(3)  | Sb1—F5                 | 2.518(3)   | Zr2—F10                | 1.970(3)   |
| Sb1...Zr2 <sup>i</sup>  | 4.1459(4)  | Sb1—F11B <sup>ii</sup> | 2.89(1)    | Zr2—F9                 | 1.988(3)   |
| Sb1...Zr2 <sup>ii</sup>   | 4.2049(4)  | Zr1—F6                 | 1.991(2)   | Zr2—F11A               | 1.990(8)   |
| Zr1...Zr2   | 3.6362(4)  | Zr1—F7                 | 1.998(2)   | Zr2—F11B               | 2.011(7)   |
| Zr1...Zr2 <sup>iii</sup>  | 4.1713(4)  | Zr1—F8                 | 2.000(2)   | Zr2—F4                 | 2.033(3)   |
| Sb1—F14   | 1.925(2)   | Zr1—F5                 | 2.010(2)   | Zr2—F3 <sup>iv</sup>   | 2.066(3)   |
| Sb1—F13   | 1.947(3)   | Zr1—F3                 | 2.123(3)   | Zr2—F2                 | 2.145(2)   |
| Sb1—F12   | 1.948(3)   | Zr1—F1                 | 2.140(2)   | Zr2—F1                 | 2.198(2)   |
| Sb1—F4 <sup>i</sup>   | 2.363(3)   | Zr1—F2                 | 2.173(2)   |                        |            |
| $\beta\text{-Rb}_3\text{SbZr}_2\text{F}_{14}^{***}$                   |            |                        |            |                        |            |
| Sb1...Zr3   | 4.0329(4)  | Sb2—F29                | 2.500(2)   | Zr3—F14                | 2.122(2)   |
| Sb1...Zr2 <sup>i</sup>  | 4.1178(4)  | Sb3—F41                | 1.919(2)   | Zr3—F13                | 2.155(2)   |
| Sb1...Zr2   | 4.1188(4)  | Sb3—F42                | 1.943(3)   | Zr3—F12                | 2.167(2)   |
| Sb2...Zr4   | 4.1206(4)  | Sb3—F40                | 1.956(3)   | Zr4—F22                | 1.986(2)   |
| Sb2...Zr5   | 4.1565(5)  | Sb3—F30                | 2.310(3)   | Zr4—F23                | 1.996(3)   |
| Sb2...Zr6 <sup>ii</sup>   | 4.1822(4)  | Sb3—F7 <sup>iii</sup>  | 2.509(3)   | Zr4—F20                | 1.997(2)   |
| Sb3...Zr1 <sup>iii</sup>  | 4.0386(4)  | Zr1—F6                 | 1.997(2)   | Zr4—F21                | 2.046(2)   |
| Sb3...Zr6   | 4.1670(4)  | Zr1—F5                 | 2.002(2)   | Zr4—F19                | 2.066(2)   |
| Sb3...Zr4 <sup>iv</sup>   | 4.3293(4)  | Zr1—F4                 | 2.004(2)   | Zr4—F12                | 2.156(2)   |
| Zr1...Zr2   | 3.6350(5)  | Zr1—F7                 | 2.010(2)   | Zr4—F13                | 2.197(2)   |
| Zr1...Zr2 <sup>i</sup>  | 4.0994(5)  | Zr1—F2                 | 2.117(2)   | Zr5—F26                | 1.990(2)   |
| Zr3...Zr4   | 3.6384(5)  | Zr1—F3                 | 2.121(2)   | Zr5—F27                | 1.992(2)   |
| Zr3...Zr6 <sup>ii</sup>   | 4.1911(5)  | Zr1—F1                 | 2.193(2)   | Zr5—F28                | 2.007(2)   |
| Zr4...Zr5 <sup>v</sup>  | 4.1897(5)  | Zr2—F10                | 1.977(3)   | Zr5—F29                | 2.012(2)   |
| Sb1—F36   | 1.940(3)   | Zr2—F11                | 1.994(2)   | Zr5—F19 <sup>iv</sup>  | 2.128(2)   |
| Sb1—F35   | 1.947(2)   | Zr2—F9                 | 2.019(2)   | Zr5—F25                | 2.155(2)   |
| Sb1—F34   | 1.952(3)   | Zr2—F8                 | 2.034(2)   | Zr5—F24                | 2.168(2)   |
| Sb1—F8  | 2.502(3)   | Zr2—F3 <sup>vi</sup>   | 2.084(2)   | Zr6—F33                | 1.987(3)   |
| Sb1—F18   | 2.533(2)   | Zr2—F1                 | 2.117(2)   | Zr6—F32                | 1.989(3)   |
| Sb1—F9 <sup>i</sup>   | 2.698(3)   | Zr2—F2                 | 2.210(2)   | Zr6—F31                | 1.990(3)   |
| Sb2—F38   | 1.928(2)   | Zr3—F15                | 1.998(2)   | Zr6—F30                | 2.041(3)   |
| Sb2—F39   | 1.951(2)   | Zr3—F16                | 2.000(2)   | Zr6—F14 <sup>vii</sup> | 2.076(2)   |
| Sb2—F37   | 1.955(2)   | Zr3—F17                | 2.000(2)   | Zr6—F24                | 2.154(2)   |
| Sb2—F21   | 2.409(3)   | Zr3—F18                | 2.015(2)   | Zr6—F25                | 2.183(2)   |

