

УДК 535.375:546.863.31

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДА СУРЬМЫ(III) МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ© 2009 **Е.И. Войт***, **А.Е. Панасенко**, **Л.А. Земнухова***Институт химии ДВО РАН, Владивосток**Статья поступила 16 апреля 2008 г.*

Методами ИК и КР спектроскопии исследованы кубическая и орторомбическая модификации Sb_2O_3 . В приближении теории функционала плотности проведен расчет колебательных спектров, выполнено соотнесение полос. На основании сделанных соотнесений проведен анализ колебательных спектров соединения $\alpha\text{-Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$.

Ключевые слова: оксид сурьмы(III), DFT, ИК, КР, колебательная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид сурьмы(III) в настоящее время используется при изготовлении красок, полимеров, резинотехнических изделий, стекол и эмалей как стойкий белый пигмент, УФ-фильтр, для увеличения термо- и огнестойкости, светорассеяния материалов, придания им проводимости, а также в производстве катализаторов, сорбентов и медицинских препаратов [1–4]. Возможность применения Sb_2O_3 в ряде случаев определяется структурой вещества. Существуют две кристаллические модификации оксида сурьмы(III): низкотемпературная кубическая α -модификация — сенармонтит и высокотемпературная орторомбическая β -модификация — валентинит [5, 6]. Различия в их строении обуславливают разницу в физико-химических свойствах.

В настоящее время известно несколько способов синтеза оксида Sb_2O_3 [7–9], включающих гидролиз различных соединений сурьмы(III), причем от условий получения зависит фазовый состав продукта. При этом закономерности образования кубической или орторомбической формы оксида сурьмы(III) в процессе гидролиза изучены недостаточно. Выпускаемый промышленностью в настоящее время оксид сурьмы(III) практически не стандартизуется по фазовому составу.

Для контроля состава и качества синтезируемых соединений сурьмы(III) наряду с другими физико-химическими методами исследования часто используется колебательная спектроскопия, позволяющая судить о структуре соединения. Детальный анализ колебательных спектров отсутствует для большинства кислородсодержащих соединений сурьмы(III), включая Sb_2O_3 , за исключением отдельных попыток соотнесения полос в спектре [10–14]. В настоящей работе представлен теоретический расчет колебательных спектров оксида сурьмы(III), выполнено соотнесение полос и проведено сравнение их с экспериментальными ИК и КР спектрами. Проведен анализ колебательных спектров оксофторида сурьмы(III) $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для записи колебательных спектров был использован оксид сурьмы(III) кубической модификации производства "Merck", ("х.ч.") и Sb_2O_3 орторомбической модификации, синтезированный нами путем гидролиза хлорида сурьмы(III) ("ос.ч.") в растворе борной кислоты.

* E-mail: evoit@ich.dvo.ru

Оксофторид сурьмы(III) был получен путем гидролиза фторида сурьмы(III) ("ч.") в растворе уксусной кислоты. Методами химического и рентгенофазового анализа продукт синтеза идентифицирован как α - $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ [15].

ИК спектры образцов в области $250\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ регистрировали в вазелиновом масле при комнатной температуре с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 с разрешением 2 см^{-1} . Низкочастотная область до 150 см^{-1} записана на приборе Vertex 70. Спектры КР α - Sb_2O_3 и α - $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ получены с разрешением 2 см^{-1} в обратном рассеянии на спектрометре RFS100/S (лазер Nd: YAG, $\lambda = 1064\text{ нм}$, 100 мВт). Спектр КР β - Sb_2O_3 записан на спектрометре TRiVista с рассеянием под углом 90° (лазер Ar: Spectra Physics, $\lambda = 488\text{ нм}$).

