

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

САЯНКИНА КСЕНИЯ АНАТОЛЬЕВНА

**КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ(IV):
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ
ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Герасименко А.В.

Владивосток 2022

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение..... | 5 |
| Глава 1 Литературный обзор..... | 12 |
| 1.1 Кристаллохимические особенности строения координационных фторидов циркония(IV)..... | 12 |
| 1.2 Структура кристаллогидратов фторидоцирконатов с одновалентными катионами и их безводных аналогов..... | 22 |
| 1.2.1 Фторидоцирконаты составов $KZrF_5 \cdot H_2O$ и $KZrF_5$ | 22 |
| 1.2.2 Фторидоцирконаты составов $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$, $NH_4ZrF_5 \cdot 0.75H_2O$ и NH_4ZrF_5 | 24 |
| 1.3 Структура кристаллогидратов фторидоцирконатов с двухвалентными катионами и их безводных аналогов..... | 29 |
| 1.3.1 Фторидоцирконаты составов $CuZrF_6 \cdot 4H_2O$ и $CuZrF_6$ | 29 |
| 1.3.2 Фторидоцирконаты составов $BaZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ и $BaZr_2F_{10}$ | 31 |
| 1.4 Особенности строения кристаллогидратов фторидоцирконатов со смешанными одновалентными катионами и их безводных аналогов..... | 34 |
| 1.5 Особенности строения кристаллогидратов гибридных органических-неорганических фторидоцирконатов и их безводных аналогов..... | 40 |
| 1.6 Основные направления практического использования координационных фторидов циркония(IV)..... | 50 |
| 1.7 Выводы из литературного обзора..... | 53 |
| Глава 2 Методика эксперимента..... | 55 |
| 2.1 Синтез координационных фторидов циркония(IV) и характеристика исходных веществ..... | 55 |
| 2.2 Методы исследования синтезированных соединений..... | 56 |
| Элементный анализ..... | 58 |
| Рентгенофазовый анализ..... | 58 |
| Рентгеноструктурный анализ..... | 58 |

| | |
|---|-----|
| Дифференциальный термический и термогравиметрический анализы..... | 63 |
| Дифференциальная сканирующая калориметрия..... | 63 |
| ЯМР-спектроскопия..... | 63 |
| ИК-спектроскопия..... | 66 |
| Глава 3 Особенности строения и структурных превращений кристаллогидратов комплексных фторидов циркония(IV) при полиморфных фазовых переходах и термодеструкции..... | |
| 3.1 Гексафторидоцирконаты магния $MgZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 5, 2, 0$): строение, фазовые переходы, термическая устойчивость..... | 75 |
| 3.1.1 Фторидоцирконаты составов α - $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ и β - $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ | 75 |
| 3.1.2 Фторидоцирконат состава $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ | 82 |
| 3.1.3 Фторидоцирконат состава $MgZrF_6$ | 84 |
| 3.2 Гексафторидоцирконаты цинка $ZnZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 6, 5, 4, 0$): строение, фазовые переходы, термическая устойчивость..... | 85 |
| 3.2.1 Фторидоцирконат состава $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ | 86 |
| 3.2.2 Фторидоцирконат состава $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ | 87 |
| 3.2.3 Фторидоцирконаты составов $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ и $ZnZrF_6$ | 90 |
| 3.2.4 Фторидоцирконаты составов α - $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ и β - $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ | 91 |
| 3.2.5. Фторидоцирконат состава $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ | 99 |
| 3.3 Фторидоцирконаты со смешанными гетеровалентными катионами общей формулы $M'M''(ZrF_6)_2 \cdot nH_2O$ ($M' = Li, NH_4, Cs$; $M'' = Mg, Zn$; $n = 6, 4, 2$): строение и термическая устойчивость..... | 103 |
| 3.3.1 Фторидоцирконат состава $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$ | 103 |
| 3.3.2 Фторидоцирконат состава $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ | 111 |
| 3.3.3 Фторидоцирконат состава $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ | 114 |

| | | |
|--|--|-----|
| 3.3.4 Общие закономерности в строении генетически родственных соединений | $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 121 |
| 3.3.5 Фторидоцирконат состава | $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 123 |
| 3.4 Фторидоцирконат со смешанными одновалентными катионами | $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: строение и термическая устойчивость | 127 |
| 3.5 Гибридные органические-неорганические фторидоцирконаты | $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$: строение, фазовые переходы, термическая устойчивость | 131 |
| 3.6 Гептагидрат октафторидоиндидат-цирконат аммония состава | $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: строение и термическая устойчивость | 139 |
| 3.7 Структурные превращения в исследуемых фторидоцирконатах, их классификация | | 149 |
| 3.8 Ионные движения в исследуемых комплексных соединениях циркония(IV) | | 154 |
| 3.9 Роль молекул воды в структурах исследованных комплексных соединений циркония(IV) | | 172 |
| Заключение | | 175 |
| Список сокращений и условных обозначений | | 178 |
| Список литературы | | 179 |
| Благодарности | | 207 |
| Приложение | | 208 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. К настоящему времени проведено большое количество исследований по изучению химии, строения и свойств координационных фторидов циркония. Неослабевающий интерес к таким соединениям обусловлен не только обнаружением во многих соединениях этого класса ценных функциональных свойств, что позволило предложить их применение в качестве ионных проводников, сегнетоэлектриков, люминофоров, но и их богатой структурной химией, которая реализуется в том числе благодаря координационным возможностям центрального атома – Zr(IV). Помимо координационных возможностей центрального атома, существенное влияние на структуру оказывают и природа входящего в ее состав внешнесферного катиона, и природа лиганда, и наличие координированных молекул воды, сольватированных молекул. Такое разнообразие влияющих на формирование структуры соединений факторов требует значительных усилий в накоплении, систематизации и осмыслении экспериментального материала, которые позволили бы выявить определенные закономерности и выдвинуть (или расширить) теоретические модели механизмов формирования кристаллических структур фтористых соединений циркония. Перспективными в этом отношении могут являться маловодные кристаллогидраты фторидоцирконатов с двухвалентными, смешанными гомо- и гетеровалентными внешнесферными катионами, а также кристаллогидраты гибридных органических-неорганических соединений циркония. Очевидно, что благодаря разнообразному составу обсуждаемых фторидоцирконатов, а именно одновременному присутствию в их структуре разных по природе внешнесферных катионов, лигандов, наличию кристаллизационных или сольватированных молекул воды, они являются хорошими объектами для исследования корреляций между их составом, строением и свойствами. А фундаментальные исследования закономерностей образования аквафторидокомплексных соединений циркония(IV), установление факторов, влияющих на их строение, изучение твердофазных превращений

кристаллических веществ при изменениях температуры (полиморфные фазовые переходы, образование и распад химических соединений), а также превращения с изменением химического состава вещества при изменении температуры (дегидратация и десольватация соединений) полностью соответствуют современным тенденциям развития науки и техники и определяют актуальность настоящей работы.

Степень разработанности темы исследования. Анализ литературных источников показал, что при наличии большого количества публикаций (преимущественно это либо отдельные статьи, посвященные одному или нескольким соединениям, либо обзоры по химии и строению комплексных соединений Zr(IV)) мало материала по исследованию маловодных кристаллогидратов фторидоцирконатов с двухвалентными, со смешанными гомо- и гетеровалентными внешнесферными катионами, а также кристаллогидратов гибридных органических-неорганических соединений циркония, а статьи по выявлению закономерностей в их строении отсутствуют. Однако именно маловодные гидраты фтороцирконатов привлекают особое внимание, и их исследование закономерно обосновано, так как они являются предшественниками соответствующих безводных соединений, которые наряду с кристаллогидратами широко применяются и в технологии, и в препаративной химии.

Цель работы. Установить закономерности влияния состава, гидратного числа, заряда и размера внешнесферного катиона на формирование кристаллических структур кристаллогидратов комплексных фторидов циркония(IV) с двухвалентными, с гомо- и гетеровалентными и с органическими внешнесферными катионами.

В соответствии с этим сформулированы и решены следующие **научные задачи:**

1) синтезировать кристаллогидраты комплексных фторидов циркония(IV) с переменным гидратным числом с катионами Mg^{2+} и Zn^{2+} , со смешанными одно- и двухвалентными катионами Mg^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , NH_4^+ , Cs^+ , K^+ и с катионом

тетраметиламмония $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, а также кристаллогидрат со смешанными катионами-комплексобразователями Zr^{4+} и In^{3+} ;

- 2) провести комплексное исследование состава, строения, термических, ЯМР (^1H , ^{19}F , ^7Li , ^{133}Cs) и ИК-спектроскопических характеристик полученных соединений для установления взаимосвязи между их структурой и свойствами;
- 3) провести сравнительный кристаллохимический анализ кристаллических структур полученных фторидоцирконатов; исследовать в них полиморфные фазовые и структурные переходы, обусловленные изменением гидратного числа при дегидратации (десольватации) соединений;
- 4) изучить влияние размеров и зарядов внешнесферных катионов на формирование кристаллических структур координационных фторидов циркония(IV) и на их термическую стабильность; определить роль молекул воды (сольватированных молекул) в структурах исследуемых соединений.

Научная новизна. В ходе выполнения работы синтезировано 9 ранее неизвестных комплексных соединений $\text{Zr}(\text{IV})$ и впервые определены кристаллические структуры 20 фторидоцирконатов, в трех из которых найдены новые структурные мотивы: $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{InZrF}_8\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Впервые проведено комплексное исследование нового типа фторидоцирконата $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6\cdot(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF})$, сольватированного аддуктом $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$, а также десольватированной формы соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ и доказан факт существования в твердой фазе изолированных молекул H_2O и HF , связанных сильной водородной связью в аддукт $(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF})$. Получены и интерпретированы результаты ДТА-ТГА, ИК- и ЯМР-исследований всех синтезированных соединений. На основании совокупности полученных в рамках настоящего исследования данных впервые изучены и охарактеризованы структурные трансформации в рядах фторидоцирконатов в зависимости от изменяющегося фактора при переходе от одного соединения к другому, а именно структурные трансформации, связанные с изменением гидратного числа, с заменой одного

внешнесферного катиона на другой катион, отличный по заряду или размеру, и обратимые полиморфные фазовые переходы при изменении температуры.

Теоретическая значимость работы. Полученные результаты расширяют знания о кристаллохимии комплексных фторидов циркония(IV), а установленная взаимосвязь состава со структурой и свойствами в рядах таких соединений может служить основой для дизайна новых кристаллических структур фторидоцирконатов с заданными физико-химическими свойствами.

Практическая значимость работы. Полученные в рамках данной работы результаты являются новыми и актуальными. Установленные фундаментальные кристаллографические, рентгенографические, ИК-спектроскопические и термографические характеристики 20 координационных соединений циркония могут быть включены в соответствующие атласы, справочники и применяться для идентификации соединений. Впервые установленные методом рентгеноструктурного анализа кристаллов и порошков сведения о структурах 20 соединений депонированы в базу данных «Структуры неорганических кристаллов» ICSD и в международный Кембриджский банк структурных данных CCDC и могут быть использованы мировым научным сообществом для анализа и обобщения закономерностей между составом, строением и свойствами соединений.

Методология и методы исследования. Определение структур комплексных фторидов циркония(IV) выполнено методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллических и двойниковых объектах, синтезированных из плавиковоокислых или водных растворов солей, либо методом рентгеноструктурного анализа по порошковым рентгендифракционным данным продуктов термодеструкции полученных соединений. Дополнительным методом определения кристаллографических характеристик и изучения фазового состава исследуемых соединений являлся рентгенофазовый анализ. Термические характеристики (температура дегидратации, фазового перехода, потери массы при разложении) синтезированных фторидоцирконатов устанавливали с помощью

дифференциального термического и термогравиметрического анализов, а также дифференциальной сканирующей калориметрии. Состояние молекул воды и динамику ионных (молекулярных) движений в структурах комплексных фторидов циркония(IV) изучали с привлечением методов ИК- и ЯМР-спектроскопии соответственно. С целью выявления данных о строении фторидоцирконатов дополнительно были проведены ЯМР-исследования с применением методики вращения образца под магическим углом (ВМУ) с различными частотами. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии определяли содержание элементов в образцах.

Положения, выносимые на защиту:

- синтез 9 новых комплексных фторидов циркония(IV) и результаты рентгеноструктурного исследования 20 координационных соединений циркония(IV): α - и β - $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgZrF_6 , $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, α - и β - ZnZrF_6 , α - и β - $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$, α -, β - $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ и $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- результаты исследования структурных трансформаций, сопровождающих термическую дегидратацию, замену одного внешнесферного катиона на другой катион, отличный по заряду или размеру, и полиморфные фазовые переходы в исследованных соединениях;
- установленные закономерности влияния размеров и зарядов внешнесферных катионов на формирование кристаллических структур комплексных фторидов циркония(IV) и на их термическую стабильность; роль молекул воды (сольватированных молекул) в структурах исследуемых соединений.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования: рентгеноструктурного анализа, порошковой рентгеновской дифракции,

рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК- спектроскопии, ЯМР ^1H , ^{19}F , ^7Li , ^{133}Cs спектроскопии и элементного анализа. Совпадение экспериментальных данных также гарантирует достоверность приведенных в работе данных. Сделанные в диссертационной работе выводы не противоречат основным фундаментальным представлениям физической химии.

Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены на 8-й Всероссийской конференции «Химия фтора» (Черноголовка, 2009 г.), V Национальной кристаллохимической конференции (Казань, 2009 г.), Второй школе-конференции молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам» (Черноголовка, 2010 г.), XIII Всероссийской молодежной школе-конференции по актуальным проблемам химии и биологии (Владивосток, 2010 г.), 5-м Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011 г.), Второй Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2012 г.), 12-й конференции Азиатской кристаллографической ассоциации (Гонконг, 2013 г.), XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014 г.).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликованы 22 печатные работы, из них 14 статей в рецензируемых научных журналах и рекомендованных ВАК, 8 материалов и тезисов докладов конференций.

Личный вклад автора. Автор работы принимала непосредственное участие в синтезе образцов, обработке основной части рентгенографических экспериментов, расшифровке кристаллических структур, анализе литературных данных, проведении кристаллохимического анализа, обсуждении полученных результатов и подготовке научных публикаций по теме диссертации. Синтез соединений выполнен совместно с сотрудниками Института химии ДВО РАН д.х.н. Р.Л. Давидовичем, н.с. Н.А. Диденко и к.х.н. В.Б. Логвиновой. Автором совместно с руководителем и соавторами проведена интерпретация полученных

экспериментальных данных; совместно с руководителем проведено обобщение результатов и сформулированы выводы по работе. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия в пунктах: п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов».

Структура работы. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы из 274 наименований, списка сокращений и условных обозначений. Работа изложена на 230 страницах машинописного текста, содержит 112 рисунков, 36 таблиц, 11 схем уравнений реакций и 1 приложение.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Кристаллохимические особенности строения координационных фторидов циркония(IV)

В координационных соединениях для циркония характерна относительная стабильность степени окисления, равная +4 [1]. Соединения, в которых цирконий проявляет более низкие степени окисления +2 и +3, очень редки, известны только простые галогениды циркония (хлориды, бромиды, йодиды и фториды [2–4]). Несмотря на то что цирконий находится в степени окисления +4, его координационные возможности не ограничиваются четырьмя лигандами, что обуславливается наличием у него значительного количества вакантных орбиталей. Электронная конфигурация наружного энергетического уровня атома циркония: $4d^25s^2$, а, например, при максимальном координационном числе (КЧ) циркония 8 расположение 16 валентных электронов будет следующим: $4d^{10}5p^6$, $4d^{10}5s^25p^4$ и $4d^85s^25p^6$ [5].

В структурах фторидоцирконатов, помимо КЧ 8, катионы циркония также характеризуются КЧ 7 и 6 [6–11]. Наиболее разнообразные формы координационных полиэдров выявлены при КЧ центрального атома 8 (додекаэдр, квадратная антипризма, двухшапочная тригональная призма) и КЧ 7 (одношапочный октаэдр, одношапочная тригональная призма, пентагональная бипирамида). В координационных фторидах Zr с КЧ 6 многогранник имеет октаэдрическую конфигурацию [6].

В кристаллических структурах полиэдры циркония обычно слегка искажены и часто имеют промежуточную форму между двумя предельными конфигурациями. Взаимодействие координационных полиэдров друг с другом в структуре может осуществляться по общим вершинам, ребрам и граням, приводя к образованию димерных, олигомерных или полимерных комплексов [6, 9–11]. В таких комплексах атомы циркония одновременно могут иметь разные КЧ, а у его

координационных полиэдров различные конфигурации даже при одном и том же числе атомов F, окружающих центральный атом. У полимерных фторидоцирконатов наблюдаются каркасная, слоистая или цепочечная структуры [9–11].

Межатомные расстояния цирконий–лиганд в обсуждаемых соединениях зависят от КЧ Zr, от сорта лиганда и от вовлечения лиганда в координационные сферы других атомов циркония. Так, в октаэдрических полиэдрах циркония среднее расстояние Zr–F составляет 2.000 Å, в полиэдрах с КЧ 7 – 2.064 Å и, наконец, в полиэдрах с КЧ Zr 8 среднее расстояние Zr–F составляет 2.113 Å [6].

Стоит отметить, что стереохимия фторидоцирконатов аналогична стереохимии комплексных фторидов гафния и подавляющее большинство комплексных соединений гафния и циркония изоструктурны друг другу. Однако, помимо гафния, во многих отношениях кристаллохимическими аналогами циркония оказываются уран(IV) и элементы из группы редкоземельных(IV) – La, Ce, Tb и т.д. Существует ряд комплексных фторидов урана, а также комплексных фторидов металлов из группы редкоземельных элементов, которые являются изоструктурными с соединениями циркония, например Li_4UF_8 [12] и Li_4ZrF_8 [13], KTbF_5 [14] и KZrF_5 [15] и т.д.

Цирконий, помимо многочисленных и разнообразных по составу координационных соединений со фтором, образует большое количество разнолигандных комплексных соединений, содержащих наряду с атомами фтора другие лиганды.

К настоящему времени изучены структуры ацидофторидных и пероксидофторидных координационных соединений, а также структуры тетрафторидных комплексных соединений циркония с нейтральными лигандами. В структурах известных ацидофторидных и тетрафторидных комплексных соединений с нейтральными O-донорными лигандами атомы Zr имеют КЧ, равные 8, 7 и реже 6, тогда как в пероксидофторидных и тетрафторидных

комплексных соединениях с нейтральными N-донорными лигандами атомы Zr реализуют КЧ, равные 8 и 7.

Среди ацидофторидных комплексных соединений циркония найдены структуры фторидохлоридных комплексов $((\text{Na-15-crown-5})_2[\text{ZrF}_2\text{Cl}_4])$ [16], сульфатофторидных $(\text{K}_2[\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2])$ [17] и α -, β - $\text{K}_3\text{ZrF}_5(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ [18,19] и этилендиаминтетраацетатофторидных $((\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Zr}(\text{edta})\text{F}_2]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O})$ [20]. Это мономерные, димерные и цепочечные структуры (рисунок 1.1), в которых все связи Zr–L (где L = Cl, O(SO₄²⁻) и O(COO⁻), N) являются концевыми. В соединении $(\text{Na-15-crown-5})_2[\text{ZrF}_2\text{Cl}_4]$ расстояния Zr–Cl находятся в интервале 2.377(2)–2.482(2) Å. В сульфатофторидных комплексах циркония разброс длин связей Zr–O составляет от 2.151 до 2.318 Å, а в цирконате $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Zr}(\text{edta})\text{F}_2]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ длины связей Zr–O и Zr–N лежат в пределах 2.150(6)–2.181(6) Å и 2.489(7)–2.496(7) Å соответственно.

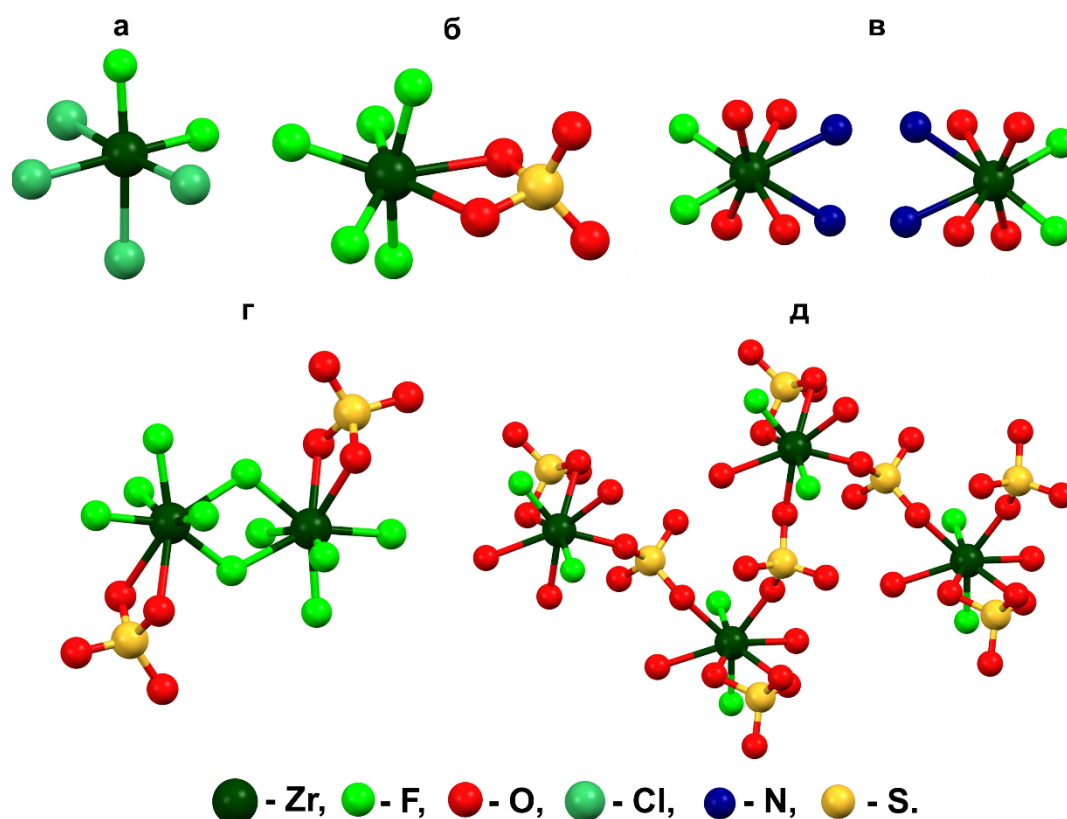


Рисунок 1.1 – Комплексные анионы в структурах ацидофторидных соединений циркония: мономеры в структурах $(\text{Na-15-crown-5})_2[\text{ZrF}_2\text{Cl}_4]$ – а), α - $\text{K}_3\text{ZrF}_5(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ – б) и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Zr}(\text{edta})\text{F}_2]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ – в); димер в β - $\text{K}_3\text{ZrF}_5(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ – г); цепь в $\text{K}_2[\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ – д)

К пероксидофторидным комплексам циркония относятся два фторидоцирконата составов $K_6[Zr_3F_{12}(O_2)_3] \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$ [21] и $(NH_3)_3[Zr_4(O_2)F_5]$ [22]. В структуре первого соединения комплексный анион представлен в виде циклического триядерного комплекса – $[Zr_3F_{12}(O_2)_3]^{6-}$ (рисунок 1.2а), в котором каждый Zr-полиэдр имеет конфигурацию искаженной двухшапочной тригональной призмы (КЧ 8), а в структуре второго соединения – мономер состава $[Zr(O_2)F_5]^{3-}$ (КЧ 7). Следует отметить, что среди известных структур фторидоцирконатов структура $(NH_3)_3[Zr_4(O_2)F_5]$ характеризуется самыми короткими длинами связей Zr–O, равными 2.063(9) Å.

В работе [23] синтезирована и структурно исследована довольно большая группа координационных соединений ZrF_4 с нейтральными O-донорными лигандами: dmsO (диметилсульфоксид), dmf (диметилформамид), $OPPh_3$ (трифенилфосфиноксид) и $OAsPh_3$ (трифениларсеноксид). В структурах таких соединений найдены димерный (*cis*- и *trans*- $[ZrF_4(dmsO)_2]$ [23–26], $[Zr_2F_8(dmsO)_2(H_2O)_2]$ [27], $[cis-ZrF_4(dmf)_2]$ [28]) и мономерные структурные мотивы ($[trans-ZrF_4(OPPh_3)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$ и *cis*-, *trans*- $[ZrF_4(OAsPh_3)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$ [23]). Распределение длин связей Zr–O в структурах ZrF_4 со смешанными F- и нейтральными O-лигандами лежит в интервале от 2.125(4) Å (в $[ZrF_4(OAsPh_3)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$) до 2.239(4) Å (в $[ZrF_4(dmf)_2]$).

В известных координационных соединениях ZrF_4 с нейтральными N-донорными лигандами комплексные анионы являются или слоями, как в $ZrF_4(NH_3)$ [29], или мономерами, как в $[ZrF_4(2,2'-bipy)_2]$ [23] и в $[ZrF_4(NH_3)] \cdot NH_3$ [30], а найденные длины связей Zr–N лежат в пределах от 2.337(4) Å (в $ZrF_4(NH_3)$) до 2.482(5) Å (в $[ZrF_4(2,2'-bipy)_2]$). Строение комплексных анионов некоторых из приведенных выше структур ZrF_4 с нейтральными O- и N-донорными лигандами изображено на рисунке 1.2б–ж.

Среди разнолигандных координационных соединений Zr наиболее полно представлены аквафторидокомплексные соединения, в которых центральный атом окружен и атомами F, и атомами O молекул H_2O [31–47]. В таких структурах

центральный атом характеризуется КЧ 7 и 8, а отношение числа атомов фтора к числу атомов циркония в комплексном анионе (F : Zr) меньше или равно 5. Как правило, структуры соединений со смешанными F- и O-лигандами имеют слоистое, цепочечное, изолированное тетрамерное и димерное строение комплексного аниона, исключением является каркасная структура $ZrF_4 \cdot H_2O$ [36]. Самыми распространенными среди них являются структуры с цепочечным и изолированным тетрамерным строением комплексного аниона, например, бесконечные цепи реализуются в структурах фторидоцирконатов общей формулы $M^I ZrF_5 \cdot H_2O$ (M^I – K, NH_4 , Cs) [35, 43, 48], а тетрамеры – в структурах $Cs_5 Zr_4 F_{21} \cdot 3H_2O$ [34] и $[Co(en)_3]_2 [Zr_4 F_{22} (H_2O)_2]$ [32].

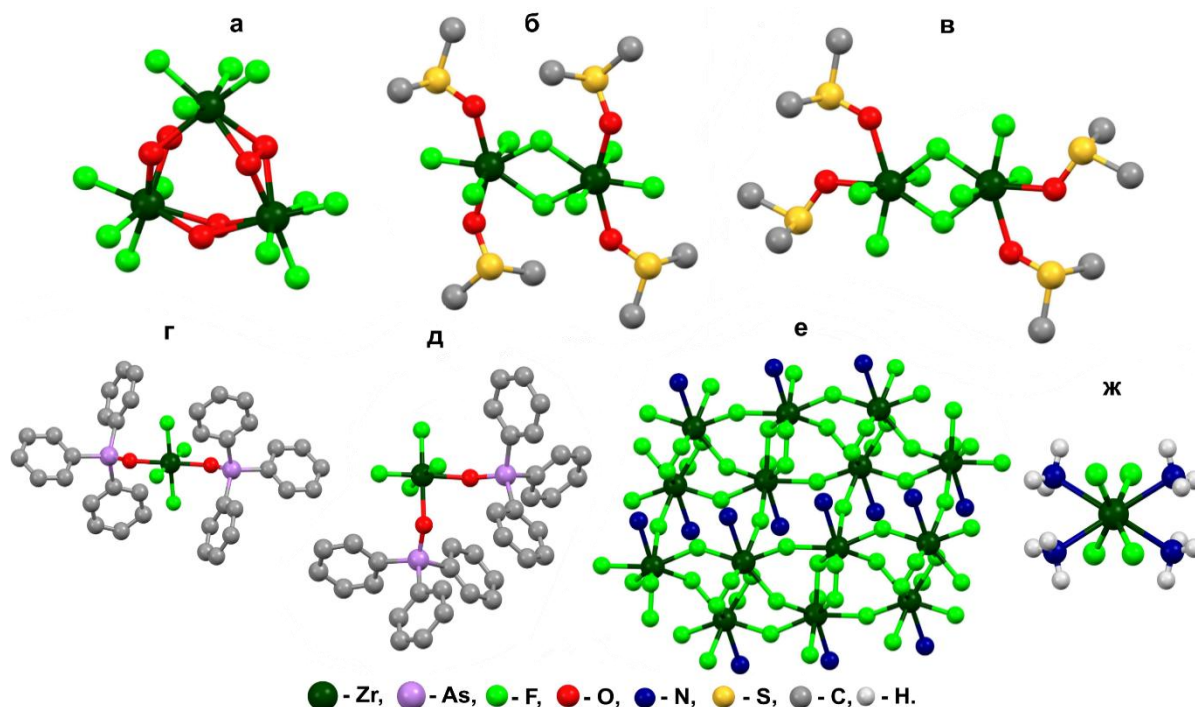


Рисунок 1.2 – Циклический триядерный комплекс $[Zr_3F_{12}(O_2)_3]^{6-}$ в структуре пероксидфторидного соединения $K_6[Zr_3F_{12}(O_2)_3] \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$ – а); комплексные анионы в структурах ZrF_4 с нейтральными O-лигандами: димеры в *trans*- и *cis*- $[ZrF_4(dmsO)_2]$ – б, в), мономеры в *trans*- и *cis*- $[ZrF_4(OAsPh_3)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$ – г, д) и с нейтральными N-лигандами: слой в $[ZrF_4(NH_3)]$ – е), мономер в $[ZrF_4(NH_3)] \cdot NH_3$ – ж)

Практически во всех структурах со смешанными O- и F-лигандами координированные цирконием атомы O молекул H_2O являются концевыми, за исключением двух известных к настоящему времени структур $ZrF_4 \cdot H_2O$ [36] и

$[(en)H][Zr(OH)_2F_3]$ [31], в них атом О служит мостиком при объединении Zr-полиэдров (рисунок 1.3а,б). Фторидоцирконат $[(en)H][Zr(OH)_2F_3]$ может быть формально отнесен к аквафторидокомплексным соединениям Zr, так как в его анионе $[Zr(OH)_2F_3]$ вместо двух координированных молекул H_2O находятся две OH-группы. Разброс длин связей в структурах циркониевых аквафторидокомплексов находится в широком интервале, самое короткое расстояние Zr–O найдено в структуре $ZrF_4 \cdot H_2O$ – 2.132(1) Å [36], а самое длинное в структуре $[H_4tren][Zr_3F_{16}(H_2O)]$ – 2.375(8) Å [39].

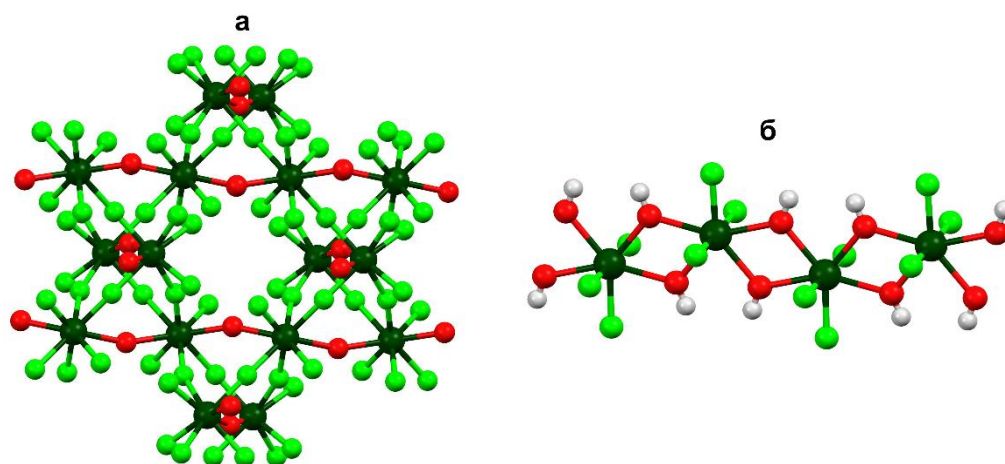


Рисунок 1.3 – Трехмерный каркас $ZrF_4 \cdot H_2O$ – а) и фрагмент полимерной цепи в $[(en)H][Zr(OH)_2F_3]$ – б)

Несмотря на значительное число комплексных фторидов циркония, в которых молекулы H_2O входят в координацию центрального атома, в структурах большинства фторидоцирконатов молекулы H_2O находятся либо в кристаллизационном ($BaZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ [49]), либо в координированном внешнесферным катионом состоянии ($NiZrF_6 \cdot 6H_2O$ [50]), а в некоторых структурах наблюдается одновременное присутствие кристаллизационных и координированных внешнесферным катионом молекул воды [51, 52]. Наиболее распространёнными среди таких соединений являются кристаллогидраты фторидоцирконатов с катионами двухвалентных металлов (M^{2+}), синтезированные из растворов.

Структурно исследованные кристаллогидраты фторидоцирконатов с катионами M^{2+} по состоянию молекул воды в структуре и степени их гидратации условно можно разделить на несколько групп.

Первую группу образуют кристаллогидраты, в которых молекулы H_2O являются компенсаторами координационной ёмкости M^{2+} . По степени гидратации среди таких соединений можно выделить ряд фторидоцирконатов, в которых гидратное число (n) равно КЧ двухзарядного катиона (в большинстве структур КЧ $M^{2+} = 6$). Кристаллические структуры таких соединений обладают мономерным ($NiZrF_6 \cdot 6H_2O$, $Cu_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ [50, 53]), димерным ($Cu_3(ZrF_7)_2 \cdot 16H_2O$ [54]) или слоистым строением комплексного аниона ($ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ [55]) (рисунок 1.4а–г), а катионы двухзарядных металлов окружены только молекулами H_2O .

Гидраты фторидоцирконатов со значениями гидратного числа меньше, чем КЧ M^{2+} , менее изучены. Известно несколько кристаллогидратов этой группы: $BaZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$, $CuZrF_6 \cdot 4H_2O$ и $Mn(Cd)_2ZrF_8 \cdot 6H_2O$ [49, 56–58]. Первое из указанных соединений имеет слоистое строение комплексного аниона, второе и третье – мономерное (рисунок 1.4а,б,д), а катионы Ba^{2+} (КЧ = 11), Cu^{2+} (КЧ = 6), Mn^{2+} (КЧ = 7) – смешанное гидратно-фторидное окружение.

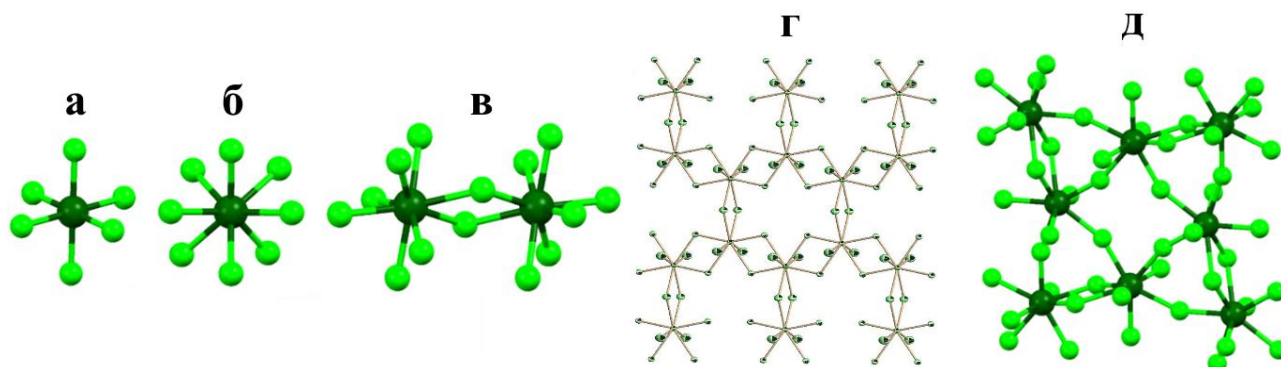


Рисунок 1.4 – Строение комплексного аниона в структурах $NiZrF_6 \cdot 6H_2O$ и $CuZrF_6 \cdot 4H_2O$ – а), $Cu_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ и $Mn(Cd)_2ZrF_8 \cdot 6H_2O$ – б), $Cu_3(ZrF_7)_2 \cdot 16H_2O$ – в), $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ – г) и $BaZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ – д)

К следующей группе можно отнести кристаллогидрат состава $MnZrF_6 \cdot 5H_2O$, в структуре которого содержатся как молекулы H_2O , выполняющие роль компенсаторов координационной ёмкости Mn^{2+} , так и кристаллизационная

(внешнесферная) молекула H_2O , связанная как водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ с комплексным анионом циркония, так и H -связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ с координированными катионом молекулами H_2O . В структуре $\text{MnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ комплексный анион циркония имеет цепочечное строение (рисунок 1.5а), а катион Mn^{2+} окружен молекулами H_2O и атомами F из координации циркония [51, 52]. В работе [59] отмечено образование фазы $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которая по данным рентгенофазового анализа изотипна с $\text{MnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

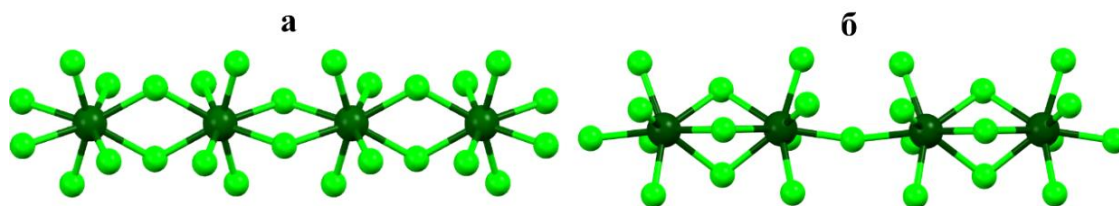


Рисунок 1.5 – Строение комплексного аниона в структурах $\text{MnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – а) и $\gamma\text{-BaZrF}_6(\text{H}_2\text{O})_{0.04}$ – б)

Часто при контакте с воздухом фторидные безводные соединения адсорбируют воду, гидратируются и могут в зависимости от температуры в различной степени гидролизываться. В этой связи целесообразно исследовать и рассматривать структуры и свойства для пары или ряда соединений: кристаллогидрат (или кристаллогидраты с разными гидратными числами)– соответствующее безводное соединение.

Безводные фторидоцирконаты с катионами двухзарядных металлов получают дегидратацией соответствующих кристаллогидратов либо твердофазным температурным синтезом по реакции: $\text{MF}_2 + \text{ZrF}_4 \rightarrow \text{MZrF}_6$. Их структуры преимущественно каркасные и характеризуются тремя структурными типами: ReO_3 [60–62], LiSbF_6 [60–64] и CuMoF_6 [65, 66] (таблица 1.1). Исключение представляют ромбическая модификация CrZrF_6 [67], стабильная в температурном интервале от -123 до 142 °С, и кубическая фаза CaZrF_6 [68], относящаяся к типу SnF_3 (таблица 1.1).

Помимо каркасных структур, известен ряд изоструктурных безводных фторидоцирконатов, обладающих цепочечным строением комплексного аниона,

составов β -BaZrF₆, PbZrF₆, EuZrF₆, SrZrF₆ (структурный тип RbPaF₆, таблица 1.2) [69]. В структурах данных соединений цепочки реберносвязанные, как в I-K₂ZrF₆ [70] и MnZrF₆·5H₂O [51, 52].

Таблица 1.1 – Гексафторидоцирконаты двухвалентных металлов с мономерным строением комплексного аниона

| I. Структурный тип ReO ₃ (пр.гр. Fm $\bar{3}$ m) | | | | | | | | |
|--|-----------|--------|--------|--------------|-------------|--------------|--------|------------|
| Соединение | a, Å | c, Å | V, Å | Литература | | | | |
| MgZrF ₆ | 7.938 | - | 500.19 | [62] | | | | |
| CrZrF ₆ (195 °C) | 8.124 | - | 536.20 | [61] | | | | |
| MnZrF ₆ (400 °C) | 8.180 | - | 545 | [64] | | | | |
| FeZrF ₆ (20°C) | 8.081 | - | 527.8 | [61] | | | | |
| CoZrF ₆ (27 °C) | 7.989 | - | 509.89 | [60] | | | | |
| NiZrF ₆ (400 °C) | 7.940 | - | 499 | [64] | | | | |
| CuZrF ₆ (>110 °C) | 7.939 | - | 500.4 | [65][66] | | | | |
| ZnZrF ₆ (47 °C) | 7.995 | - | 509.7 | [60] | | | | |
| II. Структурный тип LiSbF ₆ (пр. гр. R $\bar{3}$) | | | | | | | | |
| Соединение | a, Å | c, Å | V, Å | Литература | | | | |
| CrZrF ₆ (147°C) | 5.760 | 7.919 | 131.4 | [61] | | | | |
| FeZrF ₆ (< -65 °C) | 5.556 | 14.130 | 377.7 | | | | | |
| CoZrF ₆ (-223 °C) | 5.466 | 13.982 | 361.78 | [60] | | | | |
| NiZrF ₆ (750 – 850 °C) | 5.480 | 13.84 | 415.62 | [64] | | | | |
| CuZrF ₆ (80 – 110 °C) | 5.534 | 5.626 | 122.84 | [65][66] | | | | |
| ZnZrF ₆ (27 °C) | 5.551 | 13.936 | 371.90 | [60] | | | | |
| III. Структурный тип CuMoF ₆ (пр. гр. P $\bar{1}$) | | | | | | | | |
| Соединение | a, Å | b, Å | c, Å | α , ° | β , ° | γ , ° | V, Å | Литература |
| CrZrF ₆ (-268.8°C)* | 9.72 | 5.69 | 5.81 | - | 125.5 | - | 261.6 | [61] |
| CuZrF ₆ (<80 °C) | 5.570 | 5.600 | 5.640 | 58.7 | 58.5 | 59.4 | 121.16 | [65][66] |
| Ромбическая модификация (пр. гр. Pnma) | | | | | | | | |
| | a, Å | b, Å | c, Å | V, Å | Литература | | | |
| CrZrF ₆ (-123 – 142 °C) | 11.573 | 8.017 | 5.767 | 535.0 | [67] | | | |
| Структурный тип SnF ₃ (пр.гр. Fm $\bar{3}$ m) | | | | | | | | |
| Соединение | a, Å | c, Å | V, Å | Литература | | | | |
| CaZrF ₆ | 8.4836(2) | - | 610.58 | [68] | | | | |

*охарактеризовано как псевдомоноклинная фаза [61]

При изменении температуры обсуждаемые фторидоцирконаты могут переходить в другие фазы [71–73]. Например, гексафторосоль бария при комнатной температуре кристаллизуется в моноклинной α -модификации BaZrF₆ (таблица 1.2) с димерным строением комплексного аниона [Zr₂F₁₀]⁴⁻: связанные по

ребру ZrF_7 одношапочные тригональные призмы [74]. А в ромбическую β -фазу она переходит при нагревании выше $544\text{ }^\circ\text{C}$ ($\sim 565\text{ }^\circ\text{C}$), фазовый переход обратим [69, 74]. Ле Бейл и Мерсье получили отличную от предыдущих фаз γ -модификацию $BaZrF_6$, но с небольшим содержанием в структуре молекул кристаллизационной H_2O (или HF) состава $\gamma\text{-BaZrF}_6(H_2O)_{0.04}$ (таблица 1.2). Ее кристаллическая структура также цепочечная [75], но сформирована она из мономерных комплексов $[ZrF_8]^{4-}$, связанных между собой поочередно общими гранями и вершинами в цепи (рисунок 1.5б), как в структуре $(NH_4)_2ZrF_6$ [44].

Таблица 1.2 – Гексафторидоцирконаты двухвалентных металлов с цепочечным и димерным строением комплексного аниона

| Цепочечное строение комплексного аниона | | | | | | | |
|---|---|----------|----------|----------|-----------------|--------|------------|
| Соединение | | a, Å | b, Å | c, Å | V, Å | | Литература |
| $\alpha\text{-SrZrF}_6$ | Структурный тип $RbPaF_6$ (пр. гр. $Cmma$) | - | - | - | - | | [69] |
| $\beta\text{-BaZrF}_6 (>544\text{ }^\circ\text{C})$ | | 7.68 | 11.35 | 5.51 | 120.1 | | |
| $PbZrF_6$ | | 7.54 | 11.11 | 5.30 | 111.0 | | |
| $EuZrF_6$ | | 7.55 | 10.94 | 5.33 | 110.1 | | |
| $\gamma\text{-BaZrF}_6(H_2O)_{0.04}$ | пр. гр. $C2/c$ | 13.19 | 7.50 | 19.83 | $\beta, ^\circ$ | V, Å | [75] |
| | | | | | 91.69(1)° | 1961.9 | |
| Димерное строение комплексного аниона | | | | | | | |
| Соединение | | a, Å | b, Å | c, Å | $\beta, ^\circ$ | V, Å | |
| $\alpha\text{-BaZrF}_6$ | пр. гр. $P2_1/c$ | 6.493(2) | 9.530(3) | 9.203(3) | 127.09 (7) | 454.26 | [74] |

Среди кристаллогидратов фторидоцирконатов со смешанными одно- и двухвалентными катионами металлов изучены представители только одного ряда соединений с гидратным числом $n = KЧ M^{2+}$ состава $M_2^I M^{II}(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ (где $M^I - K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$; $M^{II} - Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) [76–80]. Кристаллические структуры данных соединений относятся к димерным, катионы M^{2+} в них окружены только молекулами H_2O , а катионы M^+ располагаются в шахматном порядке с комплексными анионами $[Zr_2F_{12}]^{4-}$ и катионами $[M^{II}(H_2O)_6]^{2+}$.

Кристаллогидраты фтороцирконатов со смешанными одно- и двухвалентными катионами металлов с $n < KЧ M^{2+}$ структурно не исследованы.

1.2 Строение кристаллогидратов фторидоцирконатов с одновалентными катионами и их безводных аналогов

Среди кристаллогидратов фторидоцирконатов с катионами одновалентных металлов встречаются структуры преимущественно с цепочечным строением комплексного аниона (α -, β - $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [43, 81], $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [82] и $\text{CsZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [35]). Известен только один кристаллогидрат со слоистой структурой – $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ [44]. В структурах безводных фторидоцирконатов реализуются более разнообразные мотивы: мономерные (Li_2ZrF_6 [83], III-, V-, VI- K_2ZrF_6 [70], Rb_2ZrF_6 [84], Cs_2ZrF_6 [84], Na_3ZrF_7 [85], $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ [86] и Li_4ZrF_8 [13]), димерные (γ - Na_2ZrF_6 [87]), цепочечные (I- K_2ZrF_6 [70], $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ [44]), слоистые (KZrF_5 [15], NH_4ZrF_5 [88], TlZrF_5 [89]) и каркасные ($\text{Li}_3\text{Zr}_4\text{F}_{19}$ [13] и $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ [90]).

Из ранее исследованных фторидоцирконатов нами выделены только три пары соединений, для которых определены структуры и кристаллогидрата, и соответствующего безводного соединения. Эти вещества имеют общую формулу $\text{M}^I\text{ZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M^I – K^+ и NH_4^+ , а $n = 1, 0.75, 0$. Кристаллогидраты получают из водных растворов, а безводные соединения могут быть получены как в результате дегидратации соответствующих кристаллогидратов, так и синтезом из растворов при вариации мольного отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}$ [91]. Исходя из литературных данных, помимо рентгеноструктурных исследований, обсуждаемые соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии [92, 93] и ДТА [94–96]. Исключением являются фторидоцирконаты составов $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ и β - $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, они были изучены только структурно.

1.2.1 Фторидоцирконаты составов $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и KZrF_5

Кристаллическая структура моногидрата пентафторидоцирконата калия (α -фаза) образована катионами K^+ и анионами $[\text{ZrF}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ [43]. Координационным полиэдром атомов Zr в структуре является искаженная двухшапочная тригональная призма $[\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})]$. Два структурно неэквивалентных Zr-полиэдра

объединяются треугольной гранью и образуют димеры $Zr_2F_{11}(H_2O)_2$. Соединяясь друг с другом общими вершинами, димеры формируют бесконечные цепи (рисунок 1.6а), параллельные (1 0 0).

Относительно недавно методом сольвотермической реакции синтезирована новая модификация соединения $KZrF_5 \cdot H_2O$ (β -фаза), которая характеризуется ромбическими параметрами эл. ячейки: $a = 6.120(3)$, $b = 6.788(3)$, $c = 6.985(5)$ Å; пр.гр. $Pb2_1m$, $Z = 4$ [81]. В отличие от α - $KZrF_5 \cdot H_2O$, в структуре β -фазы молекулы H_2O кристаллизационные, а координационным полиэдром атомов Zr является пентагональная бипирамида (КЧ = 7). В направлении оси b ZrF_7 -многогранники объединяются между собой по общим ребрам, формируя бесконечные полимерные цепочки $^1_\infty[ZrF_5]^-$ (рисунок 1.6б). Следует отметить, что реализация таких построек (цепей) преимущественно характерна для гибридных органических-неорганических фторидоцирконатов. Например, подобные полимерные цепи найдены в структурах $(CN_4H_7)ZrF_5$ [97], $[NHMe_3]ZrF_5$, $[NEt_4]ZrF_5$ и $[(ida)H]ZrF_5 \cdot H_2O$ [9, 10].

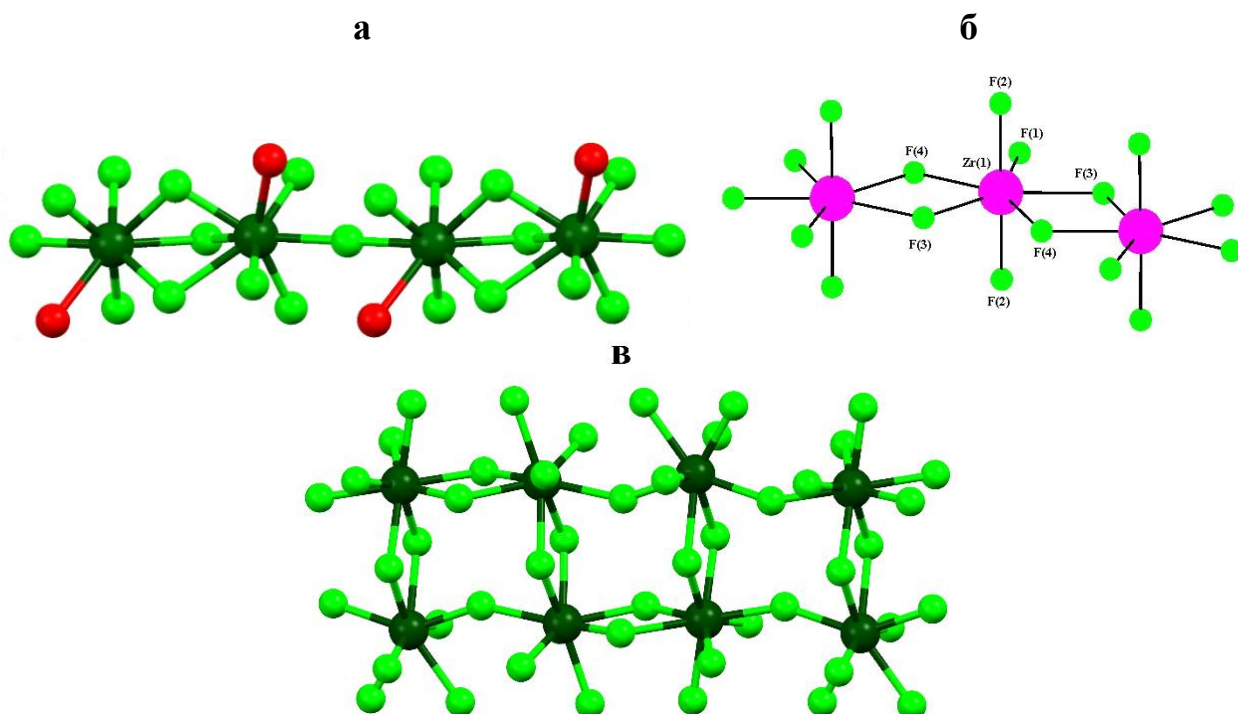


Рисунок 1.6 – Фрагмент Zr-цепи в структурах α - $KZrF_5 \cdot H_2O$ – а), β - $KZrF_5 \cdot H_2O$ (рисунок взят из [80]) – б) и фрагмент Zr-слоя в $KZrF_5$ – в)

Структура безводного фторидоцирконата KZrF_5 слоистая [15]. Координационные полиэдры трех кристаллографически независимых атомов Zr имеют форму додекаэдра. Два ребра каждого додекаэдра являются общими для двух соседних полиэдров, и две вершины полиэдра делятся с двумя другими додекаэдрами, что приводит к образованию бесконечных слоев (рисунок 1.6в), параллельных плоскости $(1\ 1\ 1)$. Оставшиеся две вершины каждого полиэдра располагаются по обе стороны слоев. Катионы K^+ находятся между слоями ${}_{\infty}^2[\text{ZrF}_5]^-$.