Коды симметрии:

\* (i)  $y, -x + 1/2, z + 1/4$ ; (ii)  $y + 1/2, -x + 1, z - 1/4$ ; (iii)  $-y + 1/2, x, z - 1/4$ ; (iv)  $-x + 1, y, z$ ; (v)  $-y + 1, -x + 1/2, z + 1/4$ ; (vi)  $y, x - 1/2, z + 1/4$ ; (vii)  $-y + 1, x - 1/2, z + 1/4$ .\*\* (i)  $x - 1/2, y + 1/2, z$ ; (ii)  $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$ ; (iii)  $x, -y, z - 1/2$ ; (iv)  $x, -y, z + 1/2$ .\*\*\* (i)  $x, -y + 1, z + 1/2$ ; (ii)  $x + 1/2, -y + 3/2, z + 1/2$ ; (iii)  $x - 3/2, y + 1/2, z$ ; (iv)  $x - 1/2, -y + 3/2, z + 1/2$ ; (v)  $x + 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$ ; (vi)  $x, -y + 1, z - 1/2$ ; (vii)  $x - 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$ .

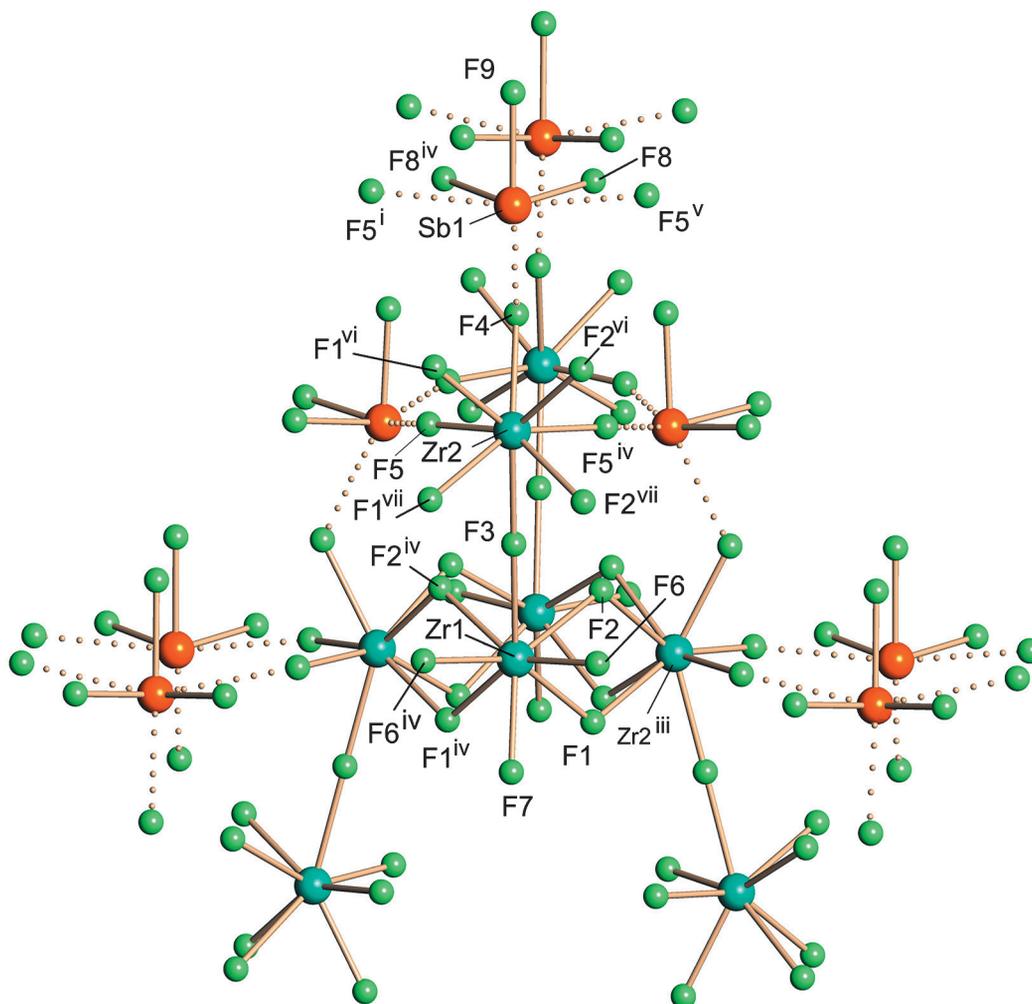


Рис. 1. Фрагмент цирконий-антимонийного каркаса в структуре I (связи второй координационной сферы атомов Sb показаны точечными линиями)

Согласно методу пересекающихся сфер, КЧ атомов рубидия равны: Rb1 – 9 (F9), Rb2 – 10 (F10), Rb3 – 10 (F9O1) (табл. S1).