Квантово-химическое моделирование оксида сурьмы(III) кубической и орторомбической модификаций проведено с использованием комплекса GAMESS [16] на уровне теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала B3LYP. В качестве базиса для всех атомов взят валентный базис SBKJCS [17] в сочетании с псевдорелятивистским остовным потенциалом, дополненный диффузной d -функцией для атомов кислорода. Все расчеты выполнены на 16-процессорном Linux-кластере Института химии ДВО РАН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

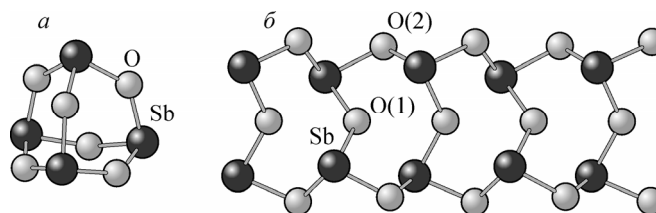
Структуры кубической и орторомбической модификаций оксида сурьмы(III) изучены методами рентгеноструктурного анализа [5, 6]. Структура кубической модификации описывается молекулярными единицами Sb_4O_6 , в которых все атомы кислорода занимают мостиковые положения и находятся в вершинах октаэдра, а атомы сурьмы расположены снаружи от четырех его граней. В орторомбической модификации структура построена из бесконечных двойных цепей, образованных координационными тетраэдрами, связанными мостиковыми атомами кислорода. На рис. 1 приведены модельные кластеры для двух модификаций, использованные в расчетах.

Расчет колебательных спектров α - Sb_2O_3 проведен с применением кластера $[\text{Sb}_4\text{O}_6]$ с симметрией T_d (см. рис. 1, *a*), который является основным фрагментом кристаллической структуры исследуемого вещества [6]. Проведена полная оптимизация геометрических параметров. Рассчитанное оптимальное расстояние Sb—O составляет $1,953\text{ \AA}$ (по рентгеноструктурным данным — $1,977\text{ \AA}$). Экспериментальные и рассчитанные ИК и КР спектры α - Sb_2O_3 представлены на рис. 2 и в табл. 1. Наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных данных.

Высокая тетраэдрическая симметрия выбранного кластера приводит к небольшому количеству полос в колебательных спектрах. Интенсивная полоса в ИК спектре в области 741 см^{-1} (теоретическая — 765 см^{-1}) отвечает за симметричные комбинации валентных $\nu_{\text{asym}}(\text{SbO})$ колебаний. Ниже $460\text{--}360\text{ см}^{-1}$ находятся полосы, отвечающие за колебания, связанные с изгибом связей Sb—O—Sb . Эти колебания направлены к центру симметрии тетраэдрического кластера, их тоже можно считать валентными $\nu_{\text{sym}}(\text{SbO})$, так как они приводят к значительному ($0,09\text{--}0,03\text{ \AA}$) изменению расстояния Sb—O . Самая интенсивная в ИК спектре деформационная полоса в области 260 см^{-1} (теоретически — 280) имеет симметрию A_1 . Ниже лежат комбинации верных и крутильных деформационных колебаний (см. табл. 1).

Расчет колебательных спектров β - Sb_2O_3 проведен с использованием кластера $[\text{Sb}_{10}\text{O}_{15}]$ симметрии C_2 (см. рис. 1, *b*), который является основным фрагментом структуры вещества [5]. Полная оптимизация геометрических параметров кластера не привела к правдоподобной

Рис. 1. Модельные кластеры: $[\text{Sb}_4\text{O}_6]$ для α - Sb_2O_3 (*a*) и $[\text{Sb}_{10}\text{O}_{15}]$ для β - Sb_2O_3 (*b*)



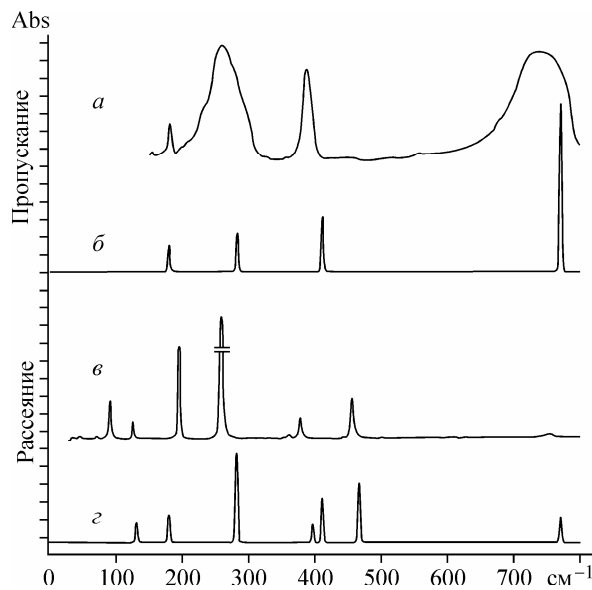


Рис. 2. Экспериментальные (*a* — ИК, *v* — КР) спектры α - Sb_2O_3 ; теоретические (*b* — ИК, *z* — КР) спектры кластера $[\text{Sb}_4\text{O}_6]$ (T_d)