Сравнивая строение фторидоцирконатов $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и KZrF_5 , можно отметить, что структура KZrF_5 находится в тесном родстве со структурой $\alpha\text{-KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и может быть получена из последней в результате удаления молекул H_2O путем раскрытия мостиковых граней с образованием реберных связей $\text{F} \cdots \text{F}$ в направлении распространения цепей и присоединения каждым атомом Zr в цепях по одному атому F из окружения Zr в соседних цепях, образуя ребра $\text{F} \cdots \text{F}$, соединяющие Zr-цепи в слои (рисунок 1.7). Кроме того, периоды повторяемости, вдоль которых распространяются циркониевые цепи в $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и KZrF_5 , имеют близкие значения: $7.628\ \text{\AA}$ $(1\ 0\ 0)$ и $7.776\ \text{\AA}$ (направление $[1\ 1\ 1]$) соответственно. Незначительное увеличение периода повторяемости в KZrF_5 , по сравнению с таковым в $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, обусловлено изменением типа связывания Zr-восьмивершинников. Расстояние $\text{Zr} \cdots \text{Zr}$ в структурах известных фторидоцирконатов с мостиковыми гранями меньше, чем в структурах с реберными мостиками [6].

1.2.2 Фторидоцирконаты составов $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ и NH_4ZrF_5

В работе [11] на основании теории о структурной деполимеризации комплексных фторидов циркония и гафния был сделан вывод, что кристаллические структуры пентафторидоцирконатов аммония $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ и NH_4ZrF_5 являются генетически родственными соединениями.

Действительно, сравнивая их кристаллические структуры, можно выделить общие структурные фрагменты – бесконечные полимерные циркониевые цепи, в которых Zr-восьмивершинники связаны между собой по ребру. Если в координацию атомов Zr входит молекула H₂O, то структурный мотив цепочечный или слоистый, как в NH₄ZrF₅·H₂O и NH₄ZrF₅·0.75H₂O соответственно, если окружение циркония только фторидное, то слоистый, как в NH₄ZrF₅.

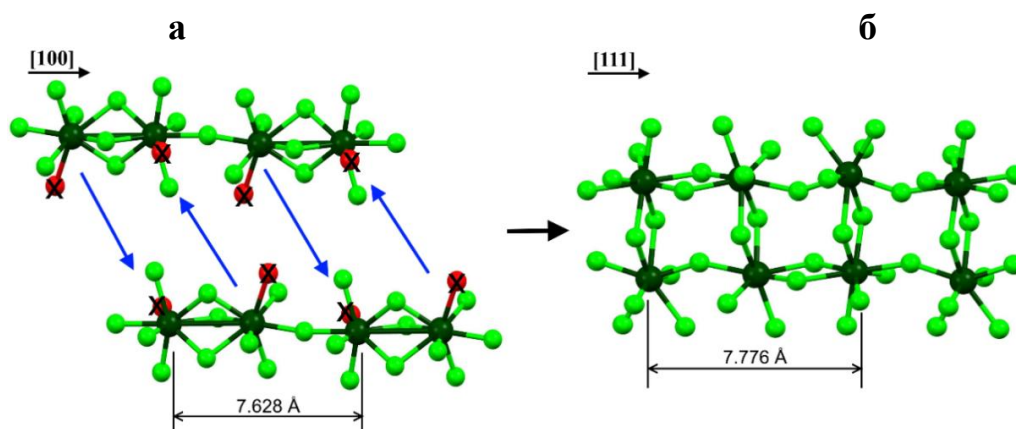


Рисунок 1.7 – Возможный механизм перехода из α -KZrF₅·H₂O – а) в KZrF₅ – б)

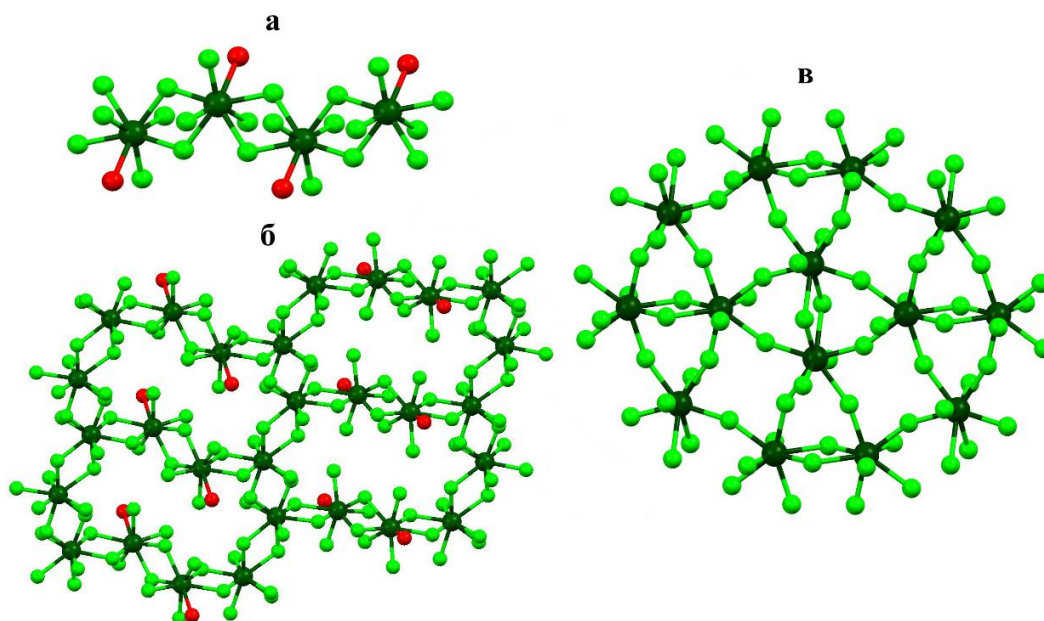


Рисунок 1.8 – Строение комплексного аниона в структурах NH₄ZrF₅·H₂O – а), NH₄ZrF₅·0.75H₂O – б) и NH₄ZrF₅ – в) соответственно

Так, структура NH₄ZrF₅·H₂O состоит из полимерных анионных цепей ${}_{\infty}^1[\text{ZrF}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ (рисунок 1.8а), направленных вдоль оси *c*, и катионов NH₄⁺, расположенных между ними [82]. Полимерные цепи состоят из [ZrF₇(H₂O)]-

многогранников с конфигурацией искаженного додекаэдра, которые соединены друг с другом общими ребрами F...F. Расстояния Zr–F находятся в диапазоне 2.010–2.249 Å, а длина связи Zr–O равна 2.261 Å. Все структурные единицы связаны между собой разными по длинам водородными связями N–H...F, N–H...O и O–H...F. Данная структура является изотипной со структурами ZrF₄·3H₂O и HfF₄·3H₂O [37, 98].

При меньшем содержании воды в структуре пентафторидоцирконата аммония происходит образование кристаллогидрата состава NH₄ZrF₅·0.75H₂O [44] с неэквивалентными молекулами H₂O и с более сложным структурным мотивом – полимерные слои $\infty^2[\text{Zr}_4\text{F}_{20}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$, в которых атомы циркония расположены таким образом, что формируют «вытянутые» вдоль направления [1 1 1] десятичленные металлоциклы (рисунок 1.8б). В таких слоях можно выделить схожие по своему строению с моногидратом бесконечные цепи Zr-восьмивершинников, распространяющиеся вдоль оси *c*, с той лишь разницей, что в них все атомы Zr окружены только атомами F. Цепи $\infty^1[\text{ZrF}_6]^{2-}$ объединены в бесконечные слои через димеры Zr₂F₁₂(H₂O)₂, каждый из которых составлен из двух полиэдров ZrF₇(H₂O). Данная структура характеризуется большим разбросом длин связей Zr–F и Zr–O в сравнении с NH₄ZrF₅·H₂O. Так, длины связей Zr–F в NH₄ZrF₅·0.75H₂O лежат в пределах от 2.006(3) до 2.298(4) Å, а атомы кислорода молекул H₂O расположены на расстояниях 2.357(3) и 2.350(16) Å от атомов Zr(2) и Zr(3) соответственно. Одна некоординированная молекула H₂O и катионы аммония располагаются между слоями и участвуют в образовании разных по длинам H-связей O–H...F, N–H...F и N–H...O. Кристаллизационная молекула H₂O является стабилизатором данной структуры. При ее удалении методом термической деструкции не образуется промежуточная фаза состава NH₄ZrF₅·0.5H₂O, как при дегидратации CsZrF₅·H₂O [99]. Удаление кристаллизационной молекулы H₂O влечет за собой удаление и координированных молекул H₂O, что приводит к разрушению структурного мотива

в $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. В результате образуется слоистая структура безводного соединения NH_4ZrF_5 , отличающаяся от исходного соединения строением полимерных Zr-слоев.

Кристаллическая структура NH_4ZrF_5 обладает еще более сложным строением комплексного аниона – полимерные слои ${}_{\infty}^2[\text{ZrF}_5]^-$, в которых атомы циркония образуют четырехчленные металлоциклы квадратной формы (рисунок 1.8в) [48, 88]. В слое ZrF_8 тригональные призмы делят общее ребро с соседним Zr-полиэдром и четыре вершины с четырьмя другими Zr-полиэдрами. Концевые атомы фтора лежат на поверхности слоев (рисунок 1.8в). Расстояния Zr–F в структуре лежат в пределах 2.007(5)–2.196(7) Å. Между такими слоями расположены катионы NH_4 , которые связывают водородными связями $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$ бесконечные слои, координируя по 6 атомов F из окружения Zr.

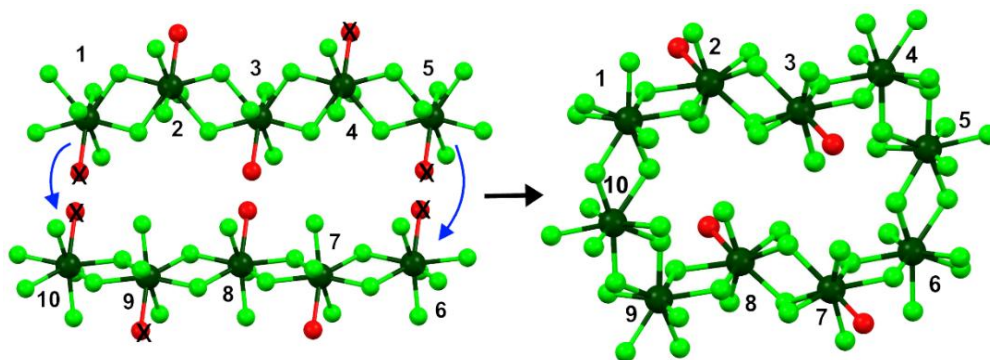


Рисунок 1.9 – Возможный механизм преобразования структуры $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$: объединение двух полимерных Zr-цепей из $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в десятиядерный Zr-цикл структуры $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$

Нами проведен анализ структурных данных соединений $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, между их структурами прослеживается взаимосвязь: если удалить часть молекул H_2O из двух цепей в $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, то получим десятиядерный цикл, как в структуре $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1.9а,б). При недостатке молекул H_2O в структуре моногидрата координационная сфера части атомов циркония остается не заполненной, поэтому они достраивают свое окружение до КЧ 8 за счет атомов фтора из соседних Zr-цепей. Трансформацию структуры при переходе от $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ к $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ можно описать

следующим способом: в полимерной цепи атомы циркония через каждые два $ZrF_7(H_2O)$ -полиэдра ($\dots-ZrF_7-ZrF_7(H_2O)-ZrF_7(H_2O)-ZrF_7-\dots$) координируют по одному атому F из окружения Zr в соседних цепях, образуя новые цепочки связанных по ребру ZrF_8 -многогранников и соединенных через $Zr_2F_{12}(H_2O)_2$ -димеры в слое ${}^2_{\infty}[Zr_4F_{20}(H_2O)_2]^{4-}$ (рисунок 1.5а,б).

Найдена взаимосвязь и между структурами $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ и NH_4ZrF_5 : полная дегидратация моногидрата сопровождается объединением Zr-полиэдров из двух соседних цепей по ребру в направлении $[1\ 1\ 0]$ (полиэдры 1, 6 и 3, 4 на рисунке 1.10), а также раскрытием реберных связей между Zr-полиэдрами и образованием вершинных связей в направлении распространения цепей $[0\ 0\ 1]$.

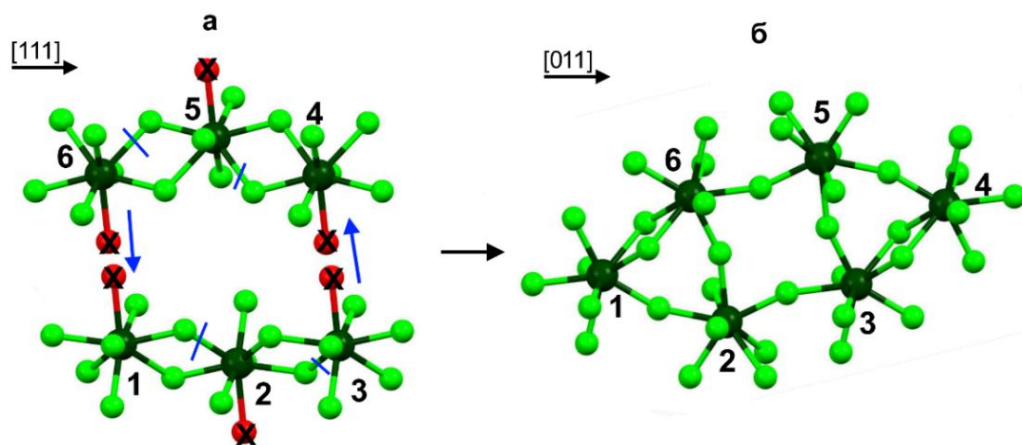


Рисунок 1.10 – Возможный механизм преобразования структуры $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ в NH_4ZrF_5

Если сравнивать между собой структуры кристаллогидратов составов $KZrF_5 \cdot H_2O$ и $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$, а также структуры их безводных соединений $KZrF_5$ и NH_4ZrF_5 , то можно отметить, что, несмотря на то что данные соединения являются изоформульными аналогами, они значительно отличаются по своей структурной организации.

Это можно объяснить двумя особенностями природы катиона аммония: во-первых, катион NH_4^+ представляет собой многоатомный ион с несферической пространственной формой (в отличие от K^+), а во-вторых, наличие протонов в составе катиона аммония определяет образование трехмерной сетки Н-связей с атомами F в структурах пентафторидоцирконатов.

1.3 Структура кристаллогидратов фторидоцирконатов с двухвалентными катионами и их безводных аналогов

Как было сказано ранее в разделе 1.1, особое внимание как с научной, так и с прикладной точки зрения привлекают кристаллогидраты фтороцирконатов с низким гидратным числом (маловодные гидраты). Среди них известны структуры и кристаллогидрата, и безводного соединения только для фторидоцирконатов с катионами меди и бария $\text{CuZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 0$) и $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 0$). Помимо структурных данных, нами найдены в литературе ИК-спектроскопические характеристики для тетрагидрата фторидоцирконата меди [92] и термические – для дигидрата фторидоцирконата бария [49].

1.3.1 Фторидоцирконаты составов $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и CuZrF_6

Структура $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ построена из чередующихся полиэдров $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, объединенных между собой мостиковыми связями Zr-F-Cu в бесконечные цепи $-\text{[ZrF}_6\text{]-[CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{]-[ZrF}_6\text{]-}$, которые, в свою очередь, скреплены друг с другом в каркас средними по длинам Н-связями $\text{O-H}\cdots\text{F}$ (ср. значение 2.706 Å) [56] (рисунок 1.11а). Структура данного соединения имеет отличное строение от известных структур гексафторидоцирконатов с катионами двухвалентных металлов. В структурах $\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [50] и $\text{MnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [51, 52] комплексные анионы являются мономером (изолированный Zr-октаэдр) и цепью (реберносвязанные Zr-додекаэдры) соответственно. Отличие в строении комплексных анионов в обсуждаемых структурах связано с количеством молекул H_2O в них и различной степенью координационной насыщенности внешнесферных катионов молекулами воды.

В литературе нами не найдены данные о термическом поведении соединения $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, поэтому вопрос, образуется ли безводный фторидоцирконат меди

при полной дегидратации тетрагидрата или нет, остается открытым. Известно, что безводное соединение CuZrF_6 получают твердофазным синтезом [66].

Структуры безводных соединений общей формулы MZrF_6 ($M - \text{Ni, Mn, Cu}$) схожи – это трехмерные каркасные постройки из связанных между собой по вершинам $[\text{M}^{\text{II}}\text{F}_6]$ - и $[\text{ZrF}_6]$ -октаэдров. Фторидоцирконат NiZrF_6 может существовать в виде двух полиморфных модификаций: кубической и гексагональной, а соединение CuZrF_6 – в кубической (α -фаза), тригональной (β -фаза) и триклинной (γ -фаза) [64, 66]. Для MnZrF_6 найдены сведения о существовании только кубической фазы [64]. Разнообразие модификаций CuZrF_6 обусловлено эффектом Яна–Теллера, характерным для ионов меди. Согласно [66] β - CuZrF_6 является промежуточной фазой между высокотемпературной упорядоченной α - CuZrF_6 и низкотемпературной искаженной γ - CuZrF_6 .

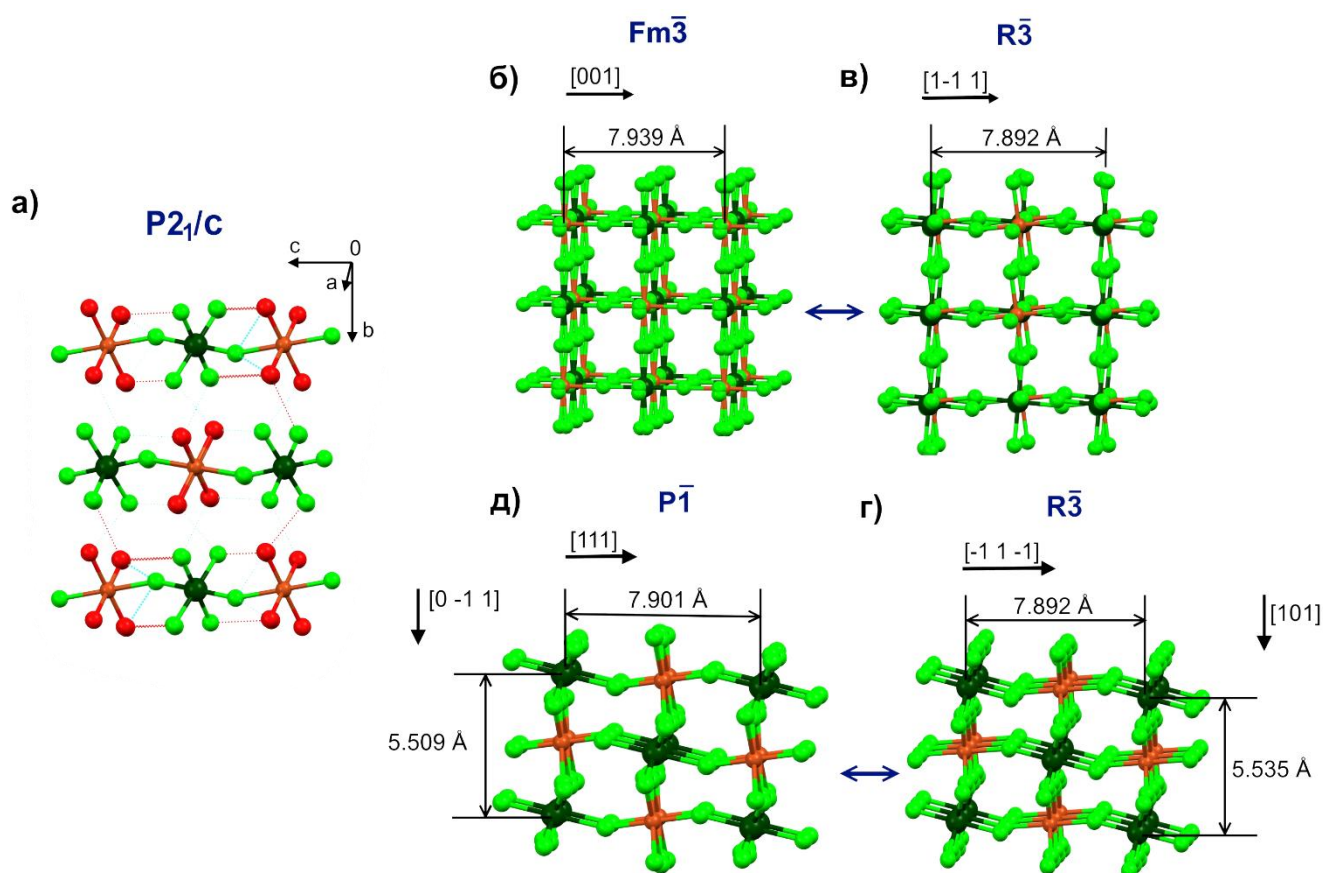


Рисунок 1.11 – Трехмерное изображение структур $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – а), α - CuZrF_6 – б), β - CuZrF_6 в двух проекциях: одна соотносится со структурой кубической фазы – в), вторая – с триклинной – г) и γ - CuZrF_6 – д)

На рисунке 1.11б–д изображены кристаллические структуры CuZrF_6 трех модификаций, причем структура тригональной β -фазы представлена в двух проекциях (рисунок 1.11в,г), которые отражают сходство со структурами кубической и триклинной фаз (рисунок 1.11б и 1.11д соответственно). Более того, во всех структурах есть общие повторяющиеся фрагменты ($\sim\text{Cu-Zr-Cu}\sim$), в направлении распространения которых периоды повторяемости имеют близкие значения.

Так, периоды $[1-1\ 1]$ и $[001]$ в структурах β - и α - CuZrF_6 соответственно равны 7.892 и 7.939 Å, а периоды $[-1\ 1-1]$, $[1\ 0\ 1]$ и $[1\ 1\ 1]$, $[0-1\ 1]$ в β - и γ - CuZrF_6 равны 7.892, 5.535 и 7.901, 5.509 Å соответственно. Кроме того, аналогичные фрагменты ($\sim\text{Cu-Zr-Cu}\sim$) присутствуют и в $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с той лишь разницей, что в структуре безводных гексафторидоцирконатов Cu-октаэдры характеризуются только фторидным окружением, а в структуре тетрагидрата – смешанным фторидо-гидратным окружением комплексного катиона $[\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Период повторяемости структурного фрагмента $\sim\text{Cu-Zr-Cu}\sim$ $[0\ 0\ 1]$ в $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ несколько увеличен в сравнении с периодами в структурах безводных соединений (7.939, 7.892 и 7.901 Å для α -, β - и γ -фаз соответственно), что обусловлено разнолигандным окружением атомов Cu.

1.3.2 Фторидоцирконаты составов $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$

Соединение $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтезировано гидротермальным способом из смеси BaF_2 и ZrF_4 в 6М растворе HCl. Структура данного соединения [49] весьма сходна со структурами NH_4ZrF_5 и TiZrF_5 [88, 89]. Двумерная сетчатая структура состоит из бесконечных, связанных вершинами в плоскости $(0\ 0\ 1)$ полиэдров Zr_2F_{14} , образованных из двух связанных ребрами тригональных додекаэдров ZrF_8 (рисунок 1.12а). Между слоями $\infty [\text{ZrF}_5]^-$ расположены катионы Ba^{2+} (КЧ = 11) и молекулы кристаллизационной воды. Молекулы H_2O в структуре неэквивалентны:

одна – концевая в окружении катионов Ва, а вторая – мостиковая между двумя катионами Ва.

Дегидратация дигидрата $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит ступенчато [49]: в интервале $\sim 70\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ отщепляется сначала одна молекула H_2O с образованием фазы $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$, структура которой близка к исходной и схожа со структурой TlZrF_5 [89], а при температуре выше $150\text{ }^\circ\text{C}$ отщепляется вторая молекула H_2O с разрушением структуры. В рентгенограмме при $240\text{ }^\circ\text{C}$ отмечаются линии ZrF_4 и другой фазы, конкретный состав которой не приведен.

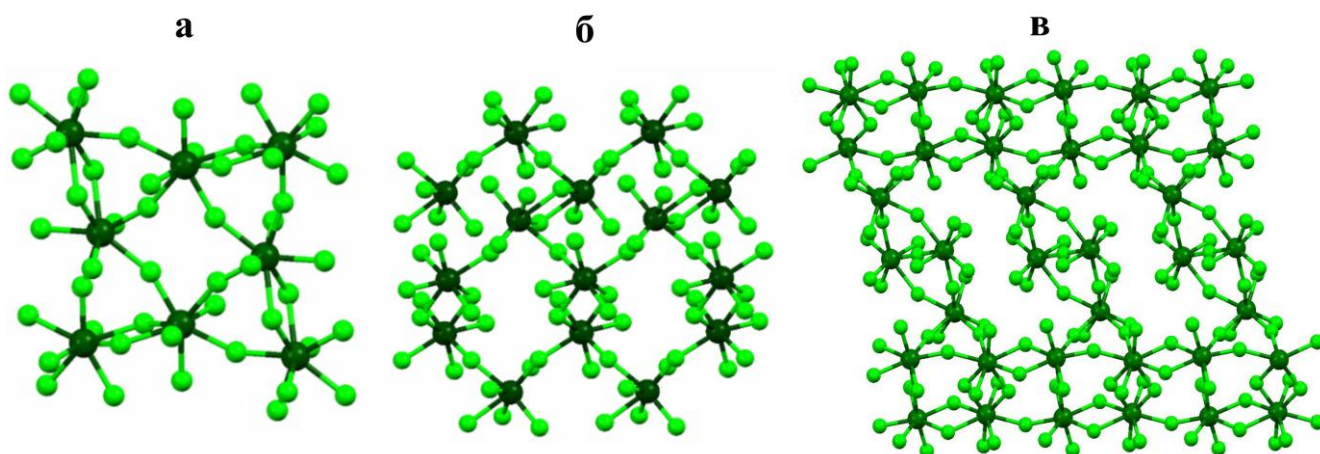


Рисунок 1.12 – Фрагмент полимерного слоя в структуре $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – а), $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$ – б) и $\alpha\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$ – в)

Таким образом, если в кристаллогидратах фторидоцирконатов двухвалентным внешнесферным катионом является барий (ион непереходного металла), характеризующийся большим ионным радиусом (1.57 \AA [100]), большим КЧ и ион-дипольным характером взаимодействия $\text{Ba}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$, то изменение степени гидратации в $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 1$) мало сказывается на структурном мотиве комплексного аниона и структуры в целом. При полной дегидратации происходит разрушение безводного соединения и образование смеси фаз.

К настоящему времени обнаружены сведения о существовании безводного фторидоцирконата бария $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$, полученного твердофазным синтезом: высокотемпературная (выше $460\text{ }^\circ\text{C}$) моноклинная β -модификация ($a = 6.064$, $b = 15.383$, $c = 9.057\text{ \AA}$; $\beta = 112.98$; пр. гр. C2/c , $Z = 4$ [101]) и низкотемпературная

триклинная α -фаза ($a = 7.622(3)$, $b = 9.349(4)$, $c = 12.062(5)$ Å; $\alpha = 73.59(5)$, $\beta = 75.49(5)$, $\gamma = 67.66(4)^\circ$; пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 4$), структура которого определена относительно недавно [102].

Основой структуры высокотемпературной β - $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ фазы являются димеры $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]$, образованные ассоциацией двух ZrF_7 -пентагональных бипирамид по общему ребру. Посредством общих вершин димерные группы объединяются в бесконечные зигзагообразные цепи, образующие сдвоенные слои (рисунок 1.12б), между которыми расположены катионы Ba^{2+} .

Структура низкотемпературной α - $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ -модификации представляет собой новый тип структуры, менее симметричный, чем высокотемпературная β -фаза. Он основан на наложении двойных листов Zr -многогранников, состоящих из трех различных типов ZrF_7 -полиэдров и одного ZrF_8 -полиэдра, которые соединены между собой общими вершинами и ребрами (рисунок 1.12в); такие фторидоцирконатные двойные листы отделены друг от друга гофрированными слоями из катионов Ba^{2+} .

В [101] авторы также выявили структурные соотношения между β - $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ и структурами типа ReO_3 : β - $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ преобразуется в структуру ReO_3 -типа путем раскрытия реберных связей в димерах и кристаллографическим смещением катионов Ba и Zr . Как упоминалось нами ранее (раздел 1.1 и подраздел 1.3.1), ряд структур безводных фторидоцирконатов с катионами двухзарядных металлов общей формулы $\text{M}^{\text{II}}\text{ZrF}_6$ относится к типу ReO_3 , которые в результате фазового превращения переходят в LiSbF_6 -тип. Таким образом, структуры данных соединений связаны между собой и могут быть преобразованы одна из другой в следующей последовательности: β - $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \rightarrow \text{M}^{\text{II}}\text{ZrF}_6$ (тип ReO_3) $\rightarrow \text{M}^{\text{II}}\text{ZrF}_6$ (тип LiSbF_6).

1.4 Особенности строения кристаллогидратов фторидоцирконатов со смешанными одновалентными катионами и их безводных аналогов

Интерес к фторидоцирконатам со смешанными катионами однозарядных металлов возник в связи с открытием в некоторых фторидоцирконатах высокой ионной подвижности, в частности в соединениях составов K_2ZrF_6 и $(NH_4)_2ZrF_6$ [103, 104]. Известно [105–107], что в результате замещения одного из внешнесферных катионов M^+ в гексафторидокомплексах M_2AF_6 (А – элемент IV группы) с высокой ионной подвижностью на катион другой природы M' могут образоваться соединения с более низкой энергией активации ионных движений. Регулируя количество замещающих катионов, можно получить набор соединений с разной ионной подвижностью и как следствие разной проводимостью. При этом оказалось, что при замещении, например, во фторидокомплексах $(NH_4)_2Zr(Hf)F_6$ одного из ионов аммония другим одновалентным катионом M_x^+ состав и строение нового соединения зависят от природы катиона M^+ [105]. В этой связи синтезирован и исследован ряд фторидоцирконатов со смешанными катионами однозарядных металлов как в виде кристаллогидратов (кристаллосольватов), так и в виде безводных соединений [108–112], а именно калий-аммонийные (K/NH_4), рубидий-аммонийные (Rb/NH_4) и рубидий-калиевые (Rb/K) фторидоцирконаты.

$K_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$. Калий-аммонийные фторидоцирконаты общей формулы $K_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$, в зависимости от значения x , можно разделить на три группы [105, 109, 113–115]: при $0.0 < x < 0.5$ кристаллы изоструктурны K_2ZrF_6 (зигзагообразные цепи реберносвязанных ZrF_8 -додекаэдров (рисунок 1.13а) и 1 позиция для катионов K/NH_4); при $0.5 < x < 1.5$ – структура представляет собой линейные цепи реберносвязанных ZrF_8 -додекаэдров (рисунок 1.13б) и 4 позиции для катионов K/NH_4 , которые распределены в них неравномерно; при $1.5 < x < 2.0$ – соединения изоструктурны $(NH_4)_2ZrF_6$ (Zr -полиэдры объединены по общим вершинам и граням в зигзагообразные цепи (рисунок 1.13в), катионы K неравномерно замещают катионы NH_4 по 4 независимым позициям.

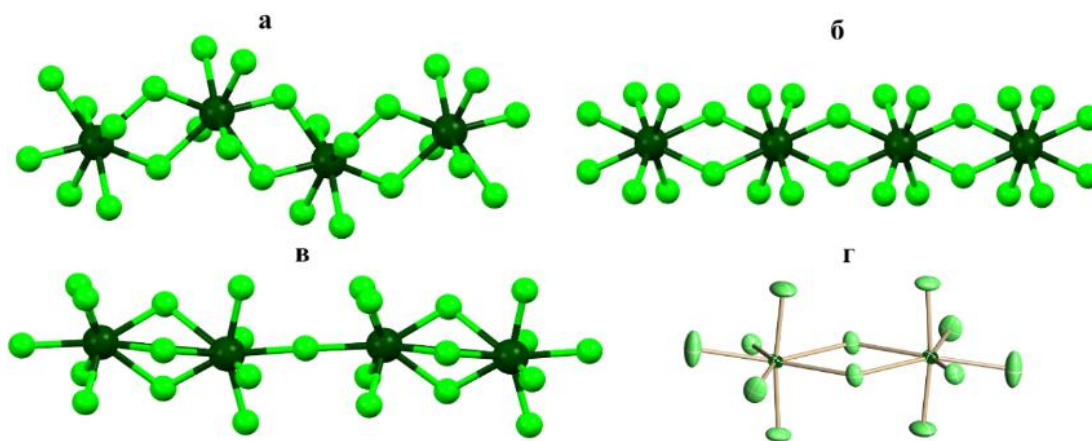


Рисунок 1.13 – Строение полимерных цепей в структуре $K_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$: при $0.0 < x < 0.5$ – а), при $0.5 < x < 1.5$ – б), при $1.5 < x < 2.0$ – в) и в структуре $Rb_{1.1}(NH_4)_{0.9}ZrF_6 \cdot H_2O$ – г)

В работах [114, 115] авторы изучали фазовые переходы, ионную подвижность и ионпроводящие свойства в калий-аммонийных фторидоцирконатах, а также в индивидуальных соединениях K_2ZrF_6 и $(NH_4)_2ZrF_6$. Из представленных результатов следует, что в $K_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$ по мере увеличения числа ионов аммония (до $x \leq 1.2$) происходит понижение температуры фазового перехода и изменение интервала температур, в котором реализуются различные формы внутренней подвижности во фторидной и аммонийной подрешетках (реориентации и диффузия). Снижение величин энергии активации реориентаций фторсодержащих группировок и диффузии ионов NH_4^+ наблюдается вплоть до полного замещения ионов калия ионами аммония.

$Rb_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$. Рубидий-аммонийные фторидоцирконаты общей формулы $Rb_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$ при $1.5 < x < 2.0$ также изоструктурны $(NH_4)_2ZrF_6$. Катионы Rb статистически замещают катионы NH_4 по 4 независимым позициям неравномерно. Известно, что данные соединения охарактеризованы методами ДТА, ЯМР и импедансной спектроскопии. Согласно результатам ДТА, ЯМР и электрофизических исследований в рубидий-аммонийных соединениях при $x \geq 1.5$ наблюдаются фазовые переходы типа порядок–беспорядок с образованием высокотемпературных модификаций с высокой ионной подвижностью (диффузией) ионов фтора и аммония, что и обеспечивает высокую проводимость

в этих модификациях $\sim 10^{-3}$ См/см выше 430 К [116]. При этом ионная проводимость в области температур 400–430 К все же ниже, чем у чистого $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, но значительно выше, чем у Rb_2ZrF_6 при тех же условиях ($\sigma \approx 10^{-8}$ См/см, $T = 400$ К [117]). Во фторидоцирконатах общей формулы $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ при $x < 1.5$ диффузионных движений ионов аммония и фтора практически не наблюдается, а величина ионной проводимости равна 7×10^{-7} См/см при $T = 425$ К. В связи с этим применение соединений $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ ($x < 1.5$) при создании композиций для получения материалов с высокими ионпроводящими свойствами маловероятно, хотя изучение структурных особенностей и характера ионных движений в таких системах представляет определенный интерес при поиске критериев и факторов, обеспечивающих высокую ионную проводимость в соединениях со смешанными внешнесферными катионами.

$\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Если в маточном растворе поддерживается соотношение $\text{Rb}/\text{NH}_4 \approx 1$, то образуется смешанное по катиону соединение $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.9$). Кристаллы $\text{Rb}_{1.1}(\text{NH}_4)_{0.9}\text{ZrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изотипны (без учета атомов водорода) соединениям $\text{K}_2\text{ZrF}_6 \cdot \text{HF}$, $\text{K}_2\text{Rb}_2(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrF}_6 \cdot \text{HF}$ и $\text{Rb}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrF}_6 \cdot 2\text{HF}$ [109–112]. Это димерная структура, в которой два искаженных Zr-одношапочных октаэдра объединены по общему ребру в центросимметричные дидерные комплексы $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$ (рисунок 1.13г). Такие димеры уложены в стопки, формируя «анионный канал», который равномерно окружен молекулами H_2O и внешнесферными катионами. Катионы Rb^+ статистически замещают позиции NH_4^+ [109]. Молекулы H_2O входят в координационное окружение внешнесферных катионов и являются донорами водородных связей $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$.

В литературе не найдено данных о термическом поведении обсуждаемого фторидоцирконата, но мы предполагаем, что полная дегидратация соединения, имеющего близкое содержание катионов рубидия и аммония, приведет к его распаду на смесь самостоятельных фаз структурных типов Rb_2ZrF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, которые, в свою очередь, характеризуются различными структурными мотивами.

Rb_{5-x}(NH₄)_xZr₃F₁₇ · 0.5H₂O. При увеличении соотношения Rb/NH₄ ≈ 2.5 и 2.6 кристаллизуются фторидоцирконаты общей формулы Rb_{5-x}(NH₄)_xZr₃F₁₇ · 0.5H₂O ($x = 1.38, 1.40, 1.45$). Структуры данных соединений по строению комплексного аниона очень близки к структурам MCs₄Zr(Hf)₃F₁₇·HF и MM'₄Zr₃F₁₇·2HF (M – Li, Na; M' –NH₄, Rb) [118–120]. Основной структурной единицей в обсуждаемых комплексных фторидах циркония являются бесконечные анионные цепи $\frac{1}{\infty}[\text{Zr}_3\text{F}_{17}]^{5-}$ (рисунок 1.14), составленные из триядерных фрагментов состава ZrF₇–ZrF₈–ZrF₇. Координационными полиэдрами циркония в Rb_{5-x}(NH₄)_xZr₃F₁₇·0.5H₂O являются искаженные одношاپочные тригональные призмы, пентагональные бипирамиды и додекаэдры Хорда [121] (как и в LiCs₄Zr₃F₁₇·HF [120], Li(NH₄)₄Zr₃F₁₇·2HF [118]). Внутри триядерных фрагментов Zr-полиэдры объединяются по общим ребрам, а между собой по общим вершинам. Катионы Rb⁺ и NH₄⁺ равномерно окружают циркониевые цепи, формируя катионную подрешетку, в которой часть катионов замещена молекулами воды, участвующими в образовании водородных связей O–H···F.



Рисунок 1.14 – Строение комплексного аниона $\frac{1}{\infty}[\text{Zr}_3\text{F}_{17}]^{5-}$ в структурах Rb_{5-x}(NH₄)_xZr₃F₁₇·0.5H₂O ($x = 1.38, 1.40, 1.45$) и Rb_{5-x}(NH₄)_xZr₃F₁₇ ($x = 1.7, 1.93$)

Rb_{5-x}(NH₄)_xZr₃F₁₇. Известны и безводные формы комплексных соединений со смешанными катионами рубидия-аммония общей формулы Rb_{5-x}(NH₄)_xZr₃F₁₇, но с чуть меньшим соотношением Rb/NH₄ ≈ 1.591 и 1.941 (при $x = 1.7, 1.930$) [109]. По строению комплексного аниона данные соединения схожи со структурами полугидратов (рисунок 1.14), однако отсутствие в структурах безводных соединений молекул H₂O повлияло на форму координационных полиэдров Zr в цепи: только одношاپочные тригональные призмы и додекаэдры Хорда. Также по-другому распределены внешнесферные катионы в упаковке кристаллов: если в

полугидрате часть катионов Rb^+ и NH_4^+ замещена молекулами воды, то в безводных соединениях катионы Rb и NH_4 равномерно окружают циркониевые цепи, формируя упаковку структурных единиц подобно упаковке в $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$.

$\text{Rb}_{9-x}(\text{NH}_4)_x\text{Zr}_6\text{F}_{33} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При соотношении $\text{Rb}/\text{NH}_4 \approx 2.363$ и 6.423 образуются фторидоцирконаты общей формулы $\text{Rb}_{9-x}(\text{NH}_4)_x\text{Zr}_6\text{F}_{33} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2.676$ и 1.206) [109]. По строению комплексного аниона данные фторидоцирконаты можно назвать уникальными, так как в их структуре реализуются одновременно два комплексных аниона отличного строения. Один представляет собой центросимметричный тетраядерный комплекс состава $[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$, а второй – диядерный комплекс $[\text{Zr}_2\text{F}_{11}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ (рисунок 1.15а,б). Катионы Rb и NH_4 статистически распределены между комплексными анионами, которые, в свою очередь, связаны между собой водородными связями $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$.

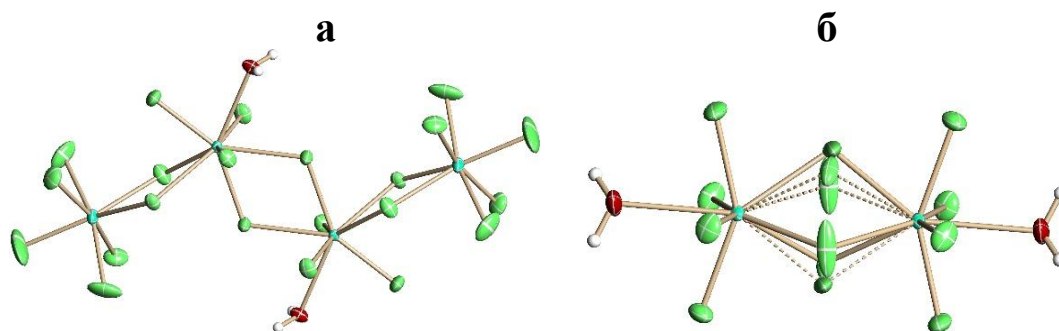


Рисунок 1.15 – Строение тетраядерного и диядерного комплексов $[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ – а) и $[\text{Zr}_2\text{F}_{11}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ – б) соответственно в структурах $\text{Rb}_{9-x}(\text{NH}_4)_x\text{Zr}_6\text{F}_{33} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2.676$ и 1.206)

$\text{Rb}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrF}_6 \cdot \text{HF}$ и $\text{Rb}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrF}_6 \cdot 2\text{HF}$. Среди рубидий-калиевых фторидоцирконатов известны структуры кристаллосольватов общей формулы $\text{Rb}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrF}_6 \cdot \text{HF}$ с соотношением $\text{Rb}/\text{K} \approx 1.84$ и 1.81 ($x = 0.087$ и 0.105) и $\text{Rb}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrF}_6 \cdot 2\text{HF}$ с соотношением $\text{Rb}/\text{K} \approx 3.77$ ($x = 0.42$) [109, 112]. Кристаллические структуры данных соединений, как упоминалось выше, изотипны (без учета атомов водорода) со структурами $\text{Rb}_{1.1}(\text{NH}_4)_{0.9}\text{ZrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Rb}_2(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{ZrF}_6 \cdot \text{HF}$ [109–112]. Это димерные структуры, однако между ними есть ряд отличий. В $\text{Rb}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrF}_6 \cdot \text{HF}$ димерный комплекс $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$ состоит из двух одношпочных Zr -октаэдров, объединенных между собой по ребру.

Внешнесферные катионы Rb и K занимают две кристаллографически независимые позиции с КЧ = 8 и 7, причем заполнение позиций рубидием неравномерное, в большей степени он заполняет 1 позицию с большим КЧ. Включение в структуру $\text{Rb}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrF}_6 \cdot 2\text{HF}$ дополнительной молекулы HF приводит к изменению формы координационных полиэдров атомов Zr – слегка искаженная тригональная призма. Это отразилось и на координационном окружении внешнесферных катионов: Rb^+ и K^+ занимают две кристаллографически независимые позиции с КЧ = 9 и 7, заполнение позиций рубидием неравномерное, как и в $\text{Rb}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrF}_6 \cdot \text{HF}$, в большей степени рубидий заполняет 1 позицию.

Следует отметить, что в работе [122] авторы получили соединение и охарактеризовали его методами ДТА, РФА и ИК-спектроскопии, при этом указали состав данного вещества как K_2HZrF_7 . Однако сопоставление рентгенографических данных соединений K_2HZrF_7 и $\text{K}_2\text{ZrF}_6 \cdot \text{HF}$ показало, что они идентичны. Результаты ДТА свидетельствуют о том, что процесс десольватации $\text{K}_2\text{ZrF}_6 \cdot \text{HF}$ (K_2HZrF_7) перекрывается с полиморфным превращением образовавшегося K_2ZrF_6 (эндоэффект при 229 °С).

$\text{Rb}_{5-x}\text{K}_x\text{Zr}_3\text{F}_{17} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. При соотношении Rb/K ≈ 1.28 и 0.56 образуются кристаллогидраты общей формулы $\text{Rb}_{5-x}\text{K}_x\text{Zr}_3\text{F}_{17} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2.19$ и 3.19). Полуhydrat $\text{Rb}_{5-x}\text{K}_x\text{Zr}_3\text{F}_{17} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($x = 3.19$) изотипен со своим изоформульным рубидий-аммонийным аналогом $\text{Rb}_{5-x}(\text{NH}_4)_x\text{Zr}_3\text{F}_{17} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2.19$) [109]. Его основу составляют бесконечные анионные цепи ${}_{\infty}^1[\text{Zr}_3\text{F}_{17}]^{5-}$, образованные из триядерных фрагментов состава $\text{ZrF}_7\text{--ZrF}_8\text{--ZrF}_7$. Изменение состава внешнесферных катионов (замена аммония на калий) отразилось на форме координационных полиэдров Zr – одношапочные тригональные призмы и додекаэдры (в рубидий-аммонийном соединении – это искаженные одношапочные тригональные призмы, пентагональные бипирамиды и додекаэдры). Также изменилось и распределение внешнесферных катионов Rb и K в структуре полуhydrата в сравнении с $\text{Rb}_{5-x}(\text{NH}_4)_x\text{Zr}_3\text{F}_{17} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2.19$): катионы рубидия и калия изоморфно замещают друг друга. Молекула H_2O

координирована тремя (Rb/K)-катионами и связана водородными связями O—H···F с атомами фтора Zr-цепей.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что, в отличие от калий-аммонийных фторидоцирконатов, структуры соединений со смешанными катионами рубидия-аммония и рубидия-калия характеризуются бóльшим разнообразием структурных мотивов (димерные, олигомерные и цепочечные структуры), бóльшими вариациями отношений F : Zr = 6, 5.67, 5.5 и возможностью образования с молекулами H₂O и HF кристаллогидратов и кристаллосольватов соответственно. Изменение состава внешнесферных катионов в таких соединениях (замена аммония на калий) отражается на форме координационного полиэдра атомов циркония в комплексном анионе, на координационном окружении внешнесферных катионов и на степени их заселенности по независимым позициям. Это обусловлено разной природой катионов NH₄ и K: аммоний-комплексный ион с несферической формой, образующий направленные водородные связи с атомами F, а катион калия, наоборот, обладает сферической формой и связан с атомами F (или атомами O молекул H₂O) ион-дипольными взаимодействиями.

1.5 Особенности строения кристаллогидратов гибридных органических-неорганических фторидоцирконатов и их безводных аналогов

Для структуры гибридных соединений характерно наличие неорганической матрицы, в которой распределен органический компонент, соединенный с ней водородными связями. Органический компонент компенсирует заряд неорганического остова, который может быть как мономерным, димерным или тетрамерным, так и в виде полимерных слоев, цепей или каркаса. Гибридные соединения, как и фторидоцирконаты с неорганическими катионами, могут существовать как в виде кристаллогидратов (кристаллосольватов), так и в виде безводных соединений. Среди кристаллогидратов встречаются структуры

маловодных гидратов, например $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [123], и структуры с большим содержанием молекул воды – $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{N}]_2[\text{ZrF}_7]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [41].

По состоянию молекул воды структуры известных гибридных соединений циркония можно разделить на три группы. К первой группе относятся фторидоцирконаты, в которых молекулы H_2O входят в координацию центрального атома, а именно $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ [42], $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]$ [32] и $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{NH}][\text{Zr}_3\text{F}_{16}(\text{H}_2\text{O})]$ [39].

Структура $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ – димерная [42], ее комплексный анион состава $[\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ построен из двух Zr-пентагональных бипирамид, объединенных в экваториальной плоскости общим ребром $\text{F} \cdots \text{F}$ (рисунок 1.16а). Согласно [124] фторидоцирконат $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ дополнительно охарактеризован методами ИК-спектроскопии и ДТА.

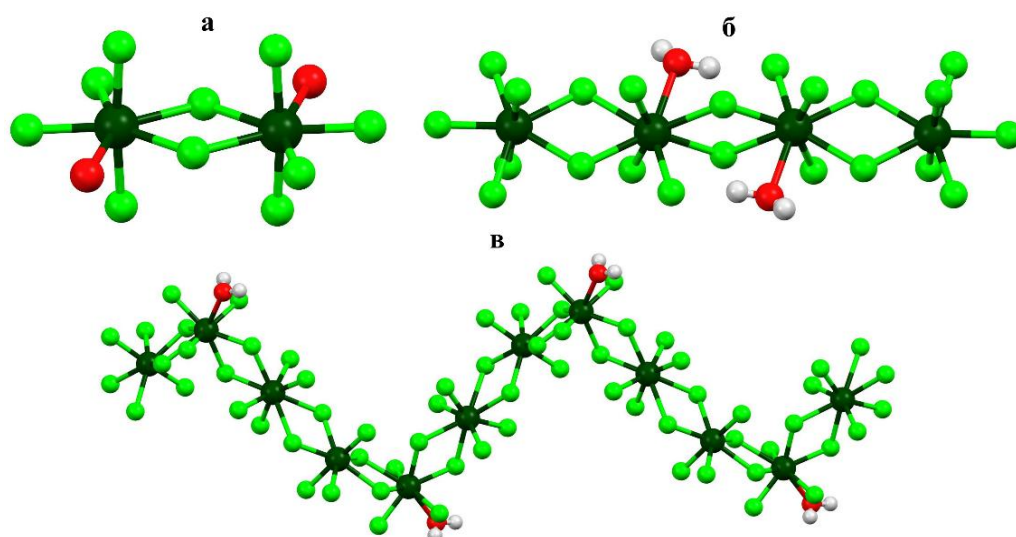


Рисунок 1.16 – Строение комплексного аниона в структуре $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ – а), $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]$ – б) и $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{NH}][\text{Zr}_3\text{F}_{16}(\text{H}_2\text{O})]$ – в)

Процесс его дегидратации протекает в интервале $110\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием безводного соединения, которое достаточно энергично поглощает влагу воздуха, возвращаясь в исходное состояние. Безводный фторидоцирконат характеризуется обратимым фазовым переходом при $360\text{ }^\circ\text{C}$, а выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ соединение разлагается в три этапа, завершаясь образованием ZrO_2 .

Основу структуры $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]$ [32] составляет тетрамерный цепочечный анион состава $[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$, который образован двумя полиэдрами ZrF_7 и $\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})$, соединенными между собой общими ребрами (рисунок 1.16б). А в структуре $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{NH}][\text{Zr}_3\text{F}_{16}(\text{H}_2\text{O})]$ [39] комплексный анион представлен бесконечными спиралевидными цепями $[\text{Zr}_3\text{F}_{16}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$, в которых полиэдры $\text{Zr}(1)\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Zr}(2)\text{F}_8$ – это искаженные квадратные антипризмы, а полиэдр $\text{Zr}(3)\text{F}_7$ близок к искаженной пентагональной бипирамиде. Все Zr-многогранники в цепи объединены друг с другом общими ребрами (рисунок 1.16в).

Во второй группе в структурах гидридных фторидоцирконатов молекулы H_2O как входят в координацию центрального атома, так и являются кристаллизационными. Например, соединения с димерной структурой составов $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9, 10], $[\text{H}(\text{A18C6})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_3\text{O})[\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{H}_2(\text{DA18C6})][\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [125], где $(\text{HA18C6})^+$ – монопротонированный катион азакраун-эфира, а $(\text{H}_2\text{DA18C6})^{2+}$ – дипротонированный катион диазакраун-эфира. По строению комплексного аниона ($[\text{Zr}_2\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$ -димер) эти структуры схожи с $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ [42] (рисунок 1.16а). Кристаллизационные молекулы H_2O связаны с комплексным анионом водородными связями $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$. Еще одним примером является соединение состава $(\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3)_2[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [126], его структура олигомерная, основу которой образует тетрамерный цепочечный анион состава $[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$, построенный из двух полиэдров ZrF_7 и $\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})$, одна молекула H_2O кристаллизационная и связана с комплексным анионом водородными связями $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$.

Третью группу образуют гидратированные фторидоцирконаты, в которых молекулы H_2O являются кристаллизационными. Соединения этой группы характеризуются самыми разными структурными мотивами: найдены слоистые, цепочечные, олигомерные и мономерные структуры.

К слоистым кристаллогидратам этой группы относятся структуры $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH})\text{ZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9], $[(\text{CH}_3)\text{NH}_3]\text{ZrF}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [40, 127], $[\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2](\text{Zr}_2\text{F}_{10}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [40] и $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Zr}_2\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [128], по строению комплексного

аниона они схожи между собой. Основу их структур образуют практически плоские полимерные анионные слои состава $\infty^2[\text{ZrF}_5]^-$ (рисунок 1.17а) и расположенные между ними слои, содержащие протонированные органические катионы и молекулы H_2O . Атомы циркония, координационными полиэдрами которых являются искаженные додекаэдры, формируют в слое гексаядерные циклы. Каждый Zr-додекаэдр имеет с тремя соседними полиэдрами три общих ребра: два в плоскости слоя, третье перпендикулярно ей. Интересной особенностью структуры $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH})\text{ZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является образование весьма прочной водородной связи (2.529 Å) между ОН карбоксильных групп катионов $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH})^+$ и кислородом молекул H_2O . По результатам термического анализа [129] удаление молекул H_2O из структуры дигидрата происходит в одну стадию в интервале температур 50–100 °С с образованием безводного соединения $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH})\text{ZrF}_5$, которое стабильно до 220 °С. Выше данной температуры вещество распадается с образованием ZrO_2 как финального продукта.

Определенный интерес вызывает соединение состава $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Zr}_2\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Впервые данный фторидоцирконат получен в Институте химии и описан в работе [130], а его структура определена позднее [129]. Она состоит из бесконечных слоев $\infty^2[\text{Zr}_2\text{F}_{10}]^{2-}$, отделенных друг от друга дипротонированными катионами этилендиамина и молекулами H_2O . В каждом слое два кристаллографически независимых атома циркония Zr(1) и Zr(2) имеют конфигурацию додекаэдра и объединяются друг с другом по ребру в двух направлениях [1 0 0] и [0 0 1] (рисунок 1.17а).