Молекула воды  $\text{H}_2\text{O}$  координирована атомом Rb3, и хотя атомы водорода в структуре не определены, на основании межатомных расстояний  $\text{O}\cdots\text{F}$  можно полагать, что она является донором двух длинных водородных связей  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$  ( $2.862(6) \times 2 \text{ \AA}$ ) с атомами F7  $\{x, y, z$  и  $-x + 1, -y, z\}$  [58], остальные межатомные расстояния  $\text{O1}\cdots\text{F}$  превышают  $3.4 \text{ \AA}$ .

$\alpha\text{-Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$ . Дегидратация соединения I происходит в области температур  $120\text{--}160^\circ\text{C}$  с удалением воды в три этапа с максимумами при  $122, 139$  и  $148^\circ\text{C}$  (рис. S3).

Экспериментальная рентгенограмма соединения II, полученного дегидратацией I, и рентгенограмма, рассчитанная на основе структур-

ного исследования монокристалла, идентичны (рис. S4).

Удаление молекул воды из I приводит к кардинальной перестройке структуры: симметрия безводного соединения понижается до моноклинной; половина реберных мостиков в тетрамерных циркониевых фрагментах структуры I разрывается; координация атомов циркония понижается до семи; циркониевый каркас превращается в цепочечный, в котором зигзагообразные цепи образованы из объединенных по вершинам реберно-связанных  $(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$  димеров и ориентированы вдоль направления  $[001]$  (табл. 2, рис. 3). Координационными полиэдрами атомов циркония являются искаженные пентагональные бипирамиды. Похожие цепочечные структуры установлены в соединениях  $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Pd}$ ) и  $\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$  [59, 60].

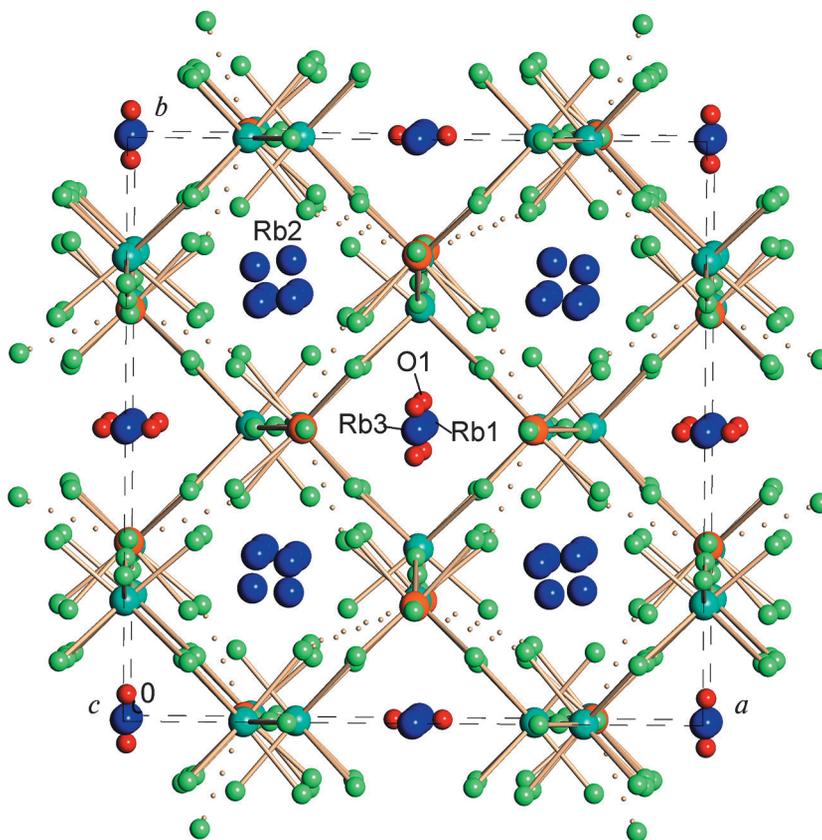


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры I на плоскость  $ab$  (связи второй координационной сферы атомов Sb показаны точечными линиями)