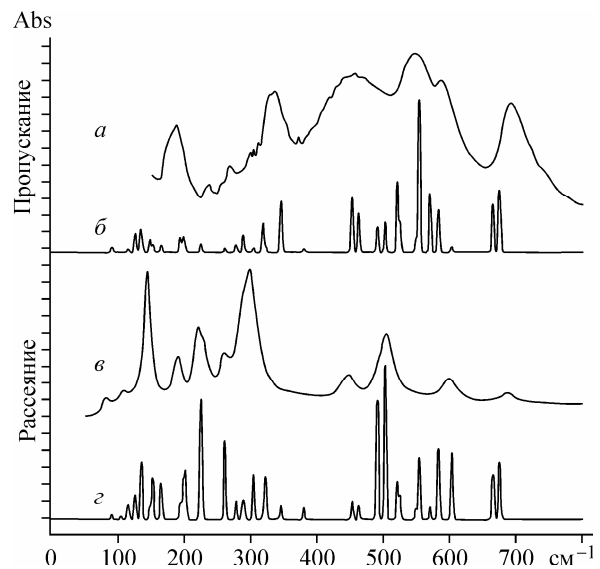


Рис. 3. Экспериментальные (*a* — ИК, *v* — КР) спектры β - Sb_2O_3 ; теоретические (*b* — ИК, *z* — КР) спектры кластера $[\text{Sb}_{10}\text{O}_{15}]$ (C_2)

геометрии из-за возможности реализации в структуре оксидов сурьмы большого разнообразия устойчивых конфигураций [18]. При фиксированных атомах на краях цепи (см. рис. 1, *b*) рассчитанные оптимальные расстояния $\text{Sb—O}(2)$ по сравнению с кристаллографическими получены с небольшим отклонением (1,89, 2,11 Å), а расстояния $\text{Sb—O}(1)$ сильно завышены (2,15 Å). Поэтому расчет колебательного спектра проведен с кристаллографическими геометрическими параметрами (расстояния $\text{Sb—O}(1)$ 2,024 Å, $\text{Sb—O}(2)$ 1,984 и 2,024 Å) и зафиксированными атомами на краях цепи. При этом в рассчитанных спектрах обнаружена одна мнимая частота 47 см^{-1} , связанная с решеточными колебаниями, по направлению совпадающими с изгибом цепи. Рассчитанные частоты и выполненные соотношения полос в ИК и КР спектрах представлены в табл. 2.

Разные краевые условия звеньев цепи привели к увеличению количества частот, отвечающих похожим участкам. В табл. 2 выделены группы аналогичных колебаний. На рис. 3 показаны экспериментальные и расчетные спектры β - Sb_2O_3 .

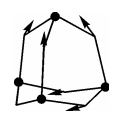
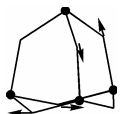
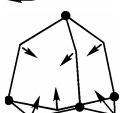
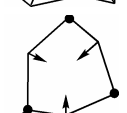

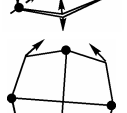
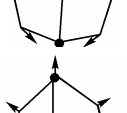
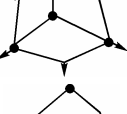
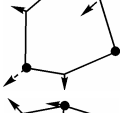
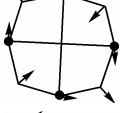
Согласно расчетам, область от 750 до 300 см^{-1} можно условно считать областью валентных колебаний, в которой лежат колебания, происходящие в плоскости цепи (см. рис. 1, *b*) и приводящие к значительному изменению расстояний Sb—O . Ниже 300 см^{-1} лежат деформационные колебания связей Sb—O , направленные под углом к рассматриваемой плоскости цепи (см. рис. 1, *b*).

Интенсивная широкая полоса в экспериментальном ИК спектре α - Sb_2O_3 741 см^{-1} (рис. 2, *a*) в спектре β - Sb_2O_3 (рис. 3, *a*) расщепляется на два дублета 720 (плечо), 688 см^{-1} и $589, 540\text{ см}^{-1}$, соответствующих симметричным и асимметричным комбинациям ν_{asym} . Каждому из дублетов соответствуют колебания с участием определенного сорта мостиковых атомов кислорода $\text{O}(1)$ и $\text{O}(2)$ (см. рис. 1, табл. 2).