Соединение $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]\text{Zr}_2\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ является первым представителем среди известных фторидоцирконатов как с неорганическими, так и с органическими катионами, в котором реализуется такое объединение полиэдров. Уникальность неорганической архитектуры $\infty^2[\text{Zr}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ указывает на структурообразующую роль дикатионов этилендиамина, которые расположены между такими слоями. Атомы О(1) молекулы воды и атомы N(1) катионов этилендиамина участвуют в

образовании водородных связей типа $N \cdots F$, $O \cdots F$ и $O \cdots N$. В работе [128] авторы также проверяли термическую стабильность соединения $[C_2H_{10}N_2]Zr_2F_{10} \cdot H_2O$, и, как было установлено, его дегидратация осуществляется в одну стадию при 226 °С, однако данные о дальнейшем поведении соединения при его нагревании выше указанной температуры и продуктах дегидратации отсутствуют.

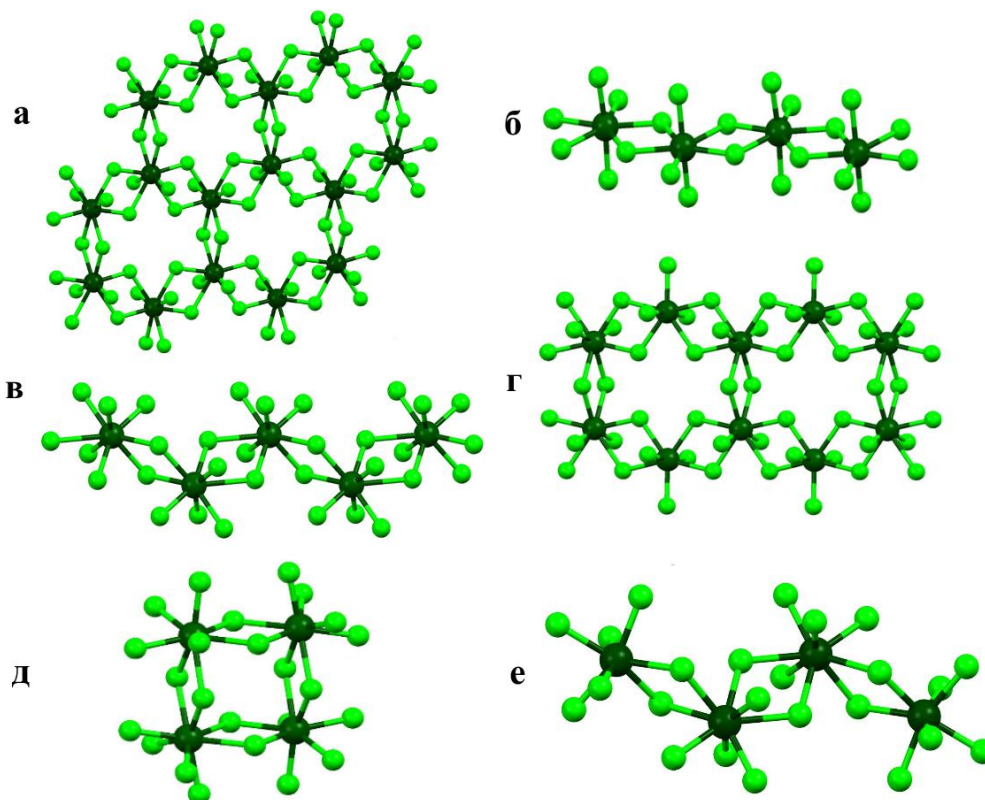


Рисунок 1.17 – Строение комплексного аниона в структурах: $(H_2N(CH_2COOH)_2)ZrF_5 \cdot H_2O$, $[(CH_3)_3NH]ZrF_5 \cdot H_2O$, $[(C_2H_5)_4N]ZrF_5 \cdot 0.5H_2O$ – а), $(C_4H_{12}N_2)ZrF_6 \cdot H_2O$ – б), $[C_6H_{14}N_2](Zr_2F_{10}) \cdot 1.5H_2O$ – в), $[C_2H_{10}N_2]Zr_2F_{10} \cdot H_2O$ – г), $(CH_8N_4)ZrF_6 \cdot H_2O$ – д) и $(CH_8N_4)ZrF_6 \cdot 0.5H_2O$ – е)

Цепочечные кристаллогидраты гибридных соединений циркония характеризуются разнообразной структурной организацией. Например, в структурах $(H_2N(CH_2COOH)_2)ZrF_5 \cdot H_2O$, $[(CH_3)_3NH]ZrF_5 \cdot H_2O$ и $[(C_2H_5)_4N]ZrF_5 \cdot 0.5H_2O$ бесконечные цепи слегка изогнутые и состоят из объединенных по общему ребру Zr-семивершинников (рисунок 1.17б) [9], а в структуре $(C_4H_{12}N_2)ZrF_6 \cdot H_2O$ [128] – зигзагообразные, они построены из додекаэдрических групп ZrF_8 , которые соединены друг с другом

противолежащими общими ребрами $F \cdots F$ (рисунок 1.17в). Дегидратация $(C_4H_{12}N_2)ZrF_6 \cdot H_2O$ протекает в одну стадию при $117^\circ C$, однако так же, как и для $[C_2H_{10}N_2]Zr_2F_{10} \cdot H_2O$, данные о дальнейшем поведении соединения при его нагревании выше указанной температуры и продуктах дегидратации в статье [128] не приведены.

Сведения о термическом поведении моногидрата $[(CH_3)_3NH]ZrF_5 \cdot H_2O$ нами в литературе не найдены, однако известна структура безводного соединения состава $[(CH_3)_3NH]ZrF_5$, кристаллы которого выделены из слабокислого раствора. По данным [9] структура $[(CH_3)_3NH]ZrF_5$ схожа со структурой моногидрата, отличие заключается лишь в отсутствии молекул H_2O . Таким образом, полное удаление молекул H_2O из соединения $[(CH_3)_3NH]ZrF_5 \cdot H_2O$ не приводит к перестройке в структуры $[(CH_3)_3NH]ZrF_5$, полимерные цепочки с КЧ Zr 7 сохраняются.

Существует гибридное соединение, основу структуры которого образуют сдвоенные полимерные цепи: $[C_6H_{14}N_2](Zr_2F_{10}) \cdot 1.5H_2O$ [131]. Строение таких цепей можно описать следующим образом: две последовательно расположенные димерные группы Zr_2F_{15} , сформированные из объединенных по ребру ZrF_8 -додекаэдров, посредством общих ребер объединяются с двумя пентагональными бипирамидами ZrF_7 , образуя продолговатые гексагональные кольца, формирующие сдвоенную цепь (рисунок 1.17г). Аналогичные гексагональные кольца из реберносвязанных ZrF_8 -полиэдров выявлены в кристаллических структурах $(C_2H_{10}N_2)Zr_2F_{10} \cdot H_2O$ [126] и $(H_3O)(CH_6N_3)_5(ZrF_5)_6$ [132], последний из них является первым гибридным фторидоцирконатом с открытой каркасной структурой.

К олигомерным структурам этой группы относятся всего два соединения составов $(CH_8N_4)ZrF_6 \cdot H_2O$ и $(CH_8N_4)ZrF_6 \cdot 0.5H_2O$. Структура $(CH_8N_4)ZrF_6 \cdot H_2O$ состоит из изолированных квадратных тетрамерных комплексов $[Zr_4F_{24}]^{8-}$ (рисунок 1.17д), дважды протонированных катионов аминогуанидиния и молекулы H_2O [133]. Тетрамер образован из четырех ZrF_8 искаженных архимедовых антипризм, которые, в свою очередь, соединены друг с другом

общими гранями. Катионы $(\text{CH}_8\text{N}_4)^{2+}$ и молекулы H_2O заключены между этими тетрамерными блоками и связаны с ними обширной сетью водородных связей.

Во фторидоцирконате $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с меньшим содержанием молекул воды в структуре комплексные анионы $[\text{Zr}_4\text{F}_{24}]^{8-}$ представляют собой изолированные зигзагообразные тетрамерные Zr-цепи (рисунок 1.17 е), каждая из них составлена из двух восьми- и двух семивершинников циркония, связанных между собой общими ребрами $\text{F} \cdots \text{F}$ ($\text{ZrF}_7\text{--ZrF}_8\text{--ZrF}_8\text{--ZrF}_7$) [123]. Катионы $(\text{CH}_8\text{N}_4)^{2+}$ и молекулы H_2O расположены между такими цепями и связаны с ними разветвленной системой Н-связей. Помимо структурных исследований, гексафторидоцирконаты аминогуанидиния были дополнительно охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ДТА и ДСК (в потоке азота) [134]. Дегидратация многогидрата $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает в интервале температур 90–100 °С, а полугидрата $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – в интервале 100–120 °С с образованием фторидоцирконата $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6$. Безводное соединение разлагается в температурном интервале 130–190 °С с отщеплением одной молекулы HF и образованием пентафторидоцирконата аминогуанидиния $(\text{CH}_7\text{N}_4)\text{ZrF}_5$ (однозарядного). Пентафторидоцирконат устойчив до температуры 360 °С, выше которой он разлагается в две стадии, в результате чего кристаллизуется ZrF_4 как конечный продукт термолиза.

По данным РСА [135] структура $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6$ отличается по строению от структур моно- и полугидрата, по строению комплексного аниона она более похожа на структуру $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{ZrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [128]. Основу ее формируют полимерные зигзагообразные цепи Zr-додекаэдров (рисунок 1.15в), окруженные катионами аминогуанидиния $(\text{CH}_8\text{N}_4)^{2+}$. Кроме того, данное соединение интересно тем, что согласно проведенным исследованиям в [136, 137] оно обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Воспроизводимый обратимый фазовый переход в $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6$ наблюдается при ~ 109 °С (сегнетоэлектрический–параэлектрический фазовый переход).

Следует отметить, что в соединениях с катионами аминогуанидиния присутствие кристаллизационных молекул H_2O существенно влияет на структурную организацию соединения. В структуре моногидрата комплексным анионом является изолированный тетрамер $[\text{Zr}_4\text{F}_{24}]^{8-}$ с КЧ $\text{Zr} = 8$ (архимедовые антипризмы). В структуре с меньшим содержанием молекул H_2O $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ комплексный анион представлен в виде изолированных зигзагообразных тетрамерных Zr -цепей со смешанными КЧ $\text{Zr} = 7$ и 8 , т.е. процесс перехода от моно- к полугидрату можно описать так: наблюдается раскрытие общих граней в $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием изолированных Zr -цепей, соединенных общими ребрами в $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Полное удаление молекул H_2O из структуры гексафторидоцирконата аминогуанидиния приводит к полимеризации комплексного аниона (полимерные зигзагообразные цепи Zr -додекаэдров) и увеличению КЧ Zr до 8 .

Среди гибридных соединений этой группы с мономерной структурой выявлены практически аналогичные друг с другом по строению фторидоцирконаты составов $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{N}]_2[\text{ZrF}_7]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{N}]_6[\text{ZrF}_7]_2(\text{TaOF}_6)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [10, 41]. Они образованы из трехзарядных катионов $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{N}]^{3+}$, имеющих конфигурацию «паука» [138], мономерных комплексных анионов $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ или $[\text{TaOF}_6]^{3-}$ с конфигурацией искаженной одношапочной тригональной призмы и молекул H_2O . Основное отличие этих двух структур друг от друга заключается в присутствии в наногидрате дополнительных молекул воды $\text{H}_2\text{O}(\text{O}_w(2)$ и $\text{O}_w(3))$, которые образуют свои полимерные слои, расположенные между катионно-анионными слоями состава $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{N}]_2[\text{ZrF}_7]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1.18а,б).

В работе [41] в результате дегидратации $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{N}]_2[\text{ZrF}_7]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ получен моногидрат $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{N}]_2[\text{ZrF}_7]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который является изоструктурным с $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{N}]_6[\text{ZrF}_7]_2(\text{TaOF}_6)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В кристаллических структурах $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [45] и $(\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3)\text{ZrF}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [126] полиэдры атомов Zr имеют соответственно конфигурацию одношапочной тригональной призмы и пентагональной бипирамиды. Катионы $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)^{2+}$ и $(\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3)^{3+}$ густой сеткой

водородных связей типа N–H···F объединяют одиночные полиэдры циркония в этих структурах в трехмерный каркас. Кристаллическая структура $[(C_2H_4NH_3)_3N]_4(ZrF_8)_3 \cdot 4H_2O$ также относится к мономерным структурам, но, в отличие от предыдущих структур, атомы циркония в ней проявляют восьмерную координацию с формой слегка искаженного додекаэдра [139]. Данное соединение является первым исследованным гибридным фторидоцирконатом с мономерным строением комплексного аниона, в котором атомы Zr имеют КЧ = 8.

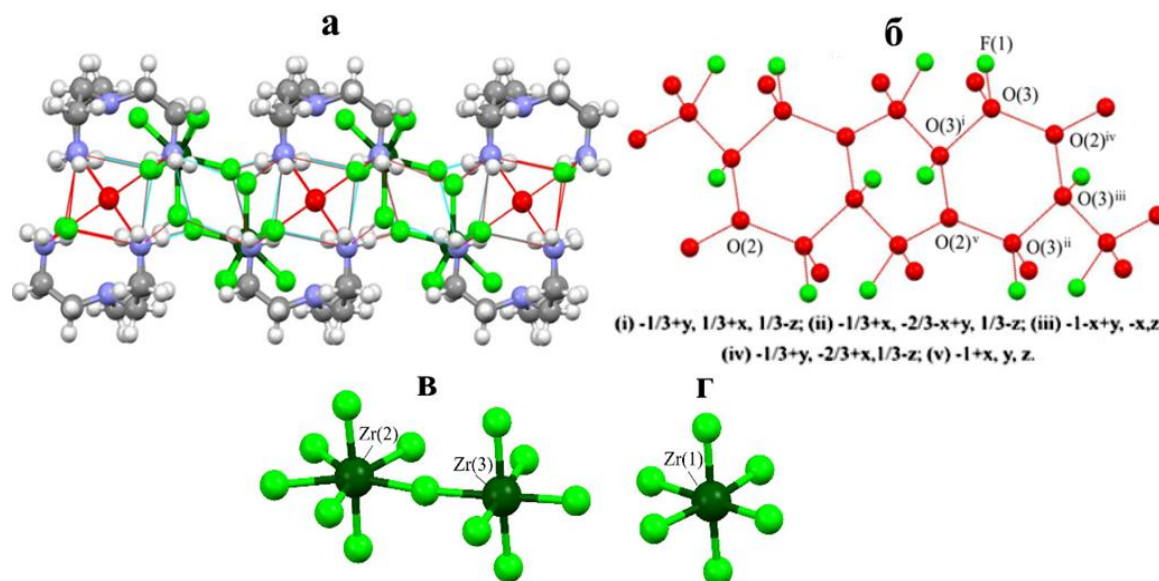


Рисунок 1.18 – Фрагменты слоев $[(C_2H_4NH_3)_3N]_2[ZrF_7]_2 \cdot H_2O$ – а) и $[H_2O(2) \cdot H_2O(3)]$ – б) в структуре $[(C_2H_4NH_3)_3N]_2[ZrF_7]_2 \cdot 9H_2O$ и строение комплексных анионов $[Zr_2F_{12}]^{4-}$ – в), $[ZrF_6]^{2-}$ – г) в структуре $(C_6H_{21}N_4)_2[ZrF_6][Zr_2F_{12}]$

Рассмотрев имеющиеся в литературе сведения о структурах известных аквафторидокомплексных соединений циркония, можно заключить, что молекулы воды в них выполняют ряд функций:

- 1) являются компенсаторами координационной ёмкости центрального атома – Zr(IV): в структурах таких соединений отношение $F : Zr \leq 5.5$, а большой внешнесферный неорганический катион обладает малой энтальпией гидратации (таблица 1.3) ($M^I ZrF_5 \cdot H_2O$ (M^I – K, NH_4 , Cs) [35, 43, 48], $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ [34] и $Rb_{9-x}(NH_4)_xZr_6F_{33} \cdot 4H_2O$ ($x = 2.676$ и 1.206) [109]), либо большой протонированный органический катион имеет большой ионный радиус

- $[(\text{en})\text{H}][\text{Zr}(\text{OH})_2\text{F}_3]$ [31], $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]$ [32], $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ [42] и $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{NH}][\text{Zr}_3\text{F}_{16}(\text{H}_2\text{O})]$ [39]), также сюда можно отнести бескатионные соединения циркония ($\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [36] и $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [37]);
- 2) являются как компенсаторами координационной ёмкости центрального атома – $\text{Zr}(\text{IV})$, так и имеют кристаллизационный характер: в структурах таких соединений отношение $\text{F} : \text{Zr} = 5$, а большой протонированный органический катион имеет большой ионный радиус ($[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9, 10], $[\text{H}(\text{A18C6})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_3\text{O})[\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{H}_2(\text{DA18C6})][\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [125]), среди фторидоцирконатов с неорганическими катионами таких структур не найдено;
- 3) являются компенсаторами координационной ёмкости внешнесферного катиона: в структурах таких соединений отношение $\text{F} : \text{Zr}$ лежит в широком интервале от 5 до 8, а внешнесферный катион обладает большой энтальпией гидратации (таблица 1.3). Как правило, это фторидоцирконаты с двухвалентными внешнесферными катионами различной степени гидратации – $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [49], $\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [50], $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [53], $\text{Cu}_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [54], $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [55], $\text{Mn}(\text{Cd})_2\text{ZrF}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [56–58] и $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M}^{\text{I}} - \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{M}^{\text{II}} - \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) [76, 77, 80];
- 4) молекулы воды (молекулы HF) как дополнительный сшивающий агент: в структурах таких соединений присутствуют кристаллизационные молекулы воды, отношение $\text{F} : \text{Zr} = 5, 5.6$ и 6 , а внешнесферный катион обладает малой энтальпией гидратации (таблица 1.3) – $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [59], $\text{Rb}_{5-x}(\text{NH}_4)_x\text{Zr}_3\text{F}_{17} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrF}_6 \cdot \text{HF}$ [109], либо отношение $\text{F} : \text{Zr} = 6$, а внешнесферный катион обладает большой энтальпией гидратации (таблица 1.3) – $\text{MnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [51, 52] и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [59], либо отношение $\text{F} : \text{Zr} = 5, 6$ и 7 , а большой протонированный органический катион имеет большой ионный радиус ($(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH})\text{ZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9], $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [133], $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{N}]_2[\text{ZrF}_7]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [41]).

Таблица 1.3 – Энтальпия гидратации ($-\Delta H^{\circ}_h$) катионов в бесконечно разбавленных растворах при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [140], координационное число (КЧ) и ионный радиус (ИР) [100]

| Катион | $-\Delta H^{\circ}_h$, кДж/моль | КЧ | ИР, Å | Катион | $-\Delta H^{\circ}_h$, кДж/моль | КЧ | ИР, Å |
|------------------|-------------------------------------|---------|------------------------------|------------------|-------------------------------------|----|-------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Li^+ | 531.36 | 6 | 0.90 | Mg^{2+} | 1953.94 | 6 | 0.86 |
| Na^+ | 422.59 | 6 12 | 1.02 1.39 | Mn^{2+} | 1878.62 | 7 | 1.04 |
| K^+ | 338.90 | 8 9 | 1.65 1.69 | Co^{2+} | 2048.80 [140] | 6 | 0.65 |
| NH_4^+ | 326.35 | - | 1.43 (± 0.05) [141] | Ni^{2+} | 2138.02 | 6 | 0.69 |
| Rb^+ | 313.80 | 8 9 | 1.61 1.63 | Cu^{2+} | 2129.66 | 6 | 0.73 |
| Cs^+ | 280.33 | 8 9 | 1.74 1.78 | Zn^{2+} | 2075.26 | 6 | 0.74 |
| Ba^{2+} | 1338.88 | 11 | 1.57 | Cd^{2+} | 1836.78 | 7 | 1.03 |

1.6 Основные направления практического использования координационных фторидов циркония(IV)

На протяжении многих лет интерес к химии фтора и его неорганическим соединениям не угасает, что объясняется уникальными особенностями этого элемента. Благодаря малому ионному радиусу, низкой энергии диссоциации молекулы воды и самой высокой электроотрицательности фтора в его соединениях преобладают ионные связи, что делает эти соединения особенно интересными объектами как для теоретической, так и для практической химии.

С этой точки зрения одними из перспективных соединений фтора являются координационные фториды циркония. Они давно находят применение в различных отраслях промышленности и до сих пор не теряют актуальности. Например, фторидоцирконат калия может применяться в технологии очистки циркония от гафния путем дробной кристаллизации [143], а также методом многократного разделения кристаллизацией солей циркония от насыщенного раствора гафния, в результате чего образуется ядерно-чистый цирконий, который может быть использован на рудоперерабатывающих предприятиях и в атомной

промышленности [144, 145]. Помимо ядерной энергетики, гексафторидоцирконат калия используют для получения натриетермического циркониевого порошка, который активно применяется в пиротехнике и производстве боеприпасов [146, 147], а также в качестве легирующей добавки при производстве Al-Zr-сплавов [148]. Наибольшие добавки циркония в виде фторидоцирконатов уменьшают величину зерен и увеличивают прочность алюминия. Сплавы содержат около 0.2–0.3 % циркония.

Ряд фторидоцирконатов активно используют в производстве оптических волноводов, волокон со сверхнизкими потерями для телекоммуникаций и других оптико-электронных устройств [149–154].

Отдельные представители координационных фторидов циркония, например CoZrF_6 [60, 155] и $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [77], проявляют сегнетоэластические свойства, что делает их хорошими кандидатами для использования в нано- и микроэлектронике. Некоторые водорастворимые фтористые соли циркония, а именно CaZrF_6 , Na_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , SnZrF_6 и InZrF_7 , применяются в медицине как противокариозные агенты, входящие в состав зубных паст [156–158].

Достаточно большое количество публикаций в последнее время посвящено формированию покрытий на магниевых сплавах в электролите, в состав которого входит фторидоцирконат состава K_2ZrF_6 [159–161]. Полученные покрытия относительно плотные и обладают износостойкостью и коррозионно-защитными свойствами. Также известно применение водного раствора MgZrF_6 в качестве электролита для получения покрытий, формируемых методом плазменно-электролитического оксидирования на вентильных металлах Al, Ti, Mg, Zr и Nb [162].

С середины 1980-х годов в Институте химии ДВО РАН появляются первые работы по ЯМР-исследованию фторсодержащих комплексных соединений циркония с катионами щелочных металлов, аммония и таллия(I), а также со смешанными гомо- и гетеровалентными внешнесферными катионами. Результатом таких исследований стало обнаружение высокой диффузионной

подвижности и как следствие – высокой проводимости в ряде соединений данного класса [105, 114, 163], что, несомненно, расширяет спектр применимости таких соединений.

Наряду с неорганическими фторидами интенсивно исследуются и гибридные органические-неорганические соединения в связи с обнаружением у этого класса веществ ценных физических свойств: ионно-обменных, антибактериальных, каталитических, магнитных, ионно-проводящих и др. [137, 164–167], что указывает на перспективу использования данных соединений для получения материалов на их основе. Среди гибридных соединений циркония благодаря своим сегнетоэластическим свойствам выделяется фторидоцирконат состава $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6$ [137]. А нецетросимметричный рацемат состава Δ, Λ - $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{ZrF}_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bpy – 2,2'-бипиридин) может быть хорошим кандидатом для его использования в качестве нелинейно оптического материала [168].

Загрязнение морской воды ^{90}Sr во время аварии на Фукусиме привлекло широкое внимание общественности. Недавно стало известно о новом слоистом оксофторидном координационном полимере состава $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{ZrCH}_2(\text{PO}_3)_2\text{F}]$, демонстрирующем заметный прогресс в эффективности удаления ^{90}Sr с повышенными коэффициентами распределения и рекордно высокой емкостью поглощения в кислой среде по сравнению с существующими ионообменными материалами [169, 170]. Наблюдаемые превосходные возможности поглощения Sr^{2+} координационным полимером $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{ZrCH}_2(\text{PO}_3)_2\text{F}]$ могут пролить свет на разработку нового поколения ионообменных материалов для радиоизотопной дезактивации с практическими применениями.

Все изложенное выше демонстрирует важную роль, которую могут выполнять координационные фториды циркония в различных областях современной индустрии. Широкое использование фторидоцирконатов даст промышленности доступные исходные материалы для производства твердотельных источников тока, химических сенсоров, высокоёмких

конденсаторов, ионно-обменных мембран, а также различных антибактериальных препаратов (зубных паст), предназначенных для профилактики кариеса. Таким образом, углубленное изучение химии фтористых соединений циркония и путей их практического использования является насущной задачей для современных исследователей.

1.7 Выводы из литературного обзора

Из приведенного обзора литературных данных следует, что к настоящему времени проведено большое количество исследований по изучению химии, строения и свойств координационных фторидов циркония. Неослабевающий интерес к таким соединениям обусловлен не только функциональными свойствами фторидоцирконатов, но и их богатой структурной химией, которая реализуется в том числе благодаря координационным возможностям центрального атома – Zr(IV). Помимо координационных возможностей центрального атома, существенное влияние на структуру оказывают и природа входящего в ее состав внешнесферного катиона, и наличие кристаллизационных молекул воды, сольватированных молекул или заряженных ионов. Так, например, для соединения $(C_2H_{10}N_2)Zr_2F_{10} \cdot H_2O$ [128] было сделано заключение, что уникальность строения его комплексного аниона $[Zr_2F_{10}]^{2-}$ обусловлена структурообразующей ролью дикатионов этилендиамина.

Такое разнообразие факторов, влияющих на формирование структуры соединений, требует значительных усилий в накоплении, систематизации и осмыслении экспериментального материала, которые позволили бы выявить определенные закономерности и выдвинуть (или расширить) теоретические модели механизмов формирования кристаллических структур фтористых соединений циркония. Перспективными в этом отношении являются маловодные кристаллогидраты фторидоцирконатов со смешанными гомо- и гетеровалентными внешнесферными катионами, а также кристаллогидраты гибридных

органических-неорганических соединений циркония. В литературе недостаточно материала по исследованию таких соединений, а по выявлению закономерностей в их строении он вообще отсутствует, однако именно маловодные гидраты фторидоцирконатов привлекают особое внимание, и их исследование закономерно обосновано, так как они являются предшественниками соответствующих безводных соединений, которые наряду с кристаллогидратами широко применяются и в технологии, и в препаративной химии.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Синтез координационных фторидов циркония(IV) и характеристика исходных веществ

В качестве веществ для синтеза фторидосодержащих координационных соединений циркония(IV) использовали реактивы компании «РеаХим» (Россия) со следующими марками: ZrO_2 (о.с.ч.), 40% HF (о.с.ч.), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ (х.ч.), $KF \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.), NH_4F (ч.д.а.), $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ (ч.), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), 25% $(CH_3)_4NOH$ (ч.д.а.), $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ (ч.д.а.), $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.), $In(NO_3)_3 \cdot 4,5 H_2O$ (х.ч.). Гексафторидоцирконаты $(NH_4)_2ZrF_6$ и Cs_2ZrF_6 , необходимые для синтеза $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ (XIII) и $Cs_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ (XIV) соответственно, получены по описанным в [91] методикам.

Исходным цирконийсодержащим реагентом для синтеза большинства фторидоцирконатов являлся ZrO_2 (0.05 моль), который растворяли в горячем растворе 40% плавиковой кислоты (30 мл). Составы, некоторые условия и характеристики полученных соединений представлены в таблице 2.1.

Соединения $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ (XIII), $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ (XIV) и $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot (H_2O \cdot HF)$ (XVII) получены несколько отличным способом: при смешивании горячих водных растворов солей $(NH_4)_2ZrF_6 : Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2 : 1) и $MgZrF_6 \cdot 2H_2O : Cs_2ZrF_6$ (1 : 1) соответственно.

Для синтеза $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot (H_2O \cdot HF)$ к 10% раствору $(CH_3)_4NOH$ небольшими порциями приливали фтористоводородную кислоту до кислой реакции (HF в избытке), затем добавляли $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ до мольного соотношения компонентов 4 : 1. После полного растворения тетрафторида циркония образовавшийся раствор медленно упаривали на водяной бане, а затем медленно охлаждали до ~ 20 °С. Полученные через несколько дней кристаллы при комнатной температуре постепенно разлагаются с образованием соединения α - $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$, выделяя «кислый» газообразный продукт, что фиксируется

покраснением универсальной лакмусовой бумаги, положенной рядом с кристаллами. Разложение полученных кристаллов ускоряется под действием рентгеновского излучения.

Монокристаллы α - $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ (XVIII) выделены путем перекристаллизации $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ из водного раствора.

Кристаллогидраты $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 2$) и соединение ZnZrF_6 получены методом термической дегидратации гексагидрата при его нагревании на дериватографе со скоростью 2.5 град/мин до температур соответственно 100, 130 и 300 °С, убыль массы при этом составила 9.7, 19.4 и 28.8 %, а соединение $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дегидратацией пентагидрата при нагревании до 200 °С. Все остальные исследованные в данной работе безводные соединения получены посредством термического разложения соответствующих кристаллогидратов.

Кристаллы $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (XX) получали растворением 2.67 г цирконила азотнокислого 2-водного (0.01 моль) в 13 мл. 10% HF при комнатной температуре. В полученный раствор последовательно вводили 3.82 г кристаллического $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (0.01 моль) и добавляли водный раствор, содержащий фторид аммония из расчета мольного отношения NH_4F к $\text{Zr}(\text{In})$ 4–5 : 1. При температуре 10–12 °С в холодильнике в течение двух суток из реакционной смеси образовались игольчатые кристаллы. Осадок отфильтровывали, на фильтре промывали небольшим количеством воды, а затем водноспиртовым раствором, высушивали при комнатной температуре.

2.2 Методы исследования синтезированных соединений

В ходе работы применялись следующие методы исследования: элементный, рентгеноструктурный (РСА), рентгенофазовый (РФА), дифференциальный термический и термогравиметрический анализ (ДТА–ТГА), а также дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Таблица 2.1 – Состав и некоторые условия синтеза соединений

| № | Состав | Исходные реагенты (мольное соотношение) | Форма и цвет кристаллов | Результаты элементного анализа (мас. %) |
|-------|--|--|---|--|
| I | $\alpha\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Перекристаллизация из водного слабокислого раствора $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Бесцветные, прозрачные объемные призмы | <i>Найдено:</i> Mg – 7.45, Zr – 28.60, F – 36.35, H ₂ O – 27.6 (по данным ТГ); <i>вычислено:</i> Mg – 7.52, Zr – 28.53, F – 35.74, H ₂ O – 28.1 |
| III | $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZrO}_2, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:1) | Бесцветные, прозрачные игольчатые кристаллы | <i>Найдено:</i> Mg – 9.9, Zr – 33.77, F – 42.5, H ₂ O – 13.58 (по данным ТГ); <i>вычислено:</i> Mg – 9.06, Zr – 34.34, F – 43.02, H ₂ O – 13.8 |
| V | $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZrO}_2, \text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сухой) (1:1) | Бесцветные, прозрачные гексагональные призмы | <i>Найдено:</i> Zn – 16.8, Zr – 28.04, F – 24.56, H ₂ O – 30.6 (по данным ТГ); <i>вычислено:</i> Zn – 17.2, Zr – 24.07, F – 30.16, H ₂ O – 28.57 |
| IX | $\alpha\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZrO}_2, \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:1) | Бесцветные, прозрачные объемные призмы | - |
| XII | $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZrO}_2, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1:0.5:1) | Бесцветные, прозрачные игольчатые кристаллы | <i>Найдено:</i> Mg – 4.7, Li – 2.6, Zr – 35.3, F – 43.9, H ₂ O – 13.5 (по данным ТГ); <i>вычислено:</i> Mg – 4.62, Li – 2.69, Zr – 35.0, F – 43.85, H ₂ O – 13.85 |
| XIII | $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2:1) | Бесцветные, прозрачные игольчатые кристаллы | <i>Найдено:</i> Mg – 4.8, NH ₄ – 7.5, Zr – 35.6, F – 44.8, H ₂ O – 7.3 (по данным ТГ); <i>вычислено:</i> Mg – 4.74, NH ₄ – 7.12, Zr – 35.97, F – 45.06, H ₂ O – 7.12 |
| XIV | $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Cs}_2\text{ZrF}_6$ (1:1) | Бесцветные, прозрачные тонкие гексагональные пластины | <i>Найдено:</i> Cs – 32.5, Mg – 3.4, Zr – 25.8; <i>вычислено:</i> Cs – 32.86, Mg – 3.43, Zr – 26, F – 31.84, H ₂ O – 5.84 |
| XV | $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZrO}_2, \text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{F}$ (1:0.5:1) | Бесцветные, прозрачные объемные призмы | <i>Найдено:</i> Zn – 10.5, Zr – 29.5, F – 43.33, H ₂ O – 13.34; <i>вычислено:</i> Zn – 18.2, Zr – 25.4; F + H ₂ O – 56.4 |
| XVI | $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZrO}_2, \text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1:1:1) | Бесцветные, прозрачные призмы | <i>Найдено:</i> K – 23.68, Li – 0.44, Zr – 33.34, F – 40.58, H ₂ O – 2.20 (по данным ТГ); <i>вычислено:</i> K – 23.72, Li – 0.43, Zr – 33.21, F – 40.45, H ₂ O – 2.19 |
| XVII | $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ | $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}, \text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4:1) | Бесцветные, прозрачные гексагональные призмы | N:Zr:F (2.1:1:6.9) |
| XVIII | $\alpha\text{-}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ | Двойная перекристаллизация $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ | Бесцветные, прозрачные гексагональные призмы | N:Zr:F (1.9:1:6) |
| XX | $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{F}$ (1:1:4-5) | Бесцветные, прозрачные игольчатые кристаллы | N:Zr:In:F (1.1:1:1:7.9) |

Элементный анализ

Содержание ионов (K^+ , Li^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+}) определяли с помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии на двухлучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo, США). Приготовление растворов осуществляли по стандартным методикам. Элементный анализ (Zr, In) проводили на рентгено-флуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-800 (Япония). Концентрацию элементов рассчитывали с использованием градуировочного графика.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы веществ снимали на дифрактометрах Bruker D8 ADVANCE (CuK_{α} -излучение, графитовый монохроматор) и STOE STADI P ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, Ge(111) – монохроматор). Идентификация фаз выполнена на основе банка данных PDF-2 по программам Search/Match, реализованным в комплексах EVA и WinXpow [171, 172]. Анализ рентгенограмм продуктов термодеструкции исследуемых соединений позволил установить наличие в образцах смеси ZrO_2 , MgF_2 и $MgO \cdot H_2O$ (I–IV); ZrO_2 и ZnO (V – VII, IX, X и XV); ZrO_2 , MgF_2 и LiF (XII); ZrO_2 и MgF_2 (XIII) и ZrO_2 (XVII, XVIII) (рисунки П.1–П.6 приложения).

Рентгеноструктурный анализ

Строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа с монокристаллических, двойниковых и поликристаллических объектов. Для монокристаллов и двойников измерения выполнены по стандартной методике на дифрактометрах фирмы Bruker SMART1000 CCD и Карра APEX2 (MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарных ячеек (эл. ячеек) проводили по программам SMART, SAINT и APEX2 [173–175]. Для двойниковых кристаллов проведено разделение на домены с помощью программ GEMINI и CELL_NOW [176, 177], а уточнение процентного содержания компонент двойников с использованием команд TWIN и BASF [178].

Поглощение рентгеновских лучей в кристаллах (II, III и XX) анализировалось с учетом индексов граней монокристаллов и по эквивалентным отражениям в кристаллах (I, V, IX, X, XII, XV–XX) [178, 179]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении (за исключением разупорядоченных атомов кислорода в структуре XII и кислорода, фтора и цезия в XIV). В структурах XVII–XIX атомы водорода метильных групп «помещены» в геометрически идеализированные позиции с расстояниями C–H = 0.98 Å и с $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ и уточнены в модели «наездника». В остальных структурах атомы водорода локализованы из разностных синтезов Фурье и включены в окончательное уточнение с $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(X_i)$, где $U_{eq}(X_i)$ – эквивалентные тепловые параметры атома, с которым связан атом водорода (X – O, F). Расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXTL [180, 181]. Определение кристаллических структур (XI, XIII) и уточнение (IV, VI, VII, VIII) проводили по порошковым рентгенодифракционным данным. Для IV, VI, XI и XIII эксперимент проводили на дифрактометре STOE STADI P в геометрии «на просвет» с использованием позиционно-чувствительного детектора, а для VII и VIII – на дифрактометре фирмы Bruker D8ADVANCE в вакууме (5×10^{-2} mbar) с использованием температурной камеры Anton Paar ТТК-450. Вакуум в камере поддерживался в режиме постоянной откачки воздуха.

Индицирование рентгенограмм выполнено с помощью программ, входящих в комплекс WinXPow [182]. Анализ рентгенограмм и уточнение структур методом Ритвельда проведены с применением программы JANA2006 [183]. Для уточнения кристаллических структур в качестве структурной модели использовали $FeZrF_6$ [184] для IV и VIII, $CuZrF_6 \cdot 4H_2O$ [56] для VI и $CoZrF_6$ [60] для VII. Результаты уточнения для IV, VI, IX, X, XI и XII приведены ниже на рисунках 2.1, 2.3–2.7, а профильное уточнение параметров эл. ячейки соединения $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ – на рисунке 2.2. Структуры XI и XIII были решены на основе порошковых рентгенодифракционных данных комбинацией методов тяжелого атома и *ab initio* в прямом пространстве (метод Монте-Карло, алгоритм параллельной закалки),

реализованных в программных комплексах JANA2006 [183] и FOX [185]. При уточнении структуры XI тепловые параметры тяжелых атомов Zr и Zn и легких атомов F и O приравнивались друг к другу, в остальных структурах уточнение проведено с фиксированными тепловыми параметрами всех атомов.

Параметры эксперимента и уточнения представленных в данной работе структур, а также основные геометрические параметры указаны в приложении в таблицах П.1–П.29. Поскольку сведения о структурах всех исследуемых в работе соединений уже опубликованы и депонированы в Международный банк структурных данных CSD, а также в Кембриджский банк данных CCDC [186], то для сокращения объема приложения координаты атомов этих структур не приводятся. Исключение представляет структура XIV, для которой в таблице П.19 приложения дополнительно указаны координаты атомов, заселенности их позиций (q) и изотропные эквивалентные температурные параметры. В процессе работы с помощью PCA были изучены 20 координационных соединений циркония, 12 из которых определены впервые. Кристаллографические характеристики и некоторые параметры рентгеноструктурного эксперимента изученных соединений приведены в таблице 2.2.

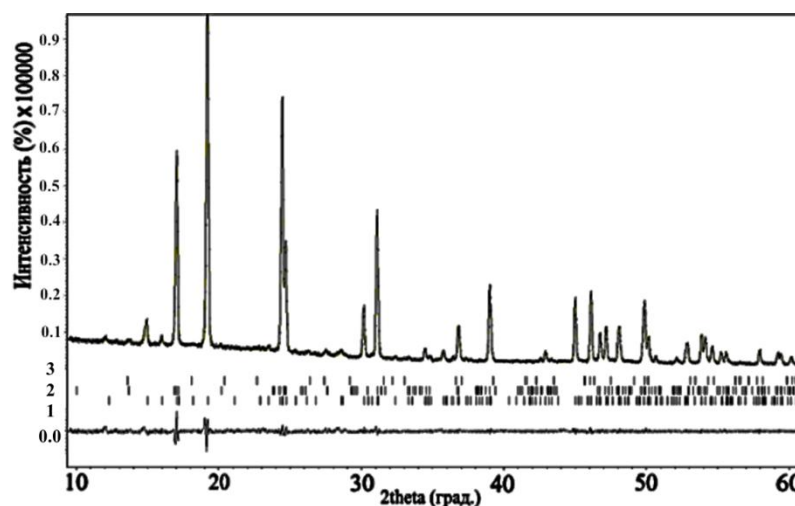


Рисунок 2.1 – Результаты профильного уточнения методом Ритвельда рентгенограммы соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) при $T = 20^\circ\text{C}$. $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) и ZnZrF_6 (гекс.) (3)

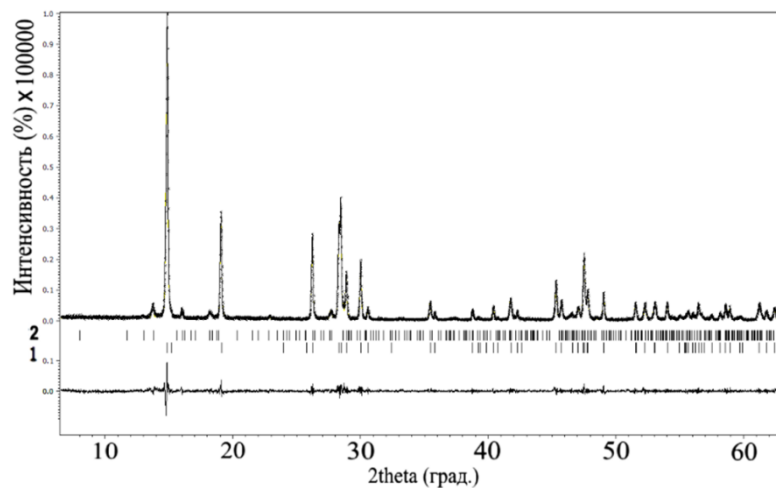


Рисунок 2.2 – Результаты профильного уточнения методом Ритвельда рентгенограммы соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) при $T = 20^\circ\text{C}$. $\text{ZnZrF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)

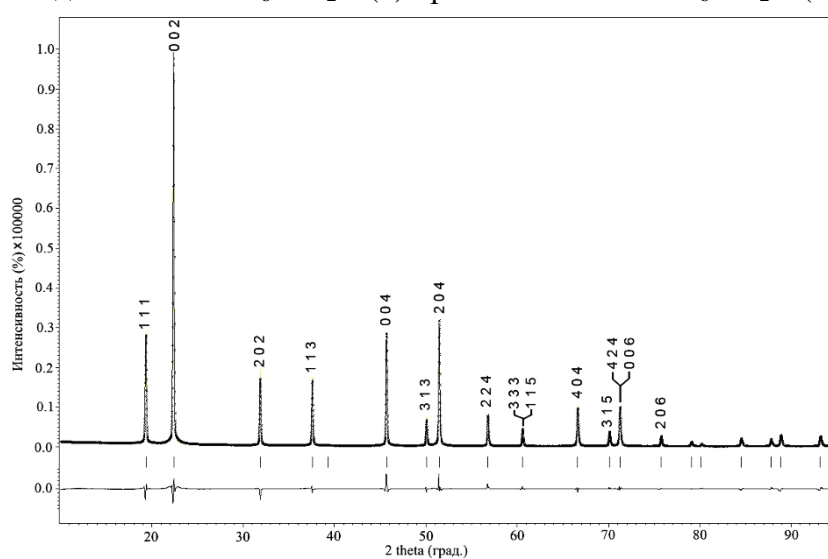


Рисунок 2.3 – Результаты профильного уточнения методом Ритвельда рентгенограммы соединения MgZrF_6 (IV) при $T = 20^\circ\text{C}$

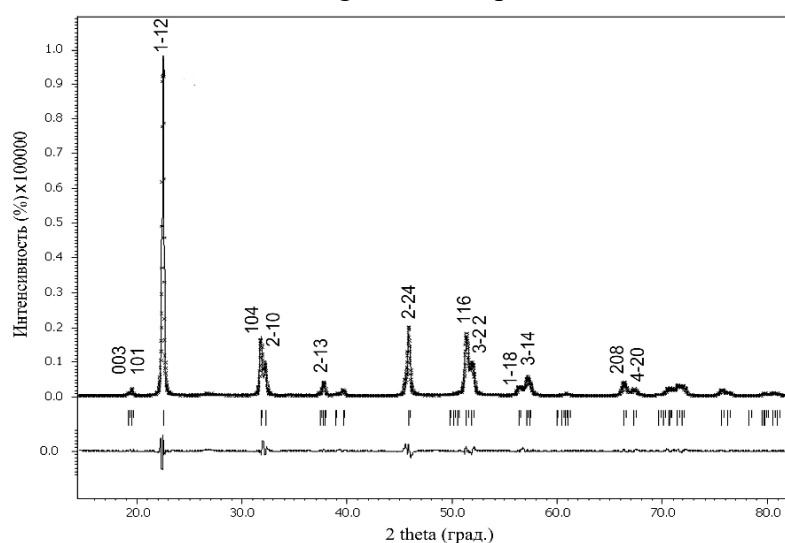


Рисунок 2.4 – Результаты профильного уточнения методом Ритвельда рентгенограммы соединения ZnZrF_6 (VII) при $T = 20^\circ\text{C}$

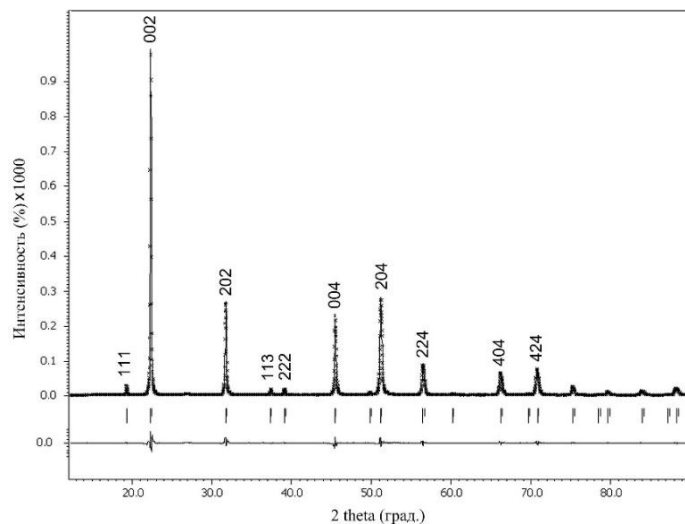


Рисунок 2.5 – Результаты профильного уточнения методом Ритвельда рентгенограммы соединения ZnZrF_6 (VIII) при $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$

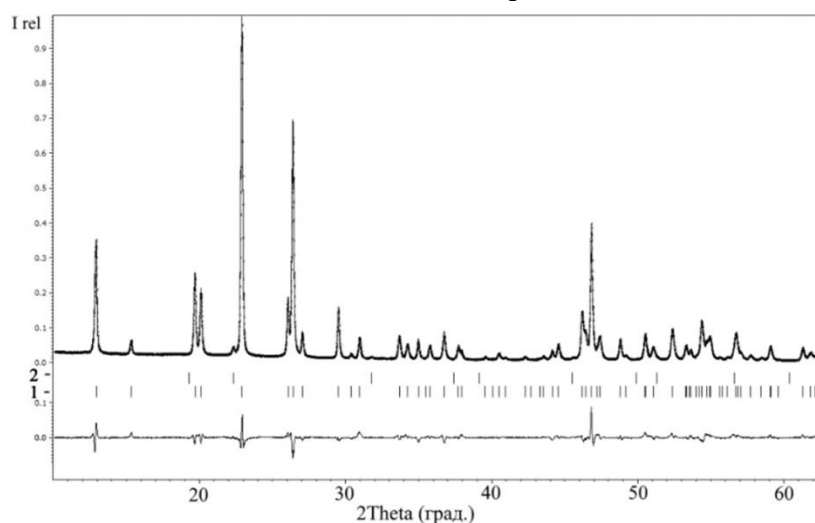


Рисунок 2.6 – Результаты профильного уточнения методом Ритвельда рентгенограммы соединения $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$. ZnZr_2OF_8 (2)

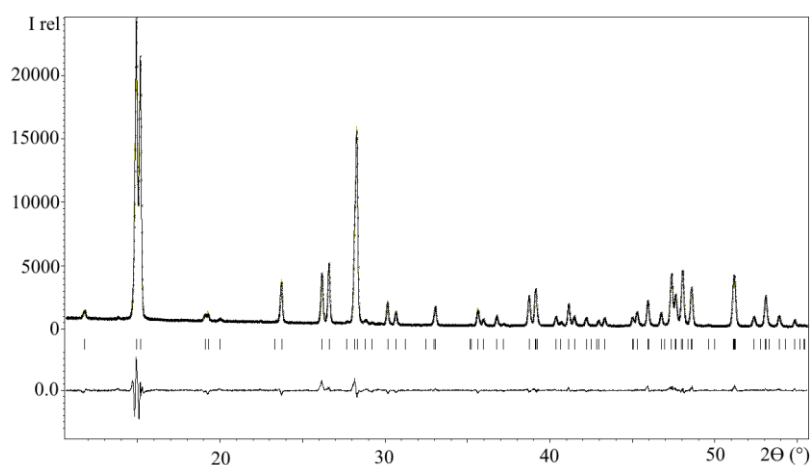


Рисунок 2.7 – Результаты профильного уточнения методом Ритвельда рентгенограммы соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XII) при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализы

Дериватограммы записывали на дериватографе Q-1000 MOM. Нагревание образцов проводили в платиновых тиглях при скоростях нагревания 2.5 и 5 град/мин в атмосфере воздуха. Навески образцов брались в пределах от 130 до 260 мг. В качестве эталона использовали прокаленный Al_2O_3 .

Дифференциальная сканирующая калориметрия

ДСК проводили на анализаторе DSC 204 F1 (NETZSCH) в открытом платиновом тигле в атмосфере воздуха, а также на приборе STA-449C (NETZSCH) в платиновом тигле с крышкой в атмосфере аргона при скоростях нагревания образцов 2.5 и 5 град/мин.

ЯМР-спектроскопия

Спектры ЯМР (1H , ^{19}F) исследуемых образцов записывали на многоядерном цифровом спектрометре для твердого тела фирмы Bruker AV-300 (Германия) (300.13 и 282.404 МГц – для ядер 1H и ^{19}F соответственно). Диапазон температур ЯМР-исследований для каждого образца выбирался индивидуально, с учетом данных термогравиметрии. Минимальная температура в экспериментах составляла ~ 150 К, а максимальная – $570 \text{ К} \pm 2^\circ$. Вычисление второго момента спектра ЯМР (в кГц^2) проводили по оригинальной программе с использованием формул, приведенных в [187]. Ошибка измерения второго момента и ширины резонансной линии ΔH (на половине высоты в кГц) не превышала 10 и 2 % соответственно. В качестве эталонов при измерении химических сдвигов (ХС) сигналов в спектрах ЯМР ^{19}F использовали $CFCl_3$, а в спектрах ЯМР 1H – тетраметилсилан (ТМС). Для экспериментов с вращением под магическим углом (ВМУ) использовался стандартный датчик с диаметром ротора 4 мм, скорость вращения составляла 10–18 кГц. Ошибка определения ХС в спектрах ЯМР ВМУ не превышала 1 м.д, для статических спектров ЯМР $\pm 5 \div 10$ м.д.