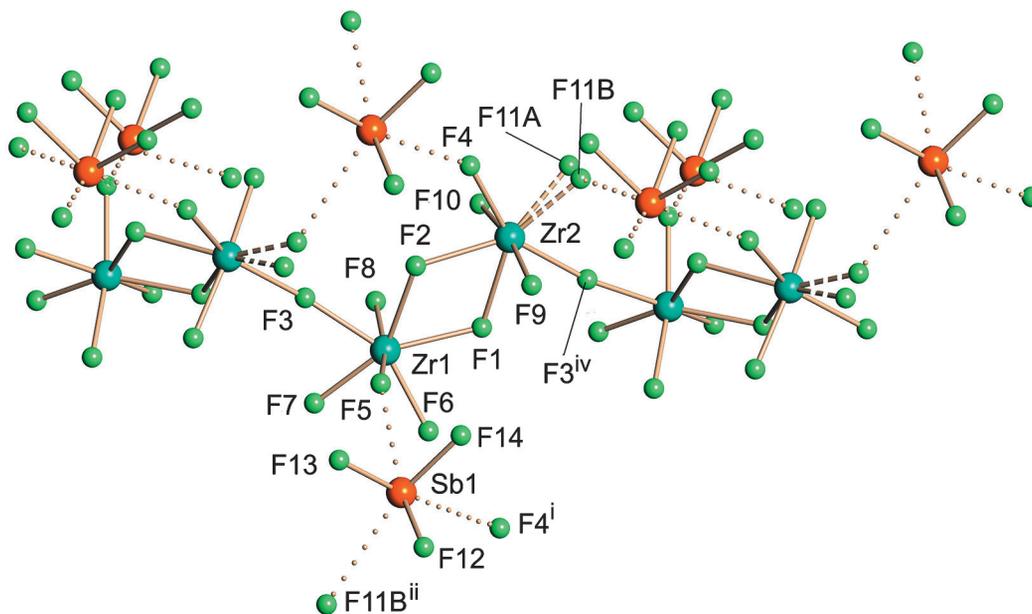


Рис. 3. Фрагмент цирконий-антимонийного каркаса в структуре II (связи второй координационной сферы атомов Sb показаны точечными линиями)

Как и в структуре I, в первую координационную сферу атома Sb1 входят три атома фтора с длинами связей Sb–F от 1.925(2) до 1.948(3) Å (табл. 2), вторая координационная сфера включает атомы F4<sup>i</sup> и F5 с длинами 2.363(3) и 2.518(3) Å соответственно, а также атом F11B<sup>ii</sup> для половины полиэдров сурьмы на расстоянии 2.89(1) Å. С учетом атомов фтора второй координационной сферы и E-пары координационными полиэдрами атома сурьмы являются искаженный октаэдр SbEF<sub>5</sub> и искаженный одношапочный октаэдр SbEF<sub>6</sub>. Мостиковыми связями Sb–F–Zr атомов фтора второй координационной сферы сурьмы и ионным взаимодействием с катионами рубидия изолированные циркониевые цепи объединены в трехмерный каркас (рис. 4). КЧ атомов рубидия в структуре II равны: Rb1 – 8, Rb2 – 8 и Rb3 – 7 (табл. S1).

**$\beta$ -Rb<sub>3</sub>(SbF<sub>3</sub>)(Zr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>)**. При понижении температуры период *b* элементарной ячейки II увеличивается втрое с сохранением моноклинной C-центрированной ячейки. После повышения температуры до комнатной кристалл снова имеет элементарную ячейку II. Проведенное ДСК-исследование показало, что при охлаждении соединения II фазовый переход наблюдается в диапазоне температур от 251 до 247 К, а при нагревании – от 251 до 256 К с максимумами при 249 и 254 К соответственно (рис. S5). Периоды элементарной ячейки III могут быть получены

из II следующими преобразованиями:  $a \sim [100]$ ;  $b \sim [010] \times 3$ ;  $c \sim [001]$ .

Полиморфный переход происходит без существенной перестройки структуры II: ZrF<sub>7</sub>-семи-вершинники объединены по общим ребрам в димеры, димеры общими вершинами связаны в бесконечные зигзагообразные цепи вдоль направления [001]. Отличием структуры III от структуры II является полная упорядоченность атомов фтора, что приводит к утроению периода *b* и объема элементарной ячейки и увеличению втрое числа неэквивалентных атомов структуры. В результате фазового перехода в III формируются два типа структурно-неэквивалентных циркониевых цепей: первый тип образуют ZrF<sub>7</sub>-полиэдры атомов Zr1 и Zr2 (рис. 5а), второй – ZrF<sub>7</sub>-полиэдры атомов Zr3–Zr6 (рис. 5б). Циркониевые цепи каждого типа уложены в стопки, параллельные плоскости (010), таким образом, что вдоль периода *b* две стопки второго типа чередуются со стопками первого типа (рис. S6). Координационными полиэдрами атомов циркония остаются искаженные пентагональные бипирамиды.