В экспериментальном ИК спектре α - Sb_2O_3 за асимметричные комбинации валентных колебаний $\nu_{\text{sym}}(\text{SbOSb})$ отвечает вторая интенсивная узкая полоса 385 см^{-1} (T_2), в КР этим колебаниям соответствуют полосы в области 460 см^{-1} (A_1) и 367 см^{-1} (E). В ИК спектре орторомбической формы оксида сурьмы(III) видно уже две полосы: широкая $500\text{—}400\text{ см}^{-1}$ и $333\text{—}326\text{ см}^{-1}$, соответствующие симметричным и асимметричным комбинациям валентных ν_{sym} с участием $\text{O}(1)$ и $\text{O}(2)$ соответственно. Согласно расчетам, упоминаемая в [14] полоса средней интенсивности в ИК спектре α - Sb_2O_3 при 960 см^{-1} не имеет отношения к идеальной структуре этого ве-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные ИК и КР спектры α -Sb₂O₃ и рассчитанные частоты для кластера [Sb₄O₆] (T_d) с соотношением полос

Эксперимент		DFT/B3LYP/SBKJ+d				Соотнесение	v, см ⁻¹ [10—14]
v, см ⁻¹		v, см ⁻¹	Симметрия	Инт-ть*			
ИК	КР			ИК	КР		
741	—	765	T ₂	11,9	1,7	v _{sym} (SbO ₃) sym comb v _{asym} (Sb→O→Sb)	 740—717
537	—	574	T ₁	0,0	0,0	v _{asym} (SbO ₃) asim comb v _{asym} (Sb→O→Sb)	 590—550
460	460	465	A ₁	0	90,0	v _{sym} (SbO ₃) sym comb v _{sym} (Sb→O←Sb)	 458—452
385	383	409	T ₂	1,5	6,2	v _{sym} (SbO ₃) asym comb v _{sym} (Sb→O←Sb)	 381—375
—	367	394	E	0	2,0	v _{asym} (SbO ₃) sym comb v _{sym} (Sb→O←Sb)	 364—359
280	—	282	T ₂	0,6	0,1	δ _{sym} (SbO ₂) sym comb δ _{sym} (Sb→O←Sb)	 —
260	263	280	A ₁	0	254,0	δ _{sym} (SbO ₃) sym comb δ _{sym} (O→Sb←O)	 261—256
179	198	179	T ₂	0,4	2,8	δ _{asym} (SbO ₃) asym comb δ _{sym} (Sb→O←Sb)	 197—192
—	127	126	E	0	2,4	δ _{asym} (SbO ₃) sym comb δ _{sym} (Sb→O←Sb)	 124—121
—	92	109	T ₁	0	0,0	δ _{asym} (SbO ₂) asym comb v _{asym} (Sb→O←Sb)	 87—84

* Интенсивность рассчитанных полос в ИК спектрах измеряется в D²/μA², в спектрах КР — в A⁴/μ.

щества. По нашим данным полоса при 960 см⁻¹ не проявляется в спектре кубической модификации оксида сурьмы(III) при съемке на стекле Krs.

Область деформационных колебаний α -Sb₂O₃ в экспериментальном ИК спектре начинается с широкой полосы с максимумом в области 260 см⁻¹. В КР спектре α -Sb₂O₃ эта полоса имеет

Экспериментальные частоты в колебательных спектрах β - Sb_2O_3 и основные рассчитанные частоты кластера $[\text{Sb}_{10}\text{O}_{15}] (C_2)$, их соотношение

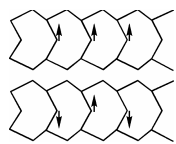
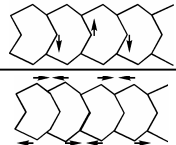
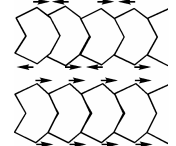
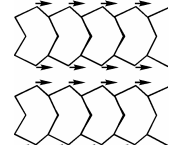
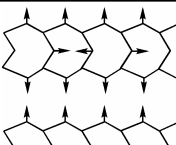
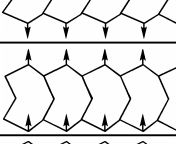
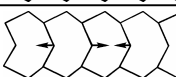