Таблица 2.2 – Кристаллографические данные изученных соединений и некоторые параметры рентгеноструктурного эксперимента

| № соединения | Соединение | T, К | Простр. группа | <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å) | α , β , γ (°) | Z; V (Å ³) | R ₁ / wR ₂ (R _p / R _{wp}) | Объект | Код в базе данных CSD/CCDC |
|--------------|---|---------|-----------------------------------|---|---|------------------------|--|-----------------|----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| I | α -MgZrF ₆ ·5H ₂ O | 293 (2) | <i>C2/m</i> | <i>a</i> = 15.510(4), <i>b</i> = 7.4733(2), <i>c</i> = 8.8484(2) | β = 124.043(1) | 4; 849.85(4) | 0.0150/0.0370 | Монокр. | 432815 |
| II | β -MgZrF ₆ ·5H ₂ O | 173 (2) | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>a</i> = 7.4573(2), <i>b</i> = 8.5561(3), <i>c</i> = 8.6385(3) | α = 97.119(1), β = 114.440(1), γ = 115.062(1) | 1; 423.58(2) | 0.0149/0.0386 | Двойниковый кр. | 432816 |
| III | MgZrF ₆ ·2H ₂ O | 296 (2) | <i>Cccm</i> | <i>a</i> = 7.0334(7), <i>b</i> = 11.412(1), <i>c</i> = 7.3834(8) | α = β = γ = 90 | 4; 592.60(1) | 0.0236/0.0614 | Монокр. | 432817 |
| IV | MgZrF ₆ | 293 (2) | <i>Fm</i> $\bar{3}m$ | <i>a</i> = 7.9330(9) | α = β = γ = 90 | 4; 499.4(2) | 0.0478/0.0651 | Порошок | 432818 |
| V | ZnZrF ₆ ·6H ₂ O | 173 (2) | <i>R</i> $\bar{3}$ | <i>a</i> = <i>b</i> = 9.8040(5), <i>c</i> = 10.1297(6) | α = β = 90, γ = 120 | 3; 843.21(8) | 0.0133/0.0401 | Двойниковый кр. | 1959778 |
| VI | ZnZrF ₆ ·4H ₂ O | 293 (2) | <i>P2</i> ₁ / <i>c</i> | <i>a</i> = 5.760(2), <i>b</i> = 10.377(4), <i>c</i> = 7.510(3) | β = 106.543(2) | 2; 430.5(2) | 0.0468/0.0622 | Порошок | 1966239 |
| VII | α -ZnZrF ₆ | 293 (2) | <i>R</i> $\bar{3}$ | <i>a</i> = <i>b</i> = 5.5720(8), <i>c</i> = 13.8940(2) | α = β = 90, γ = 120 | 3; 373.6 (2) | 0.1057/0.1387 | Порошок | 1966240 |
| VIII | β -ZnZrF ₆ | 413 (2) | <i>Fm</i> $\bar{3}m$ | <i>a</i> = 7.9884(9) | α = β = γ = 90 | 4; 509.8 (1) | 0.0742/0.1033 | Порошок | 1966368 |
| IX | α -ZnZrF ₆ ·5H ₂ O | 296 (2) | <i>C2/m</i> | <i>a</i> = 15.5092(7), <i>b</i> = 7.4777(3), <i>c</i> = 8.7974(4) | β = 123.641(1) | 4; 849.39(6) | 0.0144/0.0385 | Монокр. | 1963187 |
| X | β -ZnZrF ₆ ·5H ₂ O | 173 (2) | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>a</i> = 7.4599(2), <i>b</i> = 8.5499(3), <i>c</i> = 8.6539(3) | α = 97.643(1), β = 114.405(1), γ = 115.027(1) | 2; 422.57(2) | 0.0157/0.0463 | Двойниковый кр. | 1963188 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------|--|---------|--------------|--|---|---------------|----------------|---------------------|----------|
| XI | $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 293 (2) | $Cmce$ | $a = 11.5409(2),$ $b = 13.6604(3),$ $c = 5.23240(8)$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | 8; 824.91(2) | 0.0639/0.0861 | Порошок | 1963184 |
| XII | $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 173 (2) | $P\bar{1}$ | $a = 6.7199(3),$ $b = 6.8353(3),$ $c = 7.3994(3)$ | $\alpha = 115.772(2),$ $\beta = 89.941(2),$ $\gamma = 104.934(2)$ | 1; 293.31(2) | 0.0292/0.0620 | Двойни ковый кр. | 187848 |
| XIII | $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 173 (2) | $Pbam$ | $a = 11.8422(1),$ $b = 6.6924(1),$ $c = 7.4906(1)$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | 2; 593.65(1) | 0.0599/0.0794 | Порошок | 434626 |
| XIV | $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 173 (2) | $Pnma$ | $a = 13.2770(3),$ $b = 7.5294(2),$ $c = 12.2751(3)$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | 4; 1227.12(5) | 0.0314/0.0788 | Монокр. | 432323 |
| XV | $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 173 (2) | $P2_1/n$ | $a = 6.7533(1),$ $b = 10.1857(1),$ $c = 11.7694(2)$ | $\beta = 94.998(1)$ | 2; 806.50(2) | 0.0178/ 0.0480 | Монокр. | 1963248 |
| XVI | $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 173 (2) | $P2_1$ | $a = 7.4807(2),$ $b = 10.9578(3),$ $c = 20.3820(6)$ | $\beta = 97.1040(10)$ | 2; 1657.93(8) | 0.0261/0.0632 | Двойни ковый кр. | 422946 |
| XVII | $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ | 173 (2) | $Pbcn$ | $a = 11.3216(4),$ $b = 25.588(1),$ $c = 11.2181(4)$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | 8; 3249.9(2) | 0.0295/0.0645 | Монокр. | PESPUA |
| XVIII | $\alpha\text{-}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ | 173 (2) | $R\bar{3}$ | $a = b = 8.1619(3),$ $c = 20.2620(2)$ | $\alpha = \beta = 90,$ $\gamma = 120$ | 3; 1168.9(1) | 0.0206/0.0518 | Монокр. | PESPIO |
| XIX | $\beta\text{-}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ | 398 (2) | $Fm\bar{3}m$ | $a = 11.658(1)$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | 4; 1584.2(3) | 0.0186/0.0587 | Монокр. | PESPIO01 |
| XX | $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | 173 (2) | $P\bar{1}$ | $a = 7.4917(3),$ $b = 9.0546(4),$ $c = 10.3362(4)$ | $\alpha = 72.748(2),$ $\beta = 89.926(2),$ $\gamma = 72.356(2)$ | 2; 635.07(5) | 0.0351/0.0749 | Монокр. | 429371 |

ИК-спектроскопия

ИК-спектры поглощения исследуемых соединений регистрировали в области 100–4000 см^{-1} с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония) и Bruker Vertex-70 с разрешением 2 см^{-1} при комнатной температуре. Образцы для регистрации перетирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния и перемешивали с вазелиновым маслом до образования суспензии, которую наносили на подложку из KBr или стекло KRS.

Полученные в ходе данной работы ИК-спектры соединений представлены ниже на рисунках 2.7–2.15 (* отмечены полосы вазелинового масла). Отнесение основных частот колебаний приведено в таблице 2.3 с учетом работ [92, 93, 188–209]. Во всех спектрах присутствуют полосы поглощения с частотами в диапазоне 394–600 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям фторидоцирконатных группировок.

В ИК-спектрах кристаллогидратов I, III, V, VI, IX, XII–XVII, XX регистрируются полосы поглощения валентных $\nu(\text{OH})$ и деформационных $\delta(\text{HOH})$ колебаний молекул воды, находящиеся в пределах от 3644 до 3206 см^{-1} и от 1694 до 1590 см^{-1} соответственно. Однако в спектрах кристаллогидратов XIII, XV и XX, содержащих в структуре катионы NH_4^+ , колебания $\nu(\text{OH})$ молекул H_2O частично перекрываются с $\nu_3(\text{NH}_4^+)$ и $\delta(\text{NH}_4^+)(\nu_2 + \nu_4)$ катионов аммония, области колебаний которых лежат в пределах 3200–3350 см^{-1} 3100–3000 см^{-1} и 3206–3102 см^{-1} соответственно. Полосы поглощения, отвечающие $\delta(\text{NH}_4^+)(\nu_4)$, находятся в пределах 1470–1416 см^{-1} . В структуре фторидоцирконата XVII молекулы H_2O связаны с HF водородными связями, образуя аддукт, поэтому его ИК-спектр отличается от спектров обычных кристаллогидратов. Колебаниям группировки $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$ отвечает ряд полос: интенсивная несколько уширенная полоса поглощения с максимумом при 3320 см^{-1} , три уширенные полосы поглощения средней интенсивности в области 2800–1700 см^{-1} , а также уширенная полоса при 1134 см^{-1} . Катиону $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ в ИК-спектрах координационных соединений XVII и XVIII соответствует ряд узких и интенсивных полос поглощения, положение которых находится в согласии с данными [194] (см. таблица 2.3).

Либрационные колебания координированных катионами двухвалентного металла (Mg и Zn) молекул воды отмечаются в спектрах фторидоцирконатов I, III, V, VI, IX, XII–XV, они лежат в пределах от 845 до 600 см^{-1} . В структуре XX молекулы H_2O находятся в координации In^{3+} , их либрационным колебаниям в спектре соответствуют моды с максимумами при 903, 812 и 590 см^{-1} . Также следует отметить, что отличительной особенностью спектра XX является наличие широких слабовыраженных полос при 2181–2151 и 1815 см^{-1} , которые мы отнесли согласно [207] к составным частотам деформационных колебаний молекул воды и либрационным колебаниям молекул воды. В спектре соединения XVI колебания $\rho(\text{H}_2\text{O})$ отсутствуют, что свидетельствует о кристаллизационном характере молекул H_2O в структуре.

Для соединений I, IV, VII, IX, XVII и XVIII дополнительно были получены ИК-спектры в низкочастотной области. В диапазоне от 600 до 100 см^{-1} в спектрах соединений I, IV, VII и IX находятся валентные и деформационные колебания фторидоцирконатной цепи и группировки, созданной катионом $\text{Mg}(\text{Zn})$, а в спектрах XVII и XVIII – валентные и деформационные колебания октаэдрических групп $[\text{ZrF}_6]$, а также колебания δNC_4 и ρCH_3 .

Таблица 2.3 – Отнесение полос поглощения (см^{-1}) в ИК-спектрах полученных соединений*

| I | III | IV | V | VI | VII | IX | XII | XIII | XIV | XV | XVI | XVII | XVIII | XX | Отнесения |
|--------------|--------------|-----|-----------------------|--------------|-----|------------------------|----------------------|------|----------------------|--------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|--|
| 3526 3360 | 3626 3584 | - | 3478- 3431 3256 | 3456 3431 | - | 3310-3217 3520-3353 | 3593 3545 3439 | 3560 | 3644 3478 3304 | 3478 3443 | 3605 3474 | 3320 | - | 3464 3206 | $\nu(\text{H}_2\text{O})$ |
| - | - | - | - | - | - | - | - | 3250 | - | 3304 | - | - | - | 3206 | $\nu_3(\text{NH}_4^+)$ |
| - | - | - | - | - | - | - | - | 3075 | - | 3100 | - | - | - | - | $\delta(\text{NH}_4^+)(\nu_2+\nu_4)$ |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3032 2978 | 3017 | - | $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2934 2834 | 2954 2854 | - | $\nu_{\text{sym}}\text{CH}_3$ |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2680 2172 | - | - | νHF |
| 1668 1637 | 1635 | - | 1647 | 1657 | - | 1650 1613 | 16801 638 | 1661 | 1694 1651 | 1651 1645 1633 | 1633 | 1705 | - | 1660 1590 | $\delta\text{H}_2\text{O}$ |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1498 | 1492 | - | δCH_3 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1413 | 1406 | - | γCH_3 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | 1416 | - | 1445 1443 1425 | - | - | - | 1430 1470 | $\nu_4(\text{NH}_4^+)$ |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1297 | 1301 | - | ωCH_3 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1133 | - | - | $\delta_{\parallel}\text{HF}, \delta_{\perp}\text{HF}$ |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1080 | - | - | twCH_3 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 956 924 | 960 951 | - | $\nu_{\text{as}}\text{NC}_4$ |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 725 | - | - | $\nu_{\text{sym}}\text{NC}_4$ |
| 740 592 | 740 | - | 660 | 650 | - | 752, 686 615 | 667 | 750 | 670 | 845 700 621 579 | - | - | - | 903 812 590 | $\rho(\text{H}_2\text{O})$ |
| - | - | - | - | - | - | 424(427) | - | - | - | - | - | 580 | 580 | - | $\nu_s \text{ZrF}_k$ |
| 509 | 509 | 543 | 490 | 497 | 522 | 500 (497) | 501 | 500 | 600 490 | 513 465 417 | 501 | 499 | 487 | 428 436 | $\nu_{\text{as}}\text{ZrF}_k$ (для XIX – $\nu_{\text{as}}\text{MeF}_k$) |

| Окончание таблицы 2.3 | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----|-------------|-------------|-------------|-----------|-----|------|-------------|----|-------------|------|-------|-----|---|
| I | III | IV | V | VI | VII | IX | XII | XIII | XIV | XV | XVI | XVII | XVIII | XX | Отнесения |
| – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 456 | 458 | – | δ_{NC_4} |
| 455 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | $\nu_{\text{as}}\text{F}_{\text{M}2}, \nu_{\text{as}}\text{F}_{\text{M}2}$ |
| – | – | – | 420 | 400 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | $\nu_{\text{as}}\text{ZnO}_n$ |
| 395 | 419 | – | – | – | – | 394(396) | 417 | 405 | 436, 397 | – | 368, 386 | – | – | 399 | $\nu_{\text{as}}\text{ZrF}_{\text{M}2}-\text{F}_{\text{M}2}$ (для XIX – $\nu_{\text{as}}\text{MeF}_{\text{M}2}-\text{F}_{\text{M}2}$) |
| – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 380 | – | – | ρCH_3 |
| 356 | 360 | 369 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | $\nu_{\text{as}}\text{Mg}(\text{Zn})\text{F}_2$ |
| 323 | – | – | – | – | – | 316 (235) | – | – | – | – | – | – | – | – | $\delta_{\perp\text{-sciss}}\text{ZrF}_{\text{M}2}+\text{ZrF}_{\text{K}2}$ $\delta_{//\text{-sciss}}\text{ZrF}_{\text{M}2}+\text{ZrF}_{\text{K}2}$ |
| 275 | – | 220 | 248, 207 | 232,1 95 | 268, 180 | 269 (272) | – | – | – | – | – | 223 | – | – | $\gamma\text{ZrF}_{\text{K}4}$ |
| 255 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | $\delta\text{Mg}(\text{Zn})\text{F}_2$ |
| – | – | – | – | – | – | 233(235) | – | – | – | – | – | – | – | – | $\delta_{\text{sciss}}\text{ZrF}_{\text{n}(\text{K})}+\delta_{\text{tw}}\text{ZrF}_{\text{n}(\text{M})}$ |
| 210 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | $\gamma\text{ZrF}_{\text{K}2}-\text{ZrF}_{\text{K}2}$ |
| – | – | – | – | – | – | 167 (170) | – | – | – | – | – | – | – | – | $\delta_{\text{rock}}\text{ZrF}_4(\text{M})$ |
| – | – | – | 126 | 134 | 125 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | $\delta_{\text{tw}}\text{ZrF}_6$ |

* Интенсивности полос не указаны, так как вид спектров представлен на рисунках 2.8–2.16.

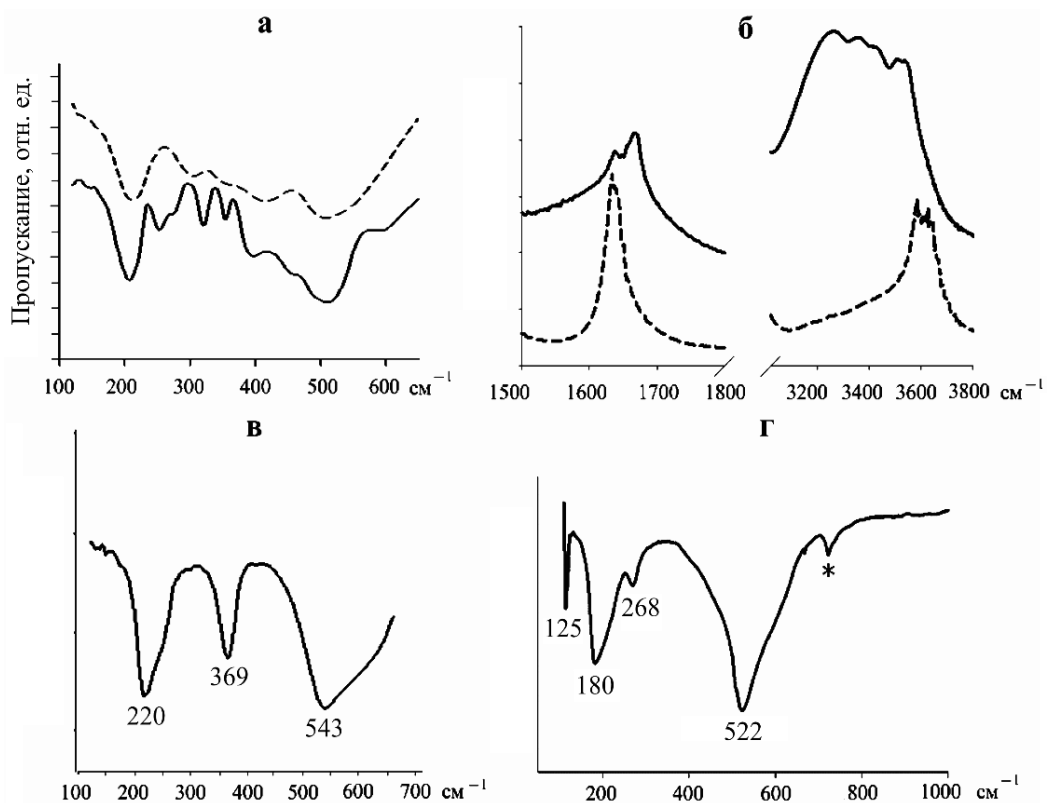


Рисунок 2.8 – ИК-спектры соединений α - $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I) (сплошная линия) и $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) (пунктир) в низкочастотной области – а) и в более высокочастотной области – б); ИК-спектр соединений MgZrF_6 (IV) – в) и ZnZrF_6 (VIII) – г)

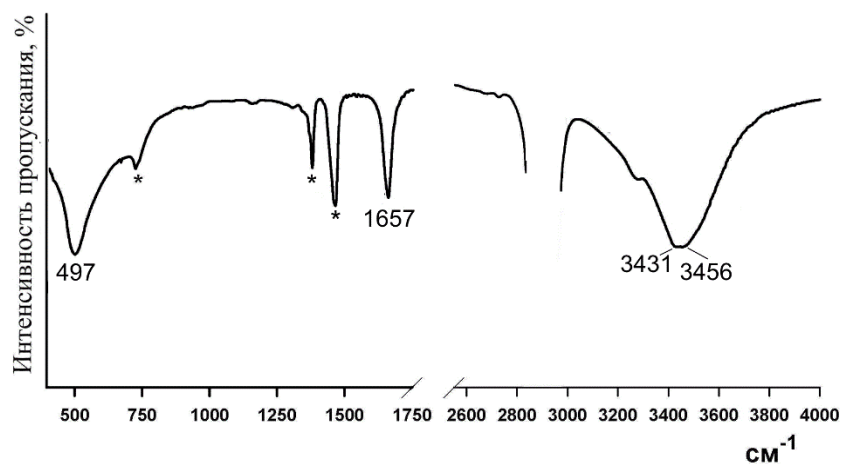


Рисунок 2.9 – ИК-спектр поглощения соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VI)

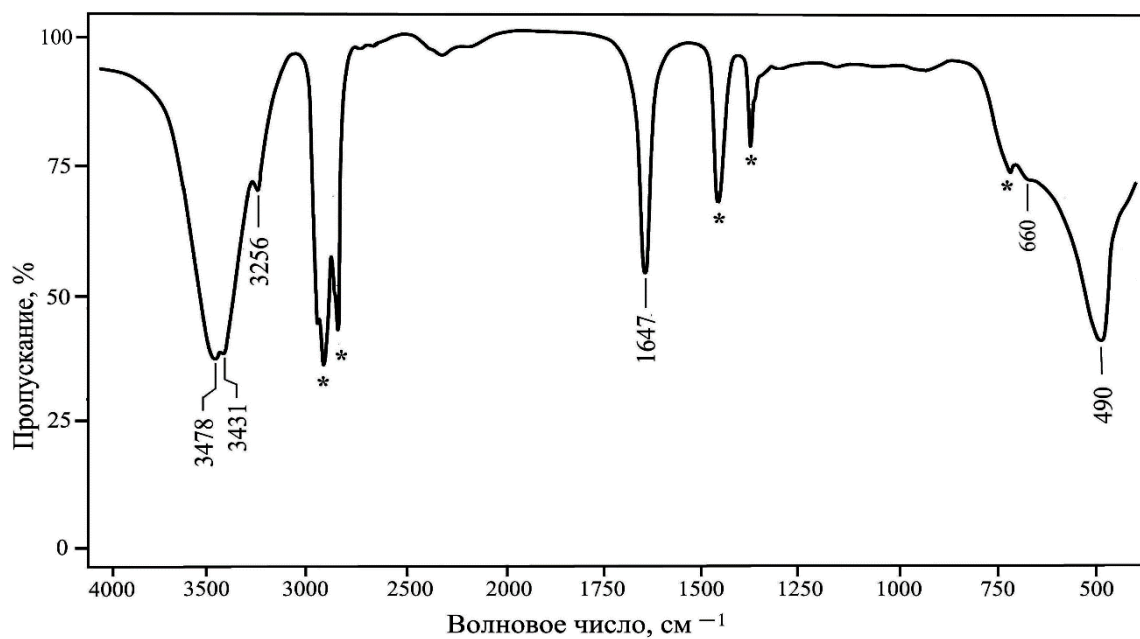


Рисунок 2.10 – ИК-спектры поглощения соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (V)

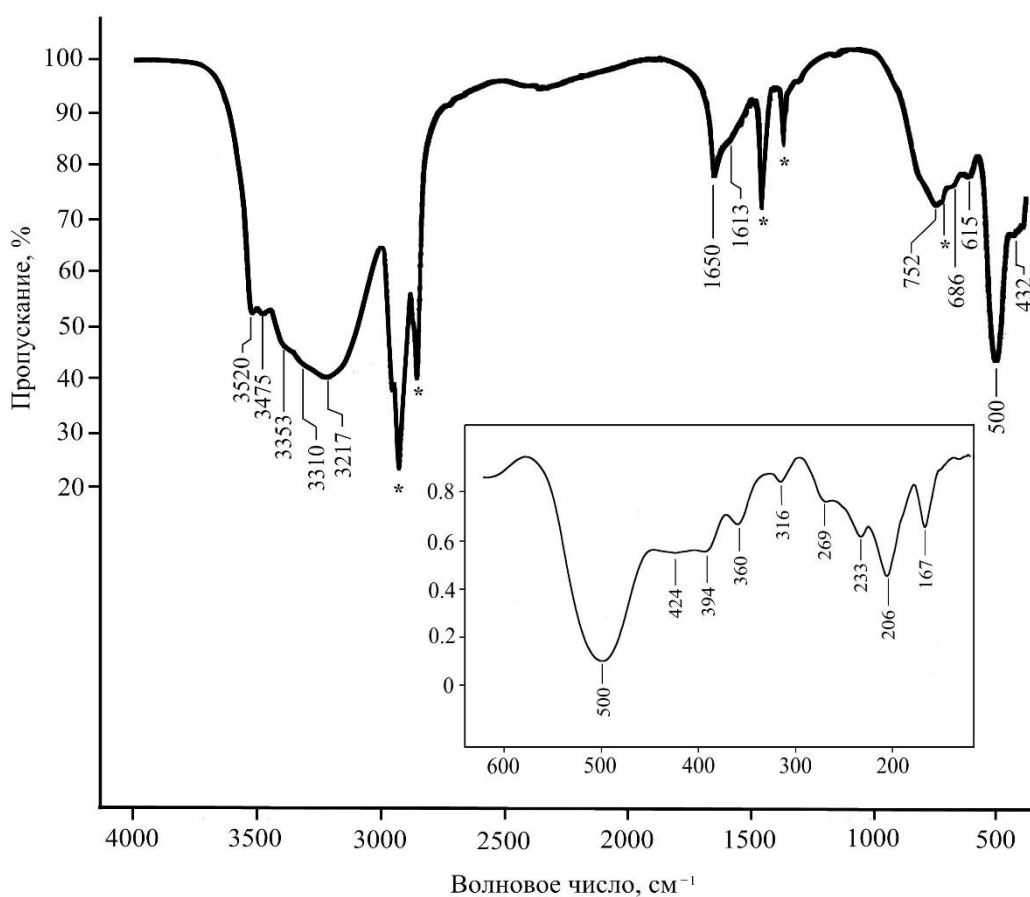


Рисунок 2.11 – ИК-спектр поглощения кристаллогидрата $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (IX) – а),
низкочастотная область ИК-спектра поглощения кристаллогидрата $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (IX)– б)

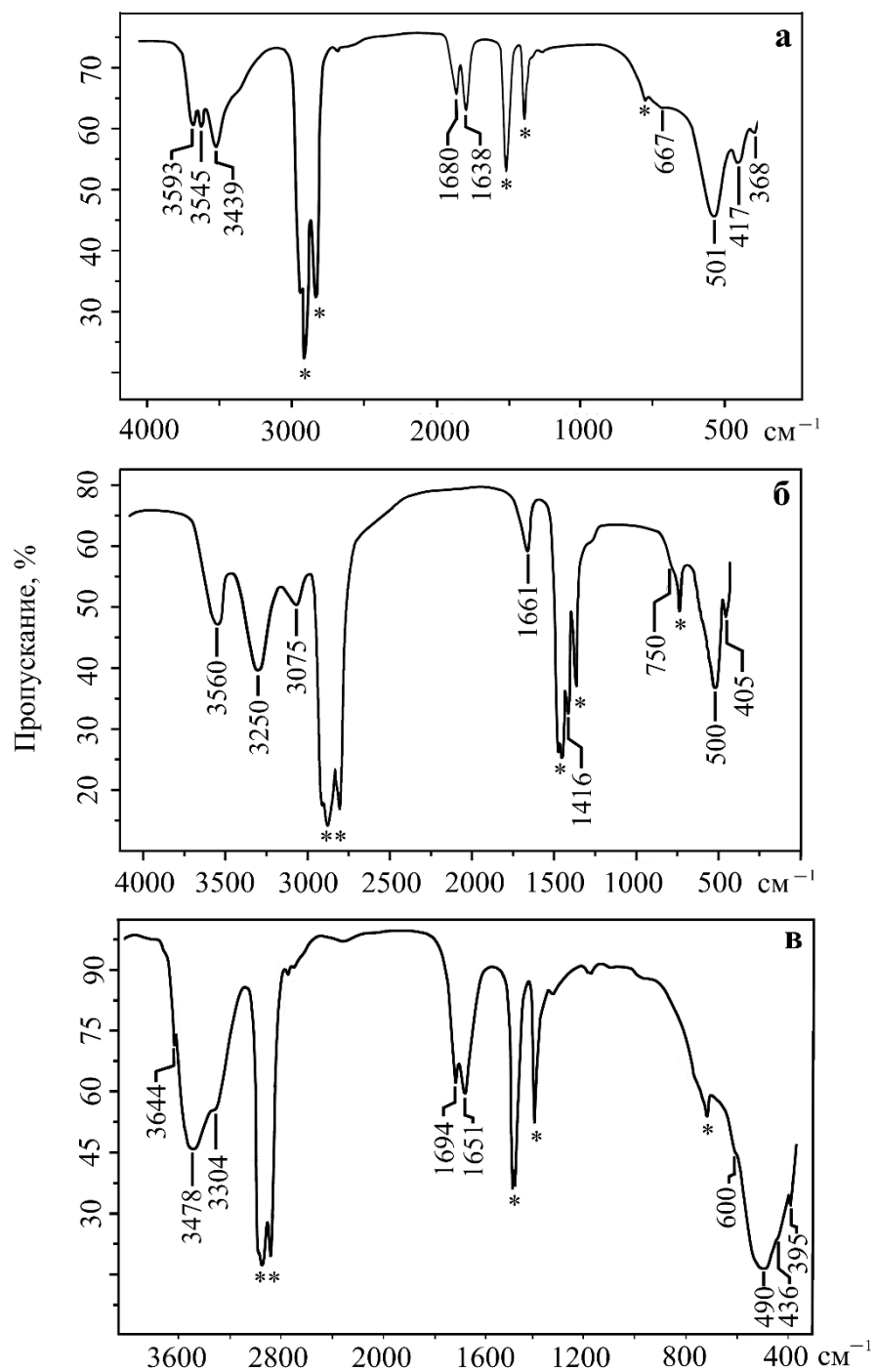


Рисунок 2.12 – ИК-спектры соединений $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XII) – **а**), $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XIII) – **б**) и $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XIV) – **в**)

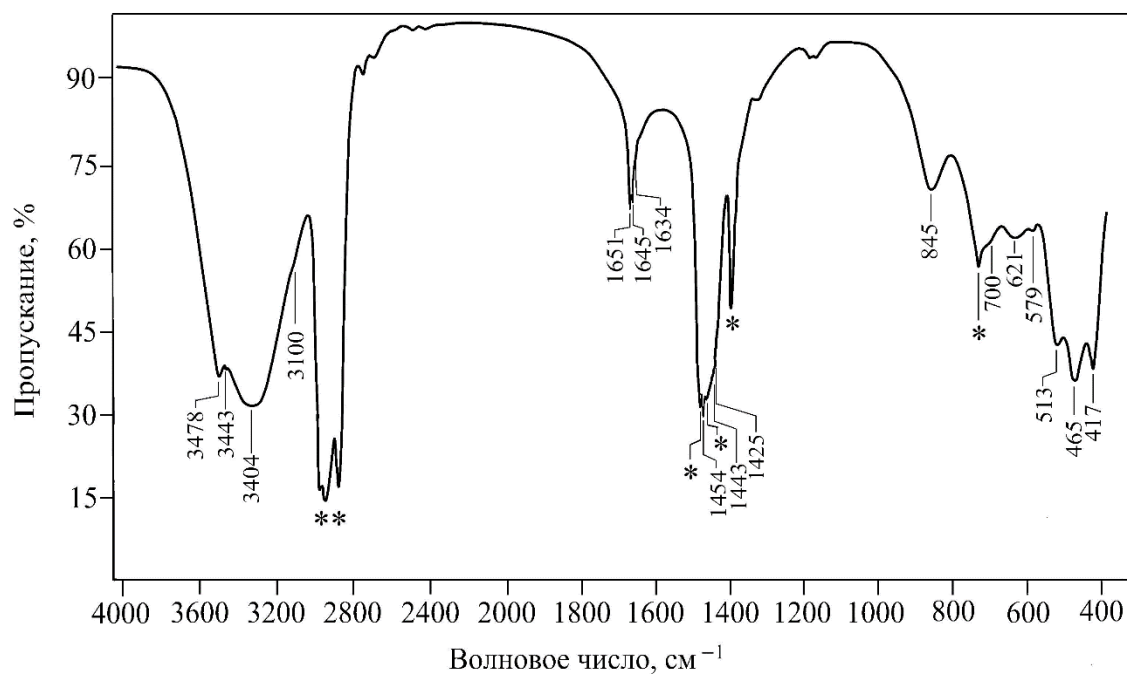


Рисунок 2.13 – ИК-спектр поглощения соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XV)

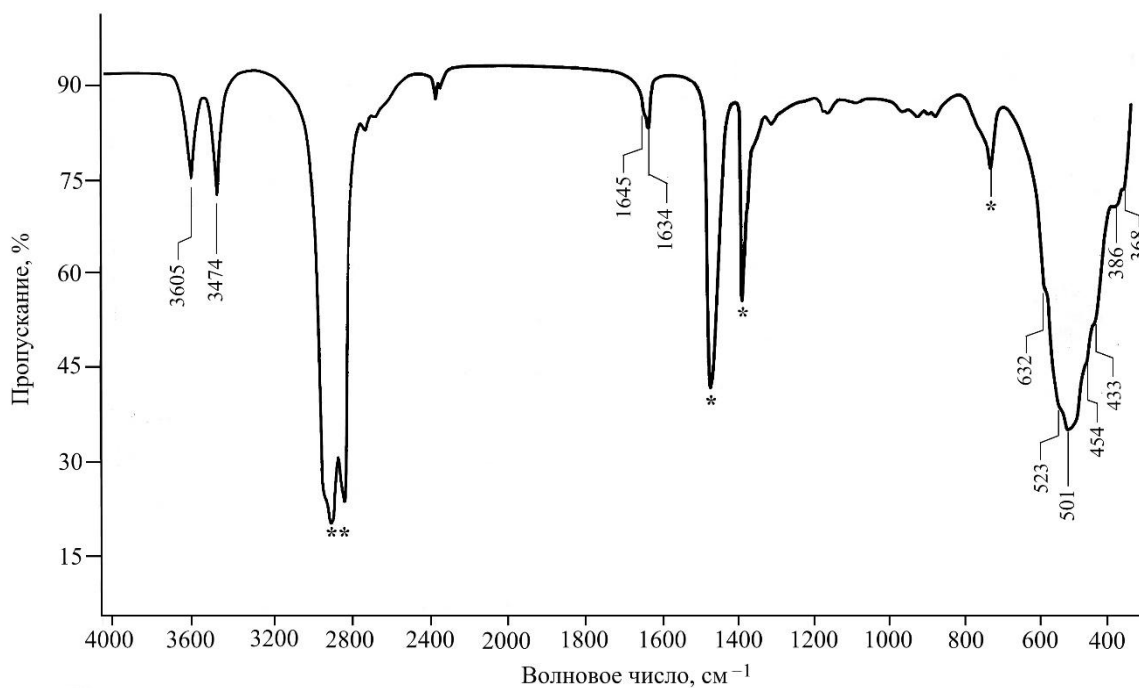


Рисунок 2.14 – ИК-спектр поглощения кристаллогидрата $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XVI)

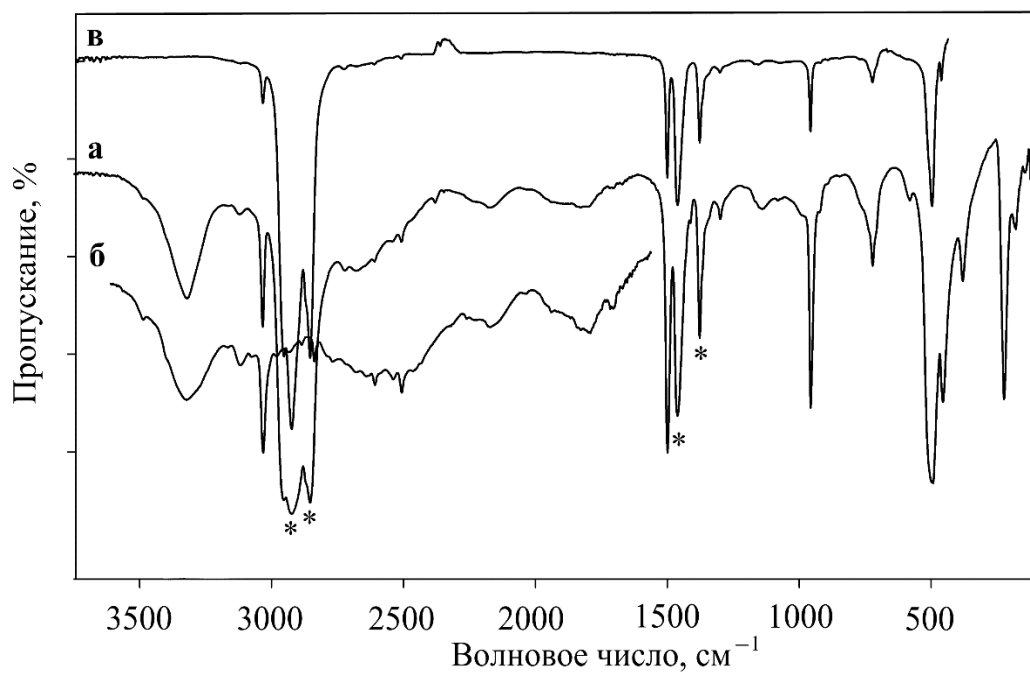


Рисунок 2.15 – ИК-спектры соединения $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot (H_2O \cdot HF)$ (XVII):
 в вазелиновом масле – **а**) и в перфторированном масле – **б**); соединения $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$ (XVIII)
 в вазелиновом масле – **в**)

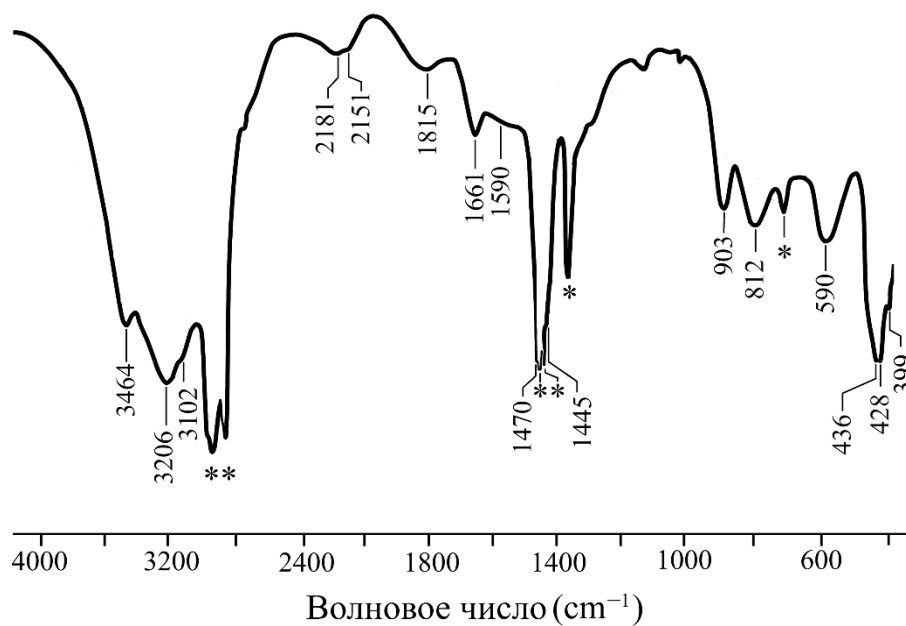


Рисунок 2.16 – ИК-спектр соединения $NH_4InZrF_8 \cdot 7 H_2O$ (XX)

ГЛАВА 3 ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ(IV) ПРИ ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ И ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ

3.1 Гексафторидоцирконаты магния $MgZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 5, 2, 0$): строение, фазовые переходы, термическая устойчивость

В этом разделе рассмотрено влияние природы внешнесферного катиона и степени его гидратации на строение кристаллогидратов $M^{II}ZrF_6 \cdot nH_2O$. В качестве M^{2+} были выбраны катионы магния (ns^2 -элемент) и цинка ($(n-1)d^{10}ns^2$ -элемент), имеющие близкие ионные радиусы, но отличающиеся энтальпией гидратации и характером взаимодействия $M^{2+} - H_2O$ (долей ковалентной составляющей $M^{2+} - H_2O$).

3.1.1 Фторидоцирконаты составов α - $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ и β - $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$

Кристаллогидрат $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ (I) при комнатной температуре характеризуется моноклинной C-центрированной элементарной ячейкой (α -фаза) [210] и изотипен соединению $MnZrF_6 \cdot 5H_2O$ [51, 52].

При определении данной структуры из-за разупорядочения части атомов водорода перед нами, как и перед авторами структуры $MnZrF_6 \cdot 5H_2O$, стояла проблема выбора пространственной группы соединения. Авторы сначала по рентгеновским дифракционным данным без локализации атомов водорода определили структуру в группе $C2/m$ ($B2/m$ в оригинальной работе) [51], а затем по нейтронографическим дифракционным данным и на основе локализации атомов H понизили симметрию структуры до $C2$ ($B2$ в оригинальной работе) [52].

В структуре I в группе $C2/m$ атомы кислорода молекул воды O(1), O(3) и O(4) расположены на плоскостях m (позиция Вайкоффа 4i), а атом O(2) находится в общей позиции (позиция Вайкоффа 8i). На разностных синтезах электронной

плотности вблизи атома O(1) наблюдалось два пика, расположенных на плоскости m и отвечающих за положение атомов водорода, и по тройке пиков вблизи остальных атомов кислорода, что свидетельствовало о разупорядоченном расположении атомов водорода соответствующих молекул H_2O . Отказ от плоскости симметрии m и переход в ацентричную группу $C2$ не привели к какой-либо иной картине на разностных синтезах электронной плотности: проведя несколько экспериментов на монокристаллах из разных синтезов, мы по-прежнему наблюдали (фиксировали) два пика у атома O(1) и по тройке пиков у остальных атомов кислорода. При этом F_{lack} -параметр всегда был близок к 0.5 (в структуре, представленной в данной работе, в группе $C2$ F_{lack} -параметр был равен 0.47(3) и не наблюдалось каких-либо значимых изменений в положениях и межатомных расстояниях неводородных атомов). Проверка кристаллов путем генерации оптической второй гармоники (импульсный YAG:Nd-лазер; $\lambda = 1064$ nm, длительность импульса 10 ns, $P \sim 3$ kW) также не показала их нецентросимметричность. Таким образом, заключительное уточнение структуры было проведено в центросимметричной группе $C2/m$; атомы H(3), H(4), H(5) уточнены с коэффициентом заселенности позиций, равным 0.6667, а атомы H(6) и H(9) – равным 0.5.

Кристаллическая структура I построена из ZrF_8 -додекаэдров, объединенных по общим ребрам в линейные бесконечные цепи, параллельные направлению $[0\ 1\ 0]$, $MgF_2(H_2O)_4$ -октаэдров и некоординированных молекул H_2O (рисунок 3.1).

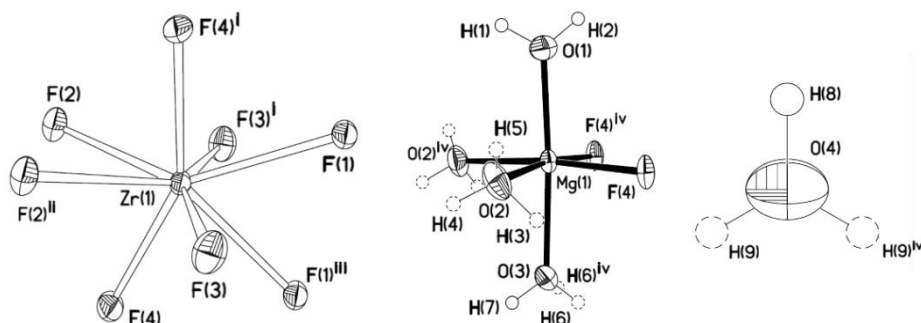


Рисунок 3.1 – Комплексные анионы и катионы в структуре I и некоординированная молекула H_2O

Обобществленные ребра Zr-полиэдров расположены на плоскостях симметрии m , а сам Zr-полиэдр обладает только осью симметрии второго порядка. Катион Mg и две вершины его полиэдра расположены на плоскости симметрии m . Mg-октаэдр связан мостиковыми атомами F с цепями Zr-полиэдров, объединяя звенья цепи через одно (рисунок 3.2).

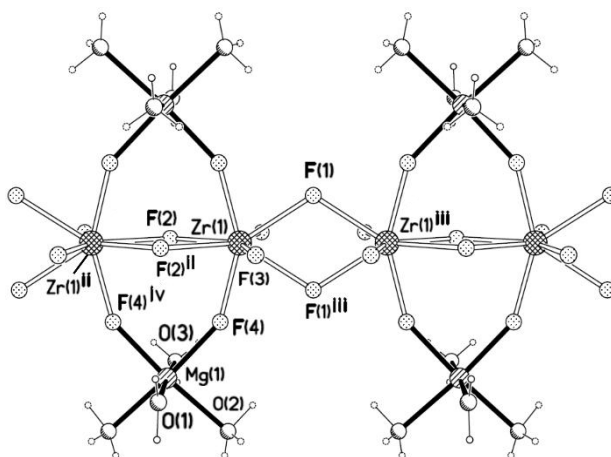


Рисунок 3.2 – Фрагмент Zr–Mg-цепи в структуре I

Длины связей Zr–F в структуре разделяются строго по способу связывания данного фтора с другими атомами (таблица П.2 приложения). Так наиболее длинными связями являются две пары мостиковых связей Zr–F–Zr (2.2007(4) и 2.2057(3) Å), далее следуют пара мостиковых связей с магнием Zr–F–Mg (2.0487(5) Å) и наиболее короткие связи с парой терминальных атомов (2.0170(5) Å). В Mg-октаэдре атомы Mg, O(1), H(1) и H(2) расположены в одной плоскости. Цирконий-магниевые ленты и некоординированные молекулы H₂O связаны в трехмерный каркас водородными связями O–H···F и O–H···O (таблица П.3 приложения, рисунок 3.3).

С целью выяснения природы разупорядочения атомов водорода в I было решено провести дифракционный эксперимент при более низкой температуре. Однако при понижении температуры было обнаружено раздвоение дифракционных максимумов, и монокристалл превращался в немероздральный двойник, компоненты двойника имели триклинную ячейку с объемом вдвое меньшим, чем у исходной ячейки. После поднятия температуры до 293 К раздвоение дифракционных максимумов исчезало, и кристалл снова имел

моноклинную С-центрированную элементарную ячейку. Ступенчатое охлаждение кристалла с шагом 2° показало, что температура фазового перехода из моноклинной фазы в триклинную находится в интервале $-34 \div -38^\circ\text{C}$. Периоды элементарной ячейки II могут быть получены из I следующими преобразованиями: $a \approx [0\ 1\ 0]$; $b \approx [1\ -1\ 0] \times 1/2$; $c \approx [-1\ -1\ -2] \times 1/2$.

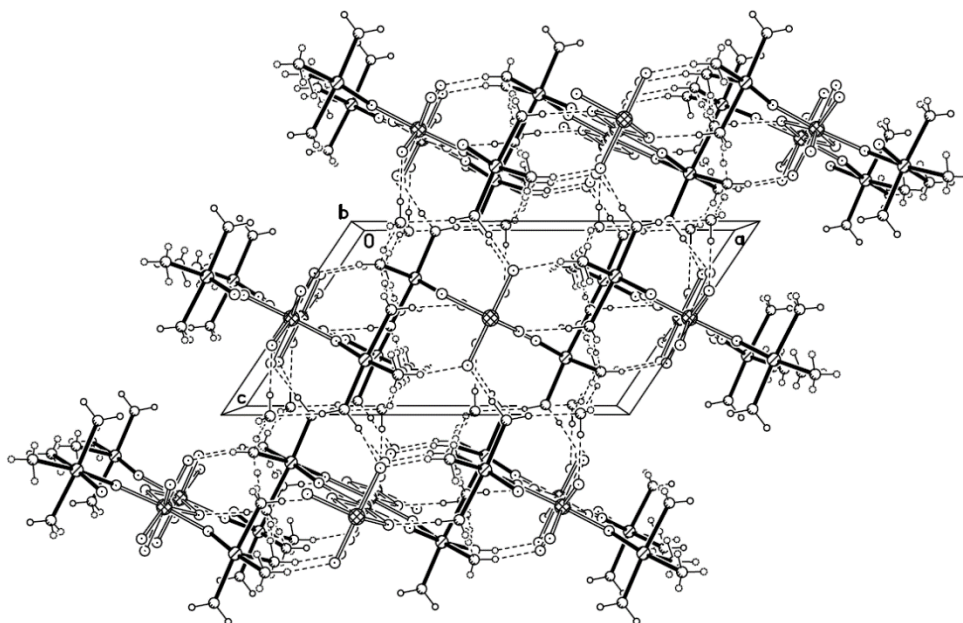


Рисунок 3.3 – Трехмерное изображение кристаллической структуры I (*Mg-октаэдр*ы – штриховка, *Zr-октаэдр*ы – двойная штриховка, *H-связи* обозначены пунктирными линиями)

Полиморфный переход происходит без существенной перестройки структуры и разрыва химических связей: ZrF_8 -додекаэдр (рисунок 3.4) объединены по общим ребрам в линейные бесконечные цепи, параллельные направлению $[1\ 0\ 0]$; $\text{MgF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -октаэдр (рисунок 3.4) связаны мостиковыми атомами F с цепями Zr-полиэдров, объединяя звенья цепи через одно (рисунок 3.5); наиболее длинными связями Zr–F являются мостиковые связи Zr–F–Zr ($2.1917(4) \div 2.2113(3) \text{ \AA}$), далее – мостиковые связи Zr–F–Mg ($2.0464(5)$ и $2.0504(5) \text{ \AA}$) и наиболее короткие терминальные связи ($2.0108(5)$ и $2.0231(5) \text{ \AA}$); в Mg-октаэдре выход атомов Mg, O(1), H(1) и H(2) из общей плоскости не превышает $0.045(7) \text{ \AA}$; цирконий-магниево-водородные ленты и некоординированные молекулы H_2O связаны в трехмерный каркас водородными связями O–H \cdots F и O–H \cdots O (таблица П.3

приложения, рисунок 3.6). Атомы водорода в структуре II полностью упорядочены.

В обеих структурах каждая молекула воды замкнута одним атомом водорода на атомы фтора, а другим – на атомы кислорода, за исключением молекулы H₂O(2) в I, в которой все атомы водорода разупорядочены и существует вероятность образовать как две связи O–H···O средней длины [211], так и одну короткую связь O–H···F [212] и одну среднюю O–H···O. Остальные разупорядоченные атомы H в I связаны только с атомами O. Молекулы H₂O объединены водородными связями O–H···O в четырехчленный цикл, в котором они выступают одновременно в роли доноров и акцепторов водородных связей.

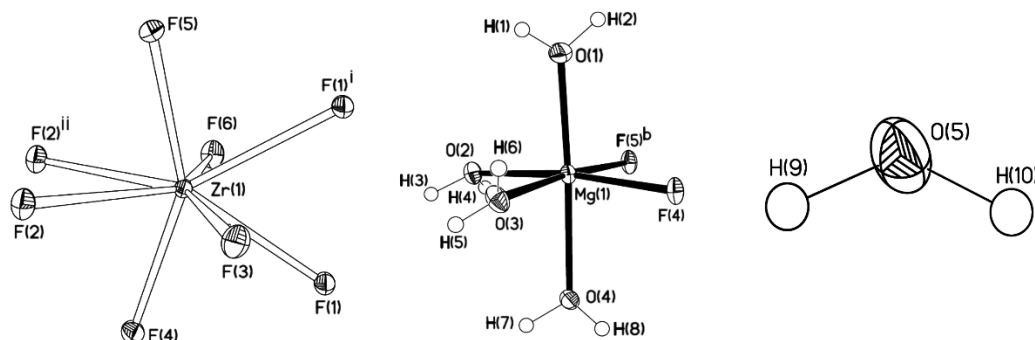


Рисунок 3.4 – Комплексные анионы и катионы в структуре II и некоординированная молекула H₂O

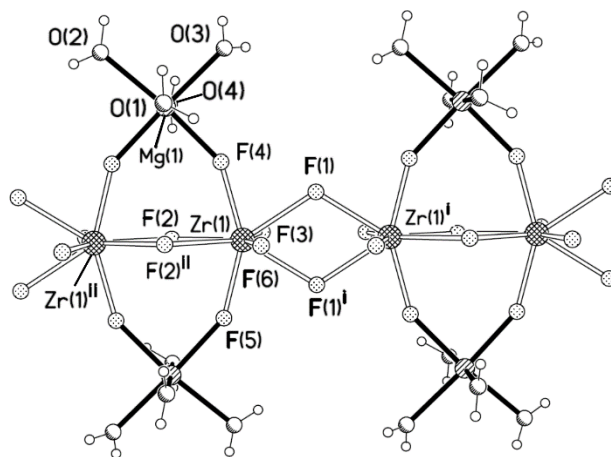
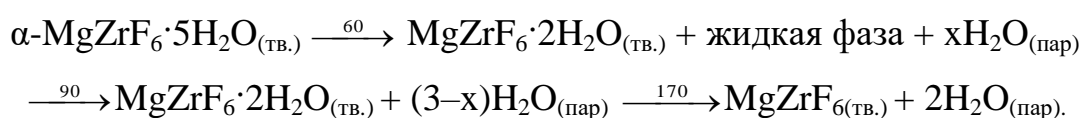


Рисунок 3.5 – Фрагмент Zr–Mg-цепи в структуре II

Пятая молекула H₂O(1) является только донором водородных связей (таблица П.3 приложения, рисунок 3.7). В структуре I из-за разупорядочения части атомов водорода и близости длин связей O(2)···O(3) (2.8767(12) Å) и O(2)···O(4)

потери массы (в температурном интервале 50–65 °С убыль массы составляет 5–6 %, при этом отсутствует ступенька на кривой ТГ), можно заключить, что первый эндоэффект соответствует инконгруэнтному плавлению исходного соединения. По заключению авторов [214], процесс инконгруэнтного плавления кристаллогидратов протекает через образование и рост зародышей твердой фазы продукта с включениями жидкого раствора.

Нами проанализирован продукт, полученный нагреванием соединения I на дериватографе со скоростью 2.5 град/мин до 55 °С. Образец представлял собой вязкую влажную массу, высыхающую на воздухе. РФА анализ показал, что продукт, нагретый до 55 °С, состоит из смеси фаз $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рисунок П.1а,б приложения). Эндоэффект при 90 °С на термограмме I связан с испарением выделившейся влаги в процессе инконгруэнтного плавления пентагидрата. Убыль веса ($\Delta m_{\text{эксп.}}$) при 120–130 °С составляет 16.7 %, что соответствует удалению трех молекул воды из соединения I ($\Delta m_{\text{расч.}} = 16.93 \%$) с образованием $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рисунок П.1в приложения). Эндотермический эффект в интервале 150–250 °С отвечает дегидратации $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до MgZrF_6 (рисунок П.1г приложения) ($\Delta m_{\text{эксп.}} = 27.6 \%$, $\Delta m_{\text{расч.}} = 28.21 \%$). Таким образом, эндотермические процессы при нагревании I (до 250 °С) можно представить следующей схемой (1):



Обнаружено, что MgZrF_6 (полученный при 250 °С) в контакте с насыщенными парами воды при комнатной температуре постепенно переходит в дигидрат. Так же постепенно в дигидрат переходит и пентагидрат при относительной влажности воздуха ~30 %. Отметим, что для образца $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, прошедшего фазовый переход, скорость дегидратации до $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в десятки раз выше, чем у образца, не претерпевшего фазовый переход.

Гексафторидоцирконат магния практически устойчив до 420–430 °С в атмосфере неосушенного воздуха. При более высоких температурах (выше 420–

430 °С) наблюдается постепенное уменьшение веса, при этом на кривой ДТА не отмечаются ярко выраженные эффекты. Это связано с гидролитическим разложением гексафторидоцирконата магния. Процесс пирогидролиза связан с адсорбцией молекул воды на активных центрах безводного соединения, в качестве которых выступают катионы Mg^{2+} , и гидратацией соединения с образованием $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, в нем молекулы H_2O при повышенной температуре сильно поляризованы. Температурный гидролиз $MgZrF_6$ происходит по катиону по кислотному типу и описывается общим уравнением (2):



Выделяющаяся HF фторирует $Mg(OH)_2$ (либо MgO) до MgF_2 , а в результате пирогидролиза ZrF_4 образуется ZrO_2 . По данным РФА образец, полученный при 650 °С, это смесь фаз $MgZrF_6$, MgF_2 и ZrO_2 , а при 950 °С – смесь MgF_2 и ZrO_2 (рисунок П.1д приложения).