Несколько изменяется координационное окружение атомов сурьмы: атомы F34–F42 формируют первую координационную сферу с наиболее короткими длинами связей Sb–F (от 1.919(2) до 1.956(3) Å) – по три атома на каждый атом Sb. Во вторую координационную сферу ато-

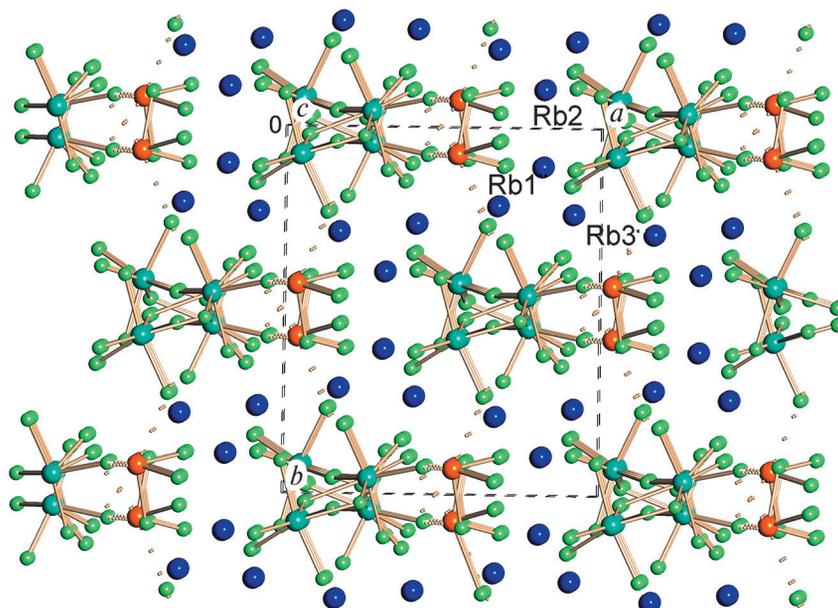


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры II на плоскость *ab* (связи второй координационной сферы атомов Sb показаны точечными линиями)

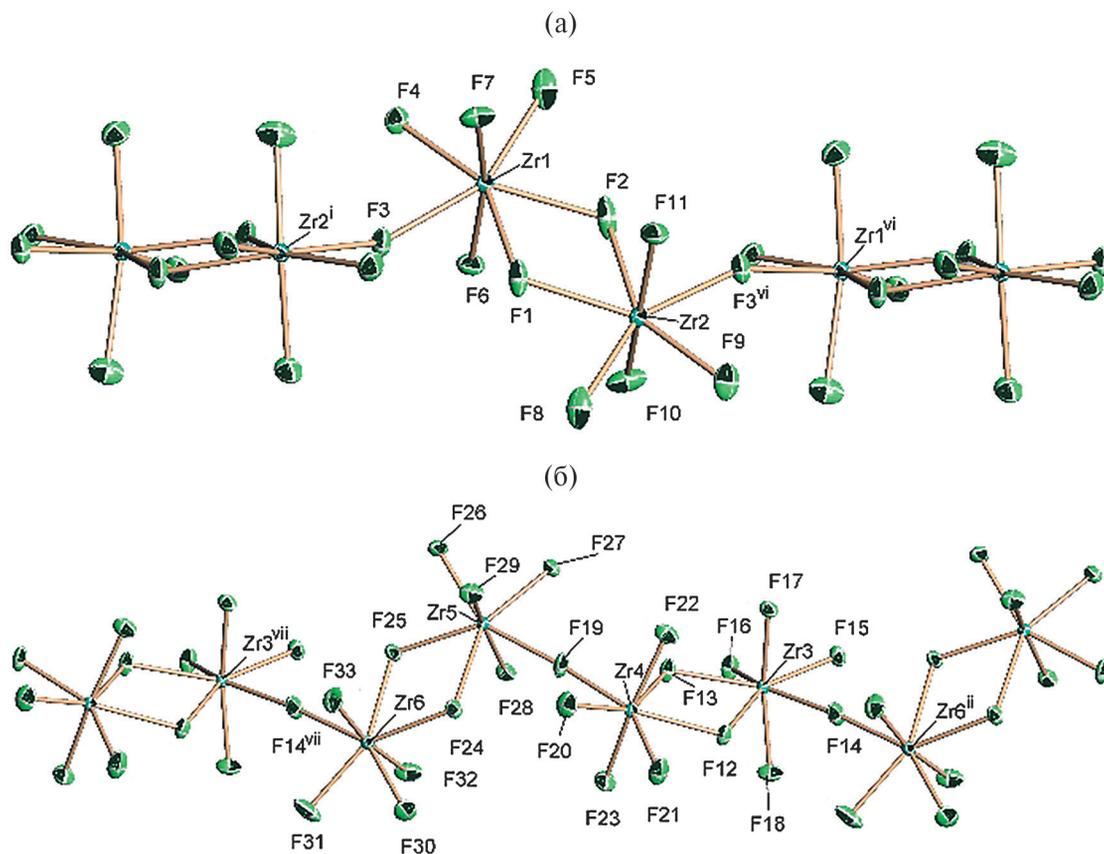


Рис. 5. Фрагменты двух типов циркониевых цепей в структуре III: (а), (б)