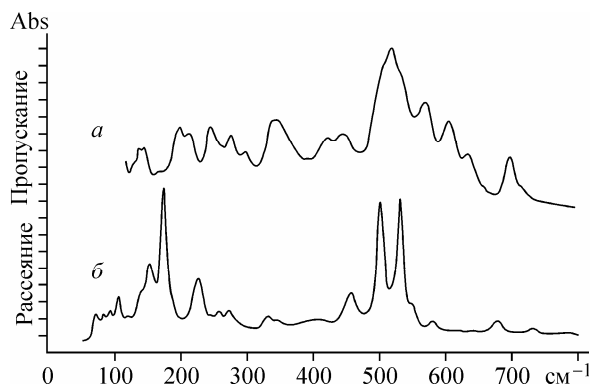
Эксперимент		DFT /B3LYP/ SBKJС+d				Соотнесение	$\nu, \text{cm}^{-1} [10-14]$			
ИК	КР	ν, cm^{-1}	СИММ	Инт-ть			ИК	КР		
				ИК	КР					
720		672	B	2,2	5041	sym и asym comb $\nu_{\text{asym}} (\text{Sb} \rightarrow \text{O}(1) \rightarrow \text{Sb})$		740		
688	686	663	B	1,2	2905			—	690	
589	598	600 581 552	A A A	0,0 0,9 10,4	6668 24300 14776	sym и asym comb $\nu_{\text{asym}} (\text{Sb} \rightarrow \text{O}(2) \rightarrow \text{Sb})$		585	602	
540	—	567 547 523 501	B B B B	1,7 0,1 0,4 2,7	248 188 711 2140			540	—	
482	504	519 501 489	A A A	0,4 2,7 0,1	115039 2140 23870		sym и asym comb $\nu_{\text{sym}} (\text{Sb} \rightarrow \text{O}(2) \leftarrow \text{Sb})$		488	502
457 428	447	460 450	B B	0,7 1,4	250 405				455	449
—	—	379	B	0,0	248	sym и asym comb $\nu_{\text{sym}} (\text{Sb} \rightarrow \text{O}(1) \leftarrow \text{Sb})$		—	—	
333 326	—	344 311	A A	1,2 0,51	250			—	—	
—	299	316 302 288	B B B	0,33 0,01 0,04	40 1534 256	sym и asym comb δSbO_2 $\delta(\text{O}(2) \text{ Sb O}(1))$ $\text{Sb} \rightarrow \text{O}(2) = (1,894)$	Ножничные Веерные Крутильные	—	294	
—	263	286 276 259	A A A	0,07 0,03 0,00	208 541 7617			—	269	
—	221	223 211	A B	0,04 0,07	21691 36			—	223	
188	190	201 200 197 192	B A B B	0,00 0,01 0,25 0,11	65 2051 201 411	sym и asym comb δSbO_2 $\delta(\text{O}(2) \text{ Sb O}(2))$ $\text{Sb} \rightarrow \text{O}(2) = (1,894, 2,024)$	Ножничные Веерные Крутильные	—	194	
—	145 110 82	163 151 146 135 133 124 114 89 84	A A B A B A B B A	0,21 0,17 0,20 0,02 0,05 0,52 0,02 0,02 0,04	1800 2842 234 92 4681 300 50 43 12469	sym и asym comb $(\text{SbO}_3 \rightarrow \text{SbO}_3)$		Решеточные колебания	—	140 103 71

Рис. 4. Экспериментальные (а — ИК, б — КР) спектры оксофторида сурьмы(III) $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$



наибольшую интенсивность и отвечает полносимметричному колебанию симметрии A_1 . Согласно расчетам, в ИК спектре в ее плече скрывается полоса (280 см^{-1}) δ_{sym} (SbOSb), отвечающая за колебания, поперечные к направлению связи Sb—O . Деформационная область в спектре $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ начинается с широкой полосы в области $\sim 300\text{ см}^{-1}$. Большинство деформационных полос $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ имеют значительную полуширину и меньшую, чем у $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ интенсивность вследствие более низкой симметрии решетки (C_2). Ниже 165 см^{-1} в спектре $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ лежат решеточные колебания, при которых группировки $[\text{SbO}_3]$ совершают колебательные движения без изменения длин связей и собственных углов OSbO . При решеточных колебаниях происходят групповые движения группировок $[\text{SbO}_3]$ в трех направлениях, изменяются лишь внешние углы SbOSb .