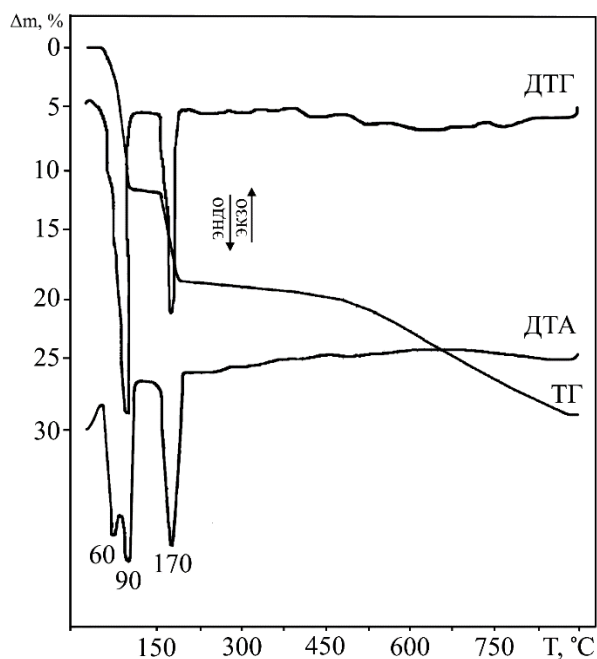


Рисунок 3.8 – Кривые нагревания соединения I на воздухе

3.1.2 Фторидоцирконат состава $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$

На первом этапе дегидратации исходного соединения происходит удаление одной некоординированной молекулы H_2O и двух молекул из координации магния, что приводит к формированию более полимерной структуры. В структуре

сохраняются цепи из реберносвязанных ZrF_8 -додекаэдров; атомы Mg достраивают свою координацию до октаэдрической за счет атомов фтора из координации циркония; $MgF_4(H_2O)_2$ -октаэдры связывают циркониевые цепи в трехмерный каркас, объединяя каждое звено циркониевой цепи (рисунок 3.9а,б). Все атомы фтора являются мостиковыми между атомами циркония ($2.1872(16) \text{ \AA}$) и между атомами циркония и магния ($2.0447(17) \text{ \AA}$).

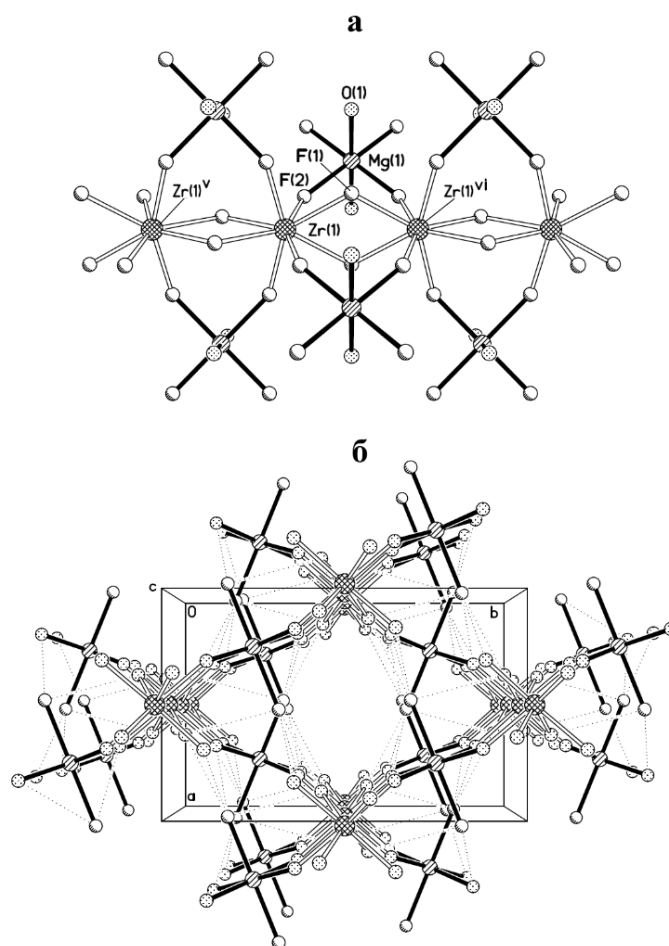


Рисунок 3.9 – Фрагмент Zr–Mg-цепи в структуре III – **а**); трехмерное изображение кристаллической структуры III – **б**) (*Mg-октаэдры – штриховка, Zr-додекаэдры – двойная штриховка, возможные H-связи обозначены точечными линиями*)

Механизм образования $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ из $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ можно представить следующим образом: из координации $MgF_2(H_2O)_4$ -октаэдров удаляются две экваториальные молекулы H_2O , далее происходит сдвиг цирконий-магниевых лент относительно друг друга вдоль направления $[0 0 1]$ на половину периода c и поворот на угол $\sim 90^\circ$ вокруг оси циркониевых цепей (рисунок 3.10). Атомы водорода в структуре локализованы не были, однако исходя из межатомных

расстояний $O \cdots F$ (таблица П.3 приложения) можно ожидать образование относительно слабых Н-связей $O-H \cdots F$ от 2.844(4) до 3.202(3) Å. В ИК-спектре $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ полосы поглощения H_2O в области валентных колебаний отмечаются при 3584 и 3626 cm^{-1} .

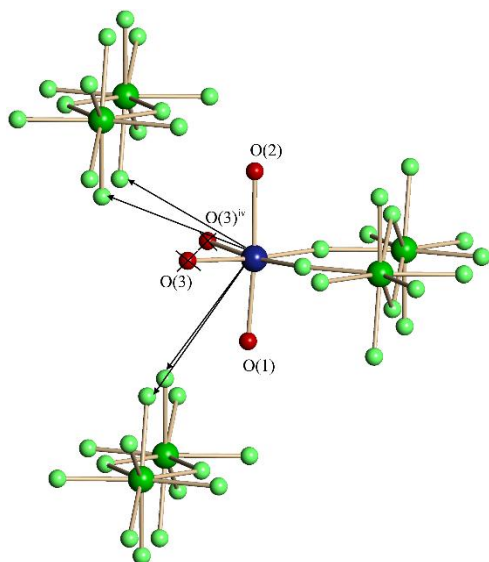


Рисунок 3.10 – Механизм преобразования структуры I в III

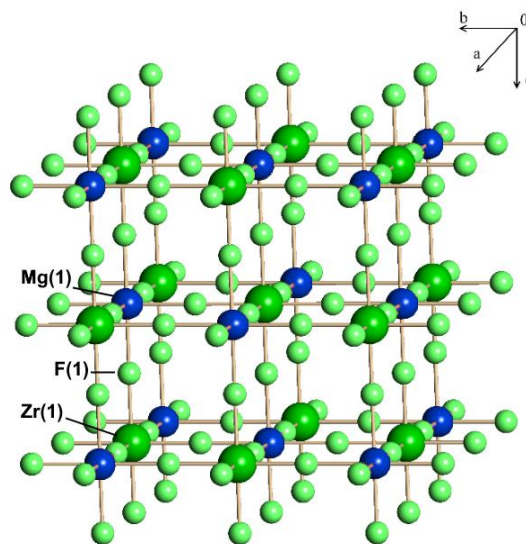


Рисунок 3.11 – Трехмерное изображение кристаллической структуры IV

3.1.3 Фторидоцирконат состава $MgZrF_6$

Удаление оставшихся двух молекул H_2O из координационной сферы магния на заключительной стадии дегидратации I приводит к кардинальной перестройке структуры с образованием $MgZrF_6$ (IV): симметрия структуры повышается до кубической, атомы магния достраивают свою координационную сферу до октаэдра за счет разрыва мостиковых связей $Zr-F-Zr$; координация атомов циркония понижается до октаэдрической. Соединение IV относится к типу $NaSbF_6$, изоструктурно кубической модификации $FeZrF_6$ [184] и построено из правильных MgF_6 - и ZrF_6 -октаэдров, объединенных в трехмерный каркас линейными мостиками $Zr-F-Mg$ в (рисунок 3.11). Длины связей $Zr-F$ и $Mg-F$ равны 2.0037(9) и 1.9664(9) Å соответственно.

Фторидоцирконаты общей формулы $M^{II}ZrF_6$ (M^{II} – Mn, Fe, Co, Ni, Zn) имеют две полиморфные модификации: низкотемпературную тригональную (структурный тип $LiSbF_6$) и высокотемпературную кубическую (структурный тип

ReO₃) [60–65]. Переходы от одного структурного типа к другому осуществляются в области температур 140–530 К. Для соединений CrZrF₆ и CuZrF₆, содержащих в структуре катионы с эффектом Яна–Теллера, отмечается наличие двух фазовых переходов: кубическая–тетрагональная–триклинная и кубическая–тригональная–триклинная соответственно [64–66]. Исходя из изоструктурности высокотемпературных фаз соединений M^{II}ZrF₆ и MgZrF₆ мы полагали, что при понижении температуры IV также может переходить в фазу с более низкой симметрией. Однако проведенные нами исследования показали, что в температурном интервале 133–523 К соединение MgZrF₆ фазового перехода не имеет.

Так как структура безводного фторидоцирконата MgZrF₆ кардинально отличается по строению от структур соответствующих кристаллогидратов (Zr- и Mg-октаэдры, соединенные друг с другом общими вершинами в каркас), то можно заключить, что сходство в строении комплексных анионов и характер объединения Zr-полиэдров друг с другом (цепи реберно связанных ZrF₈-додекаэдров, объединенные друг с другом MgF₄(H₂O)₂-октаэдрами) в MgZrF₆·5H₂O и MgZrF₆·2H₂O обусловлены наличием в их структурах координированных молекул воды. Кристаллизационные молекулы воды в пентагидрате стабилизируют комплексный анион прочными водородными связями O–H···F, O–H···O.

3.2 Гексафторидоцирконаты цинка ZnZrF₆·nH₂O (n = 6, 5, 4, 0): строение, фазовые переходы, термическая устойчивость

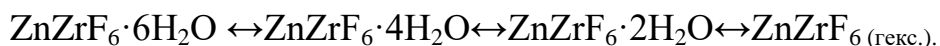
Ниже приведены результаты исследования строения и термических свойств кристаллогидратов фторидоцирконатов цинка в порядке уменьшения их гидратного числа.

3.2.1 Фторидоцирконат состава $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$

Гексагидрат гексафторидоцирконат цинка $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ относится к семейству комплексных фторидов общей формулы $A^{II}B^{IV}F_6 \cdot 6H_2O$ (A^{II} – Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn; B^{IV} – Ti, Zr, Hf, Sn, Pb, Si, Ge) [92, 215–217]. Это семейство объединяет большое количество соединений, в основу кристаллической структуры которых положен мотив параллельных c_3 -оси кристалла цепочек из изолированных октаэдров $[BF_6]^{2-}$ и $[A(H_2O)_6]^{2+}$, связанных между собой водородными связями. В зависимости от типа ионов A^{2+} и B^{4+} структурные параметры таких соединений отличаются друг от друга: так, для одного типа веществ симметрия установлена как $R\bar{3}$, а для другого – как $R\bar{3}m$, $P\bar{3}m_1$, $P\bar{3}$.

Симметрия исследуемых нами кристаллов $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ (V) определена как $R\bar{3}$. Фторидоцирконат V является изоструктурным соединению $NiZrF_6 \cdot 6H_2O$ [50], его кристаллическая структура островная и построена из изолированных октаэдрических комплексных анионов $[ZrF_6]^{2-}$ и катионов $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ с длинами связей $Zr(1)-F(1) \times 6$ и $Zn(1)-O(1) \times 6$, равными 2.0029(7) и 2.0781(9) Å соответственно (таблица П.5 приложения). Катионы и анионы в структуре объединены в трехмерный каркас (рисунок 3.12) средними по длине водородными связями $O-H \cdots F$ (2.751(1) и 2.731(1) Å).

Термическая дегидратация V ранее была изучена и изложена в [96, 218]. Результаты наших исследований (рисунок 3.13) [219] хорошо согласуются с данными, которые приведены в вышеуказанных работах. В атмосфере воздуха (с относительной влажностью 20–30 %) термодеструкция V начинается при температурах 60–65 °С и протекает ступенчато в три стадии (при 110, 125 и 160 °С) с последовательным отщеплением на каждой стадии двух молекул воды и с образованием промежуточных фаз (3):



Индивидуальность образующихся фаз в процессе термического разложения кристаллогидрата $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ была подтверждена методом РФА (рисунок 3.14а–д). Отметим, что кристаллогидрат $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ – неустойчивое соединение, при

выдерживании на воздухе с небольшой относительной влажностью 20–30 % он в течение от нескольких часов до суток полностью переходит в фазу $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

По данным ДТА [218] соединения общей формулой $\text{M}^{\text{II}}\text{ZrF}_6$ (где M^{II} – Zn, Fe, Co, Ni) при высоких температурах (выше 800 °С) в атмосфере осушенного инертного газа разлагаются по схеме (4): $\text{M}^{\text{II}}\text{ZrF}_6 \leftrightarrow \text{M}^{\text{II}}\text{F}_2 + \text{ZrF}_4$.

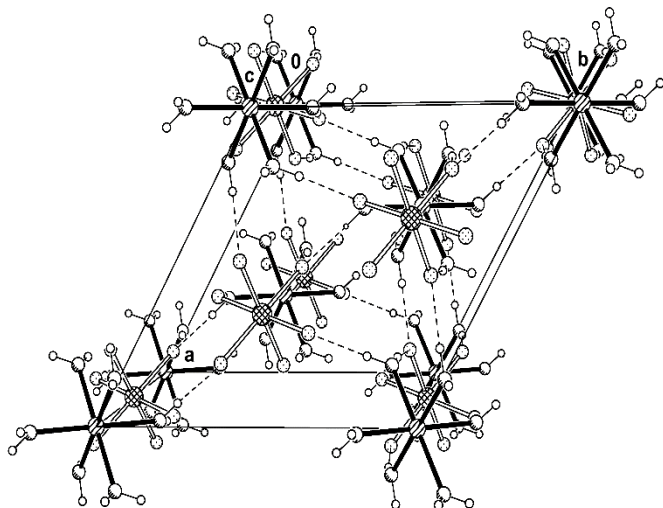


Рисунок 3.12 – Трехмерное изображение кристаллической структуры V (*Zn-октаэдры – штриховка, Zr-октаэдры – двойная штриховка, H-связи обозначены пунктирными линиями*)

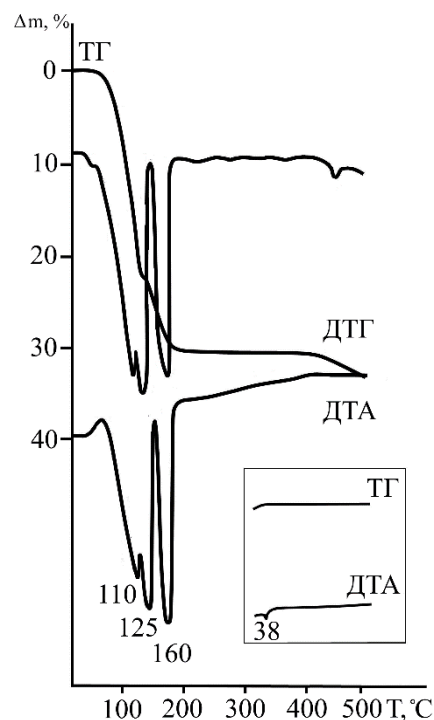


Рисунок 3.13 – Кривые нагревания соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (V) на воздухе. *На врезке изображены кривые нагревания ТГ и ДТА соединения $\alpha\text{-ZnZrF}_6$ (IX)*

3.2.2 Фторидоцирконат состава $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

На первой стадии процесса дегидратации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ происходит удаление двух молекул воды из координации цинка, что приводит к образованию полимерной структуры $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VI): ZrF_6 -октаэдры объединены через общие атомы фтора с $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -октаэдрами в бесконечные слегка изогнутые цепи, параллельные направлению $[1\ 0\ 1]$ (рисунок 3.15а). Таким образом, в координации Zn, помимо четырех молекул H_2O , находится два атома F(1) на расстояниях $2.071 \times 2 \text{ \AA}$. По сравнению с V в структуре VI связи Zr–F и Zn–O не

симметричны, они характеризуются большим разбросом длин: 1.950(8)–2.054(9) и 2.207(9)–2.024(9) Å соответственно (таблица П.7 приложения).

Полученный фторидоцирконат $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ изоструктурен соединению $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [56], которое, в свою очередь, является представителем группы изотипных комплексных фторидов меди общей формулы $\text{CuM}^{\text{IV}}\text{F}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M^{IV} – Si, Ti, Zr, Sn, Hf) [56, 220–222] и оксофторидов составов $\text{CuWO}_2\text{F}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [222] и $\text{CuNbOF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [223].

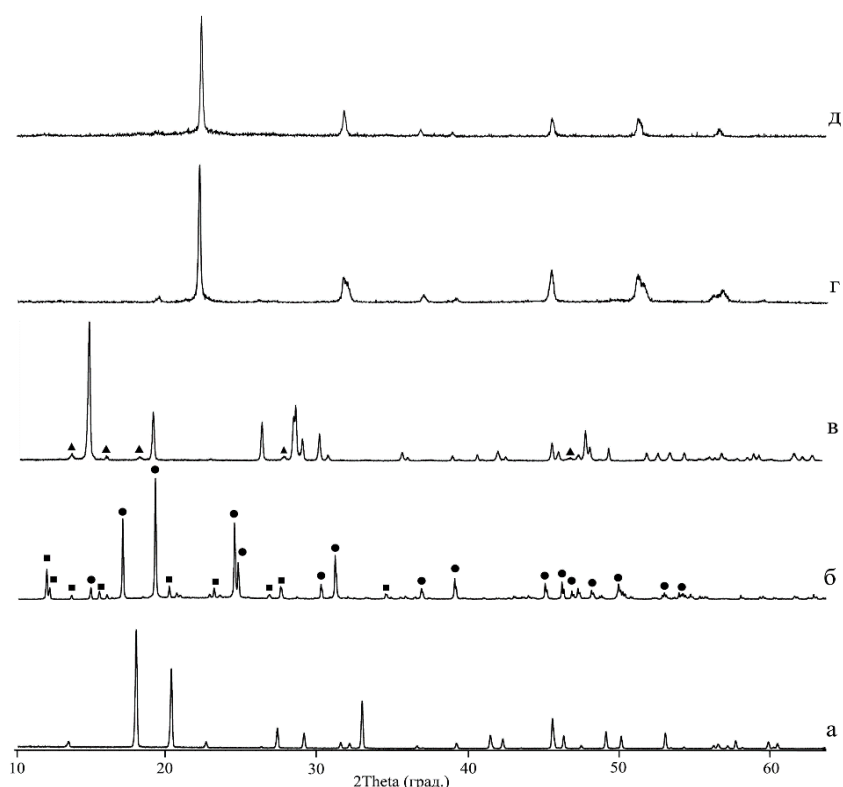


Рисунок 3.14 – Рентгенограммы соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **а**) и продуктов его нагревания: **б**) до 120 °С: ● – $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и ■ – $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; **в**) до 130 °С: $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ▲ – примесная фаза $\text{ZnZrF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; **г**) до 190 °С: ZnZrF_6 (гекс.); **д**) рентгенограмма соединения ZnZrF_6 (гекс.), нагретого до 60 °С: ZnZrF_6 (куб.)

Механизм структурного перехода из $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ можно представить следующим образом [224]: удаляются две молекулы воды, расположенные в трансположениях в аквакатионе $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, далее осуществляются поворот Zr- и Zn-октаэдров вокруг своей оси на углы 50.21 и 53.04° соответственно и сдвиг циркониевых и цинковых полиэдров в направлении [0 1 0] на $\frac{3}{4}$ периода b (рисунок 3.16). Таким образом, периоды элементарной

ячейки VI могут быть получены из V преобразованиями: $a \approx [1\ 0\ 0] \times 3/5$; $b \approx [0\ 0\ 1]$; $c \approx [0\ 1\ 0] \times 3/4$.

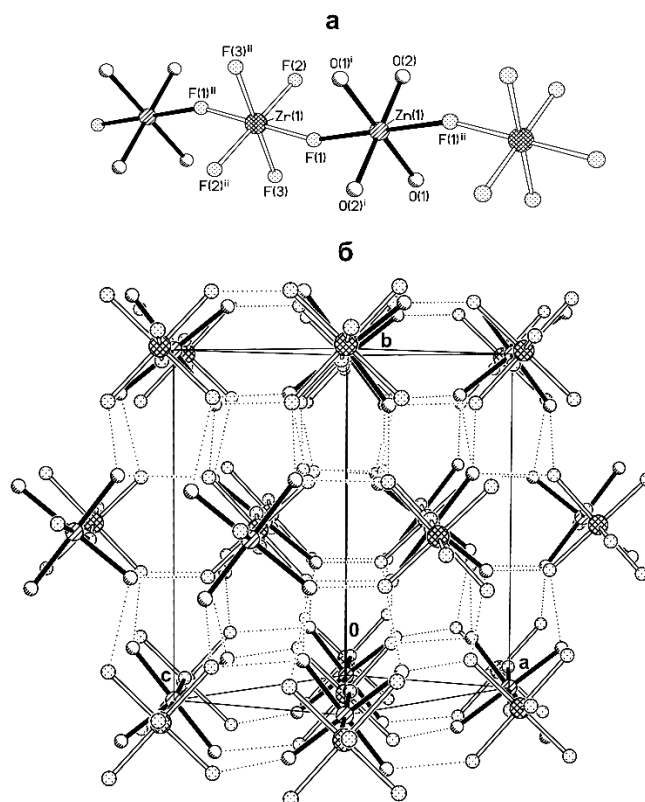
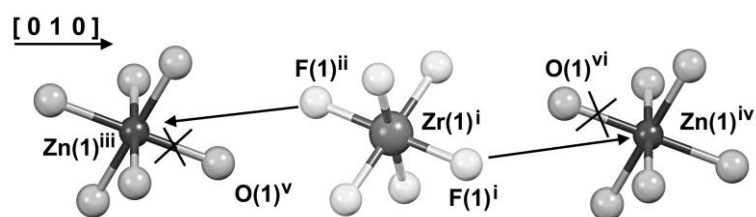


Рисунок 3.15 – Фрагмент Zr–Zn-цепи в структуре $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VI) – а) и трехмерное изображение кристаллической структуры VI – б) ($\text{O} \cdots \text{F}$ -связи показаны точечными линиями)

Атомы водорода молекул воды в VI не локализованы, однако исходя из анализа координационного окружения атомов O следует, что молекулы H_2O участвуют в образовании коротких и средних водородных связей с атомами F из координации Zr (от 2.677 до 2.775 Å, таблица П.7 приложения), объединяя Zr–Zn-цепи в трехмерный каркас (рисунок 3.15б). Отметим, что указанные интервалы величин длин H-связей в VI практически идентичны найденным в структуре изоморфного соединения $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (от 2.606 до 2.756 Å) [56].



Симметрические преобразования: (i) $1/3+x, -1/3+y, -1/3+z$; (ii) $1-x, 1-y, -z$; (iii) $-1/3+x, -2/3+y, -2/3+z$; (iv) $1+x, y, -1+z$; (v) $1/3+x-y, -1/3+x, 2/3-z$; (vi) $1-x+y, 1-x, -1+z$.

Рисунок 3.16 – Механизм преобразования структуры V в VI

3.2.3 Фторидоцирконаты составов $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ и $ZnZrF_6$

При нагревании $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ (V) до 130 °С происходит удаление еще одной пары молекул воды из структуры гексагидрата с образованием поликристаллического осадка состава $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$. Его дифрактограмма индицируется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 6.908(8)$, $b = 11.683(1)$, $c = 7.424(7)$ Å; пр. гр. *Ccct*; $Z = 4$ [219], что свидетельствует об изоструктурности $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ с соединением $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ (см. таблица 2.2). Исходя из этого можно ожидать, что структура $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ также является каркасной. Таким образом, при удалении еще двух молекул воды из $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ образуется фторидоцирконат $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ с более полимерной структурой. Отметим, что кристаллогидрат $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ – неустойчивое соединение, на воздухе с относительной влажностью 60 % он практически полностью переходит в тригидрат в течение суток (рисунок 3.14в, примесная фаза $ZnZrF_6 \cdot 3H_2O$ отмечена ▲).

На последней стадии дегидратации $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ происходит удаление последних двух молекул воды из структуры исходного соединения и кристаллизуется гексафторидоцирконат состава $ZnZrF_6$ (VII), характеризующийся тригональной симметрией (см. таблица 2.2). Данное соединение является изоструктурным тригональным модификациям $CoZrF_6$ [60] и $FeZrF_6$ [61].

Структура VII каркасная, она построена из комплексных анионов $[ZrF_6]^{2-}$ и катионов $[ZnF_6]^{2+}$, которые соединены между собой общими вершинами в трехмерный каркас (рисунок 3.17а). Атомы Zr и Zn расположены на поворотных осях третьего порядка и имеют практически правильные координационные полиэдры – октаэдры. Межатомные расстояния Zr–F и Zn–F в структуре равны $1.989(5) \times 6$ и $2.025(5) \times 6$ Å соответственно (таблица П.9 приложения). Следует отметить, что связи Zr–F–Zn нелинейные, значение угла Zr(1)–F(1)–Zn(1) равно 159.7°.

Согласно результатам ДТА и РФА (рисунки 3.13 (врезка) и 3.14д) наблюдаемый на термограмме фазовый переход при 38 °С соответствует

фазовому переходу низкотемпературной фазы VII в высокотемпературную кубическую фазу ZnZrF_6 (VIII), которая изоструктурна соединениям MgZrF_6 (IV) и FeZrF_6 [184]. Фазовый переход является обратимым.

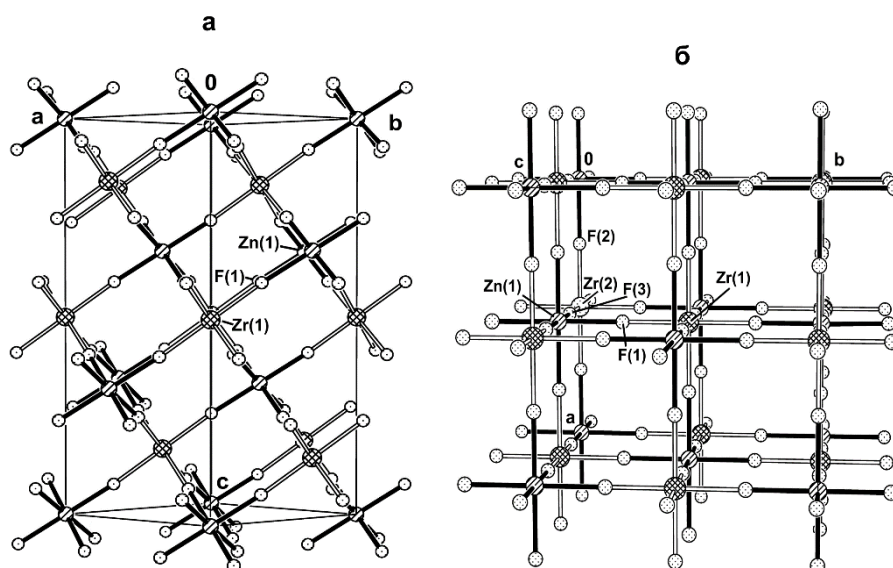


Рисунок 3.17 – Трехмерное изображение кристаллической структуры VII – а) и VIII – б)

В структуре VIII атомы циркония и цинка имеют правильные координационные полиэдры: октаэдры $[\text{ZrF}_6]$ и $[\text{ZnF}_6]$ соответственно. Длина связи $\text{Zr}(1)\text{--F}(1)$ равна $1.987(3)$ Å и $\text{Zn}(1)\text{--F}(1)$ – $2.006(3)$ Å (таблица П.9 приложения). Комплексные анионы и катионы в VIII объединены между собой по общим вершинам в трехмерный каркас (рисунок 3.17б).

Переход от ромбоэдрической фазы в кубическую сопровождается небольшим сокращением длинной диагонали ромба и вращением $[\text{ZrF}_6]$ - и $[\text{ZnF}_6]$ -октаэдров вокруг тригональной c -оси на углы $\varphi_{01} = 10.07^\circ$ и $\varphi_{02} = 10.19^\circ$ соответственно. Углы вращения φ_{01} и φ_{02} в процессе фазового перехода были определены относительно ромбоэдрической структуры.

3.2.4 Фторидоцирконаты составов $\alpha\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Кристаллогидрат $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (IX) при комнатной температуре кристаллизуется в моноклинной симметрии (α -фаза) и является изоструктурным с соединением $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I), которое подробно описано нами ранее в подразделе 3.1.1, и с известным фторидоцирконатом $\text{MnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [51, 52].

Аналогично с I уточнение структуры IX в нецентросимметричной группе C2 не приводит к исчезновению разупорядочения части атомов водорода. Поэтому заключительное уточнение структуры было проведено в центросимметричной группе C2/m; атомы H(3), H(4), H(5) уточнены с коэффициентом заселенности позиций, равным 0.6667, а атомы H(6) и H(9) – равным 0.5.

Кристаллическая структура IX построена из ZrF₈-додекаэдров, объединенных по общим ребрам в линейные бесконечные цепи, параллельные направлению [0 1 0], ZnF₂(H₂O)₄-октаэдров и некоординированных молекул H₂O (рисунок 3.18). Обобществленные ребра Zr-полиэдров расположены на плоскостях симметрии *m*, а сам Zr-полиэдр обладает только осью симметрии второго порядка. Катион Zn и две вершины его полиэдра расположены на плоскости симметрии *m*. Zn-октаэдры связаны мостиковыми атомами F с цепями Zr-полиэдров, объединяя звенья цепи через одно (рисунок 3.19а).

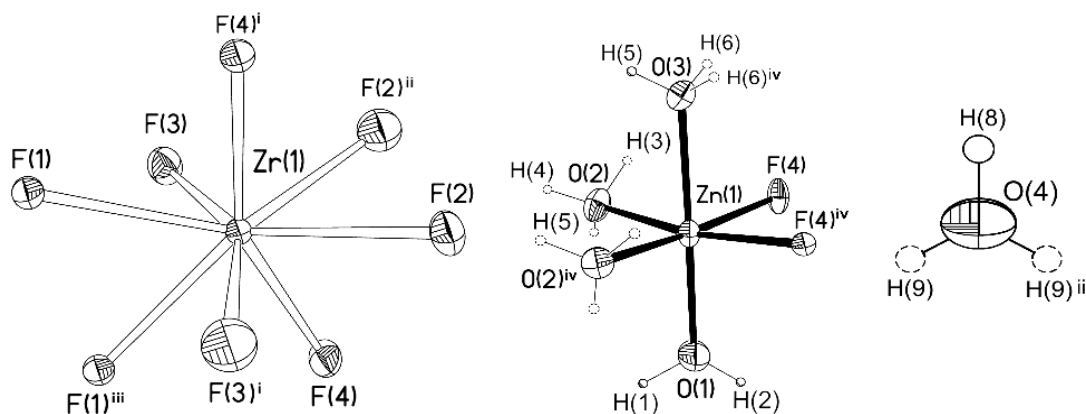


Рисунок 3.18 – Комплексные анионы и катионы в структуре IX и некоординированная молекула H₂O

Длины связей Zr–F в структуре разделяются строго по способу связывания данного фтора с другими атомами (таблица П.11 приложения). Так, наиболее длинными связями являются две пары мостиковых связей Zr–F–Zr (2.2024(4) и 2.2085(4) Å), далее следуют пара мостиковых связей с магнием Zr–F–Zn (2.0430(5) и 2.0431(5) Å) и наиболее короткие связи с парой терминальных атомов (2.0224(6) Å). В Zn-октаэдре атомы Zn, O(1), H(1) и H(2) расположены в одной плоскости. Цирконий-цинковые ленты и некоординированные молекулы H₂O связаны в

трехмерный каркас водородными связями $O-H\cdots F$ и $O-H\cdots O$ (таблица П.12 приложения, рисунок 3.19б).

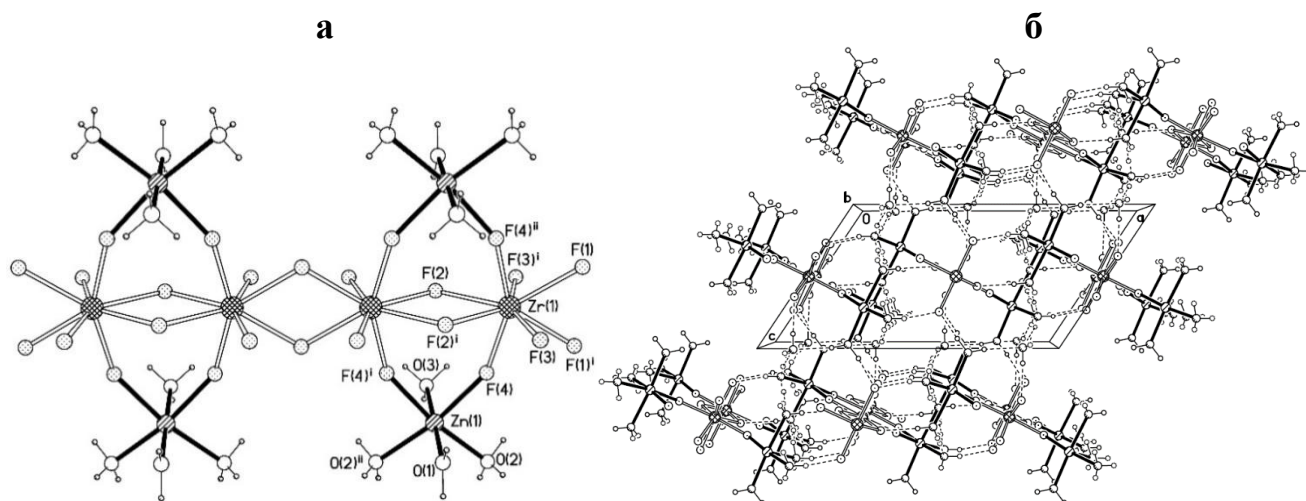


Рисунок 3.19 – Фрагмент Zr–Zn-цепи в структуре IX – **а**) и трехмерное изображение кристаллической структуры IX – **б**)

(Zn-октаэдры – штриховка, Zr-октаэдры – двойная штриховка, H-связи обозначены пунктирными линиями)

При понижении температуры до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ монокристалл IX так же, как и I, превращался в немероздральный двойник $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ (X), компоненты которого имели триклинную ячейку с объемом вдвое меньшим, чем у исходной ячейки. Фазовый переход является обратимым, после поднятия температуры до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ образец снова характеризовался моноклинными параметрами эл. ячейки.

Периоды элементарной ячейки X могут быть получены из IX следующими преобразованиями: $a \approx [0\ 1\ 0]$; $b \approx [1\ -1\ 0] \times 1/2$; $c \approx [-1\ -1\ -2] \times 1/2$. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии для IX фазовый переход протекает в области температур от -9 до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ с максимумом при $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полиморфный переход происходит без существенной перестройки структуры и разрыва химических связей: ZrF_8 -додекаэдры (рисунок 3.20) объединены по общим ребрам в линейные бесконечные цепи, параллельные направлению $[1\ 0\ 0]$; $ZnF_2(H_2O)_4$ -октаэдры (рисунок 3.20) связаны мостиковыми атомами F с цепями Zr-полиэдров, объединяя звенья цепи через одно (рисунок 3.21); наиболее длинными связями Zr–F являются мостиковые связи Zr–F–Zr ($2.1975(4) \div 2.2018(5)\text{ \AA}$), далее – мостиковые связи Zr–F–Zn ($2.0424(6)$ и $2.0431(6)$)

Å) и наиболее короткие терминальные связи (2.0164(6) и 2.0296(6) Å); цирконий-цинковые ленты и некоординированные молекулы H_2O связаны в трехмерный каркас водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (таблица П.12 приложения, рисунок 3.22). Атомы водорода в структуре X полностью упорядочены.

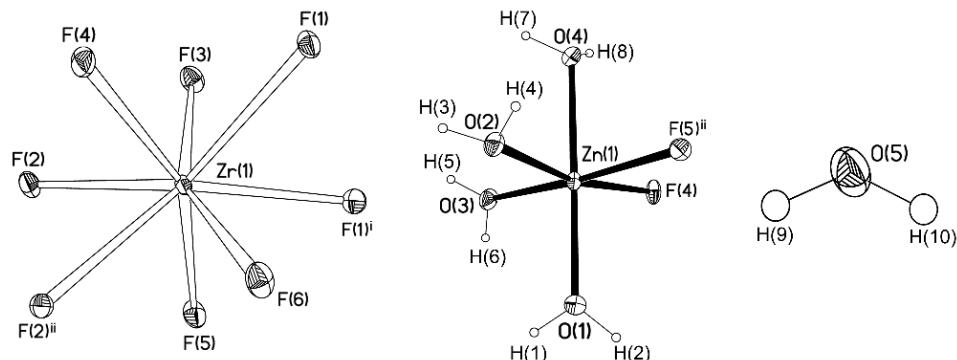


Рисунок 3.20 – Комплексные анионы и катионы в структуре X и некоординированная молекула H_2O

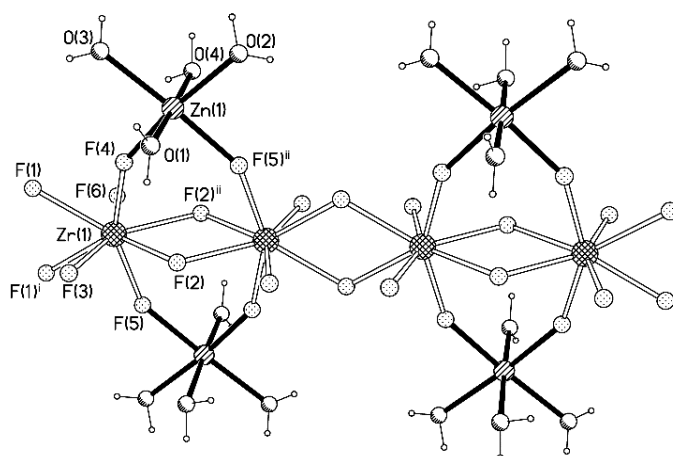


Рисунок 3.21 – Фрагмент Zr–Zn-цепи в структуре X

В структурах IX и X каждая молекула воды замкнута одним атомом водорода на атомы фтора, а другим – на атомы кислорода, за исключением молекулы $\text{H}_2\text{O}(2)$ в IX, в которой все атомы водорода разупорядочены и существует вероятность образовать как две связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ средней длины [211], так и одну короткую связь $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ [212] и одну среднюю $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Остальные разупорядоченные атомы H в IX связаны только с атомами O. В обеих структурах молекулы H_2O объединены водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ в четырехъядерный цикл, в котором они выступают одновременно в роли доноров и акцепторов

водородных связей, а пятая молекула $H_2O(1)$ является только донором водородных связей (таблица П.12 приложения, рисунок 3.23а,б).

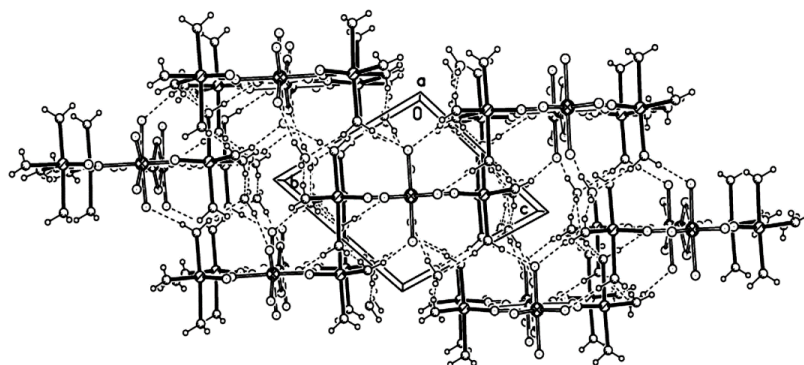


Рисунок 3.22 – Трехмерное изображение кристаллической структуры X (Zn-октаэдры – штриховка, Zr-октаэдры – двойная штриховка, H-связи обозначены пунктирными линиями)

Таким образом, обратимый фазовый переход в IX сопровождается упорядочением позиций атомов водорода, понижением симметрии соединения и двойникованием низкотемпературной фазы X.

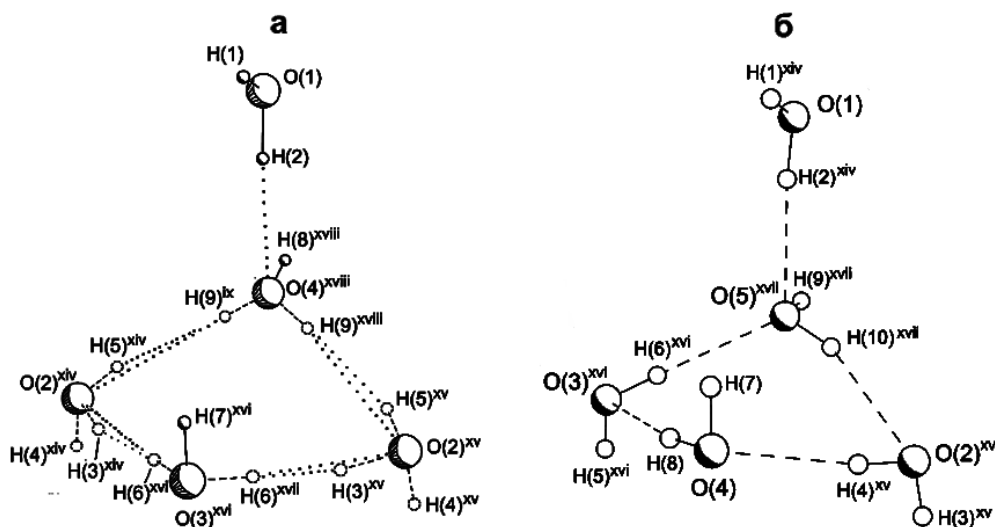


Рисунок 3.23 – Система H-связей между молекулами H_2O в структурах IX – а) и X – б) (симметрические преобразования для IX: (xiv) $1.5-x, 1.5-y, 2-z$; (xv) $1.5-x, -1/2+y, 2-z$; (xvi) $x, y, 1+z$; (xvii) $x, 1-y, 1+z$; (xviii) $1-x, y, 2-z$; (xix) $1-x, 1-y, 2-z$) и для X: (xiv) $1+x, 1+y, 1+z$; (xv) $-x, 2-y, 1-z$; (xvi) $1-x, 2-y, 1-z$; (xvii) $x, 1+y, 1+z$)

Согласно данным ДТА термическое разложение IX [219] отличается от разложения $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ (I) [213], несмотря на изоструктурность указанных соединений. Процесс дегидратации IX имеет выраженную стадийность, протекает в широком температурном интервале 55–300 °С и характеризуется четырьмя

эндотермическими эффектами с экстремумами при 95, 125, 160 и 260 °С (рисунок 3.24а). Убыль массы на первой стадии соответствует отщеплению одной молекулы воды ($\Delta m = 5.6\%$), а на последующих стадиях (125, 160 °С) не соответствует по отдельности целочисленному количеству удаленных молекул воды, но суммарно примерно удовлетворяет потере пяти молекул воды на формульную единицу исходного соединения (Δm при 300 °С составляет 25.9 %). Исходя из структуры IX можно считать, что при нагревании первой удаляется внешнесферная молекула воды (эндоэффект при 95 °С) с образованием фазы $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ (рисунок 3.25а,б), последующая дегидратация которой происходит с образованием дигидрата.

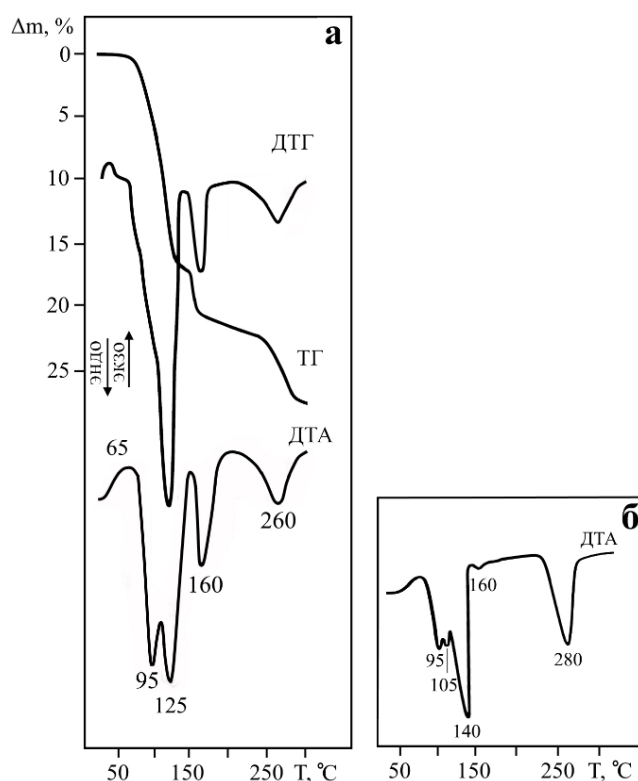
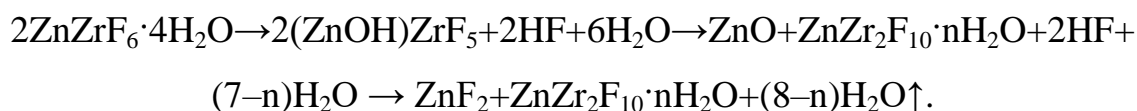


Рисунок 3.24 – Дериватограмма соединения: $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ (IX) – а) и ДТА-кривая нагревания соединения $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ (IX) в закрытом тигле – б)

Обезвоживанию $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ соответствует эндоэффект при 160 °С (рисунок 3.24а). Поскольку убыль массы на второй стадии разложения (эндоэффект 125 °С) превышает величину, соответствующую отщеплению двух молекул воды, можно предположить, что процесс дегидратации тетрагидрата осложняется в значительной степени его пиролизом, т.е. при температурах выше 100 °С

одновременно с дегидратацией протекает реакция гидролиза по катиону по кислотному типу с уменьшением отношения F/Zr в анионном комплексе и Zn/Zr в образующемся соединении по схеме (5):



Выделяющаяся HF фторирует ZnO до ZnF₂. Регистрация на кривой ДТА эндоэффекта с максимумом при 260 °С обусловлена термическим разложением продуктов пиролизгидролиза. Для подтверждения этого нами проведен эксперимент термического разложения ZnZrF₆·5H₂O в накрытом крышкой тигле. При повышенном давлении паров воды (продукта термолиза) в реакционной зоне картина разложения кристаллогидрата меняется. На кривой ДТА проявляются уже два эндотермических эффекта при 95 и 105 °С (рисунок 3.24б). При повышенном давлении паров воды в зоне реакции температуры, при которых происходят процессы разложения с выделением воды в газовую фазу, смещаются в сторону увеличения. С этим связано разделение низкотемпературного эндоэффекта (при 95 °С) на два, причем убыль массы, соответствующая выделению одной молекулы воды, соотносится с эндоэффектом при 105 °С.

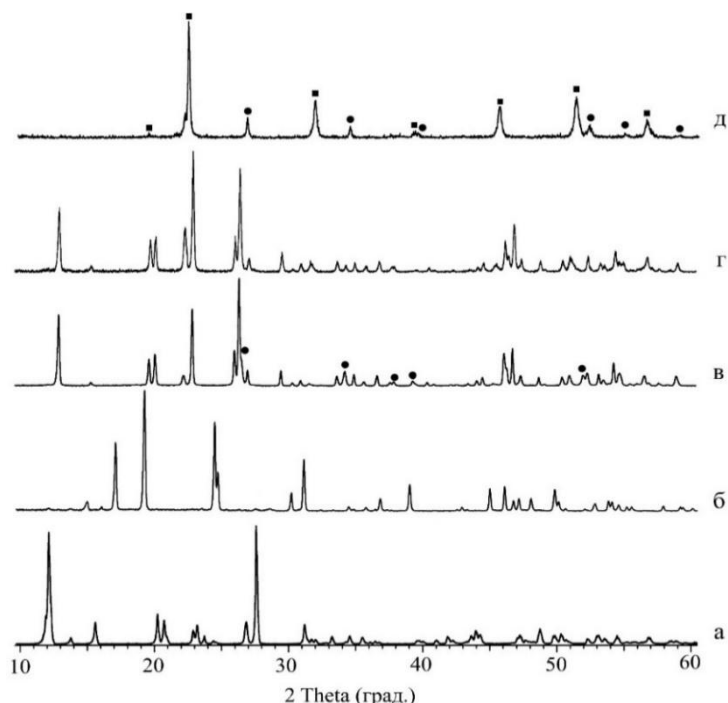
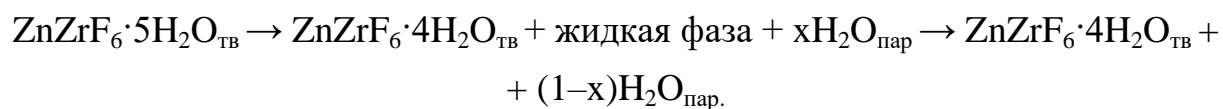


Рисунок 3.25 – Рентгенограммы соединения ZnZrF₆·5H₂O – а) и продуктов его нагревания: до 95 °С – б), до 200 °С – в) и до 330 °С – д); продукт нагревания соединения ZnZr₂F₁₀·6H₂O до 200 °С – г): ■ – ZnZr₂OF₈ (куб.) и ● – ZnF₂ (тетрагон.)

В связи с этим эндоэффект при 95 °С интерпретирован нами как инконгруэнтное плавление $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ с образованием тетрагидрата, который вследствие выкипания раствора при 105 °С выделяется в твердом виде (б):



При дальнейшем повышении температуры отмечается практически полный гидролиз тетрагидрата (рисунок 3.24б) с убылью массы, соответствующей выделению трех (при 140 °С) молекул воды на формульную единицу (летучий продукт имеет нейтральную реакцию). В результате нагревания пентагидрата IX до 200 °С образуется продукт валового состава $ZnZrF_6 \cdot H_2O$, что подтверждается данными элементного анализа. Однако методом РФА и сопоставлением рентгенограмм продуктов, полученных нагреванием IX и кристаллов $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ до 200 °С (рисунок 3.25в,г), было доказано, что при гидролизе IX образуется смесь фаз $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ и ZnF_2 (а не одно соединение). Процесс пирогидролита IX описывается общим уравнением (7): $2ZnZrF_6 \cdot 4H_2O \leftrightarrow ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O + ZnF_2 + 6H_2O \uparrow$. При выдерживании на воздухе смеси $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ и ZnF_2 в зависимости от влажности происходит образование либо пента-, либо гексагидрата.

В температурном интервале 200–330 °С (максимум эндоэффекта при 260–280 °С) происходит дегидратация $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ с частичным дегидрофторированием. Согласно результатам РФА образующийся при нагревании до 330 °С продукт (рисунок 3.25д) представляет собой смесь фаз: основная оксофторидная кубическая фаза состава $ZnZr_2OF_8$ (структурный тип $NaSbF_6$) и примесная состава ZnF_2 .

Исходя из рассчитанных параметров эл. ячейки кубической фазы ($a = 7.964(1) \text{ \AA}$; пр.гр. $Fm\bar{3}m$; $Z = 4$) она является изоструктурной соединению состава $MgZr_2OF_8$ [225], в структуре которого позиции F частично замещены на O, а часть октаэдрических позиций Zr – на Mg. Также доказательством тому, что в структуре кубической фазы, полученной при 330 °С, присутствуют Zr–O-связи, являются полосы поглощения в его ИК-спектре при 870 см^{-1} [219].

3.2.5 Фторидоцирконат состава $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$

На втором этапе термического разложения соединения $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ в результате протекания одновременно двух процессов – дегидратации и дегидрофторирования кристаллизуется соединение состава $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ (XI). Его структура образована из бесконечных полимерных слоев ${}^2_{\infty}[ZrF_5]^-$, параллельных плоскости (1 0 1), катионов Zn^{2+} и координированных молекул H_2O .

Один кристаллографически независимый атом Zr окружен 8 атомами F и имеет форму координационного полиэдра – квадратная антипризма (рисунок 3.26а). Zr-полиэдры, объединяясь между собой общими ребрами и вершинами, образуют бесконечные полимерные слои состава ${}^2_{\infty}[ZrF_5]^-$. В полученных слоях можно выделить четырехчленные Zr-металлоциклы квадратной формы, в каждом металлоцикле две ZrF_8 -квадратные антипризмы делят по два общих ребра и по две общие вершины с двумя соседними Zr-многогранниками (рисунок 3.26а).

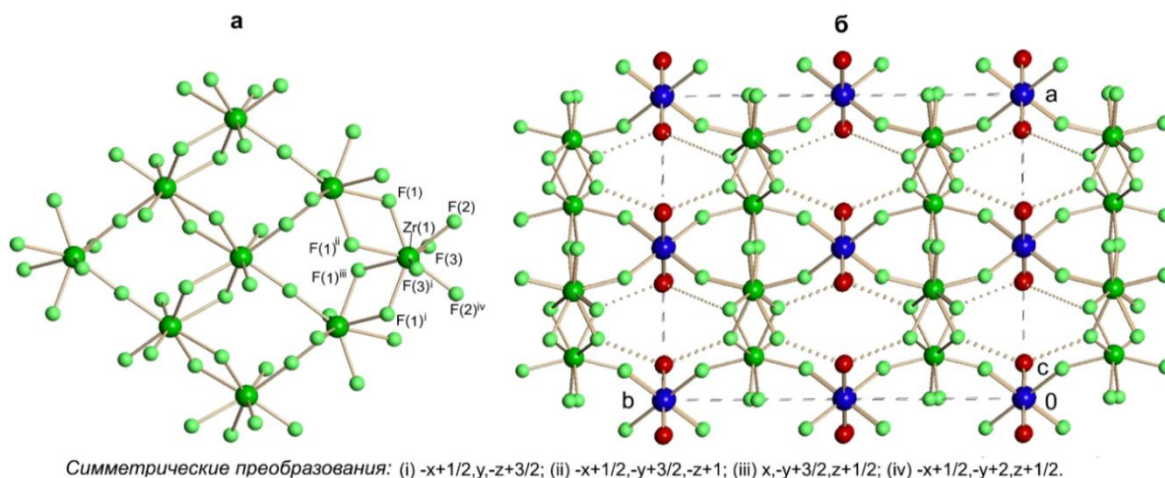


Рисунок 3.26 – Фрагмент Zr-слоя в структуре (XI) – а) и трехмерное изображение структуры XI – б) (точечными линиями изображены возможные H-связи)

Таким образом, внутри одного цикла объединение полиэдров осуществляется по принципу «...ребро...ребро...вершина...вершина...». Распределение мостиковых длин связей Zr–F находится в широком интервале от 2.0723(4) до 2.185(1) Å (таблица П.14 приложения), из них величины реберных длин связей Zr–F составляют $2.185(1) \times 2$ и $2.183(1) \times 2$ Å, а мостиковых вершинных Zr–F–

связей – $2.0723(4) \times 2 \text{ \AA}$. Концевые атомы F(3) и F(3)ⁱ лежат на поверхности слоев на расстояниях $2.070(2) \times 2 \text{ \AA}$.