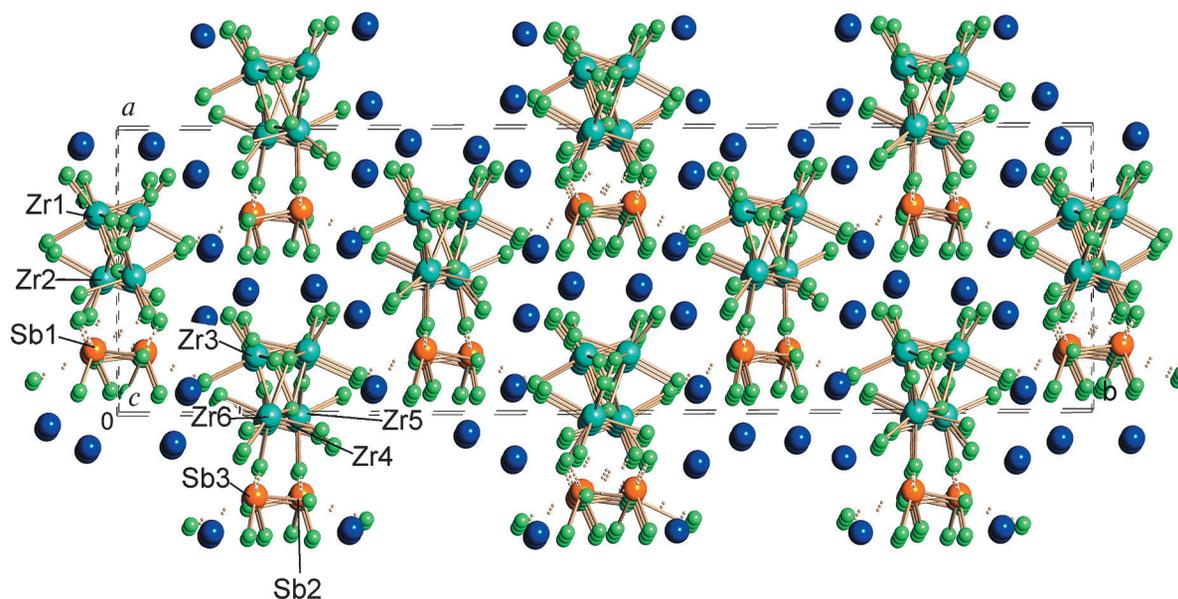


Рис. 6. Проекция кристаллической структуры III на плоскость  $ab$  (связи второй координационной сферы атомов Sb показаны точечными линиями)

ма Sb1 входят три атома фтора с парой близких по длинам связей 2.502(3) и 2.533(2) Å (F8 и F18 соответственно), а также атом F9<sup>i</sup> на расстоянии

2.698(3) Å. Во вторую координационную сферу атомов Sb2 и Sb3 входят по два атома фтора с длинами связей 2.409(3) и 2.500(2) Å (F21 и F29),

2.311(3) и 2.508(3) Å (F30 и F7<sup>iii</sup>) соответственно (рис. S7). В результате координационными полиэдрами атомов сурьмы являются искаженные одношапочный октаэдр Sb1EF<sub>6</sub> и искаженные октаэдры Sb2EF<sub>5</sub> и Sb3EF<sub>5</sub>. Атомы сурьмы длинными мостиковыми связями Sb–F–Zr объединяют изолированные циркониевые цепи в трехмерный каркас (рис. 6). Атомы Sb1 связывают две цепи первого типа и одну цепь второго типа, Sb2 – только две цепи второго типа, а Sb3 – одну цепь первого и одну цепь второго типа.