На рис. 4 представлены ИК и КР спектры α -модификации оксофторида сурьмы(III) $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$. Основу его структуры составляют полиэдры сурьмы четырех видов: $\text{Sb}(1)\text{F}_4\text{E}$, $\text{Sb}(2)\text{F}_3\text{OE}$, $\text{Sb}(3)\text{O}_4\text{E}$, $\text{Sb}(4)\text{O}_4\text{E}$ (E — неподеленная электронная пара) [15]. Из колебательных спектров $\alpha\text{-Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ и вышеприведенного соотношения частот для Sb_2O_3 видно, что все атомы кислорода в структуре оксофторида мостиковые, так как в ИК спектре полоса в области 700 см^{-1} по положению и форме совпадает с таковой для $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Наличие интенсивных дополнительных полос в области $630\text{—}520\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии большого количества концевых атомов фтора [19, 20]. Присутствие наиболее заметной полосы в КР спектре в области 220 см^{-1} соответствует угловым симметричным деформациям более координационно насыщенного полиэдра, чем в структуре оксидов. Усложнение полос в ИК спектре в деформационной области свидетельствует о понижении общей симметрии решетки по сравнению с решеткой валентинита и усложнении общего мотива его строения, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

ВЫВОДЫ

На основании квантово-химических расчетов проведено соотнесение полос в экспериментальных спектрах кубической и орторомбической модификаций оксида сурьмы(III). Анализ колебательных спектров дает возможность однозначно различить фазы соединения Sb_2O_3 и позволяет планировать и контролировать синтез кислородсодержащих соединений сурьмы(III) с определенными структурными свойствами. Результаты настоящей работы позволяют проводить идентификацию некоторых полос в спектрах кислородсодержащих соединений сурьмы(III) и делать предположения об их строении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pillep B., Behrens P. // J. Phys. Chem. B. – 1999. – **103**, N 44. – P. 9595 – 9603.
2. Ye C., Meng G., Zhang L. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2002. – **363**. – P. 34 – 38.
3. Zhang Y., Li G., Zhang J. et al. // Nanotechnology. – 2004. – **15**. – P. 762 – 765.
4. Tan J., Shen L., Fu X. et al. // Dyes and Pigments. – 2004. – **61**. – P. 31 – 38.
5. Svensson Ch. // Acta Crystallogr. – 1974. – **B30**. – P. 458 – 461.
6. Svensson Ch. // Ibid. – 1975. – **B31**. – P. 2016 – 2018.
7. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянца. Т. 4. – М.: Сов. энциклоп., 1988.
8. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974.
9. Guo L., Wu Z., Liu T. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2000. – N 318. – P. 49 – 52.
10. Ferraro J.R. N. Y.: Plenum Press. – 1971. – P. 73.
11. Guerrero-Perez M.O., Fierro J.L.G., Vicente M.A. et al. // J. Catal. – 2002. – **206** – P. 339 – 348.

12. *Miller P.J., Charles A.* // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular Spectroscopy.* – 1982 – **38**, N 5. – P. 555 – 559.
13. *Bañares M.A., Guerrero-Perez M.O., Fierro J.L.G. et al.* // *J. Mater. Chem.* – 2002. – **12**. – P. 3337 – 3342.
14. *Cody C.A., DiCarlo L., Darlington R.K.* // *Inorg. Chem.* – 1979. – **18**, N 6. – P. 1572 – 1576.
15. *Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Федорищева Г.А.* // *Координац. химия.* – 2004. – **30**, № 8. – С. 1 – 8.
16. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
17. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M. et al.* // *Canad. J. Chem.* – 1992. – **70**. – P. 612 – 630.
18. *Kaiser B., Bernhardt T. M., Kinne M. et al.* // *J. Chem. Phys.* – 1999. – **110**, N 3 – P. 1437 – 1449.
19. *Ланташ Н.М., Ковалева Е.В., Машковский А.А. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 5. – С. 907 – 913.
20. *Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И.* Атлас инфракрасных спектров и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. – М.: Наука, 1972.