Насколько известно, строение слоя $\left[\text{ZrF}_5 \right]^-$ в структуре $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является уникальным, до настоящего времени среди изученных фторидоцирконатов не найдено сведений о структурах, в которых бы реализовался такой способ соединения полиэдров друг с другом в слое. В структуре его изоформульного аналога состава $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [49] четырехчленные Zr-металлоциклы в слое образованы из ZrF_8 -додекаэдров, но соединены между собой только общими вершинами и чередуются с триядерными Zr-металлоциклами.

Координационным полиэдром атомов Zn является слегка искаженный октаэдр, аксиальные вершины которого заняты атомами O молекул H_2O , а в его экваториальной плоскости располагаются четыре атома F из окружения Zr-полиэдров двух соседних слоев. Искажение $[\text{ZnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -октаэдра связано с несколько удлиненной экваториальной плоскостью и укороченной аксиальной: длины связей Zn–F и Zn–O равны $2.062(16) \times 4$ и $2.034(3) \times 2 \text{ \AA}$ соответственно. Следует отметить, что в исследуемых фторидоцирконатах с катионами магния искажения Mg-октаэдра незначительны и осуществляются вдоль аксиальной плоскости с атомами O молекул H_2O в ее вершинах. Например, в структурах $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ длины связей Mg–O, Mg–F равны $2.088(3)$, $1.9615(17) \text{ \AA}$ и $2.0386(11)$, $1.9625(5) \text{ \AA}$ соответственно. Искажение Zn-октаэдра становится возможным благодаря эффекту Яна–Теллера, которому подвержен в данной структуре катион Zn^{2+} , так как он является $(n-1)d^{10}ns^2$ -элементом в отличие от Mg^{2+} (ns^2 -элемент).

В структуре XI $\text{ZnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -октаэдры связывают циркониевые слои в трехмерный каркас, объединяя каждое звено циркониевого слоя в направлении $[0 1 0]$ (рисунок 3.266).

Мы не смогли локализовать атомы водорода в структуре XI, но исходя из координационного окружения атома O(1) можно полагать, что он является

донором двух симметричных и средних по длинам Н-связей $O-H\cdots F$, замкнутых на атомы $F(3)^{iii}$ и $F(3)^{iv}$ с длинами $2.733(4) \times 2 \text{ \AA}$ (таблица П.14 приложения).

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что изменение гидратного числа в ряду $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O \rightarrow ZnZrF_6 \cdot 4H_2O \rightarrow ZnZrF_6 \cdot 2H_2O \rightarrow ZnZrF_6$ приводит к трансформации структуры. Структурный мотив преобразуется от изолированных октаэдров $[ZrF_6]^{2-}$ в $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ к цепям, состоящим из чередующихся $[ZrF_6]^-$ и $[Zn(H_2O)_4F_2]$ -октаэдров в структуре $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$, и далее к слоям, построенным из бесконечных цепей из реберносвязанных ZrF_8^- полиэдров и сшитых полиэдрами $[Zn(H_2O)_2F_4]$ в $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$. Переход от $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ к безводному соединению $ZnZrF_6$ приводит к образованию в структуре изолированных октаэдров $[ZrF_6]^{2-}$. При недостатке молекул воды в составе кристаллогидратов (при $n < 6$) атом Zn во всех структурах достраивает свою координационную сферу атомами фтора комплексного аниона.

Структура пентагидрата $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ образована из бесконечных цепей, состоящих из реберносвязанных Zr -додекаэдров, ограниченных с двух сторон $[Zn(H_2O)_4F_2]$ -октаэдрами, и схожа со структурой $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$. Роль молекул кристаллизационной воды в структуре $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ заключается в стабилизации комплексного аниона прочными водородными связями $O-H\cdots F$, $O-H\cdots O$. Входящие в координационную сферу атома Zn внутрисферные молекулы H_2O являются компенсаторами координационной ёмкости Zn^{2+} , они участвуют в образовании более слабых Н-связей. Наличие в структурах $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ и $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ координированных молекул H_2O так же, как и в изоструктурных им соединениях $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ и $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, определяет сходство в строении их комплексных анионов и характере объединения Zr -полиэдров друг с другом.

Несмотря на изоструктурность соединений $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ и $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$, процесс термического разложения пентагидрата фторидоцирконата цинка отличается от такового для $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ и в зависимости от условий проведения термодеструкции может быть описан двумя схемами: I) $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O \rightarrow ZnZrF_6 \cdot 4H_2O \rightarrow ZnZrF_6 \cdot 2H_2O \rightarrow ZnZrF_6$ (8); II) $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O \rightarrow ZnZrF_6 \cdot 4H_2O \rightarrow ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O \rightarrow ZnZr_2OF_8$ (9). По схеме I на первом этапе структурный мотив

преобразуется от полимерных цепей реберносвязанных $[\text{ZrF}_8]$ -додекаэдров, армированных $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]$ -октаэдрами, в структуре $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ к цепям, состоящим из чередующихся $[\text{ZrF}_6]$ - и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]$ -октаэдров в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшая трансформация структуры, протекающая по первой схеме, такая же, как и при дегидратации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: переход от цепей из $[\text{ZrF}_6]$ - и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]$ -октаэдров в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ к слоям в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, построенным из бесконечных цепей из реберносвязанных ZrF_8 -полиэдров и сшитых полиэдрами $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_4]$, и далее к изолированным октаэдрам $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ в структуре безводного соединения ZnZrF_6 .

Следуя схеме II, на второй и третьей стадиях процесс термического разложения пентагидрата осложняется процессом пирогидролиза. Структурный мотив преобразуется от полимерных цепей из чередующихся $[\text{ZrF}_6]$ - и $[\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -октаэдров в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ к слоям, построенным из связанных по общим ребрами и вершинам $[\text{ZrF}_8]$ -квадратных антипризм, сшитых в каркас $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_4]$ -октаэдрами, в структуре $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и далее к трехмерному каркасу из $[\text{ZrF}_6]$ - и $[\text{ZnF}_6]$ -октаэдров, в которых часть атомов фтора замещена на кислород, в структуре ZnZr_2OF_8 .

Таким образом, фторидоцирконаты цинка характеризуются большим разнообразием гидратных чисел (2, 4, 5, 6) и, соответственно, большим разнообразием структур по сравнению с соединениями магния (2, 5), что связано с природой внешнесферного катиона. Во-первых, с тем, что у катиона цинка склонность к гидратации сильнее, чем у магния, во-вторых, являясь $(n-1)d^{10}ns^2$ -элементом, катион Zn способен принимать более искажённые формы координационного полиэдра в сравнении с катионом Mg, в результате чего возникает принципиальная возможность образовывать структуры с более широким спектром структурных мотивов. Отличный характер термического разложения соединений $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ также связан с разной природой внешнесферного катиона и, соответственно, с различной долей ковалентной составляющей $\text{M}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ связи.

3.3 Фторидоцирконаты со смешанными гетеровалентными катионами общей формулы $M'M''(ZrF_6)_2 \cdot nH_2O$ ($M' = Li, NH_4, Cs$; $M'' = Mg, Zn$; $n = 6, 4, 2$): строение и термическая устойчивость

Синтезирован и изучен ряд новых координационных фторидов циркония со смешанными внешнесферными катионами магния и одновалентными катионами составов $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$, $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ и $(NH_4)_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$.

3.3.1 Фторидоцирконат состава $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$

Замена в III ($MgZrF_6 \cdot 2H_2O$) одного катиона магния на два катиона лития, ионный радиус которого близок к ионному радиусу магния, приводит к образованию структуры $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$ (XII) [226]. Асимметрическая часть структуры XII содержит по одному атому Zr и Li, 1/2 атома Mg (расположен в центре симметрии), шесть атомов F и две молекулы H_2O .

Координационным полиэдром циркония в XII является слегка искаженный додекаэдр Хорда (КЧ 8) [121] с атомами фтора в вершинах (рисунок 3.27а). Вдоль оси z Zr-полиэдры объединены по общим ребрам в бесконечные линейные цепи ${}_{\infty}^1[ZrF_8]^{4-}$. Длины связей Zr–F изменяются от 2.0248(6) до 2.2522(8) Å со средними значениями терминальных и мостиковых связей 2.037 и 2.196 Å соответственно (таблица П.16 приложения). Межатомные расстояния Zr...Zr в цепи равны 3.6550(3) Å. В направлении оси x трансляционно-идентичные цепи Zr-додекаэдров армированы Mg-октаэдрами, в экваториальной плоскости которых расположены атомы F из окружения Zr-додекаэдров двух соседних цепей, а аксиальные вершины заселены атомами O молекул H_2O . Длины связей Mg–F и Mg–O равны 1.9506(7), 1.9638(8) и 2.0551(1) Å соответственно (таблица П.16 приложения). Такое объединение Zr- и Mg-полиэдров приводит к формированию практически плоских слоев, параллельных плоскости (0 1 0) (рисунок 3.28а).

Отметим, что по характеру объединения Zr-многогранников друг с другом и строению комплексного аниона данная структура имеет сходство со структурой соединения $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, в которой такие же цепи реберносвязанных ZrF_8 -додекаэдров объединены друг с другом $MgF_4(H_2O)_2$ -октаэдрами. Однако в структуре литий-магниевого фторидоцирконата наблюдаются заметное сокращение длин концевых связей Zr–F и увеличение мостиковых по сравнению с аналогичными связями в III (2.0447(17) и 2.1872(16) Å соответственно).

Координационным полиэдром атома Li является искаженная тетрагональная пирамида (КЧ 5), в основании которой расположены четыре атома F, а вершина занята разупорядоченным атомом O(2) молекулы H_2O (рисунок 3.27б). Li-пирамиды попарно объединены в димер общим ребром $F(5) \cdots F(5)^{ii}$, середина которого совпадает с центром симметрии структуры. Искажение Li-полиэдра характеризуется разбросом длин связей Li–F(O) от 1.923(3) до 2.104(2) Å. Следует отметить, что в известных фторидоцирконатах для катиона лития малохарактерно пятикоординационное окружение, обычно Li^+ имеет КЧ, равное 4 или 6. По-видимому, из-за недостаточного количества атомов фтора, способных насыщать координационную ёмкость катионов Li в XII, они образуют димеры через общие атомы фтора, а молекулой H_2O достраивают свое окружение до энергетически выгодного. Вдоль оси у Li-димеры мостиковыми связями Li–F–Zr объединяют цирконий-магниевые слои в трехмерный каркас (рисунок 3.28а).

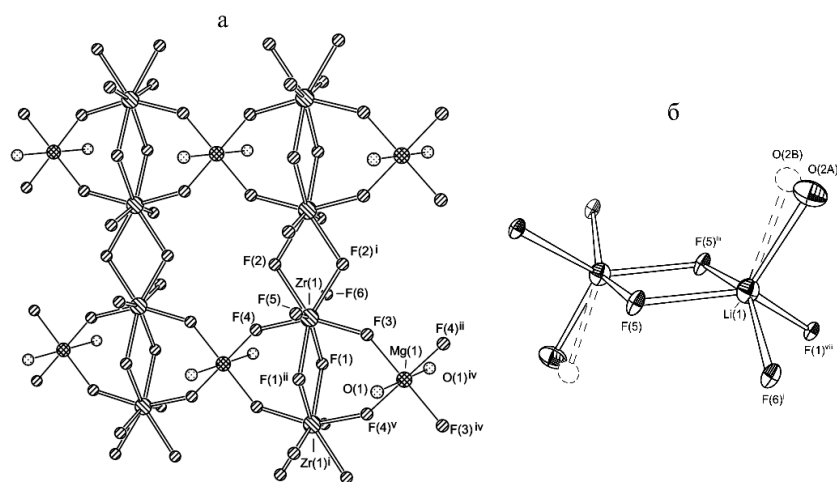


Рисунок 3.27 – Фрагмент цирконий-магниевого слоя в структурах XII и XIII – а) и Li-квадратные пирамиды в XII– б)

Среди известных фторидоцирконатов, содержащих в структуре ионы Li^+ , встречается только одно соединение, в котором катионы лития имеют пятикоординационное окружение – это моноклинная модификация Li_2ZrF_6 (пр. гр. $C2/c$) [222]. Данная структура образуется из гексагональной фазы Li_2ZrF_6 при высоком давлении (существует выше 10 ГПа), причем при декомпрессии моноклинная фаза возвращается в гексагональную. В структуре моноклинного Li_2ZrF_6 обнаружено два кристаллографически независимых атома лития, один имеет пентакоординационное окружение (квадратная пирамида), второй – гексакоординационное (октаэдр).

Молекула $\text{H}_2\text{O}(1)$, входящая в координацию атома $\text{Mg}(1)$, участвует в образовании двух относительно разных по длинам водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (таблица П.3 приложения). Как отмечалось выше, атомы H , принадлежащие разупорядоченному атому кислорода молекулы $\text{H}_2\text{O}(2)$, локализовать не удалось. Однако исходя из координационного окружения атомов $\text{O}(2\text{A})$ и $\text{O}(2\text{B})$ можно полагать, что они являются донорами слабых H -связей $\text{O}(2\text{A})-\text{H}\cdots\text{F}(2)^{\text{vi}}$, $\text{O}(2\text{A})-\text{H}\cdots\text{F}(6)^{\text{ii}}$ и $\text{O}(2\text{B})-\text{H}\cdots\text{F}(2)^{\text{vi}}$, $\text{O}(2\text{B})-\text{H}\cdots\text{F}(6)^{\text{ii}}$ с длинами 2.911(1), 3.068(2) Å и 2.933(1), 3.294(2) Å соответственно.

Проведенные термоаналитические исследования показали [222], что дегидратация соединения XII происходит в одну стадию в температурном интервале 105–200 °С (с максимальной скоростью при 150–155 °С), убыль массы составляет 13.5 % ($\Delta m_{\text{расч.}} = 13.85$ %). При этом необходимо отметить, что эндоэффект, соответствующий данному процессу, имеет перегиб в области 125–130 °С (рисунок 3.29). Поэтапные нагрев исходного соединения и рентгенографическое исследование с интервалом 25–30 °С показали, что начиная со 105 °С происходит уменьшение относительной интенсивности рефлексов отражения тетрагидрата XII до полного их исчезновения. При этом на дифрактограммах появляются рефлексы новой кристаллической фазы $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$, количество которой достигает максимума при 200 °С. Образование какой-либо третьей фазы в интервале 105–200 °С нами не обнаружено (рисунок 3.30а–в).

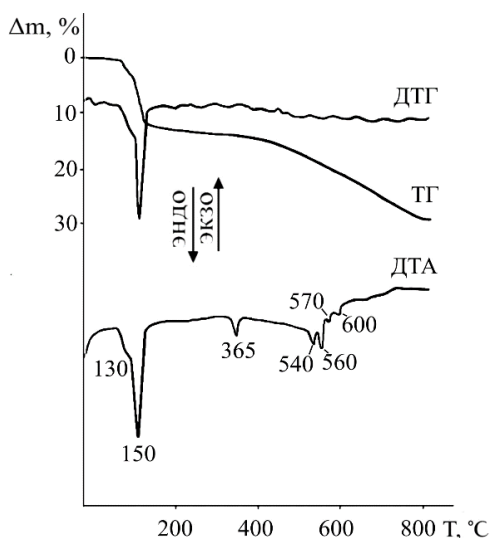


Рисунок 3.29 – Дериватограмма соединения $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

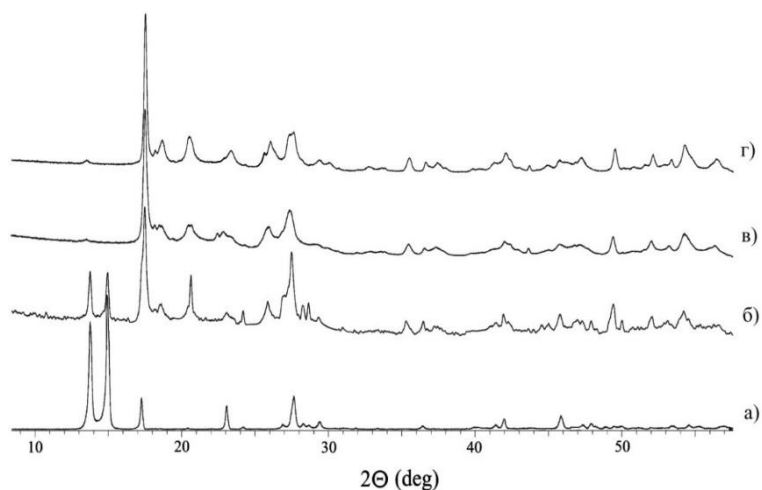


Рисунок 3.30 – Рентгенограммы соединения $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а) и продуктов его нагревания до температуры: 130°C (б), 200°C (в), 310 °C (г)

Поэтому усложненный вид эндоэффекта на кривой ДТА, вероятно, может быть обусловлен различиями в энергии связи молекул воды в структуре XII. В области температур 200–300 °C удаляется остаточная вода ($\Delta m = 0.4 \%$). Фазы, полученные нагреванием соединения до 200 и 300–310 °C, по данным РФА имеют рентгенограммы, незначительно отличающиеся по положению рефлексов, однако в рентгенограмме низкотемпературной фазы линии уширены, что, вероятно, связано с дефектностью образовавшейся структуры. При повышении температуры сверх 200 °C происходит отжиг дефектов, что приводит к сужению всех линий и расщеплению отдельных рефлексов на рентгенограмме продукта, нагретого до 310 °C (рисунок 3.30г). При дальнейшем нагревании соединение $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ в результате необратимого фазового перехода при 365 °C распадается на смесь фаз: MgZrF_6 (куб.) и Li_2ZrF_6 (гекс.). После фазового перехода в широком температурном диапазоне протекает процесс пирогидролиза образовавшихся продуктов (в условиях эксперимента относительная влажность воздуха составляла 20 %), причем в диапазоне температур 365–600 °C в большей степени подвергается пирогидролизу MgZrF_6 , что подтверждается данными РФА (рисунок 3.31). Обращает на себя внимание тот факт, что в области температур 540–600 °C на кривой ДТА (рисунок 3.29) на фоне широкого эндоэффекта фиксируются несколько узких эндоэффектов разной интенсивности. Известно,

что Li_2ZrF_6 (гекс.) плавится при $(596 \pm 5)^\circ\text{C}$ [228]. Кроме того, согласно фазовой диаграмме бинарной системы $\text{LiF}-\text{ZrF}_4$ при содержании компонентов 71 и 29 мол. % соответственно выше 474°C образуется эвтектическая смесь $\alpha\text{-Li}_3\text{ZrF}_7 + \text{Li}_2\text{ZrF}_6$, плавящаяся при 570°C [228].

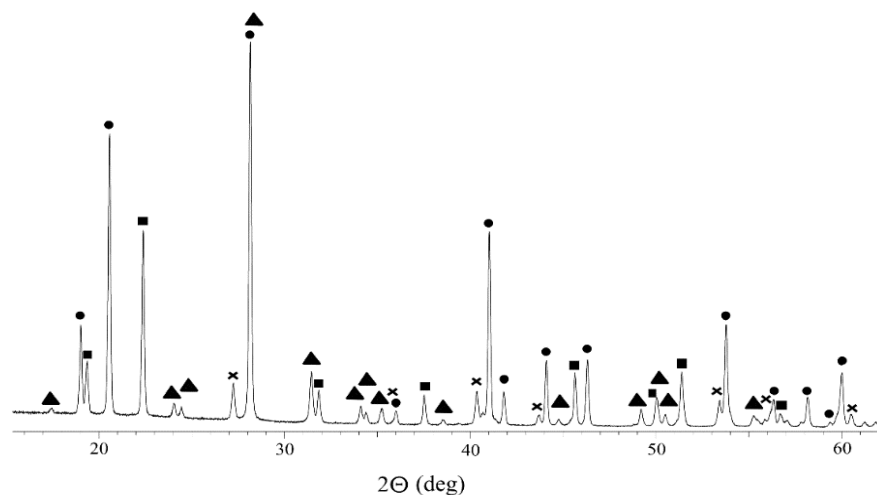


Рисунок 3.31 – Данные рентгенофазового анализа соединения $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ после нагревания до 500°C : ● – Li_2ZrF_6 (гекс.), ■ – MgZrF_6 (куб.), ▲ – ZrO_2 (монокл.), X – MgF_2 (тетраг.)

В нашем случае третий эндоэффект при 560°C связан с плавлением твердого раствора $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_x\text{ZrF}_6$, что подтверждено нагреванием в аналогичных условиях синтезированного образца, являющегося твердым раствором на основе Li_2ZrF_6 (гекс.), содержащего 0.39% Mg^{2+} . Вероятно, система $\text{Li}_2\text{ZrF}_6\text{-MgZrF}_6$ характеризуется эвтектикой (при $T_{\text{пл.}} = 540^\circ\text{C}$) и образованием ограниченных твердых растворов на основе Li_2ZrF_6 (гекс.). Для выяснения характера фазовых превращений необходимы исследования фазового состояния в бинарной системе $\text{Li}_2\text{ZrF}_6\text{-MgZrF}_6$. При нагревании XII до 800°C образец сильно спекается и по данным РФА содержит смесь ZrO_2 (монокл.), MgF_2 (тетрагон.), LiF (куб.). Убыль массы составляет 30.8% ($\Delta m_{\text{расч.}} = 30.77\%$).

С целью выявления некоторых данных о строении безводного соединения $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ дополнительно были проведены ЯМР-исследования с применением методики вращения образца под магическим углом (ВМУ) с различными частотами. Так, в спектрах ЯМР ВМУ ^{19}F исходного кристаллогидрата можно выделить шесть изотропных сигналов (рисунок 3.32а). Число структурно независимых позиций фтора в соединении XII, определенных методом РСА,

также равно шести. Разумно предположить, что наблюдаемые в спектре ЯМР ВМУ линии соответствуют независимым позициям фтора.

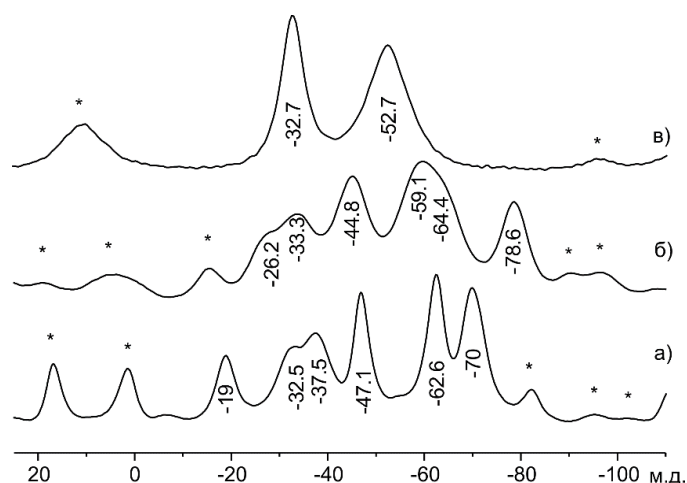


Рисунок 3.32 – Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F соединений $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ (б) и $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в). Боковые линии отмечены звездочками, приведены значения изотропных ХС

Строение фторидоцирконатных цепей соединения XII, как отмечено выше, аналогично таковому в $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В спектре ЯМР ВМУ ^{19}F последнего имеется два сигнала (рисунок 3.32в), по соотношению интегральных интенсивностей которых (2:1) можно произвести их отнесение. Сигнал с ХС -32.7 м.д. принадлежит мостиковым атомам фтора Zr-F-Zr , а более интенсивный сигнал с ХС -52.7 м.д. относится к атомам фтора, входящим во фрагмент Zr-F-Mg . Характерно, что анизотропия экранирования позиции мостикового атома заметно меньше. Так как химический сдвиг фтора во фторидоцирконатах определяется, в первую очередь, ковалентной связью с цирконием, то наблюдаемые в спектре соединения XII сигналы с ХС -37.5 и -32.5 м.д. (рисунок 3.32а) можно отнести к мостиковым атомам фтора F(2) и F(1). При увеличении времени задержки эха амплитуда сигналов с ХС -70 , -37.5 и -32.5 м.д. уменьшается быстрее, чем амплитуда остальных. Изменение температуры не меняет соотношения интенсивности сигналов, следовательно, обнаруженный эффект связан не с процессами диффузии, а с разницей времен релаксации, обусловленной структурными причинами, вероятно, разным количеством ближайших соседей у атомов фтора. Исходя из структурных данных у

мостиковых атомов F(1) и F(2) имеется 7 соседних атомов фтора, у F(5) – 6, у остальных – 5. Таким образом, сигнал с ХС –70 м.д. соответствует атому F(5).

Методика спиновой развязки обычно применяется для подавления диполь-дипольных и спин-спиновых взаимодействий резонирующего ядра с распространенным ядром, когда оба сорта ядер имеют спин $\frac{1}{2}$. Мы попытались определить сигналы фтора в соединении XII, связанного с атомами лития, применяя развязку от ${}^7\text{Li}$. Результат оказался противоположным обычно наблюдаемому при спиновой развязке: соответствующие сигналы спектра фтора уширились. Тем не менее можно предположить, что затронутые сигналы со сдвигами –70, –32.5 и –19 м.д. соответствуют атомам фтора, входящим в окружение атомов лития. Таким образом, подтверждается отнесение сигнала с ХС –70 м.д. к F(5). Сигнал с ХС –32.5 м.д. отвечает атому F(1), так как из двух мостиковых атомов фтора F(1) и F(2) из координации Zr только F(1) имеет в своем окружении атом лития. Сигнал с ХС –19 м.д. следует, по-видимому, отнести к атому F(6), а с ХС –62.6 и –47.1 м.д., наиболее близкие к сигналу –52.7 м.д. в спектре соединения $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, соответствуют атомам F(3) и F(4), которые связывают атомы циркония и магния.

Спектры ЯМР ВМУ ${}^{19}\text{F}$ соединения $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ имеют худшее разрешение (рисунок 3.32б), что, вероятно, вызвано большим количеством структурных дефектов. В спектрах сохраняется пара сигналов от мостиковых атомов фтора, что позволяет сделать вывод о сохранении фторидоцирконатных цепей в структуре соединения $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$. Сигнал с ХС –19 м.д. исчезает, по-видимому, это связано с тем, что соответствующий атом F(6) из фторидоцирконатной цепи образует связь Zr–F(6)–Mg и в соответствующей области спектра появляется новый резонансный сигнал (одна из компонент сдвоенного сигнала –59.1...–64.4 м.д.). Сигнал с ХС –78.6 м.д. соответствует, вероятно, атому фтора, находящемуся в окружении двух атомов лития, аналогично атому F(5) исходного соединения. Смещение соответствующего сигнала в сильное поле связано с изменением взаимного расположения ионов Li и F в $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ по сравнению с таковым в $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3.3.2 Фторидоцирконат состава $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Замена в III ($\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) одного катиона магния на два катиона аммония, ионный радиус которого больше ионного радиуса магния, приводит к образованию структуры $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XIII), построенной из полимерных анионных слоев состава ${}_{\infty}^2[\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и катионов аммония, расположенных между слоями [229]. Координационным полиэдром циркония является слегка искаженный додекаэдр Хорда (КЧ 8) [121] с атомами фтора в вершинах. Вдоль оси *c* Zr-полиэдры объединены по общим ребрам в бесконечные линейные цепи ${}_{\infty}^1[\text{ZrF}_6]^{2-}$. Длины концевых и мостиковых связей Zr–F в структуре равны $2.032(2) \times 2$, $2.053(3) \times 2$ и $2.175(3) \times 2$, $2.229(3) \times 2$ Å соответственно, а межатомные расстояния Zr...Zr в цепи равны $3.736(2)$ и $3.755(2)$ Å (таблица П.17 приложения).

Атом Mg имеет октаэдрическое координационное окружение, сформированное четырьмя структурно эквивалентными атомами фтора из координации атомов циркония двух соседних циркониевых цепей (длины связей Mg–F ($\times 4$) равны $1.980(3)$ Å) и двумя структурно эквивалентными атомами кислорода молекул H_2O , занимающих аксиальные вершины октаэдра (расстояния Mg–O равны $2.076(5)$ Å). В плоскости (1 0 0) цепи Zr-додекаэдров соединяются между собой Mg-октаэдрами, формируя практически плоские цирконий-магниевые слои, схожие по своему строению со слоями в XII (рисунок 3.28а) и по способу сочленения Zr- и Mg-полиэдров с III.

Атомы водорода в структуре XII локализовать не удалось, но на основе межатомных расстояний $\text{O} \cdots \text{F}$ и $\text{N} \cdots \text{F}$ можно полагать, что молекулы воды и катионы аммония участвуют в образовании разных по длине водородных связей $\text{O} - \text{H} \cdots \text{F}$ и $\text{N} - \text{H} \cdots \text{F}$ (таблица П.17 приложения), которые связывают цирконий-магниевые слои в каркас (рисунок 3.28б). Так, молекулы $\text{H}_2\text{O}(1)$ являются донорами двух асимметричных ($2.837(8)$ и $2.91(1)$ Å) Н-связей с атомами $\text{F}(1)^{\text{i}}$ и $\text{F}(1)^{\text{ii}}$ соответственно. Катионы аммония $\text{N}(1)\text{H}_4$ располагаются между цирконий-

магниевыми слоями вблизи мостиковых и терминальных атомов фтора F(2) и F(4) соответственно, образуя с ними разные по длине Н-связи от 2.711(7) до 2.96(1) Å.

Термическое разложение кристаллогидрата XIII в температурном интервале 20...700 °С протекает ступенчато и характеризуется рядом последовательных эндо- и экзотермических эффектов (рисунок 3.33). Дегидратация протекает в одну стадию, начинается при 120 °С и происходит с максимальной скоростью при 180 °С. Температурные характеристики процесса дегидратации XIII близки к таковым для III, но в сравнении с XII смещены в высокотемпературную область. Убыль массы при 210 °С составляет 7.3 %, что превышает теоретически рассчитанную величину убыли массы, соответствующую удалению двух молекул воды из соединения ($\Delta m_{\text{расч.}} = 7.12 \%$). По-видимому, процесс полной дегидратации соединения сопровождается началом разложения безводной фазы с удалением в качестве летучих продуктов NH_3 и HF . По данным рентгенофазового анализа продукт, полученный при 210 °С, не содержит фаз $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и MgZrF_6 . Его рентгенограмма по основным линиям имеет определенное сходство с рентгенограммой исходного соединения (рисунок 3.34а,б), за исключением ряда слабых линий, которые относятся к примесной фазе $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ [230]. В отличие от безводной фазы соединения XIII, безводные фторидоцирконаты, полученные термической дегидратацией $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, стабильны в достаточно широком температурном интервале.

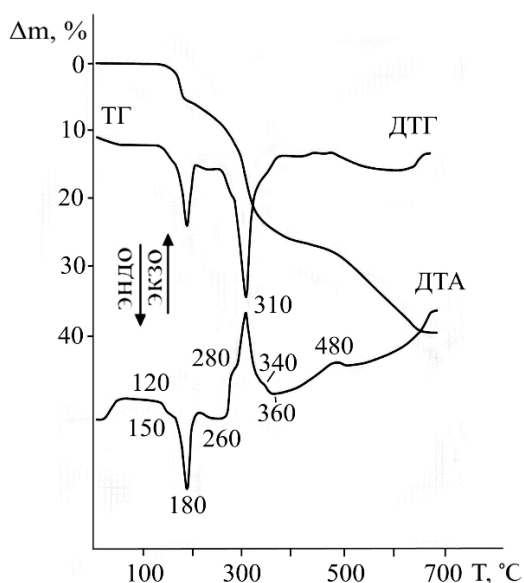


Рисунок 3.33 – Кривые нагревания соединения XIII

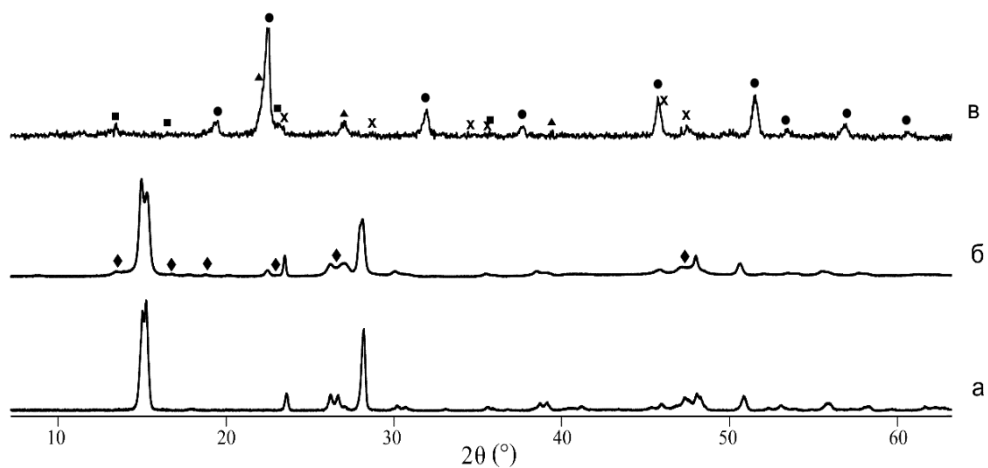


Рисунок 3.34 – Рентгенограммы соединения XIII при 20 °С (а) и продуктов его нагревания до температур: 210 °С (б) и 380 °С (в) (◆ – $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, ● – MgZrF_6 (куб.), ■ – $\text{Zr}(\text{NH}_3)\text{F}_4$ (трикл.), ▲ – $\text{Zr}_7\text{O}_{8.79}\text{F}_{9.71}$ (орторомб.) × – $\gamma\text{-ZrF}_4$)

Анализируя экспериментальные данные по ДТА, ТГ и РФА, можно предположить, что температурный интервал 210–260 °С, характеризующийся постепенной убылью массы, вероятно, связан с образованием продуктов, в которых одной из фаз является фаза нестехиометрического состава общей формулы $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{MgZr}_2\text{F}_{12-x}$ ($0 < x < 0.5$). Следует отметить, что образование фаз нестехиометрического состава характерно и для $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$: при его термоллизе при 210 и 240 °С образуются продукты составов $(\text{NH}_4)_{1.86}\text{ZrF}_{5.86}$ и $(\text{NH}_4)_{1.74}\text{ZrF}_{5.74}$ [231]; а в результате термоллиза $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ при 200 °С, в зависимости от скорости охлаждения продукта, получают фазы состава $\text{ZrF}_4 \cdot x\text{NH}_4\text{F}$ ($1.7 \leq x \leq 2$) [225].

Рентгенограмма продукта, полученного при полном обезвоживании соединения XIII при 210 °С, индицируется с параметрами моноклинной элементарной ячейки ($a = 11.869(4)$, $b = 6.644(2)$, $c = 7.547(2)$ Å; $\beta = 91.29(2)$ °; $Z = 2$), которые близки к параметрам ячейки исходного соединения. Можно полагать, что структура безводного соединения так же, как и XIII, имеет полимерное строение. Термоллиз XIII выше 260 °С связан с дальнейшим ступенчатым отщеплением NH_4F , он сопровождается более резкой потерей массы с максимальной скоростью при 280 и 310 °С (рисунок 3.33). Исходя из потери веса

при нагревании XIII до 280 °С (13.1 %) происходит отщепление 0.82 молекулы NH₄F из соединения (суммарно при удалении 2H₂O + NH₄F Δm_{расч.} = 14.43 %). Вероятно, при создании определенных условий отжига возможно получение монофазного продукта состава NH₄MgZr₂F₁₁, но в условиях эксперимента стадии перекрываются с дальнейшим отщеплением второй молекулы NH₄F (экзоэффект при 310 °С). Выделение летучих продуктов на данных стадиях разложения, вероятно, сопровождается перестройкой структуры с кристаллизацией новых фаз, поэтому экзоэффекты при 280 и 310 °С являются результирующими от наложения эндо- и экзоэффектов. Общая убыль массы при 360 °С составляет 25.4 %, что является результатом процесса разложения XIII и пирогидролита образующихся продуктов (суммарно при удалении 2H₂O + 2NH₄F Δm_{расч.} = 21.74 %). Согласно РФА образец, нагретый до 380 °С, представляет смесь фаз: MgZrF₆, ZrF₄, Zr(NH₃)F₄, Zr₇O_{8.79}F_{9.71} (рисунок 3.34в). Скорость пирогидролита смеси продуктов заметно возрастает выше 480 °С. Продуктами разложения соединения XIII при 700 °С по данным РФА являются ZrO₂ (монокл.) и MgF₂ (тетрагон.). Общая потеря массы составляет 39.6 % (Δm_{расч.} = 39.13 %).

3.3.3 Фторидоцирконат состава Cs_{1.73}(H₂O)_{0.27}MgZr₂F_{11.73} · 2H₂O

На первом этапе определения модели структуры были выявлены основные положения всех атомов, за исключением атомов водорода молекул H₂O, и формула соединения определялась как Cs₂Mg(ZrF₆)₂ · 2H₂O [232]. В такой модели все атомы фтора расположены вокруг атома циркония по вершинам незначительно искаженного додекаэдра Хорда [121] (рисунок 3.35а), а координационным полиэдром магния является слегка искаженный октаэдр с четырьмя атомами фтора в экваториальной плоскости и двумя атомами кислорода в аксиальных позициях (рисунок 3.35 в). Zr-додекаэдры общими ребрами связаны друг с другом в бесконечные цепи вдоль кристаллографической оси *b*; Mg-октаэдры объединяют изолированные цепи в слои (рисунок 3.36), параллельные

плоскости (0 0 1). Аналогичные по строению слои найдены в XII и XIII, а способ сочленения Zr- и Mg-полиэдров – в III.

Уточнение полученной модели структуры привело к $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, равному 0.064. Анализ тепловых колебаний показал, что у атомов Cs(2), F(2), F(5) и F(6) тепловые параметры существенно выше, чем у остальных атомов. Уточнение заселенностей атомами собственных позиций привело для них к более низким коэффициентам заселения, снижению R-фактора до 0.036, а также появлению на разностном синтезе электронной плотности ряда пиков на расстоянии 0.65 Å от атома Cs(2) ($1.93 \text{ e}/\text{Å}^3$), на 0.94 Å от атома F(6) по линии ребра F(5)···F(6) ($2.02 \text{ e}/\text{Å}^3$) и на 0.83 Å от атома F(2) по линии ребра F(2)···F(5) ($1.26 \text{ e}/\text{Å}^3$), что свидетельствовало о расщеплении позиций атомов F(2) и F(6) на две (F(2A)/F(2B) и F(6A)/F(6B)) и статистическом замещении цезиевой позиции более легким атомом, который мы идентифицировали как атом кислорода молекулы воды. Частичное замещение атомов цезия молекулами H₂O установлено также в соединениях

$$\text{Cs}_5[\beta_3\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{dmsO})] \cdot 13,13\text{H}_2\text{O} \quad [233],$$

$$\text{Cs}[(\text{UO}_2)_2\{\text{H}_{0.75}\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{PO}_3\text{H}_{0.75}\}](\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad [234]$$

и в гидратах слоистых тройных сульфидов общей формулы $\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{O})_y[\text{Nb}(\text{Ta},\text{Ti})\text{S}_2]$ [235, 236].

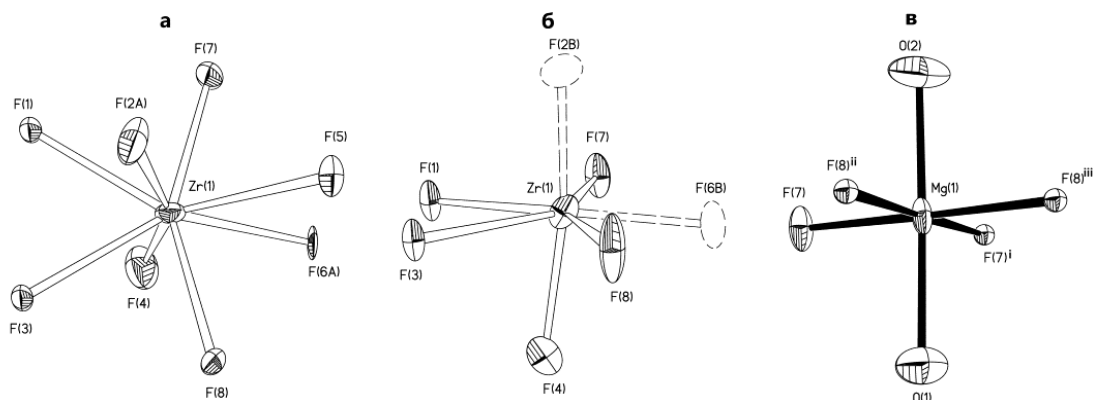


Рисунок 3.35 – Координационные полиэдры в структуре XIII: Zr-додекаэдр – а), Zr-пентагональная бипирамида – б) и Mg-октаэдр – в)

Окончательное уточнение модели структуры проведено при условии равенства заселенностей (q_1) атомов Cs(2), F(5) и F(6A) (позиция Вайкоффа 4c), для атома F(2A) заселенности, равной q_1 (позиция Вайкоффа 8d), и для атомов F(6B), O(3) и F(2B) с заселенностями, равными $1 - q_1$ (таблица П.19 приложения).

Независимое уточнение заселенностей данных атомов с точностью до 0.06 привело к таким же результатам. Таким образом, в результате структурного исследования формула синтезированного соединения установлена как $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ (XIV).

Статистическое распределение атомов фтора приводит к формированию вокруг атомов циркония координационных полиэдров двух типов: описанного выше додекаэдра Хорда (КЧ 8) и пентагональной бипирамиды (КЧ 7) (рисунок 3.35а,б), а также к двум способам объединения Zr-полиэдров в цепи (рисунок 3.36): объединение Zr-восьмивершинников только по общим ребрам F(1)··F(3) и F(5)··F(6A) (~73 % случаев) и объединение Zr-семивершинников и Zr-восьмивершинников (либо только Zr-семивершинников) по общему ребру F(1)··F(3) и общей вершине F(6B) (~27 % случаев). К настоящему времени среди цепочечных структур фторидоцирконатов известны соединения, в которых цепи сформированы тетрадерными или триадерными фрагментами составов $-[ZrF_7-ZrF_8-ZrF_8-ZrF_7]-$ и $-[ZrF_7-ZrF_8-ZrF_7]-$, внутри которых Zr-полиэдры связаны друг с другом общими ребрами, а между собой – вершинами [108, 118, 237].

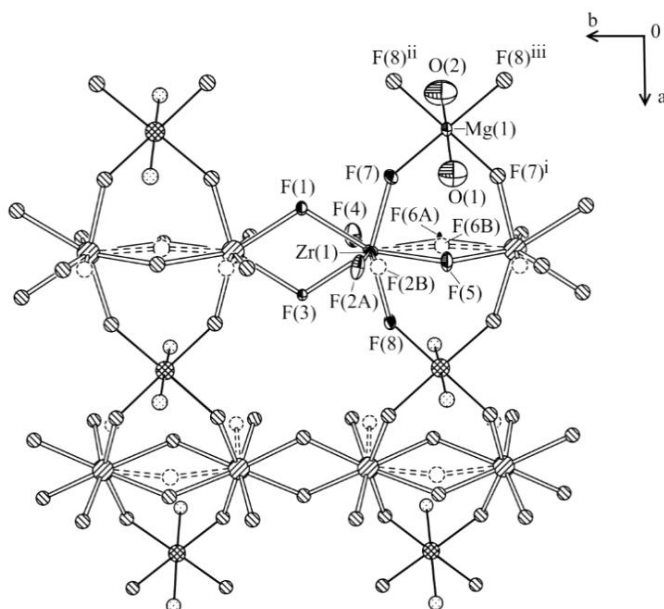


Рисунок 3.36 – Фрагмент Zr–Mg-слоя в структуре XIII

Межатомные расстояния $Zr \cdots Zr$ равны 3.6737(11) и 3.8558(8) Å. Длины связей $Zr-F$ в Zr-восьмивершиннике лежат в интервале от 1.987(4) до 2.269(4) Å

(таблица П.18 приложения), что хорошо согласуется с пределами длин связей, определенными в [6] для упорядоченных структур фторидоцирконатов с Zr-восьмивершинниками. В Zr-семивершиннике длины связей Zr–F(2B) и Zr–F(6B) соответственно равны 1.840(2) и 1.958(5) Å. Длины терминальных связей Zr–F менее 1.9 Å найдены в структурах моноклинной модификации соединения Li₂ZrF₆ (пр. гр. C2/c, Zr–F = 1.891 Å), выполненной при высоком давлении [238], и в низкотемпературной модификации соединения CuZrF₆ (пр. гр. P $\bar{1}$, Zr–F = 1.810 Å) [66]. Длины мостиковых связей Zr–F обычно находятся на расстояниях более 2.1 Å. Короткое расстояние Zr(1)–F(6B) можно объяснить преимущественным объединением Zr-полиэдров по общему ребру, что при уточнении структуры не позволяет достоверно зафиксировать смещение (расщепление) позиций тяжелых атомов, соответствующих изменению координационного окружения атомов циркония и способу объединения полиэдров циркония друг с другом и как результат получению более точного значения длины связи Zr(1)–F(6B). В Mg-полиэдре длины связей Mg–F и Mg–O равны 1.985(4), 1.957(4) и 2.050(8), 2.071(8) Å соответственно (таблица П.18 приложения), вследствие чего Mg-октаэдр несколько вытянут вдоль оси O–Mg–O.

Катионы цезия Cs(1) и Cs(2) в структуре XIV расположены между цирконий-магниевыми слоями и в зависимости от модели структуры характеризуются разными координационными числами. КЧ Cs(2) равно 10, КЧ Cs(1) – 9 и 8 соответственно для додекаэдрической и пентагонально-пирамидальной конфигурации полиэдра циркония. В координацию атома Cs(1) входят только атомы фтора, а в координацию атома Cs(2), помимо атомов фтора, входит и атом O(2) молекулы H₂O. Длины связей Cs(1)–F и Cs(2)–F находятся в пределах от 2.935(8) до 3.48(2) Å и от 2.901(5) до 3.410(4) Å соответственно, а длина связи Cs(2)–O(2) равна 3.067(8) Å.

Атомы водорода молекул H₂O локализовать не удалось, но исходя из анализа расстояний контактов O...F мы полагаем, что молекулы воды участвуют в образовании разных по длинам водородных связей O–H...F (таблица П.18 приложения), которые дополнительно связывают все структурные единицы в

трехмерный каркас (рисунок 3.28в). Атом кислорода O(1) молекул H₂O выступает в качестве донора средних по длине Н-связей с атомами фтора F(4)^v, F(4)^{vi} и F(5) из координации циркония, расстояния O(1)···F(4) равны 2.858(7) × 2 Å, а O(1)···F(5) = 2.806(10) Å. Атом кислорода O(2) молекул H₂O является донором асимметричных Н-связей с атомами фтора F(2А) и F(2В) из координации циркония: двух коротких O(1)···F(2А) на расстояниях 2.616(11) × 2 Å и двух длинных O(1)···F(2В) на расстояниях 3.02(2) × 2 Å. Атом кислорода O(3) молекул H₂O формирует короткие и средние по длине Н-связи с атомами фтора F(1)^{vii}, F(3)^{ix}, F(7)^{vii} и F(7)^{viii} на расстояниях 2.50(5), 2.81(5) и 2.95(3)×2 Å соответственно.

Дегидратация XIV при его нагревании на воздухе протекает в широком температурном интервале 140–270 °С (рисунок 3.37). При этом эндопик, соответствующий потере массы, имеет ярко выраженную асимметрию: низкотемпературное плечо (140–220 °С) с постепенной плавной потерей массы переходит (выше 220 °С) на круто падающий участок, заканчивающийся при 260–270 °С. Такой характер термического разложения соединения в указанном температурном интервале может свидетельствовать, вероятно, о двухступенчатом процессе с перекрывающимися температурными интервалами отдельных стадий, протекающих соответственно с максимальной скоростью при ~210 и 240 °С (рисунок 3.38). Убыль массы при 270 °С составляет 7.3 %, что превышает рассчитанную величину убыли массы, соответствующую полной дегидратации соединения ($\Delta m_{\text{расч.}} = 5.84 \%$), поэтому мы полагаем, что процесс отщепления молекул воды из XIV осложняется процессом его частичного дегидрофторирования. Образование при 270 °С фазы, в которой часть атомов фтора замещена на кислород, подтверждается данными ИК-спектроскопии по наличию полосы поглощения при 810 см⁻¹ ($\nu(\text{Zr-O-Zr})$ [239]. По данным РФА образец, полученный при 270 °С, является новой индивидуальной фазой с незначительной примесью исходного соединения. При нагревании XIV выше 270 °С отмечается постепенная убыль массы без явно выраженного эффекта на кривой ДТА, что связано преимущественно с процессом пиролиза парами

воды, образующимися при разложении исходного соединения во внутренней зоне кристалла.

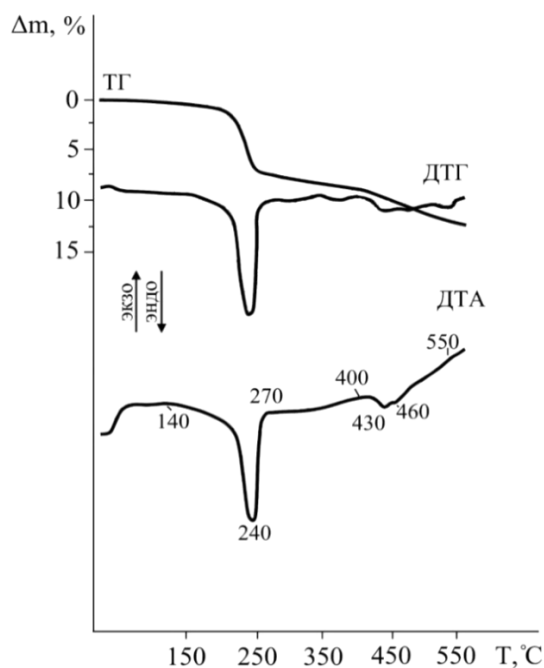


Рисунок 3.37 – Кривые нагревания соединения

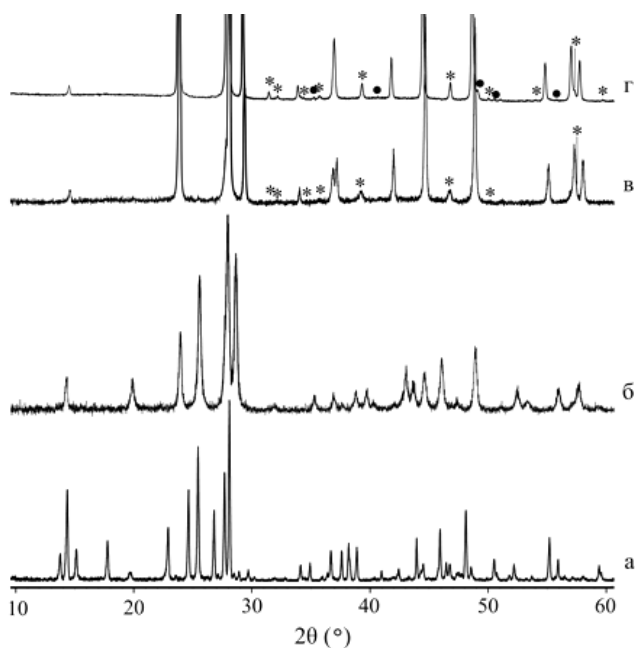


Рисунок 3.38 – Рентгенограммы соединения XIV (а) и продуктов его нагревания на воздухе до температур: 400 °С (б), 450 °С (в) и 550 °С (г) (* – отмечены наиболее сильные рефлексы моноклинной фазы и ● – отмечена неопределенная фаза)

Потеря веса при 400 °С составляет 8.7–9.2 %. Рентгенограммы образцов, полученных при 270 и 400 °С, совпадают, за исключением линий от исходного соединения, которые отсутствуют в нагретом до 400 °С образце (рисунок 3.38а,б). Экспериментальная общая убыль массы теоретически может соответствовать выделению смеси $1.27\text{H}_2\text{O} + 2\text{HF}$ ($\Delta m_{\text{расч.}} = 9.01\%$). В этом случае возможно образование продукта валового состава $\text{Cs}_{1.73}\text{MgZr}_2\text{F}_{9.73}\text{O}$, в котором отношение $\text{O}/\text{Zr} = 0.5$. Рентгенограмма образца ($T = 400\text{ °C}$) индицируется с параметрами гексагональной элементарной ячейки ($a = 7.4363(15)$, $b = 7.4363(15)$, $c = 24.8488(4)$ Å; пр. гр. $P6/mcc$), которые близки к параметрам соединения состава $\text{Gd}_2\text{Ti}_{0.78}\text{W}_{0.56}\text{O}_{6.22}$ ($=\text{Gd}_{18}\text{Ti}_7\text{W}_5\text{O}_{56}$) [240]. Структура $\text{Gd}_2\text{Ti}_{0.78}\text{W}_{0.56}\text{O}_{6.22}$ каркасная, построена из кислородсодержащих полиэдров Gd с КЧ 6, 7, 8 и $(\text{Ti}/\text{W})\text{O}_6$ -октаэдров. Основные элементы структуры $\text{Gd}_2\text{Ti}_{0.78}\text{W}_{0.56}\text{O}_{6.22}$ находятся в тесном родстве со структурами $\text{B-Gd}_2\text{O}_3$ и пирохлора.