В полостях цирконий-антимонитного каркаса расположены катионы рубидия. КЧ атомов Rb в структуре равны: для Rb1, Rb2, Rb6, Rb7 и Rb8 – 8, для Rb3 и Rb4 – 7, для Rb5 – 10, для Rb9 – 9 (табл. S1).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезирован новый фторидоцирконат состава Rb<sub>3</sub>(SbF<sub>3</sub>)(Zr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>) · 0.5H<sub>2</sub>O с партнером-комплексобразователем – катионом Sb(III). В его структуре обнаружен ранее не встречавшийся циркониевый каркас  $\infty^3[\text{Zr}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  из связанных друг с другом мостиковыми ребрами и вершинами полиэдров ZrF<sub>8</sub>. Безводное соединение Rb<sub>3</sub>(SbF<sub>3</sub>)(Zr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>) построено из бесконечных цепей состава  $\infty^1[\text{Zr}_2\text{F}_{11}]^{3-}$ , которые связаны в трехмерный каркас фторидными мостиками Zr–F–Sb из второй координационной сферы атомов сурьмы. При комнатной температуре часть атомов фтора в структуре безводного соединения разупорядочена. В области температур 247–256 К в Rb<sub>3</sub>(SbF<sub>3</sub>)(Zr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>) наблюдается обратимый фазовый переход α-Rb<sub>3</sub>(SbF<sub>3</sub>)(Zr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>) ↔ β-Rb<sub>3</sub>(SbF<sub>3</sub>)(Zr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>), который сопровождается упорядочением позиций атомов фтора в низкотемпературной фазе.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН в области фундаментальных научных исследований (№ FWFN(0205)-2022-0003).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24090109>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. 297 с.
2. Abrahams S.C., Mirsty K., Nielson R.M. // Acta Crystallogr. Sect. B. 1996. V. 52. № 5. P. 806. <https://doi.org/10.1107/S0108768196004582>
3. Bauer M.R., Pugmire D.L., Paulsen B.L. et al. // Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.1107/S0021889800015508>
4. Ellingham P.E., Gordon P.G., Guy F., Rosevear J. // Text. Res. J. 1983. V. 53. № 10. P. 577. <https://doi.org/10.1177/004051758305301001>
5. Shephard J.D., Furniss D., Houston P.A., Seddon A.B. // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 284. № 1–3. P. 160. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00396-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00396-9)
6. Poignant H., Boj S., Delevaque E. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1995. V. 184. № 1. P. 282. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00009-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00009-7)
7. Chen G., Johnson J., Weber R. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. № 6–7. P. 610. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.048>
8. Huang F., Liu X., Hu L., Chen D. // Sci. Rep. 2014. V. 4. № 5053. <https://doi.org/10.1038/srep05053>
9. Huang F., Guo Ya., Ma Ya. et al. // Appl. Opt. 2013. V. 52. № 7. P. 1399. <https://doi.org/10.1364/AO.52.001399>
10. Pat. 3670076. United States (1972) A61k 7/16. Dental prophylaxis composition comprising alumina of particular particle size.
11. Pat. 0048264. United States (1985) C09 K3/14. Dental prophylaxis compositions and their use.
12. Pat. 0048264. United States (1966) C01 G25/006. Oral composition for caries prophylaxis containing stannous fluorozirconate.
13. Davidovich R.L., Marinin D.V., Stavila V.W., Kenton H.W. // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. № 21. P. 3074. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.06.016>
14. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Чернышов Б.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 4. С. 1004.
15. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 9. С. 671.
16. Антохина Т.Ф., Игнатьева Л.Н., Савченко Н.Н., Кайдалова Т.А. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 9. С. 1425.