При температуре 430 °С на ДТА фиксируется эндоэффект, переходящий в широкий эндоэффект, связанный с более интенсивным процессом пирогидролита (парами H₂O из атмосферы, относительная влажность воздуха ~40–50 %). Эндоэффект при 430 °С отвечает фазовому переходу с образованием при 450 °С фазы, имеющей индивидуальную рентгенограмму, за исключением малоинтенсивных линий примесной и пока не определенной нами фазы (отмечена * на рисунке 3.38в,г). Убыль массы при 450 °С составляет 10.6 %. Оксофторидная фаза, полученная при 450 °С, устойчива при хранении на воздухе, ее рентгенограмма практически не меняется в течение 7 месяцев. При нагревании выше 450 °С происходит дальнейший процесс пирогидролита. Рентгенограммы образцов, полученных при нагревании до 400 и 550 °С, практически идентичны (рисунок 3.38в,г) и отличаются лишь незначительным увеличением доли неизвестной фазы с повышением температуры. Общая убыль массы при 550 °С составляет 11.3–11.8 %, что может теоретически соответствовать выделению смеси 1.27H₂O + 3HF ($\Delta m_{\text{расч.}} = 11.84\%$) с образованием продукта валового состава Cs_{1.73}MgZr₂F_{8.73}O_{1.5} (отношение O/Zr = 0.75). Рентгенограмма образца, полученного при нагревании до 550 °С, индицируется как трехфазный образец, в котором основной является кубическая фаза ($a = 10.5629(9) \text{ \AA}$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$), вторая фаза – моноклинная ($a = 6.4592(6)$; $b = 5.0147(4)$; $c = 7.2837(1)$; $\beta = 109.11(1)$; пр. гр. P2/a, отмечена * на рисунке 3.38в,г) и третья – пока не определенная нами фаза (отмечена • на рисунке 3.38г). Мы не можем указать точный состав каждой фазы, однако близкие параметры с кубической фазой имеют соединения общей формулы CsM^{II}M^{III}F₆ (M^{II} = Mg, Mn, Zn, Cu; M^{III} = Ga, V, Fe) со структурой пирохлора [241]. В таких структурах катионы M^{II}/M^{III} разупорядочены и заселяют октаэдрическую позицию 16с. Каждой своей вершиной M^{II}/M^{III}-октаэдры объединены в трехмерный каркас, в полостях которого расположены катионы Cs⁺, также характеризующиеся октаэдрической координацией. Основываясь на близости параметров элементарных ячеек и сходстве общего вида рентгенограмм, можно предположить, что основная кубическая фаза (при 550 °С) так же, как и соединения CsM^{II}M^{III}F₆, имеет каркасную структуру.

3.3.4 Общие закономерности в строении генетически родственных соединений $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ и $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$

Структурные исследования соединений составов $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ (III), $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$ (XII), $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ (XIII) и $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ (XIV) показали ряд общих закономерностей в строении XII, XIII и XIV в сравнении со структурой III. Последнюю ($MgZrF_6 \cdot 2H_2O$) можно рассматривать как «исходную» структуру, в которой половина катионов магния замещается на катионы M^+ ($M^+ - Li^+, NH_4^+, Cs^+$).

Кристаллическая структура III каркасная, в которой бесконечные слои состава $MgZrF_6(H_2O)_2$ связаны друг с другом мостиковыми атомами фтора; слои построены из цепей реберно связанных Zr-додекаэдров, объединенных Mg-октаэдрами (рисунок 3.39а).

Замена в III части катионов магния на катионы лития приводит к формированию структуры XII, в которой половина октаэдров магния (светло-голубые на рисунке 3.40б) занята centrosимметричными димерами $Li_2F_8(H_2O)_2$. Li-димеры связывают цирконий-магниевые слои в трехмерный каркас. Элементарная ячейка XII может быть получена из III следующими преобразованиями: $a \approx [-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, $b \approx [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, $c \approx [0 0 1]$. С учетом трансформаций осей эл. ячейки и преобразований координат базисных атомов можно отметить, что центр симметрии Li-димеров в структуре XII практически совпадает с координатами центра замещенного Mg-октаэдра в структуре III (рисунок 3.39б).

Замена в III части катионов Mg^{2+} на два катиона NH_4^+ приводит к образованию структуры XIII, в которой изолированные цирконий-магниевые слои разделены слоями катионов аммония. Трансформацию элементарных ячеек при переходе от III к XIII можно записать следующим образом: $a \approx [3/2 -\frac{1}{2} 0]$, $b \approx [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, $c \approx [0 0 1]$. Катионы NH_4 занимают позиции, близкие к позициям, в которых ранее находились молекулы H_2O из координационного окружения Mg^{2+} (рисунок 3.39а,в).

Замена в III половине катионов Mg^{2+} на катионы цезия приводит к образованию соединения XIV, в котором изолированные слои $MgZrF_6(H_2O)_2$ разделены слоями катионов цезия и молекул H_2O . Трансформация элементарной ячейки при переходе от III к XIV записывается следующим образом: $a \approx [1 \ -1 \ 0]$, $b \approx [0 \ 0 \ 1]$, $c \approx [1/2 \ 1/2 \ 0] \times 2$. В этой структуре цезий так же, как и аммоний в XII, занимает позиции, близкие к позициям, которые в III занимают молекулы H_2O (рисунок 3.39а,г).

Таким образом, ряд соединений составов $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$, $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ и $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ можно рассматривать как генетически родственные соединения, в которых при изменении катионного состава остается практически неизменным общий фрагмент кристаллической постройки: полимерные слои состава $Mg(ZrF_6)_2(H_2O)_2$.

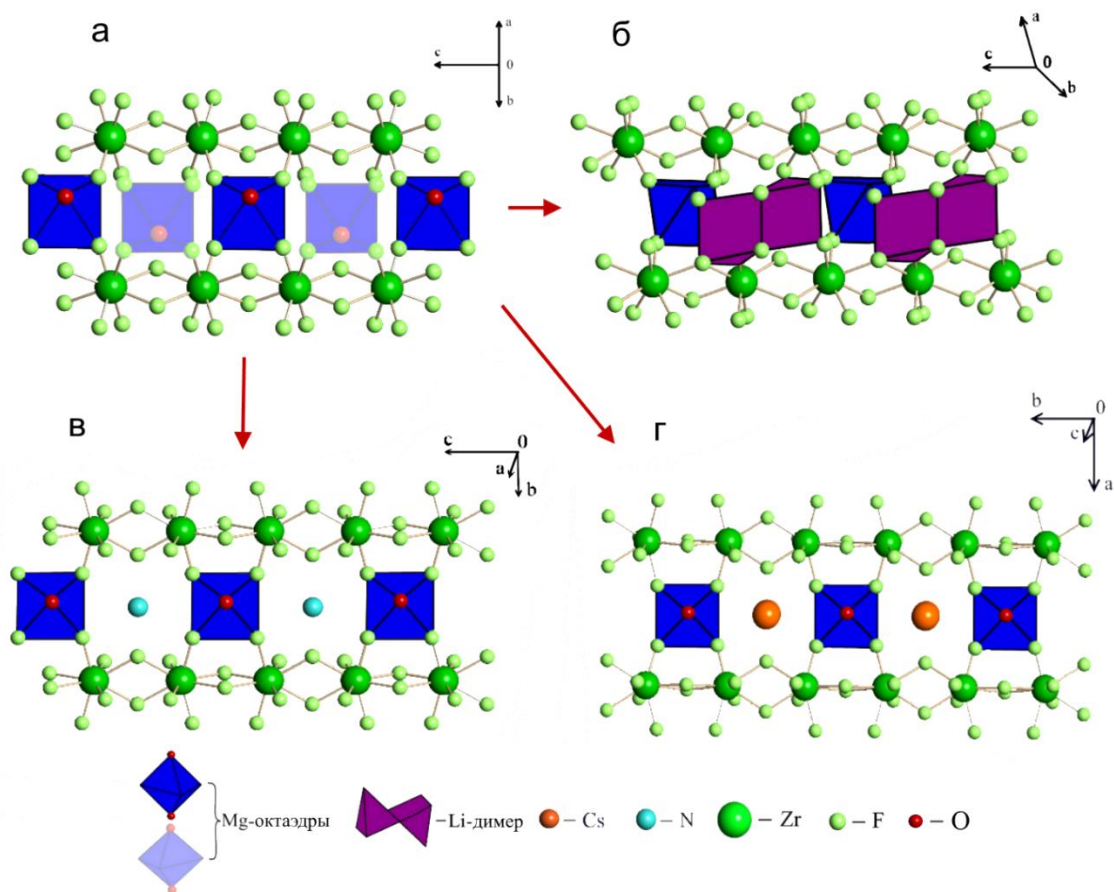


Рисунок 3.39 – Фрагменты Zr–Mg-слоев в структурах $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ – а), $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$ – б), $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ – в), $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ – г)

При переходе от $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сохраняется каркасный структурный мотив, обусловленный близостью ионных радиусов катионов Li^+ и Mg^{2+} (0.76 и 0.72 Å соответственно [100]) и гибкой структурной функцией Li^+ , что позволяет ему замещать Mg^{2+} в различных структурах [242, 243].

Замена части катионов магния в $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на катионы NH_4^+ и Cs^+ в соединениях $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приводит к изменению структурного мотива от каркасного к слоистому. Изменение мотива обусловлено значительной разницей между ионными радиусами катионов NH_4^+ , Cs^+ и Mg^{2+} (1.48, 1.81 и 0.72 Å соответственно [100]).

Обнаружено, что изменение состава внешнесферных катионов в структурах фторидоцирконатов влияет на их термическую стабильность. Так, температура дегидратации соединений циркония со смешанными однозарядными катионами (Li , NH_4 , Cs) и катионом Mg^{2+} уменьшается в ряду: $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (240 °C) > $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (180 °C) \approx $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (175 °C) > $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (150 °C).

3.3.5 Фторидоцирконат состава $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Анализ кристаллических структур, имеющих в литературе, показал, что фторидоцирконат $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XV) изотипен ряду соединений общей формулы $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Cs^+ , $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} [76–79]. Кристаллическая структура данного соединения ионного типа и образована из дискретных димерных комплексных анионов $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$, катионов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и NH_4^+ .

Координационным полиэдром атомов $\text{Zr}(1)$ в структуре XV является пентагональная бипирамида, два многогранника, объединяясь между собой по общему ребру, образуют димеры состава $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$. Разброс концевых длин связей $\text{Zr}-\text{F}$ находится в пределах 1.9759(5)–2.0722(4) Å, а мостиковые связи $\text{Zr}-\text{F}$ равны 2.1514(5) и 2.1574(5) Å (таблица П.21 приложения). Сравнивая расстояния $\text{Zr}-\text{F}$ в структуре XV с аналогичными расстояниями в структурах $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и

$K_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$, можно отметить, что самые короткие концевые связи характерны для структуры $Cs_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ (1.963(5) Å [77]), а самые длинные – для XV. Что касается мостиковых связей Zr–F, то наиболее короткие из них найдены в структуре $K_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ (2.150(2) Å [80]), а наиболее длинные – в $Cs_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ (2.181(4) Å [77]).

В окружение атомов Zn(1) входят шесть атомов кислорода молекул H_2O , формируя, таким образом, октаэдры. Длины связей Zn–O лежат в пределах от 2.0803(6) до 2.1126(5) Å. В структурах $Cs_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ такие расстояния находятся в пределах 2.096(5)–2.105(5) [77] и 2.086(3)–2.118(3) Å [80] соответственно.

Комплексные ионы $[Zr_2F_{12}]^{4-}$ и $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ уложены в шахматном порядке в слои, параллельные плоскости (1 0 0), между которыми находятся катионы NH_4^+ . В трехмерный каркас (рисунок 3.40) слои объединяются разными по силе водородными связями, более прочными типа O–H···F (с длинами связей 2.6574(7), 2.6666(8) и 2.6928(8) Å), менее прочными O–H···F и N–H···F связями (их средние расстояния равны 2.7256 и 2.8562 Å соответственно), а также слабыми N–H···O связями 2.9962(9) Å (таблица П.21 приложения).

Из анализа системы водородных связей в XV и $Cs_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ следует, что при уменьшении размера ионного радиуса одновалентного катиона в ряду $Cs_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ – $(NH_4)_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ (XV)– $K_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ прочность водородных связей O–H···F возрастает, их средние величины равны 2.737, 2.726 и 2.708 Å соответственно.

Результаты исследований, полученные методом термического анализа соединений общей формулы $M_2^I M^{II}(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$, в частности $(NH_4)_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$, представлены в работах [76, 96]. Авторы отмечают, что термическое поведение кристаллогидрата $(NH_4)_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ в интервале 280–60 °С (после удаления всех молекул воды из структуры) отличается от термического поведения остальных соединений данного ряда: происходит с удалением молекул NH_4F . Таким образом, его разложение протекает по схеме (10): $(NH_4)_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow (NH_4)_2Zn(ZrF_6)_2 \rightarrow Zn(ZrF_5)_2 \rightarrow ZnF_2 + ZrF_4 \uparrow$.

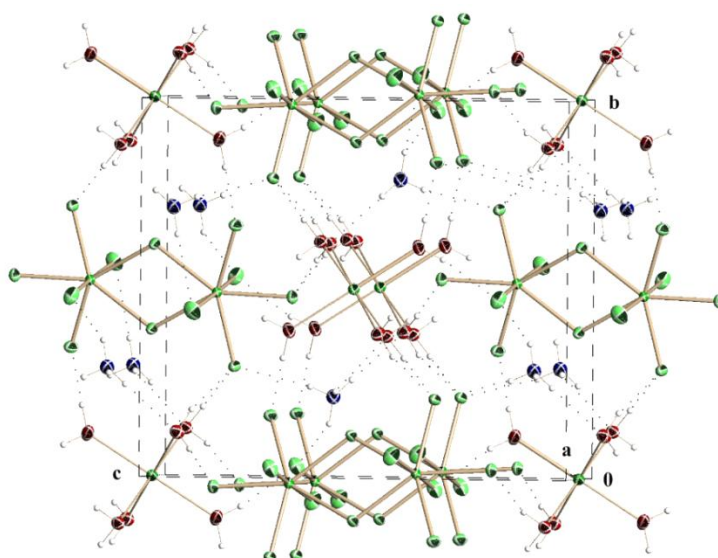


Рисунок 3.40– Трехмерное изображение кристаллической структуры XIV

Полученные нами данные по термическому разложению соединения XV представлены на рисунке 3.41, и они отличаются от результатов, приведенных в [76, 96]. Как видно из дериватограммы, в процессе нагревания в интервале температур 75–220 °С на кривой ДТА наблюдаются четыре эндотермических эффекта с максимумами при 120, 130, 190 и 205 °С. После нагрева XV со скоростью 2.5 град/мин до 116 °С убыль массы составляет 12.5 % (рисунок 3.41, *врезка*), что превышает величину убыли массы при удалении 4 молекул H₂O из соединения ($\Delta m_{\text{расч.}} = 11.6\%$). Отчетливо выраженное плечо на восходящей ветви первого эндоэффекта в интервале 130–160 °С (рисунок 3.41) связано с постепенной убылью массы, которая при 160 °С составляет 14.4–14.7 %. Анализируя экспериментальные данные по ДТА, ТГ и РФА, можно предположить, что убыль массы связана с частичным отщеплением NH₄F, с образованием гидратированной нестехиометрической фазы состава (NH₄)_{1.5}ZnZr₂F_{11.5} · 2H₂O ($\Delta m_{\text{расч.}} = 14.62\%$). Рентгенограмма данного продукта по основным линиям совпадает с рентгенограммой соединения (NH₄)₂Mg(ZrF₆)₂ · 2H₂O (XIII) (рисунок 3.42а,б), это позволяет сделать вывод, что образовавшаяся при 160 °С фаза нестехиометрического состава имеет схожее строение с (NH₄)₂Mg(ZrF₆)₂ · 2H₂O.

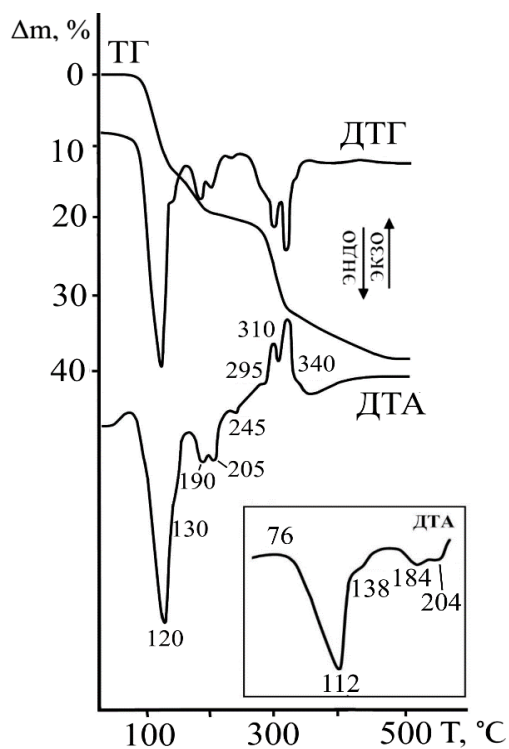


Рисунок 3.41 – Дериватограмма соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XV) (скорость 5 град/мин). Врезка – кривая нагревания ДТА соединения XV (скорость 2.5 град/мин)

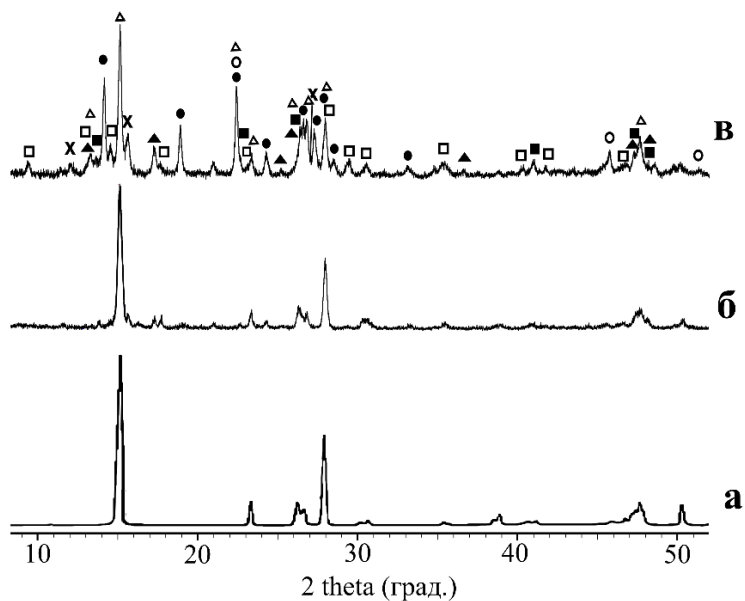


Рисунок 3.42 – Рентгенограмма соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – а) и продуктов нагревания $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до температур: 160 °С – б), 250 °С – в). ● – $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZnZr}_2\text{F}_{12-x}$, ■ – $\alpha\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$, ▲ – $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$, □ – $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, Δ – $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZnZr}_2\text{F}_{12-x} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ○ – ZnZrF_6 и × – $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

При превышении температуры 160 °С происходят дегидратация, частичный пиролиз и разложение безводной фазы с дальнейшим отщеплением NH_4F . По данным РФА продукт, нагретый до 250 °С, не монофазный, образец содержит семь фаз: $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZnZr}_2\text{F}_{12-x}$, $\alpha\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$, $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, ZnZrF_6 , $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZnZr}_2\text{F}_{12-x} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.42в), причем с увеличением температуры растут интенсивности отражений фаз $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ и ZnZrF_6 . Кроме того, наряду с линиями фторидоцирконатов аммония и цинка на рентгенограммах присутствуют рефлексы кристаллогидратов $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZnZr}_2\text{F}_{12-x} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые образуются в процессе гидратации ZnZrF_6 и $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZnZr}_2\text{F}_{12-x}$ при влажности воздуха ~55 %. Суммарная убыль массы при 310–320 °С составляет 24.1 %, а при 390 °С – 30.6 %, что примерно соответствует суммарному отщеплению $6\text{H}_2\text{O} + 1\text{NH}_4\text{F}$ ($\Delta m_{\text{расч.}} = 23.42\%$) и $6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{F}$ ($\Delta m_{\text{расч.}} = 29.4\%$) из соединения XV. Образец, нагретый до 500 °С, представляет собой смесь фаз

ZnZrF_6 (гекс.), $\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$ (ромб.) и ZnF_2 , а при 680 °С – бинарную смесь ZrO_2 (монокл.) и ZnO (гекс.).

Обобщая полученные данные, можно заключить, что соединение XV с большим содержанием молекул H_2O в структуре ($n = 6$) характеризуется димерным строением комплексного аниона, все молекулы H_2O находятся в окружении Zn^{2+} (только гидратное окружение), катионы и анионы в XV связаны в каркас водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$.

В результате дегидратации XV образуется дигидрат $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Zn}(\text{ZrF}_{12-x})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, схожий по строению с аналогичным соединением с катионом магния (XIII). Однако, в отличие от XIII $((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})$, дальнейшее разложение фторидоцирконата $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Zn}(\text{ZrF}_{12-x})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ связано с поэтапным удалением молекул H_2O и разложением безводного соединения.

3.4 Фторидоцирконат со смешанными одновалентными катионами $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: строение и термическая устойчивость

Ранее были исследованы фторидоцирконаты со смешанными одновалентными внешнесферными катионами K, NH_4 и Rb, имеющими близкие ионные радиусы, но отличающиеся по своей природе. Нами синтезирован и исследован кристаллогидрат фторидоцирконата со смешанными катионами Li и K, характеризующимися разными размерами и координационной ёмкостью [237].

Кристаллическая структура $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XVI) построена из бесконечных цепей $\frac{1}{\infty}[\text{Zr}_6\text{F}_{35}]^{11-}$, простирающихся вдоль направления $[2\ 0\ 1]$, молекул H_2O , катионов K и Li.

Из шести кристаллографически независимых атомов циркония только один Zr(6) имеет координационный полиэдр в виде слегка искаженного тригонального додекаэдра, а остальные – искаженного одношапочного октаэдра. Все Zr-полиэдры связаны в цепи по общим ребрам и вершинам. В строении таких цепей можно выделить два звена: в одном звене три Zr-полиэдра Zr(1)F₇–Zr(2)F₇–Zr(3)F₇ объединены друг с другом общими вершинами, в другом – три Zr-полиэдра

Zr(4)F₇-Zr(6)F₈-Zr(5)F₇ связаны по общим ребрам. Между собой звенья объединены по вершинам F(2) и F(14) (рисунок 3.43).

Распределение межатомных расстояний Zr-F в структуре является характерным для полимерных комплексных фторидов: мостиковые связи Zr-F имеют бóльшую длину по сравнению с концевыми (таблица П.23 приложения). Межатомные расстояния Zr...Zr в цепи при объединении полиэдров по общим ребрам равны 3.6791(5) и 3.6890(5) Å, а при объединении по вершинам от 4.0886(5) до 4.2065(5)Å.

Атомы лития связывают бесконечные циркониевые цепочки в трехмерный каркас, координируя шесть атомов фтора от трех соседних цепей (рисунок 3.44). При этом в образовании каркаса участвуют только Zr-полиэдры первого звена. Насколько нам известно, XVI является первым соединением среди изученных фтороцирконатов, в котором реализован такой способ соединения полиэдров друг с другом.

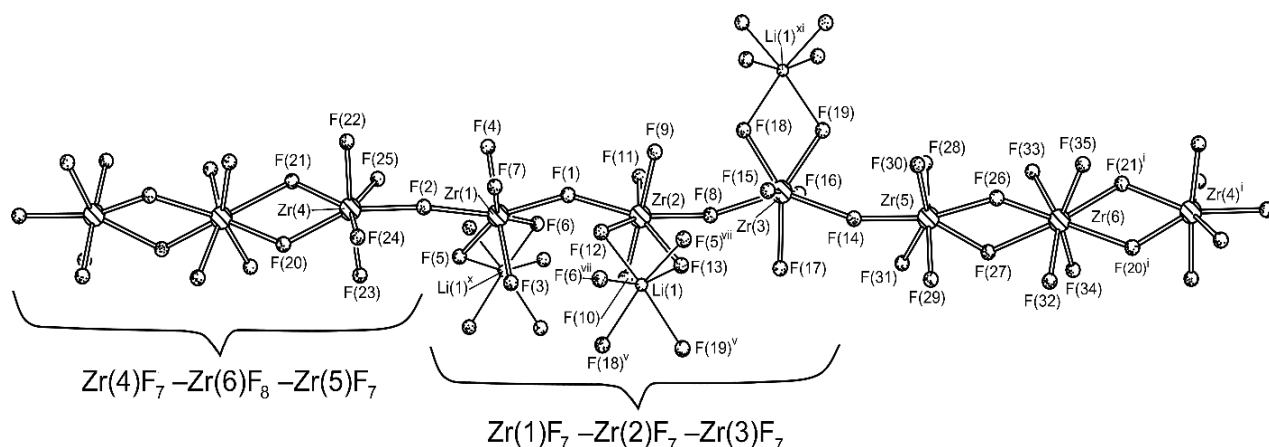


Рисунок 3.43 – Фрагмент Zr-цепи в структуре LiK₁₀Zr₆F₃₅·2H₂O

В полученном каркасе можно выделить два сорта полостей, которые заполнены катионами К и молекулами Н₂О. К первому можно отнести сквозную полость вдоль направления [2 0 1], заполненную только атомами калия К(5)÷К(10), а вторая расположена между двумя Li-октаэдрами и заполнена атомами калия К(1)÷К(4) и молекулами Н₂О (рисунок 3.44).

Координационные числа атомов калия были рассчитаны методом пересекающихся сфер [244] при помощи программного обеспечения TOPOS

[245]. Атомы калия K(2), K(3) и K(7) имеют координационное число, равное 7, для атомов калия K(4) оно равно 9, а остальные атомы калия характеризуются КЧ = 8 (таблица П.23 приложения). Две неэквивалентные молекулы H₂O окружены атомами K(1) и K(4) и являются донорами водородных связей O–H···F. Каждая из молекул образует две асимметричные по длине Н-связи: по одной короткой (2.636 и 2.555 Å) и по одной длинной (3.072 и 3.022 Å).

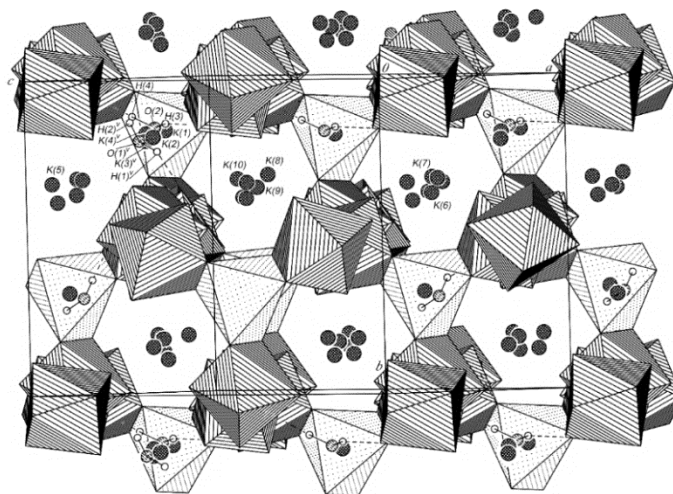


Рисунок 3.44 – Трехмерное изображение структуры LiK₁₀Zr₆F₃₅·2H₂O

Сравнивая структуры LiK₁₀Zr₆F₃₅·2H₂O (F : Zr = 5.83) и Li(NH₄)₆Zr₄F₂₃ (с меньшим отношением F : Zr = 5.75), можно отметить, что полимерные цепи последнего состоят из четырехъядерных фрагментов состава Zr(2)F₇–Zr(1)F₈–Zr(1)F₈–Zr(2)F₇, Zr-полиэдры в них связаны по общим ребрам, а фрагменты в цепи объединяются общими вершинами. А атомы Li координируют 4 атома F из соседней цепи, образуя слой [108].

На рисунке 3.45 приведена термограмма XVI, из анализа которой следует, что для изучаемого соединения характерно несколько видов температурных превращений в интервале от 20 до 320 °С. Процесс дегидратации кристаллогидрата XVI протекает в широкой области температур 180–300 °С (с максимальной скоростью при 255 °С) и характеризуется постепенной убылью массы при широком, слабовыраженном эндоэффекте на кривой ДТА. Убыль массы при 270 °С составляет 2.2 %, что соответствует удалению из структуры двух молекул H₂O ($\Delta m_{\text{расч.}} = 2.19 \%$). По данным РФА продукт (LiK₁₀Zr₆F₃₅),

полученный в результате дегидратации XVI (при 275 °С), имеет индивидуальную рентгенограмму (рисунок 3.46а,б), которая индицируется с триклинными параметрами эл. ячейки: $a = 7.050(2)$, $b = 9.734(4)$, $c = 10.420(4)$ Å, $\alpha = 108.37(2)$, $\beta = 96.00(2)$, $\gamma = 110.92(2)$ °.

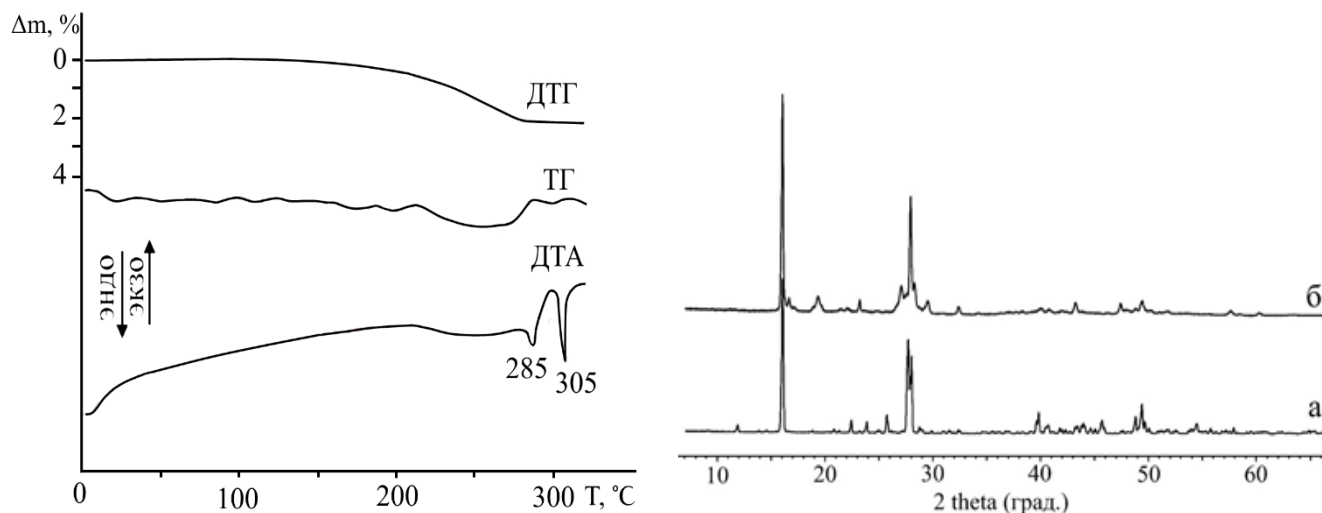


Рисунок 3.45 – Дериватограмма соединения XVI **Рисунок 3.46** – Рентгенограмма соединения XVI при комнатной температуре – а) и нагретого до 275 °С – б)

Сопоставление ИК-спектров исходного соединения и продукта валового состава $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}$ позволило заключить, что эти соединения имеют близкие по строению фторидоцирконатные цепи, в обоих спектрах проявляются полосы с близкими частотами в области валентных колебаний связей $\text{Zr}-\text{F}_k$ (500 см^{-1}) и $\text{Zr}-\text{F}_m$ (386 и 368 см^{-1}). Следует отметить, что и параметры эл. ячейки безводного соединения схожи с параметрами кристаллогидрата, что также может свидетельствовать о сохранении полимерных цепочек в структуре образовавшегося при 275 °С продукта $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}$. Параметры эл. ячейки соединения $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}$ могут быть получены из $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ преобразованиями: $a \approx [0\ 0\ 1]$, $b \approx [0\ 1\ 0]$, $c \approx [1\ 0\ 0] \times 2$.

После дегидратации соединения на кривой ДТА регистрируются два эндоэффекта при 285 и 305 °С (без изменения массы на кривой ТГ), которые соответствуют обратимым фазовым переходам. Нагревание выше 320 °С приводит к необратимому фазовому превращению безводного соединения (340 °С), после чего при дальнейшем нагревании исследуемый фторидоцирконат

подвергается пирогидролиту, о чем свидетельствует постепенное уменьшение массы образца на кривой ТГ ($\Delta m = 0.5 \%$).

В заключение отметим, что исследуемое соединение $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со смешанными одновалентными катионами Li^+ и K^+ (XVI), в сравнении со структурами соединений со смешанными гетеровалентными катионами M^+ и M^{2+} (XII–XIV), характеризуется цепочечным строением комплексного аниона со сложной структурной организацией: изолированные Zr-цепи, состоящие из звеньев двух типов $\text{Zr}(1)\text{F}_7\text{--Zr}(2)\text{F}_7\text{--Zr}(3)\text{F}_7$ и $\text{Zr}(4)\text{F}_7\text{--Zr}(6)\text{F}_8\text{--Zr}(5)\text{F}_7$, которые обрамлены Li-октаэдрами; катионы K^+ и молекулы H_2O расположены в полостях между такими цепями.

Удаление молекул H_2O из XVI не приводит к существенному изменению структурного мотива в безводном соединении, в то время как при дегидратации соединений со смешанными M^+ и M^{2+} катионами (XII–XIV), наоборот, приводит к значительному изменению структурных мотивов безводных соединений: образование $[\text{M}^{\text{II}}\text{F}_6]$ -октаэдров и преобразование форм координационных полиэдров атомов циркония с сохранением или изменением их координационных чисел. Кроме того, для XVI характерно наличие нескольких высокотемпературных фазовых переходов, в то время как структуры XII–XIV менее устойчивы и при нагревании в интервале 200–270 °C разлагаются. Соединение XII все же имеет фазовый переход при 365 °C, но в результате распадается на двухкомпонентную смесь.

3.5 Гибридные органические-неорганические фторидоцирконаты $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6\cdot(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF})$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$: строение, фазовые переходы, термическая устойчивость

Кристаллическая структура фторидоцирконата $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6\cdot(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF})$ (XVII) построена из дискретных комплексных анионов $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, катионов тетраметиламмония, $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, молекул H_2O и HF [246]. Атомы циркония координированы шестью атомами F, образуя слегка искаженные Zr-октаэдры.

Искажение Zr-полиэдров характеризуется разбросом длин связей Zr–F и *cis* углов F–Zr–F от 1.9847(5) до 2.0267(5) Å и от 87.84(2) до 93.16(2) ° соответственно (таблица П.25 приложения). Молекулы H₂O и HF связаны друг с другом короткой водородной связью F–H···O (2.4327(9) Å, таблица П.25 приложения), образуя аддукты H₂O · HF. Образование прочных водородных связей F–H···O (2.356–2.386 Å) найдено методом дифракции нейтронов в структурах аддуктов CsH₂PO₃·HF, KH₂PO₄·HF и CsH₂PO₄·HF [247]. Такое же по величине расстояние F–H···O (2.384(5) Å) найдено в кристаллической структуре аддукта (C₆H₅)₃PO·HF [248]. На формирование молекулами H₂O и HF, связанными водородной связью, аддукта H₂O·HF в кристаллической структуре C₁₈H₃₀CuF₂N₄O₉ указано в работе [249], хотя в этой структуре молекулы H₂O и HF разупорядочены и атомы водорода в них не локализованы. Найденное в [249] расстояние F···O, равное 2.749 Å, следует отнести к весьма длинным водородным связям F–H···O.

В структуре XVII аддукты H₂O·HF связаны водородными связями O–H···F с атомами фтора F(1) и F(4) двух октаэдров, формируя супрамолекулярные ассоциаты, в которых структурные единицы связаны только сильными водородными связями F–H···O и O–H···F (таблица П.25 приложения, рисунок 3.47a). При этом связи Zr–F(1) и Zr–F(4) являются наиболее длинными в полиэдрах атомов циркония.

Катионы N(CH₃)₄⁺ представляют собой почти правильные тетраэдры с разбросом длин связей C–N и валентных углов C–N–C от 1.4929(9) до 1.4973(8) Å и от 108.85(7) до 109.99(8) ° (таблица П.25 приложения). Атомы N в них расположены на поворотных осях второго порядка (Wyckoff positions 4c), таким образом, асимметрическая часть структуры содержит четыре половины катионов TMA.

Метильные группы катионов участвуют в образовании обширной системы водородных связей C–H···F со всеми атомами F комплексных анионов, а также с атомом F(7) аддукта (таблица П.25 приложения). Длины H-связей C–H···F лежат в интервале 3.2878(10)–3.4159(10) Å. Разветвленной системой водородных связей

O–H···F, C–H···F и ионными взаимодействиями структурные единицы данного соединения объединяются в трехмерную постройку (рисунок 3.47б).

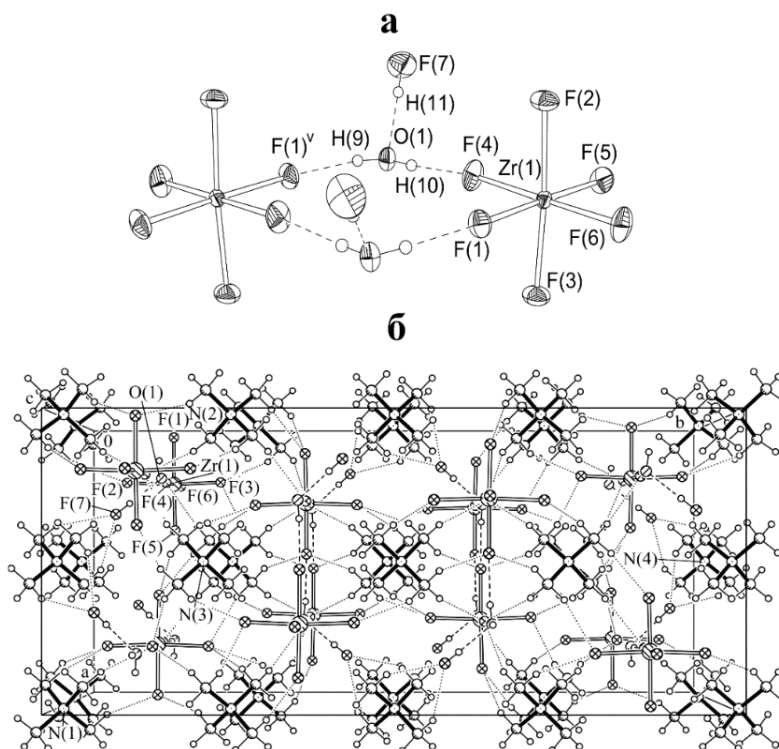


Рисунок 3.47 – Супрамолекулярный ассоциат в структуре XVII – а), кристаллическая структура XVII – б)

Термическое разложение соединения XVII происходит в несколько этапов, сопровождающихся эндо- и экзоэффектами [246]. На термограмме (рисунок 3.48а), полученной в атмосфере воздуха, наблюдаются два эндотермических эффекта в интервале 75–215 °С (максимум при 100 и 130 °С). Потеря массы при нагревании XVII идет постепенно и начинается уже при комнатной температуре. В интервале температур 40–115 °С потеря массы составляла 2.3 %: это произошло главным образом из-за удаления маточного раствора из образца. Эндоэффект при 100 °С соответствует обратимому фазовому переходу. Десольватация соединения XVII происходит в интервале температур 115–215 °С с образованием $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ (рисунок 3.48а). Раздельного выделения в процессе термического разложения XVII молекул H_2O и HF не обнаружено. Ранее нами отмечалось (раздел 2.1), что соединение XVII быстро разлагается на воздухе, неустойчиво термически и под рентгеновским излучением.

Под действием излучения увеличивается скорость разложения в десятки раз. Из дифрактограмм, представленных на рисунке 3.49, видно, что дифрактограммы соединений, полученных при нагревании XVII до 250 °С и при разложении на воздухе, находятся в полном соответствии с расчетной дифрактограммой сделанного на основе структурного определения соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ (XVIII), синтезированного путем двойной перекристаллизации XVII.

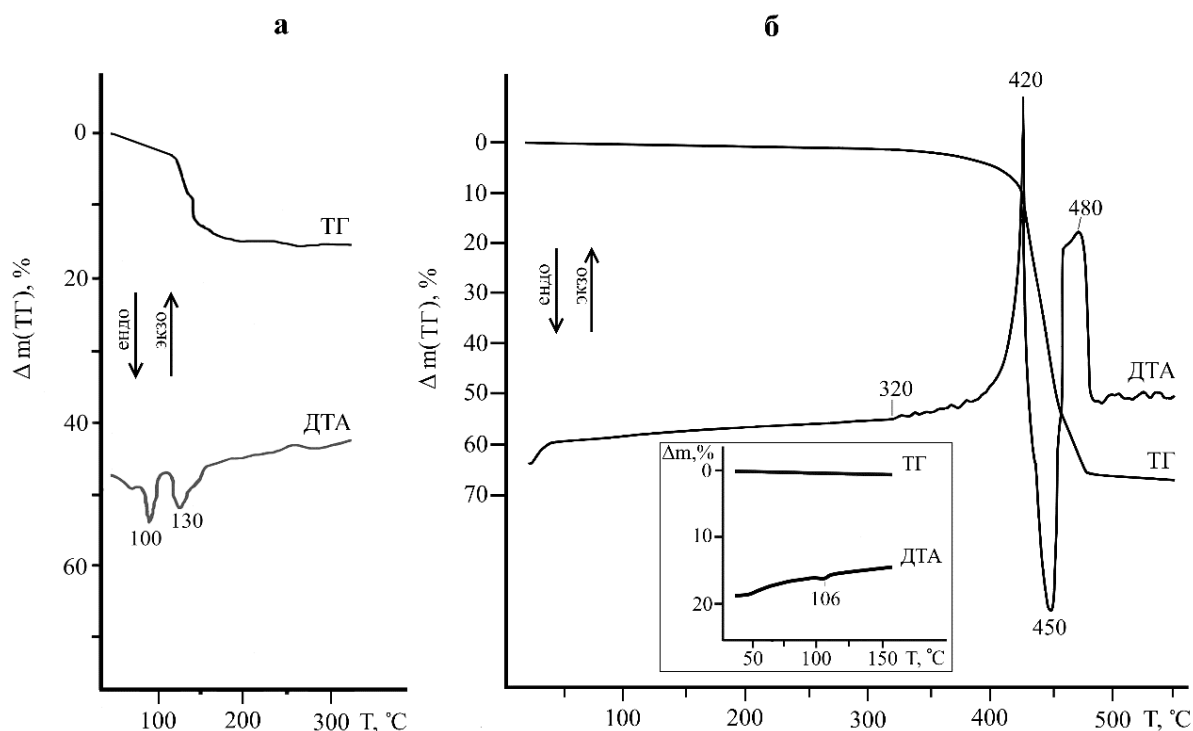


Рисунок 3.48 – Дериватограммы: соединения XVII – а) и XVIII – б)

(на врезке приведены фрагменты кривых ДТА и ТГ в области температур 20–200 °С)

Для полученного методом двойной перекристаллизации из XVII фторидоцирконата $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$, также проведены термоаналитические исследования (рисунок 3.48б) [250]. Обнаружено, что в области 96–110 °С на кривой ДТА фиксируется слабый эндотермический эффект (при 106 °С), не связанный с изменением массы и соответствующий обратимому полиморфному фазовому переходу низкотемпературной α -фазы $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ (XVIII) в высокотемпературную β -фазу $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ (XIX). Характер термического поведения фторидоцирконатов $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ после его полной десольватации одинаков, поэтому дальнейшие рассуждения проводим на основе термоаналитических данных для $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$.

С заметной скоростью разложение XVIII начинается при 320 °С и характеризуется постепенной убылью массы в температурном интервале 320–390 °С, а выше 390 °С – значительным выходом летучих продуктов. Узкий интенсивный экзоэффект, обусловленный термоокислительной деструкцией органической части соединения, перекрывается с интенсивным эндотермическим эффектом (экстремум при 450 °С) термолиза образовавшихся продуктов. Экзоэффект при 480 °С, вероятно, связан с выгоранием карбонизованного остатка. Конечным продуктом разложения соединения при 560 °С является ZrO₂ (моноклинный). Общая убыль массы составляет 66.0 % ($\Delta m_{\text{расч.}} = 65.16\%$).

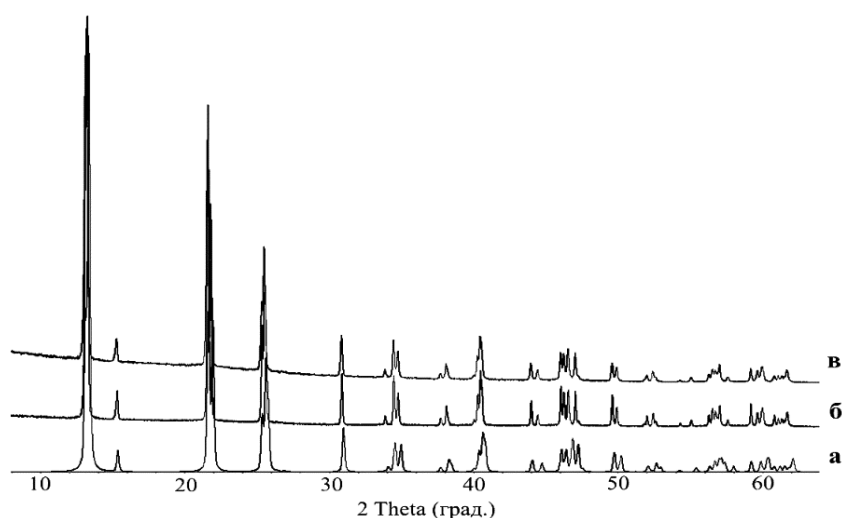


Рисунок 3.49 – Рентгенограммы соединения XVIII: расчетная на основе структурного определения – а), полученная при нагревании XVII до 250 °С – б) и при естественном выветривании XVII на воздухе – в)

По данным PCA [250] фторидоцирконат XVIII изоструктурен $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{OsF}_6$ [251] и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{TiF}_6$ [252]. Его кристаллическая структура (рисунок 3.50а) образована из комплексных анионов $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и катионов тетраметиламмония $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$. Атомы Zr и N располагаются на поворотных осях третьего порядка (позиции Вайкоффа *3a* и *6c* соответственно) и имеют практически идеальные координационные полиэдры: октаэдр $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и тетраэдр $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ соответственно (таблица П.26 приложения). Искажение Zr-полиэдра в данном фторидоцирконате характеризуется разбросом *cis* углов F–Zr–F от 89.95(4) до 90.05(4) ° при одинаковых значениях длин связей Zr–F = 1.9989(9) Å.

Фазовый переход из α -фазы в β -фазу $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ происходит без разрушения монокристаллов [250]. Структура β - $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ (XIX) кубическая (структурный тип K_2PtCl_6), атомы Zr и N имеют правильные координационные полиэдры: октаэдр $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и тетраэдр $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ соответственно (таблица П.27 приложения).

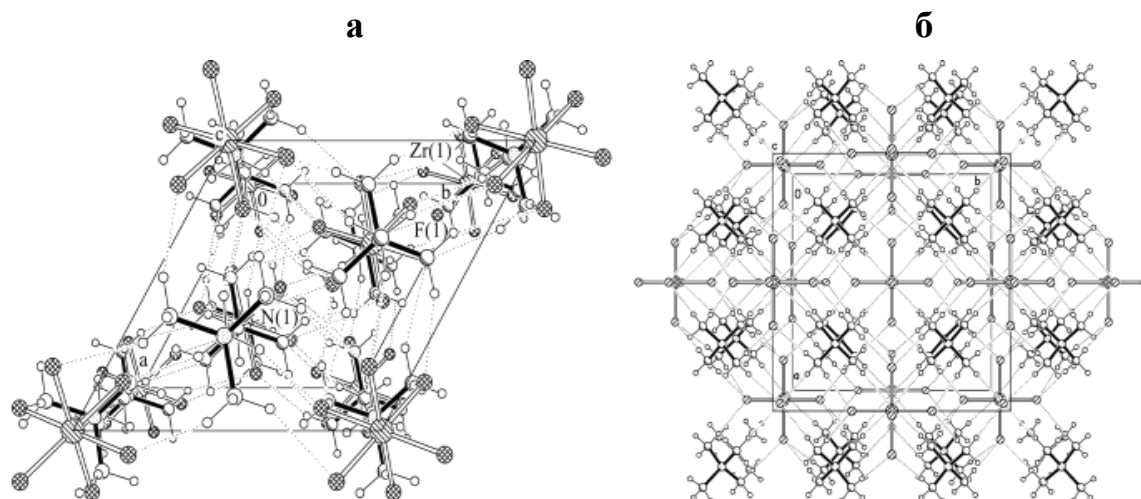


Рисунок 3.50 – Кристаллическая структура: XVIII – а) и XIX – б)

Длины связей $\text{Zr}(1)\text{--F}(1) = 1.974(2) \text{ \AA}$ и $\text{N}(1)\text{--C}(1) = 1.484(4) \text{ \AA}$. Контакт $\text{N}(1)\cdots\text{F}(1)$ длиной $2.51(2) \text{ \AA}$ отнесен к слабой водородной связи $\text{C}(1)\text{--N}(1)\cdots\text{F}(1)^i$ [253] $\{\text{C}(1)\text{--N}(1) = 0.92(2), \text{C}(1)\cdots\text{F}(1)^i = 3.425(2), \angle\text{C}(1)\text{N}(1)\text{F}(1)^i = 180(4)^\circ\}$, связывающей друг с другом катионы и анионы в структуре XIX. Комплексные анионы и катионы объединены в трехмерную постройку водородными связями $\text{C}\text{--N}\cdots\text{F}$ и ионными взаимодействиями (рисунок 3.50б). Переход от кубической фазы в тригональную сопровождается небольшим удлинением телесной диагонали куба и вращением $[\text{ZrF}_6]$ -октаэдра и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -тетраэдра вокруг тригональной c -оси на углы $\varphi_o = 13.09(5)^\circ$ и $\varphi_t = 11.4(1)^\circ$ соответственно ($T = 173(2) \text{ K}$).

Одной из особенностей структурных упаковок соединений XVIII и XIX является наличие в их ячейках полостей. В кристаллах XVIII объем такой полости составляет 31.7 \AA^3 (с координатами центра полости $x = 0.0, y = 0.0, z = 0.5$), а кубическая структура XIX содержит полость большего объема, равного 43.1 \AA^3 (с координатами центра $x = 0.5, y = 0.0, z = 0.5$). Аналогичные пустоты с такими же координатами имеются и в структурах тригональных модификаций $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{OsF}_6$

[251] (32 \AA^3) и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ [252] (24 \AA^3), а также в тетрагональной модификации $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{PtF}_6$ [254] и кубической $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{TiF}_6$ [255] (31 \AA^3).