17. Антохина Т.Ф., Кайдалова Т.А., Савченко Н.Н., Игнатъева Л.Н. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 4. С. 202.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328413040015>
18. Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 8. С. 604.
19. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. и др. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 75. № 6. С. 966.
20. Герасименко А.В., Ткаченко И.А., Кавун В.Я. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 15.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023606010037>
21. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Герасименко А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 565.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023606040012>
22. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А., Бровкина О.В. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. С. 1012.
23. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5. С. 560.
24. Kavun V.Ya., Polyantsev M.M., Zemnukhova L.A. et al. // J. Fluorine Chem. 2014. V. 168. P. 198.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.10.003>
25. Kavun V.Ya., Gerasimenko A.V., Uvarov N.F. et al. // J. Solid State Chem. 2016. V. 241. P. 9.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.033>
26. Герасименко А.В., Буквецкий Б.В., Давидович Р.Л., Кондратюк И.П. // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 1. С. 130.
27. Герасименко А.В., Кондратюк И.П., Давидович Р.Л. и др. // Коорд. химия. 1986. Т. 12. № 5. С. 710.
28. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 11. С. 1479.
29. Gerasimenko A.V., Gaivoronskaya K.A., Slobodyuk A.B., Didenko N.A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. № 22. P. 1785.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700166>
30. Neumann Chr., Saalfeld H. // Z. Kristallogr. 1986. V. 175. № 3–4. P. 177.
31. Ткачев В.В., Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 2. С. 1635.
32. Gaumet V., El-Ghozzi M., Avignant D. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1997. V. 34. № 3. P. 283.
33. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 1. С. 35.
34. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. С. 1483.
35. Vedrine A., Belin D., Besse J.P. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1972. P. 76.
36. Mansouri I., Avignant D. // J. Solid State Chem. 1984. V. 51. P. 91.
37. El-Ghozzi M., Avignant D., Guillot M. // J. Solid State Chem. 1994. V. 108. P. 51.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1008>
38. Gaumet V., El-Ghozzi M., Cousseins J.C., Avignant D. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1997. V. 34. P. 343.  
<https://doi.org/10.1002/chin.199742002>
39. Avignant D., Caignol E., Chevalier R., Cousseins J.C. // Rev. Chim Miner. 1987. V. 24. P. 391.
40. Avignant D., Mansouri I., Chevalier R., Cousseins J.C. // J. Solid State Chem. 1981. V. 38. P. 121.
41. Meddar L., El-Ghozzi M., Avignant D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. № 3. P. 565.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.200700465>
42. Laval J.P., Mercurio Lavaud D., Gaudreau B. // Rev. Chim. Miner. 1974. V. 11. P. 742.
43. Laval J.P., Depierrefixe C., Frit B., Roullet G. // J. Solid State Chem. 1984. V. 54. № 2. P. 260.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90155-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90155-5)
44. Laval J.P., Frit B. // Rev. Chim. Miner. 1983. V. 20. P. 368.
45. Mikou A., Laval J.P., Frit B. // Rev. Chim. Miner. 1985. V. 22. P. 115.
46. Le Bail A., Laval J.P. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1998. V. 35. № 3–4. P. 357.  
[https://doi.org/10.1016/S0992-4361\(98\)80432-3](https://doi.org/10.1016/S0992-4361(98)80432-3)
47. Laval J.P., Frit B. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 1. P. 85.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90305-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90305-4)
48. Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Меркулов Е.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 8. С. 1322.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90305-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90305-4)
49. Caignol E., Metin J., Chevalier R. et al. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1988. V. 25. № 4. P. 399.
50. Jiang T.K., Yan S.N., Hu C.L. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 4801.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00341>
51. Willard H.H., Winter O.B. // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1933. V. 5. P. 7.
52. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. М.: Наука, 1978. 224 с.
53. Bruker. APEX 2 V. 7, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A. (2010).
54. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
55. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
56. STOE. WinXpov, STOE & CIE GmbH, Hilpertstraße 10. D-64295 Darmstadt, 2008.
57. Серезжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
58. Simonov V.I., Bukvetskii B.V. // Acta Crystallogr. Sect. B. 1978. V. 34. P. 355.

59. Müller B.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1987. V. 553. № 10. P. 205.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19875531024>
60. Schmidt R., Kraus M., Müller B.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1987. V. 627. № 10. P. 2344.  
[https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200110\)627:10<2344::AID-ZAAC2344>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200110)627:10<2344::AID-ZAAC2344>3.0.CO;2-B)

## STRUCTURAL ORGANIZATION AND THERMAL BEHAVIOR OF THE COMPOUNDS $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$

A. V. Gerasimenko<sup>a,\*</sup>, T. F. Antokhina<sup>a</sup>, N. N. Savchenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, 690022 Russia

\*e-mail: gerasimenko@ich.dvo.ru

The compound  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  has been synthesized, its structure and the structure of its dehydration product have been studied. The  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  compound has a unique fluoridozirconate framework structure built from circular tetrameric fragments ( $\text{Zr}_4\text{F}_{24}$ ) linked to each other at the vertices by bridging fluorine atoms. Inside the tetrameric fragments, the  $\text{ZrF}_8$ -polyhedra are linked to each other along common edges. The zirconium framework  $^3[\text{Zr}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  is linked by fluoride bridges  $\text{Zr}-\text{F}-\text{Sb}$  from the second coordination sphere of antimony atoms. The structure of the dehydrated compound  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$  is a three-dimensional framework consisting of infinite chains of the  $^1[\text{Zr}_2\text{F}_{11}]^{3-}$  composition of  $\text{ZrF}_7$ -polyhedra bonded along the edges and vertices. The chains are linked to each other into a 3D framework by  $\text{Zr}-\text{F}-\text{Sb}$  bridges from the second coordination sphere of antimony atoms. In the temperature range 247–256 K, the compound  $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$  undergoes a reversible phase transition from partially disordered high-temperature  $\alpha$ -phase to ordered low-temperature  $\beta$ -phase. Taking into account fluorine atoms of the second coordination sphere and the lone electron pair coordination polyhedra are formed in structures around the antimony atoms in the form of distorted octahedra ( $\text{SbEF}_5$ ) and capped octahedra ( $\text{SbEF}_6$ ).

**Keywords:** fluoridocirconate, crystal structure, crystallohydrate, dehydration, phase transition