В структуре XVIII центры Zr-октаэдров, катионов $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ и пустот расположены вдоль координатной оси c и как бы «нанизаны» на поворотные оси третьего порядка (рисунок 3.51а). Вдоль этой оси Zr-октаэдры и тетраэдры $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ ориентированы друг к другу треугольными гранями, которые параллельны друг другу (угол между нормальными плоскостями $\text{F}(1)\text{--F}(1)^{\text{xv}}\text{--F}(1)^{\text{xvii}}$ и $\text{C}(1)^{\text{xxxvi}}\text{--C}(1)^{\text{xxxvii}}\text{--C}(1)^{\text{xxxviii}}$ равен 0°) (рисунок 3.52а). Описанные пустоты расположены между двумя катионами $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$, которые ориентированы к ним вершинами тетраэдров $\text{C}(2)$. А в структуре XIX центр Zr-октаэдров, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -катионов и полостей расположены вдоль телесной диагонали F-центрированной элементарной ячейки (рисунок 3.51б). Таким образом, чередование катионов и анионов в структурах XVIII и XIX соответственно происходит вдоль осей $[0\ 0\ 1]$ и $[111]$ по следующему закону: ... $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{...ZrF}_6\text{...N}(\text{CH}_3)_4\text{...void...N}(\text{CH}_3)_4\text{...ZrF}_6\text{...N}(\text{CH}_3)_4\text{...void...}$

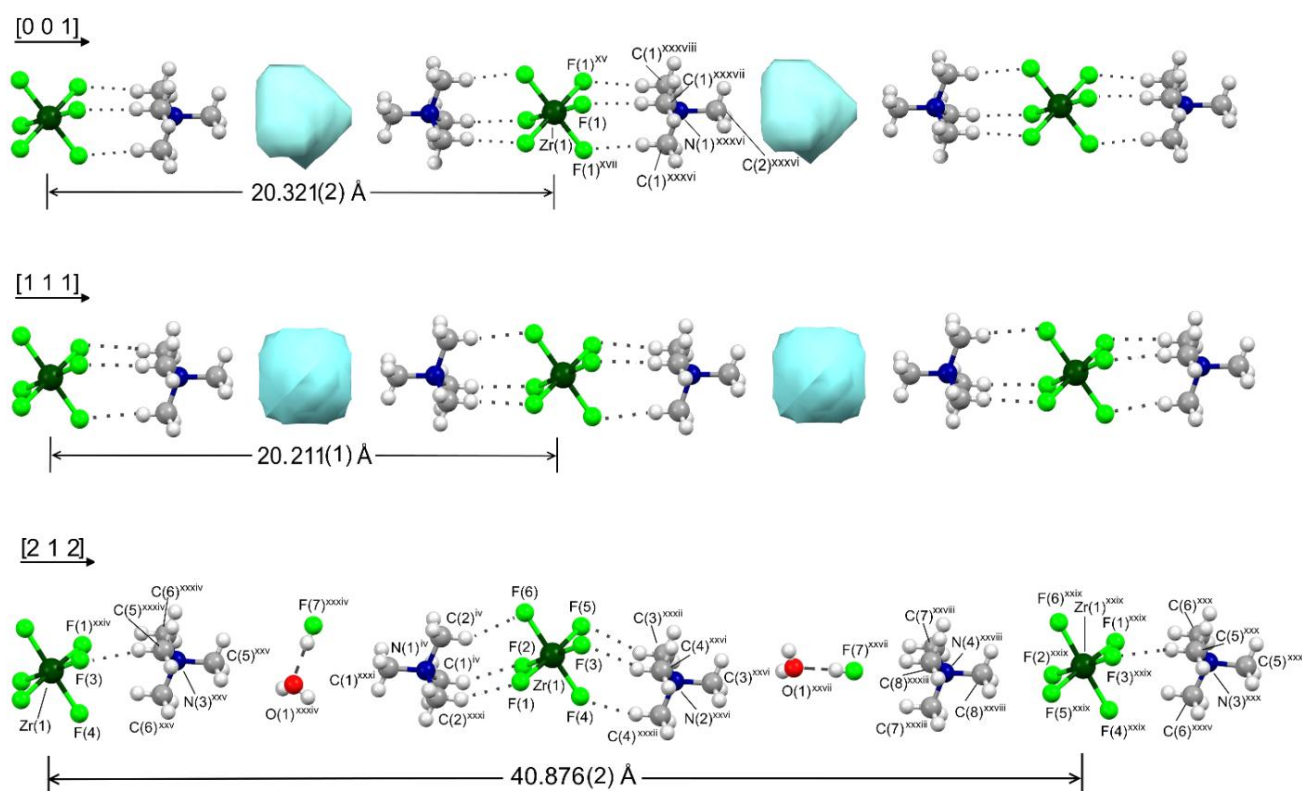


Рисунок 3.51 – Упаковка структурных единиц в кристаллах α - $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ (XVIII) – а), B - $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ (XIX) – б) и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ (XVII) – в) вдоль направлений $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 1]$ и $[2\ 1\ 2]$ соответственно

Практически идентичная картина в расположении структурных единиц наблюдается в XVII вдоль направления [2 1 2] с той лишь разницей, что место полости занимает аддукт $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$ ($\dots\text{N}(\text{CH}_3)_4\dots\text{ZrF}_6\dots\text{N}(\text{CH}_3)_4\dots\text{adduct}\dots\text{N}(\text{CH}_3)_4\dots\text{ZrF}_6\dots\text{N}(\text{CH}_3)_4\dots\text{adduct}\dots$ (рисунок 3.51в)). Один из катионов $[\text{N}(\text{CH}_3)_4^{\text{xxviii}}]$ ориентирован своей гранью к аддукту, а вершиной к грани октаэдра $\text{Zr}(1)^{\text{xxix}}\text{F}_6$. Грани трех других катионов $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ практически параллельны граням соседних Zr-октаэдров: угол между нормальными плоскостями $\text{F}(1)^{\text{xxiv}}\text{F}(3)^{\text{xxiv}}\text{F}(4)^{\text{xxiv}}$ и $\text{C}(5)^{\text{xxxiv}}\text{C}(6)^{\text{xxxiv}}\text{C}(6)^{\text{xxv}}$; $\text{F}(1)\text{F}(2)\text{F}(6)$ и $\text{C}1^{\text{iv}}\text{C}2^{\text{iv}}\text{C}2^{\text{xxxi}}$; $\text{F}(3)\text{F}(4)\text{F}(5)$ и $\text{C}3^{\text{xxxii}}\text{C}4^{\text{xxxii}}\text{C}4^{\text{xxiv}}$ равны 2.9, 1.2 и 0.4° соответственно. Кроме того, период повторяемости вдоль направления [2 1 2] равен 40.876 Å, что примерно соответствует удвоенному значению оси *c* структуры XVIII, а два других периода элементарной ячейки XVIII могут быть получены из XVII преобразованиями: $a \approx [1\ 0\ -1] \times 1/2$; $b \approx [0\ -1\ 2] \times 1/4$. Если из структуры XVII исключить молекулы аддукта, то образуется полость объемом 46.35 Å³ с координатами центра полости $x = 0.229$, $y = 0.388$, $z = -0.013$, которые, учитывая приведенные выше преобразования осей элементарных ячеек, практически совпадают с координатами центра полости в структуре XVIII.

Можно заключить, что при десольватации соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6\cdot(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF})$ ромбическая ячейка XVII преобразуется в тригональную XVIII; на месте удаленных аддуктов образуются пустоты; 3/4 катионов ТМА претерпевают незначительное переориентирование относительно Zr-октаэдров; 1/4 катионов ТМА испытывает наибольшее переориентирование, которое можно описать как отражение в условном (гипотетическом) центре симметрии, расположенном в центре катиона.

Подводя итоги вышесказанному, в данном подразделе необходимо отметить, что структуры соединений XVII–XIX являются генетически родственными, о чем свидетельствуют как наличие в структуре XVII сольватированного аддукта ($\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$), занимающего объем, практически равный объему пустот в структурах XVIII и XIX, так и связь параметров их элементарных ячеек.

С точки зрения структурной организации фторидоцирконаты с катионами тетраметиламмония близки к фторидоцирконатам с катионами цинка (магния) составов $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ и $ZnZrF_6 (MgZrF_6)$: комплексные анионы в них – изолированные октаэдры $[ZrF_6]$, а комплексные катионы характеризуются большими размерами, наличием в дегидратированных (десольватированных) соединениях фазовых переходов из тригональной в кубическую фазу и схожестью механизмов таких переходов.

3.6 Гептагидрат октафторидоиндат-цирконат аммония состава $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$: строение и термическая устойчивость

До настоящего времени в литературе отсутствовали сведения о структурах фторокомплексов при одновременном присутствии в них циркония и индия со щелочными катионами или катионом аммония во внешней координационной сфере, хотя такие структуры представляют определенный интерес как с точки зрения их кристаллохимических особенностей, так и с точки зрения динамики ионных движений в них.

Полученный нами фторидоиндат-цирконат состава $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$ (XX) характеризуется цепочечным строением комплексного аниона [256]. Его структура построена из бесконечных цепей ${}^1_\infty [ZrF_8In(H_2O)_4]^{1-}$ (рисунок 3.52а), простирающихся вдоль направления $[1\ 0\ 0]$, катионов аммония и некоординированных молекул H_2O . Координационными полиэдрами атомов Zr и In являются додекаэдры Хорда [121]. Атом циркония Zr(1) окружен только атомами фтора, четыре из которых являются мостиковыми с In-полиэдром (рисунок 3.52а). В координацию In(1) кроме атомов фтора входит четыре атома кислорода молекул H_2O . Zr- и In-додекаэдры соединяются между собой по общим ребрам, образуя бесконечные линейные цепи состава ${}^1_\infty [ZrF_8In(H_2O)_4]^{1-}$. Распределение концевых и мостиковых длин связей Zr–F находится в узком диапазоне 2.060(1)–2.171(1) Å (таблица П.29 приложения). Среднее значение длин связей Zr–F в XX равно 2.115 Å, оно является характерным для большинства Zr-

восьмивершинников ($2.113 \pm 0.083 \text{ \AA}$) и не зависит от формы их координационных полиэдров [6]. Например, в известных фторидоцирконатах с полимерным строением комплексного аниона (цепи реберно связанных Zr-додекаэдров) составов K_2ZrF_6 , $BaZrF_6$ и $PbZrF_6$ среднее значение длин связей Zr–F равно 2.114, 2.126 и 2.090 \AA соответственно [69, 70, 257]. Мостиковые связи In–F распределены в интервале от 2.282(2) до 2.304(2) \AA и характеризуются большими значениями по сравнению с мостиковыми связями Zr–F (таблица П.29 приложения).

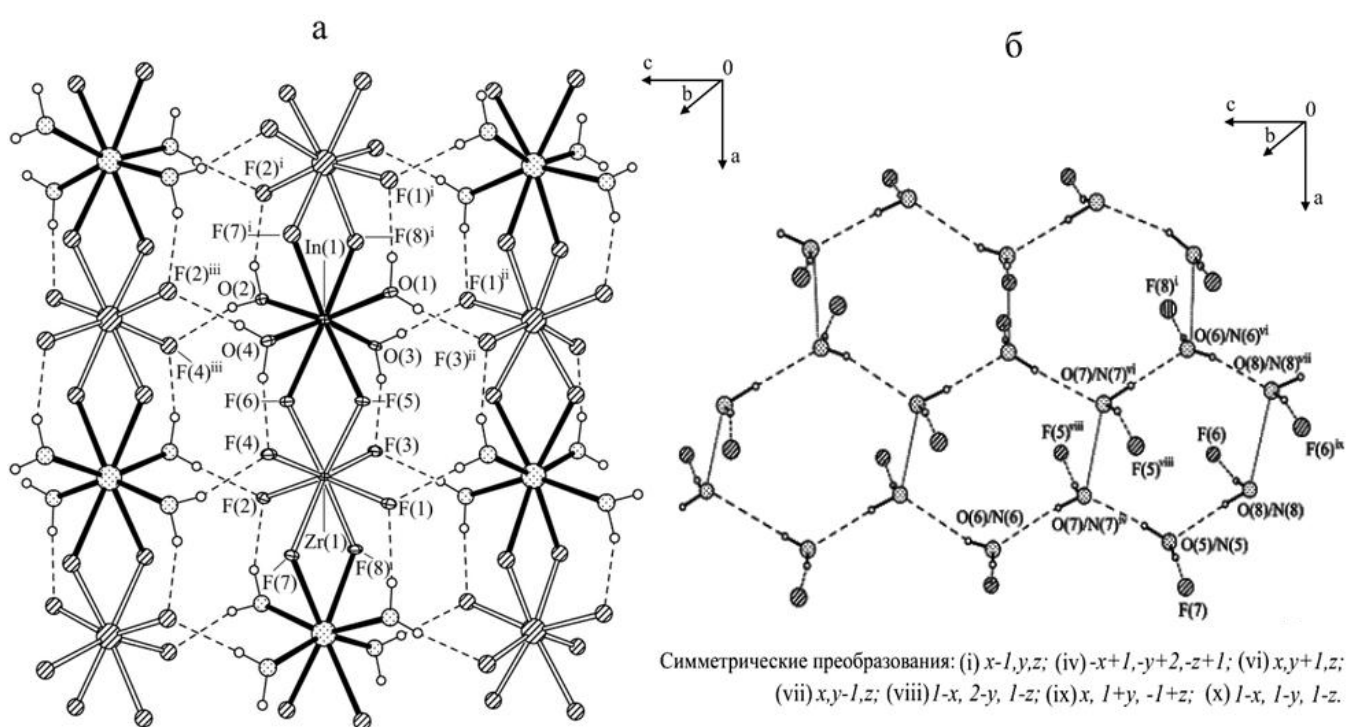


Рисунок 3.52 – Фрагмент цирконий-индатовой цепи в структуре соединения XX (а) и фрагмент H-слоя, образованного катионами аммония и молекулами H_2O в структуре XX (б)

К настоящему времени в литературе нет структурных данных о фторидоиндатах с КЧ = 8. Среди изученных фтористых соединений индия известны структуры с КЧ = 7 и 6. Из анализа кристаллических структур $[N_2H_5][InF_4(H_2O)]$ [258], $[N_2H_6][InF_4(H_2O)]_2$ [259], $InF_3 \cdot 3H_2O$ [260], $ZnInF_5 \cdot 7H_2O$ [261] и $(NH_3OH)InF_6$ [262] следует, что в полимерных структурах (цепи из пентагональных бипирамид и цепи из октаэдров) самое короткое расстояние In–F = 2.031 \AA [258], а самое длинное – 2.203 \AA [259]. В структурах с мономерным

строением комплексного аниона (изолированные октаэдры) были найдены самые короткие длины связей $\text{In-F} = 2.038 \text{ \AA}$ [261] и самые длинные – 2.087 \AA [262]. В структурах, в которых отсутствуют молекулы воды и гидроксогруппы, расстояния In-F еще короче, например в $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ ($2.04\text{--}2.059 \text{ \AA}$) и в $\beta\text{-(NH}_4)_3\text{InF}_6$ ($2.046\text{--}2.095 \text{ \AA}$) [263, 264].

Длины связей In-O находятся в пределах от $2.153(2)$ до $2.166(2) \text{ \AA}$ и сравнимы с длинами аналогичных связей в структурно исследованных кристаллогидратах: $\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [261], $[\text{N}_2\text{H}_5][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})]$ [258] и $[\text{N}_2\text{H}_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})]_2$ [259], в которых, в отличие от XX, соотношения атомов F и атомов O молекул H_2O в In-полиэдрах соответственно равны $4 : 2$, $4 : 1$ и $6 : 1$, а координационными полиэдрами индия являются октаэдр и пентагональные бипирамиды.

В структуре XX каждая из координированных молекул H_2O участвует в образовании наиболее коротких водородных связей $\text{O-H}\cdots\text{F}$ (от $2.593(2)$ до $2.619(3) \text{ \AA}$ [12]). По одной H-связи молекулы H_2O замыкают на атомы фтора Zr-полиэдров внутри своей цепи, а по второй – объединяют Zr-In-цепи в слои, параллельные плоскости $(0\ 0\ 1)$ (рисунок 3.52а, таблица П.29 приложения). Между Zr-In-слоями располагаются катионы NH_4^+ и кристаллизационные молекулы H_2O . Атомы N катионов аммония и атомы O молекул воды статистически замещают друг друга по позициям O(5)/N(5), O(6)/N(6), O(7)/N(7) и O(8)/N(8) с коэффициентами заселения $0.75/0.25$ соответственно (рисунок 3.52б). Для каждой такой позиции удалось определить положения только двух атомов водорода. Один из атомов H направлен в сторону атомов F полиэдров Zr из соседних цепей. Второй – в сторону атомов O соседних некоординированных молекул воды, связывая между собой катионы аммония и молекулы H_2O средними по длинам водородными связями $\text{O}(5)/\text{N}(5)\text{--H}(9)\cdots\text{O}(7)^{\text{iv}}$, $\text{O}(6)/\text{N}(6)\text{--H}(11)\cdots\text{O}(8)^{\text{v}}$, $\text{O}(7)/\text{N}(7)\text{--H}(14)\cdots\text{O}(6)^{\text{vi}}$ и $\text{O}(8)/\text{N}(8)\text{--H}(15)\cdots\text{O}(5)^{\text{vii}}$ (рисунок 3.52а, таблица П.29 приложения). Исходя из координационного окружения позиций O/N можно сделать вывод, что каждая из них имеет псевдотетраэдрическую координацию, которая реализуется за счет наличия в структуре дополнительных контактов

O(5)/N(5)···O(6) (2.819 Å), O(6)/N(6)···O(5) (2.819 Å), O(7)/N(7)···O(7) (2.825 Å) и O(8)/N(8)···O(8) (2.885 Å), характерных для средних по длинам водородных связей O–H···O и N–H···O, как для катионов аммония, так и для молекул H₂O. Таким образом, в плоскости (1 0 1) катионы NH₄⁺ и молекулы H₂O связаны между собой водородными связями в бесконечные слои состава $\frac{2}{\infty}[\text{NH}_4^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$ (рисунок 3.52б). Строение гидратно-аммониевых слоев можно описать как ячеистые сетки, по структуре напоминающие соты с полыми каналами. Аналогичные сетки наблюдаются в структуре одного из агрегатов гидроксония – водородно-связанного кластерного катиона состава (H₁₄O₆)²⁺ [265].

Чередующиеся в направлении [0 1 0] слои $\frac{2}{\infty}[\text{ZrF}_8\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ и $\frac{2}{\infty}[\text{NH}_4^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$ объединены в трехмерный каркас водородными связями O–H···F и N–H···F (рисунок 3.53, таблица П.29 приложения).

Дегидратация соединения XX происходит ступенчато в температурных интервалах 50–100 °С, 100–130 °С и 130–230 °С (рисунок 3.54). Поэтапные нагрев исходного соединения и рентгенографическое исследование полученных продуктов (рисунок 3.55а–е) показали, что эндоэффект при 55 °С, более отчетливо проявляющийся при скорости нагревания 2.5 град/мин (рисунок 3.54, врезка), обусловлен инконгруэнтным плавлением соли по схеме (11):



Продукт, нагретый до 55 °С, по данным РФА состоит из смеси фаз NH₄InZrF₈·7H₂O и NH₄InZrF₈·H₂O, а нагретый до 80 °С относится к монофазе состава NH₄InZrF₈·H₂O. Следующие эндоэффекты на кривой ДТА с экстремумами при 90 и 110 (плечо) °С отвечают испарению воды солевого расплава. При температурах 130 °С убыль массы составляет 21.4 %, что соответствует удалению шести молекул воды из соединения XX ($\Delta m_{\text{расч.}} = 21.51 \%$). Образец, полученный нагреванием соединения XX до 130 °С, имеет индивидуальную рентгенограмму (рисунок 3.55б).

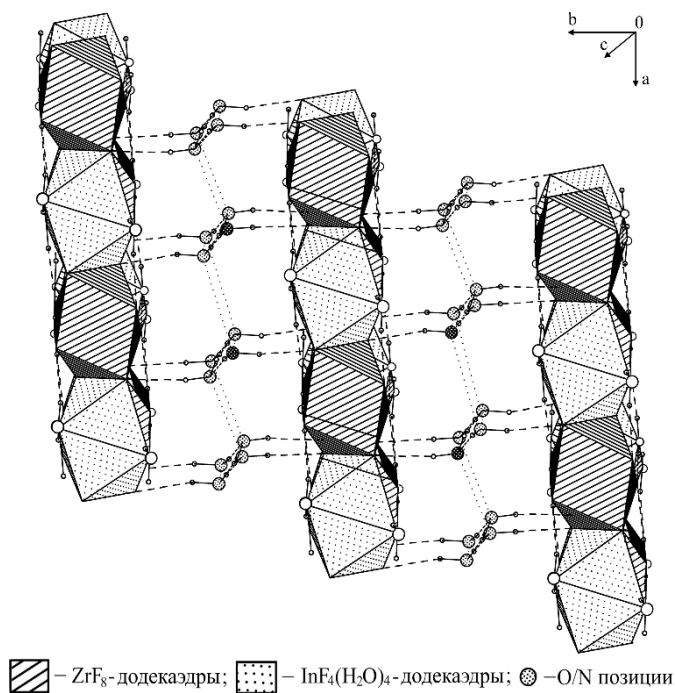


Рисунок 3.53 – Трехмерное изображение кристаллической структуры XX

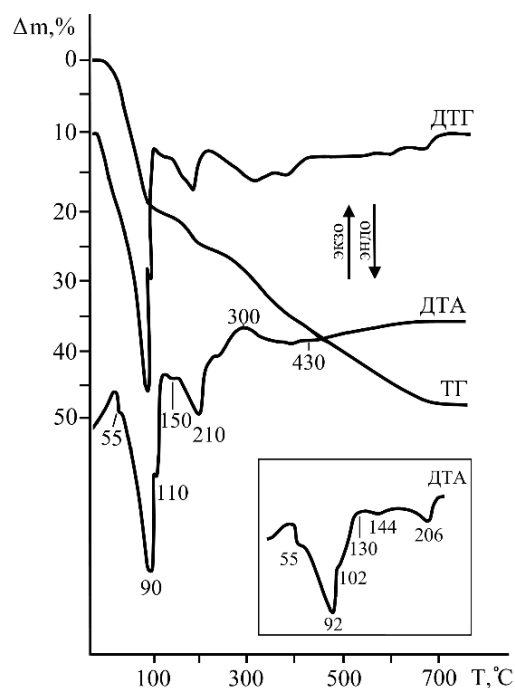


Рисунок 3.54– Кривые нагрева соединения XX со скоростью 5 град/мин (на врезке приведена кривая ДТА соединения I, нагретого со скоростью 2.5 град/мин)

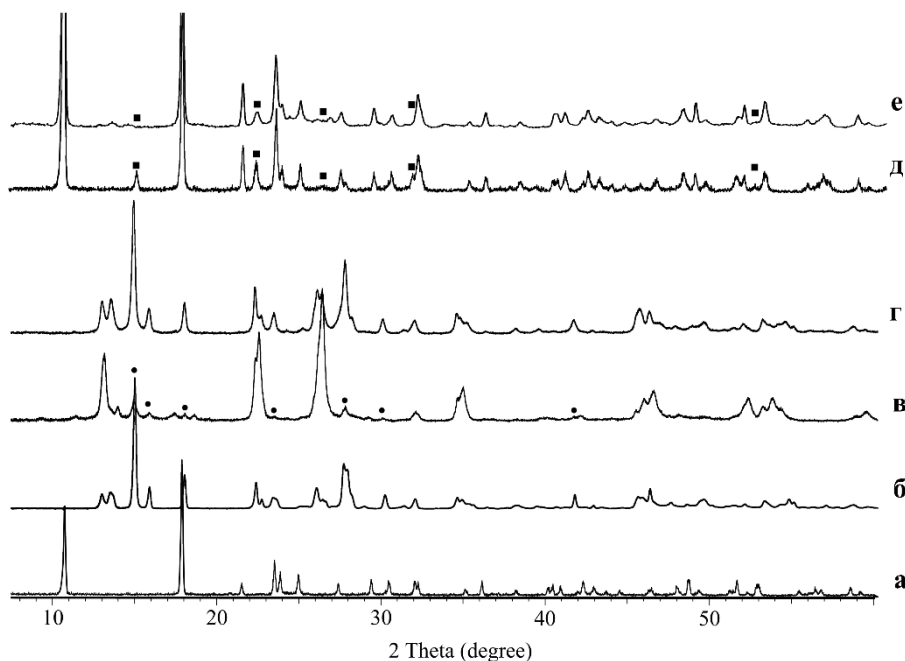


Рисунок 3.55 – Рентгенограммы соединения XX (а) и продуктов его нагрева на воздухе до температуры: 130 °С (б), 230 °С (в) (● – $NH_4InZrF_8 \cdot H_2O$); безводный продукт, повторно гидратированный в разных условиях: на воздухе (г); в эксикаторе во влажной атмосфере (д), продукт нагрева XX в вакууме и гидратированный в эксикаторе во влажной атмосфере (е)

Наличие молекулы воды в образовавшейся после нагревания соединения XX до 130 °С фазе состава $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подтверждается данными ИК-спектров (рисунок 3.56). Полоса поглощения, соответствующая $\delta(\text{НОН})$, широкая неразрешенная, регистрируется при 1685–1643 см^{-1} (в XX $\delta(\text{НОН}) = 1660$ и 1590 см^{-1}). Появление высокочастотного плеча указывает на усиление взаимодействия оставшейся молекулы воды со структурными элементами соединения. Максимум полосы при 770 см^{-1} обусловлен либрационными колебаниями координационно связанной центральным атомом молекулы воды. Полоса поглощения $\nu(\text{ОН})$ перекрывается с полосой колебаний $\nu_3(\text{NH}_4^+)$ (широкая неразрешенная асимметричная при 3281 см^{-1}). Отнесения всех полос поглощения в спектре моногидрата приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Колебательные частоты (см^{-1}) и их отнесения в ИК-спектре соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

| $\nu(\text{ОН})$ | $\nu(\text{ОН}) + \nu_3(\text{NH}_4^+)$ | $\nu_2 + \nu_4(\text{NH}_4^+)$ | $\delta(\text{НОН})$ | $\delta(\text{NH}_4^+)$ | $\rho(\text{H}_2\text{O})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{MF}_\text{к})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{MF}_\text{м})$ |
|------------------|---|--------------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| – | 3281 с ш | 3092 пл | 1685 пл 1643 ср ш | 1443 ср 1433 ср | 770 ср ш | 517 с 455 с | 409 с |

* Полосы соответствуют $\nu_{\text{as}}(\text{ZrF}_\text{к})$, с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, ш – широкая, пл – плечо.

Из данных ИК-спектров гепта- и моногидрата следует, что в моногидрате связи Me-F стали более прочными по сравнению с таковыми в исходном соединении ($\text{Me-F}_\text{к} = 428$ и 436, $\text{Me-F}_\text{м} = 399$ см^{-1}), что связано с бóльшим эффектом влияния водородных связей типа $\text{O-H} \cdots \text{F}$ в XX.

С привлечением метода ЯМР ВМУ ^{19}F для соединений $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ удалось предположить, что происходит в результате дегидратации XX. Спектр ЯМР ВМУ ^{19}F соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.57а) содержит два сигнала с ХС –27.3 и –55.8 м.д., относящихся к концевым и мостиковым атомам F соответственно (соотношение интегральных интенсивностей составляет 1 : 1).

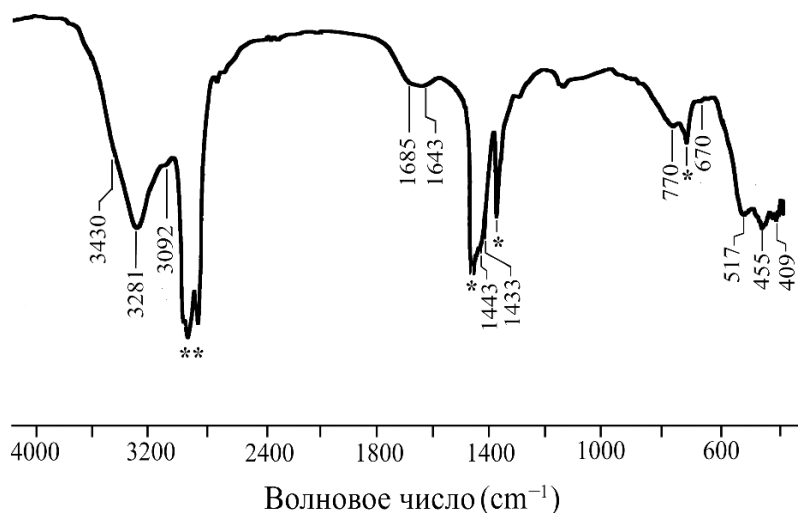


Рисунок 3.56 – ИК-спектр соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

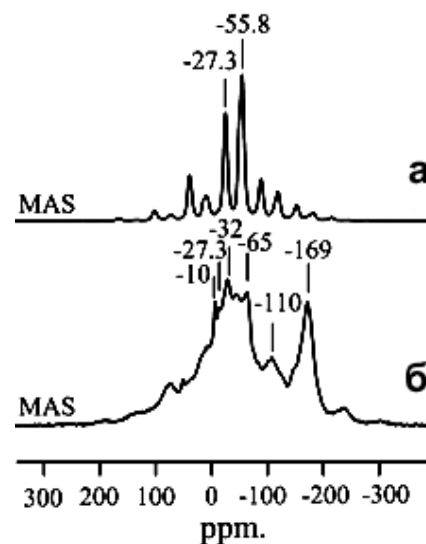


Рисунок 3.57 – Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F соединений $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б)

Анизотропия экранирования ядер фтора для обеих позиций невелика, причем у сигнала с ХС -55.8 м.д. более высокая интенсивность боковых линий, а значит, и величина δ соответствует области сильного магнитного поля. Такое взаимное расположение компонент тензора магнитного экранирования соответствует фтору, входящему в окружение d^{10} -ионов [187] (в нашем случае ион In^{3+}). Это позволяет отнести данный сигнал к мостиковым атомам фтора, связывающим цирконий и индий. Данный случай является исключением из закономерности, согласно которой мостиковые атомы имеют малую анизотропию экранирования (например, в спектре ЯМР ВМУ ^{19}F $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [225]), поскольку в исследуемой структуре мостик связывает атомы-комплексообразователи разной природы.

Сравнение спектров ЯМР ВМУ ^{19}F соединений $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.57а,б) позволяет заключить, что структура соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержит как мостиковые, так и концевые атомы фтора в окружении циркония. В спектре соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.57б) присутствует также компонента, расположенная в сильном поле с необычным для соединения данного состава значением ХС -169 м.д., тогда как ХС фтора в большинстве исследованных фторидоцирконатов находятся в диапазоне $-30 \div 120$ м.д. Близкие значения ХС ($-153.3 \dots -159.7$ м.д.) наблюдались в спектрах ЯМР

ВМУ ^{19}F соединения $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ [266]. По данным [267] в спектре ЯМР ^{19}F раствора соединения $[\text{H}_2\text{L}][\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]\cdot\text{HF}$ (L – 4, 4'-триметилендипиперидин) фиксируются два сигнала при -120.5 и -170.5 м.д. с соотношением интенсивностей $1 : 4$, соответствующих фрагментам $\text{F}_\text{к}-\text{In}-\text{OH}_2$ и $\text{F}_\text{к}-\text{In}-\text{F}_\text{к}$ в октаэдрическом анионе $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{2-}$. В нашем случае при дегидратации соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ происходит структурная перестройка, вероятно, с образованием комплексного аниона соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$, содержащего фрагмент $\text{F}_\text{к}-\text{In}-\text{F}_\text{к}$. А сигнал с ХС -110 м.д. может быть отнесен к ионам фтора, находящимся в окружении индия в трансположении относительно молекул воды.

Последующее нагревание исходного кристаллогидрата выше 130 °С характеризуется эндоэффектом с максимумом при $205\text{--}210$ °С, соответствующим его полной дегидратации. Но, поскольку убыль массы при 230 °С ($25.5\text{--}26.4$ %) превышает расчетную величину при удалении 7 молекул воды на формульную единицу ($\Delta m_{\text{расч.}} = 25.10$ %), мы предполагаем, что процесс отщепления молекулы воды осложняется процессом частичного дегидрофторирования безводного соединения. При этом образующаяся фаза характеризуется способностью к обратимому поглощению воды из воздуха. На рентгенограмме, полученной сразу же после нагревания соединения XX до 230 °С, наряду с рефлексами основной безводной фазы отмечаются дополнительные линии, принадлежащие фазе моногидрата (рисунок 3.55в). Полная гидратация безводного соединения до моногидрата при относительной влажности воздуха 50 % достигается в течение $10\text{--}12$ часов. Рентгенограммы продуктов, полученных нагреванием исходного соединения до 130 °С (рисунок 3.55б) и нагретого до 230 °С, а затем обратимо гидратированного на воздухе, имеют близкий вид (рисунок 3.55г). Похожи и их ИК-спектры. Для образца, нагретого до 230 °С и регидратированного, отмечается появление в спектре слабовыраженной уширенной полосы поглощения при 1105 см^{-1} , относящейся к $\delta(\text{Me}-\text{OH})$ -группе.

Установлено, что образец, полученный нагреванием XX до 130 °С с образованием $\text{NH}_4\text{InZrF}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$, в эксикаторе в контакте с воздухом, насыщенным парами воды, при комнатной температуре в течение четырех суток практически

полностью переходит в $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. По данным РФА отмечается лишь небольшая примесь $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Образец XX, нагретый до $230\text{ }^\circ\text{C}$, в аналогичных условиях в эксикаторе также переходит преимущественно в $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Однако на дифрактограмме регидратированного продукта (рисунок 3.55д) присутствуют дополнительные малоинтенсивные рефлексы с межплоскостными расстояниями 5.85, 3.97, 3.37, 2.81 и 1.74 Å. Если пик с $d = 5.85\text{ Å}$ может быть проиндексирован с параметрами эл. ячейки соединения XX, то рефлексы с $d = 3.97, 3.37, 2.81$ и 1.74 Å в профиль расчетной рентгенограммы не укладываются. Мы относим эти дополнительные рефлексы к примесной фазе, в которой часть атомов фтора замещена на гидроксогруппу.

Дальнейшее нагревание соединения выше $230\text{ }^\circ\text{C}$ характеризуется преимущественно экзоэффектом при $300\text{ }^\circ\text{C}$ и малоинтенсивным суммарным эффектом выше этой температуры в результате одновременно протекающих процессов с поглощением и выделением тепла. Экзоэффект при $300\text{ }^\circ\text{C}$ связан, вероятно, с окислением кислородом воздуха аммиака, образующегося при разложении безводного соединения, а эндоэффект – с его дегидрофторированием (процесс пирогидролита). При более высоких температурах (выше $430\text{ }^\circ\text{C}$) наблюдается постепенное уменьшение массы, при этом на кривой ДТА не отмечаются выраженные эффекты, что связано с дальнейшим пирогидролитом образовавшегося продукта. Рентгенограмма образца, полученного нагреванием XX на воздухе (влажность 30 %) со скоростью $2.5\text{ град/}_{\text{мин}}$ до $500\text{ }^\circ\text{C}$ (убыль массы при этом составила 45.7 %), индексируется с параметрами ромбической эл. ячейки: $a = 6.538(1)$, $b = 7.608(2)$, $c = 16.496(4)\text{ Å}$, близкими к параметрам соединения $\beta\text{-MnU}_3\text{O}_{10}$ [268], структура последнего представляет собой трехмерный каркас из связанных друг с другом по общим ребрам и вершинам полиэдров UO_8 и MnO_8 . Исходя из близости параметров эл. ячеек и общего вида рентгенограмм мы полагаем, что $\text{In}_4\text{Zr}_4\text{O}_9\text{F}_{10}$ будет также иметь каркасное строение.

По данным РФА после нагревания XX до 760 °С образец представляет смесь фаз ZrO_2 (монокл.), ZrO_2 (куб.) и In_2O_3 (куб.). Убыль массы составляет 48.2 % ($\Delta m_{расч.} = 47.81$ %).

Дополнительно были проведены температурные рентгенографические исследования соединения XX в вакууме (5×10^{-2} mbar) с использованием температурной камеры Anton Paar ТТК-450 в интервале температур 20–300 °С. Вакуум в камере поддерживался в режиме постоянной откачки воздуха.

Установлено, что рентгенограммы продуктов, образовавшихся при температуре 403 °С в вакууме и на воздухе, практически полностью совпадают. На дифрактограмме продукта, полученного при 230 °С в вакууме и обратимо гидратированного до гептагидрата, по-прежнему присутствуют рефлексы с межплоскостными расстояниями 3.97, 3.37, 2.81 и 1.74 Å, отнесенные нами к фазе, в которой часть атомов фтора замещена на гидроксогруппу (рисунок 3.55е).

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что структура XX построена из бесконечных цепей реберносвязанных $InF_4(H_2O)_4-$ и ZrF_8 -додекаэдров, располагающихся поочередно в цепях. Атомы In(1) в XX имеют не типичное, в сравнении с известными структурами фторидогидратов индия, координационное число 8. По-видимому, катионы Zr^{4+} по сравнению с In^{3+} в большей степени определяют характер формирования данной структуры. По своему строению такие цепи можно сравнить с цепями, найденными в структурах соединений общей формулы $M^I Mg(ZrF_6)_2 \cdot nH_2O$ ($M^I = Li, NH_4, Cs; n = 4, 2$) и в $Mg(Zn)ZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 5, 2$), которые состоят только из реберносвязанных ZrF_8 -додекаэдров. По данным термического анализа отмечается низкая термостабильность соединения XX. Образование моногидрата сопровождается структурной перестройкой с формированием комплексного аниона соединения $NH_4InZrF_8 \cdot H_2O$, содержащего фрагмент F_k-In-F_k , в котором наряду со связями $Zr-F$ появляются связи $In-F_k$, отсутствующие в анионе исходного соединения. Безводное соединение и моногидрат характеризуются способностью к обратному поглощению воды из воздуха.

3.7 Структурные превращения в исследуемых фторидоцирконатах, их классификация

На основании полученных данных о структурах и термическом поведении фторидоцирконатов, представленных в настоящей работе, выявлены кристаллохимические закономерности в их строении, изучены и классифицированы структурные переходы в таких фторидоцирконатах.

В зависимости от изменяющегося фактора при переходе от одного соединения к другому мы разделяем структурные превращения:

- на структурные превращения, связанные с изменением гидратного числа;
- структурные превращения, связанные с заменой одного внешнесферного катиона на другой катион, отличный по заряду или размеру (катион другой природы);
- структурные фазовые переходы I рода.

Структурные превращения, связанные с изменением гидратного числа, характерны для гексафторидоцирконатов общей формулы $M^{II}ZrF_6 \cdot nH_2O$ ($M^{II} - Mg$, $n = 5, 2, 0$; $M^{II} - Zn$, $n = 6, 4, 2, 0$).

В ряду $MgZrF_6 \cdot 5H_2O \rightarrow MgZrF_6 \cdot 2H_2O \rightarrow MgZrF_6$ переход от структуры $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ к $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ сопровождается удалением трех молекул H_2O – одной некоординированной и двух координированных, расположенных в экваториальной плоскости Mg-октаэдров. Для насыщения внутренней координационной сферы катионы Mg^{2+} достраивают свое окружение до октаэдрического наиболее близко расположенными к нему атомами фтора из координации циркония в соседних цепях, формируя каркас. В результате структурной перестройки симметрия элементарной ячейки повышается до ромбической ($C2/m \rightarrow Ccsm$).

Переход от структуры $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ к $MgZrF_6$ сопровождается более существенными изменениями: меняется форма Zr-полиэдров (от додекаэдров к октаэдрам), меняется окружение катионов магния (от смешанного фторидно-гидратного к фторидному), меняется симметрия ($Ccsm \rightarrow Fm\bar{3}m$).

В отличие от гексафторидоцирконата магния, структурные изменения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при нагревании связаны как с процессом дегидратации, так и с процессом температурного гидролиза промежуточного продукта. Таким образом, разложение $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ описывается двумя схемами: 1) $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6$; 2) $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZr}_2\text{OF}_8$. На первом этапе удаление одной молекулы H_2O из структуры пентагидрата приводит к кардинальной перестройке структуры с формированием $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В результате меняется структурная организация комплексного аниона, протекающая с уменьшением координационного числа центрального атома от 8 до 6, за счет разрыва реберных связей в цепях Zr-додекаэдров соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с образованием общих вершин между чередующимися Zr- и Zn-октаэдрами в цепях $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшая трансформация структуры, протекающая по первой схеме, такая же, как и при дегидратации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. ниже).

Следуя схеме 2, на втором этапе термического разложения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в результате пирогидролита $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образуется соединение состава $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (с изменением отношений F/Zr и Zn/Zr) с более сложной структурной организацией по сравнению со структурой тетрагидрата. Структурный мотив преобразуется от Zr-мономерных комплексов в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ к слоям, построенным из связанных по общим ребрам и вершинам Zr-квадратных антипризм, сшитых в каркас Zn-октаэдрами в структуре $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т.е. структурный переход сопровождается увеличением КЧ Zr от 6 до 8 и полимеризацией комплексного аниона.

Удаление оставшихся молекул H_2O из соединения $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ перекрывается с процессом его пирогидролита, что приводит к образованию оксофторидной фазы ZnZr_2OF_8 со структурой NaSbF_6 . Это тоже каркасная структура, но в ней комплексные анионы и катионы являются октаэдрами ZrF_6 и ZnF_6 соответственно, которые связаны друг с другом общими вершинами, в таких октаэдрах часть атомов F замещена на атомы O. В данном случае изменения при трансформации структуры от $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к ZnZr_2OF_8 связаны с уменьшением

КЧ Zr от 8 до 6 (переход от полимерных слоев к изолированным октаэдрам) и изменением координационного окружения атомов Zr – переход от фторидного к смешанному оксофторидному окружению.

В ряду $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6$ структурная перестройка при дегидратации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ обусловлена удалением двух молекул H_2O , находящихся в трансположениях в Zn-октаэдрах. В результате степень ассоциации структурных единиц изменяется от мономерной до цепочечной, с сохранением КЧ Zr = 6, а симметрия элементарной ячейки понижается до моноклинной ($R\bar{3} \rightarrow P2_1/c$). При переходе от $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ к $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ степень полимеризации структуры повышается до каркасной, КЧ атомов Zr увеличивается до 8, симметрия элементарной ячейки повышается до ромбической ($P2_1/c \rightarrow Ccsm$).

Изменения, происходящие при переходе от $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к ZnZrF_6 , схожи с изменениями, наблюдающимися при переходе от $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к MgZrF_6 : меняется форма Zr-полиэдров (от додекаэдров к октаэдрам), меняется окружение катионов цинка (от смешанного фторидно-гидратного к фторидному) и меняется симметрия кристаллов. Однако если в соединениях с катионами магния при полной дегидратации образуется кубическая фаза безводного соединения, то в соединениях с катионами цинка – тригональная ($Ccsm \rightarrow R\bar{3}$).

Изучены структурные превращения, связанные с изменением гидратного числа и для гексафторидоцирконатов общей формулы $\text{M}^{\text{I}}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{NH}_4, \text{Cs}, \text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Zn}; n = 6, 4, 2$). Установлено, что в результате дегидратации кристаллогидрата $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до безводного соединения $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ существенных изменений в кристаллических постройках не наблюдается, фторидоцирконатные цепочки с КЧ Zr = 8 сохраняются.

В отличие от $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, процесс дегидратации $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осложняется началом процесса удаления NH_4F из соединения, а процесс дегидратации дигидрата $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – началом процесса пирогидролиза. В результате этого фторидоцирконат

$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переходит в фазу нестехиометрического состава $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{MgZr}_2\text{F}_{12-x}$, структура которого, так же как и исходное соединение, имеет полимерное строение. В то же время соединение $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при дегидратации переходит в продукт валового состава $\text{Cs}_{1.73}\text{MgZr}_2\text{F}_{9.73}\text{O}$, который также имеет каркасное строение исходя из близости его параметров элементарной ячейки с параметрами соединения $\text{Gd}_2\text{Ti}_{0.78}\text{W}_{0.56}\text{O}_{6.22}$ ($=\text{Gd}_{18}\text{Ti}_7\text{W}_5\text{O}_{56}$) [239].

Исследованы структурные превращения и для гексафторидоцирконата с катионами аммония-цинка состава $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Обнаружено, что при нагревании гексагидрата, в первую очередь, удаляются четыре молекулы H_2O , что приводит к полимеризации комплексного аниона и образованию дигидрата нестехиометрического состава $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZnZr}_2\text{F}_{12-x} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (переход от димеров к полимерным цепочкам), при этом КЧ атома Zr увеличивается от 7 до 8. Полная дегидратация соединения сопровождается процессом его частичного пиролизом и разложением безводной фазы с дальнейшим отщеплением NH_4F .

Структурные изменения при дегидратации кристаллогидрата с гомозарядными внешнесферными катионами состава $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходят без существенных изменений в структуре комплексного аниона, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии и РФА. При нагревании $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 275°C две молекулы H_2O удаляются в одну стадию с образованием продукта валового состава $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}$, который характеризуется таким же цепочечным строением комплексного аниона (КЧ Zr = 7 и 8), как и в структуре исходного кристаллогидрата.

В результате структурных исследований соединений $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ обнаружено, что данные фторидоцирконаты являются генетически родственными соединениями, при десольватации $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ до $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ сохраняются структурный мотив (мономерный) и координационное число Zr (6), а в местах, где раньше находились молекулы $(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$, образуются пустоты.

Перестройка структуры $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при дегидратации связана с удалением из соединения на первой стадии 6 молекул H_2O и образованием

продукта состава $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с близким к исходному соединению строением: это полимерная структура, в которой сохраняется реберное объединение Zr–In-полиэдров между собой, но меняется окружение индия – появляются концевые связи In–F, находящиеся в трансположении относительно молекул H_2O в полиэдре In. Удаление последней молекулы H_2O сопровождается частичным отщеплением NH_4F из соединения, как результат образуются две фазы: одна метастабильная фаза валового состава $\text{NH}_4\text{InZrF}_8$, которая характеризуется способностью к обратимому поглощению воды из воздуха до исходного соединения, и примесная фаза неизвестного состава, которая содержит в структуре OH-группу. При более высоких температурах (430°C) в результате удаления NH_4F и пирогидролита фторидоиндата-цирконата кристаллизуется оксофторид валового состава $\text{In}_4\text{Zr}_4\text{O}_9\text{F}_{10}$, который схож по своему строению с $\beta\text{-MnU}_3\text{O}_{10}$ (каркас из UO_8 - и MnO_8 -октаэдров [268]). Таким образом, структурные перестройки в ряду $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{--} \text{NH}_4\text{InZrF}_8 \text{--} \text{In}_4\text{Zr}_4\text{O}_9\text{F}_{10}$ происходят с усложнением структурного мотива (переход от полимерных цепей к трехмерному каркасу), но без изменения КЧ Zr и In = 8.

Структурные превращения, связанные с заменой одного внешнесферного катиона на другой катион, отличный по заряду и размеру, характерны для гексафторидоцирконатов общей формулы $\text{M}^I\text{MgZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^I – Li, NH_4 , Cs; $n = 4$ и 2), матричной структурой которых является соединение $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллогидраты $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ являются генетически родственными соединениями, они образованы из одинаковых Zr–Mg-слоев. При переходе от структуры $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сохраняется структурный мотив (каркасный), однако происходит понижение симметрии кристаллов в целом (переход от ромбической к триклинной: $\text{C}_{2\text{cm}} \rightarrow \text{P}\bar{1}$), что, по-видимому, осуществляется из-за понижения симметрии координационных полиэдров Li в $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в сравнении с симметрией полиэдров Mg в $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При переходе от $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит изменение структурного мотива от

каркасного к слоистому и меняется симметрия кристаллов ($C_{2cm} \rightarrow P_{6am}$ и P_{nma} соответственно).

Структурные превращения при полиморфных фазовых переходах исследованы в соединениях $\alpha\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \beta\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \beta\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-ZnZrF}_6 \leftrightarrow \beta\text{-ZnZrF}_6$ и $\alpha\text{-[N(CH}_3)_4\text{]}_2\text{ZrF}_6 \leftrightarrow \beta\text{-[N(CH}_3)_4\text{]}_2\text{ZrF}_6$.

Фторидоцирконаты $\alpha\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ являются попарно изоструктурными, поэтому в результате фазового перехода они претерпевают одинаковые изменения. В целом полиморфный переход происходит без существенной перестройки структуры и разрыва химических связей, наблюдаются упорядочение системы Н-связей и изменение симметрии кристаллов (от моноклинной к триклинной).

Структурные превращения в рядах $\alpha\text{-ZnZrF}_6\text{-}\beta\text{-ZnZrF}_6$ и $\alpha\text{-[N(CH}_3)_4\text{]}_2\text{ZrF}_6\text{-}\beta\text{-[N(CH}_3)_4\text{]}_2\text{ZrF}_6$ имеют одинаковый характер и связаны со стремлением анионов и катионов в структурах к упорядочению при повышении температуры: переход из искаженной ромбоэдрической фазы $\alpha\text{-ZnZrF}_6$ ($\alpha\text{-[N(CH}_3)_4\text{]}_2\text{ZrF}_6$) в упорядоченную кубическую $\beta\text{-ZnZrF}_6$ ($\beta\text{-[N(CH}_3)_4\text{]}_2\text{ZrF}_6$) сопровождается поворотом Zr- и Zr-октаэдров (либо Zr-октаэдров и $[\text{N(CH}_3)_4\text{}]$ -тетраэдров) вокруг c_h -оси, сжатием элементарной ячейки вдоль c_h -оси и растяжением вдоль перпендикулярной к ней оси.

3.8 Ионные движения в исследуемых комплексных соединениях циркония(IV)

К настоящему времени практически не изучена подвижность нейтральных и заряженных частиц в координационных соединениях циркония с катионами двухвалентных металлов, хотя такие соединения представляют особый интерес в связи с тем, что они являются кристаллогидратами и присутствие в их структуре молекул H_2O может инициировать диффузию протонов за счет образования асимметричных водородных связей (одной слабой Н-связи и одной сильной) как с комплексным анионом, так и с соседними молекулами H_2O [269, 270]. При этом

возникает возможность локальной реориентации молекул воды в структурах таких гидратов. Ниже приведены результаты ЯМР-исследования динамических характеристик ионной и молекулярной подвижности в изученных кристаллогидратах фторидоцирконатов с катионами цинка и магния, а также продуктов их дегидратации.

Качественный анализ спектров ЯМР ^{19}F показал (рисунок 3.58а,б), что фторидная подрешетка образцов в соединениях $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ остается «жесткой» во всем исследованном интервале температур, и, следовательно, можно считать, что ионного переноса во фторидной подрешетке $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне 150–340 К (–123–67 °С) и 150–310 К (–123–37 °С) соответственно не происходит.

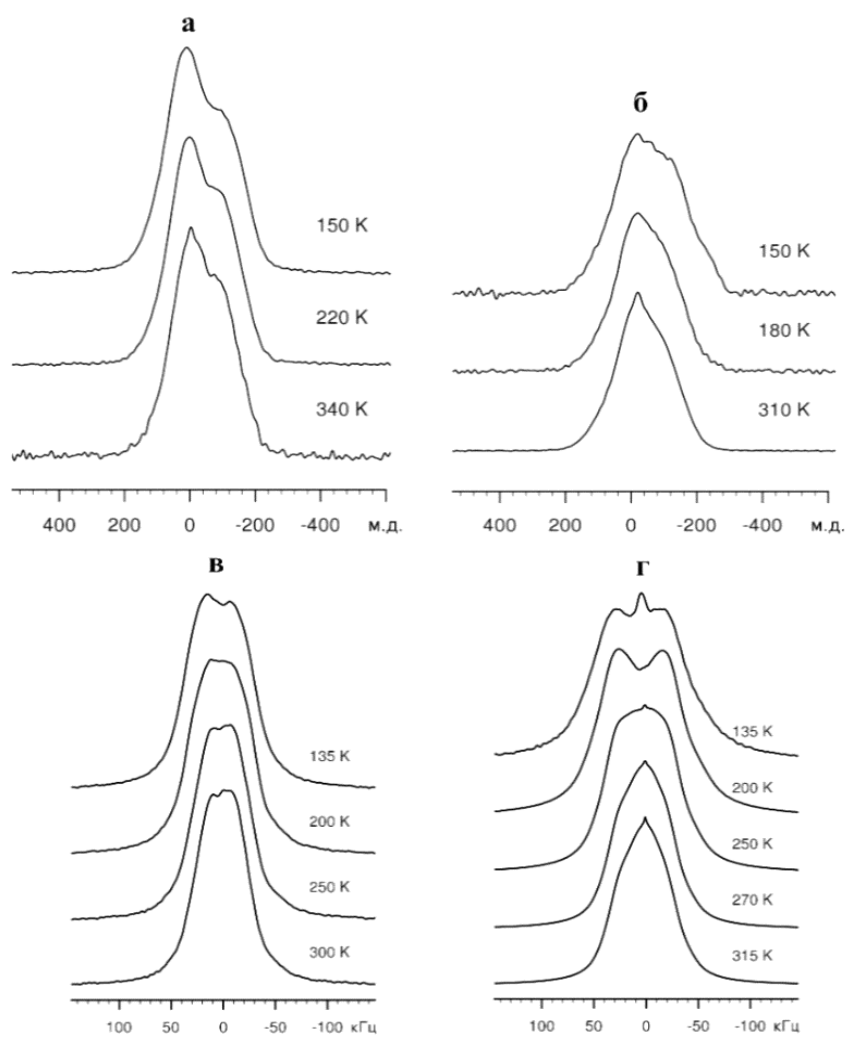


Рисунок 3.58 – Спектры ЯМР ^{19}F – а, б) и спектры ЯМР ^1H – в, г) соединений $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ соответственно при разных температурах

Напротив, наблюдаемые трансформации спектров ЯМР ^1H кристаллогидратов $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ начиная с температур 135 (–138 °С) и 200 К (–73 °С) соответственно (рисунок 3.58в,г) связаны с наличием реориентаций молекул воды, представляющих собой, вероятно, повороты вокруг связи О–Н между двумя устойчивыми состояниями, приводящими к частичному усреднению тензора диполь-дипольных взаимодействий в молекуле воды [271]. Наличие дополнительной интенсивности в центре спектра $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при температурах 250–315 К (–23–42 °С) также может свидетельствовать о реориентациях внешнесферной молекулы воды по большему числу положений, чем в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Это находится в соответствии с термическим поведением обсуждаемых соединений – фторидоцирконаты с катионами магния менее термостабильны в сравнении с фторидоцирконатами цинка.

Данные ЯМР-исследований для фторидоцирконата $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного дегидратацией $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и для соединения $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ указывают на сходство в строении их комплексных анионов, что хорошо согласуется с рентгендифракционными данными, которые свидетельствуют об изотипности дигидратов цинка и магния.

Так, полученные спектры ЯМР ^{19}F ВМУ соединений $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ близки между собой (рисунок 3.59а,б MAS). В них отмечается по два сигнала с ХС –30.2 и –48.9 м.д. для $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и –32.7 и –52.7 м.д. для $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые можно отнести к мостиковым (Zr–F–Zr) и концевым (Zr–F–Me) атомам F в Zr-цепях соответственно, исходя из соотношения интенсивностей сигналов с учетом боковых линий от вращения (1 : 2) и величины анизотропии магнитного экранирования. Спектры ЯМР ^{19}F ВМУ безводных фторидоцирконатов MZrF_6 (M = Zn, Mg) содержат по одному сигналу с ХС –48.3 м.д. (ZnZrF_6) и –47.1 м.д. (MgZrF_6), относящемуся к атомам фтора фрагментов Zr–F–Me.

Статические спектры ЯМР ^{19}F обсуждаемых дигидратов при 150 К (рисунок 3.59а,б) также схожи между собой и близки к спектрам пентагидратов

$ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ и $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$, имеющих аналогичное строение фторидоцирконатных цепочек.

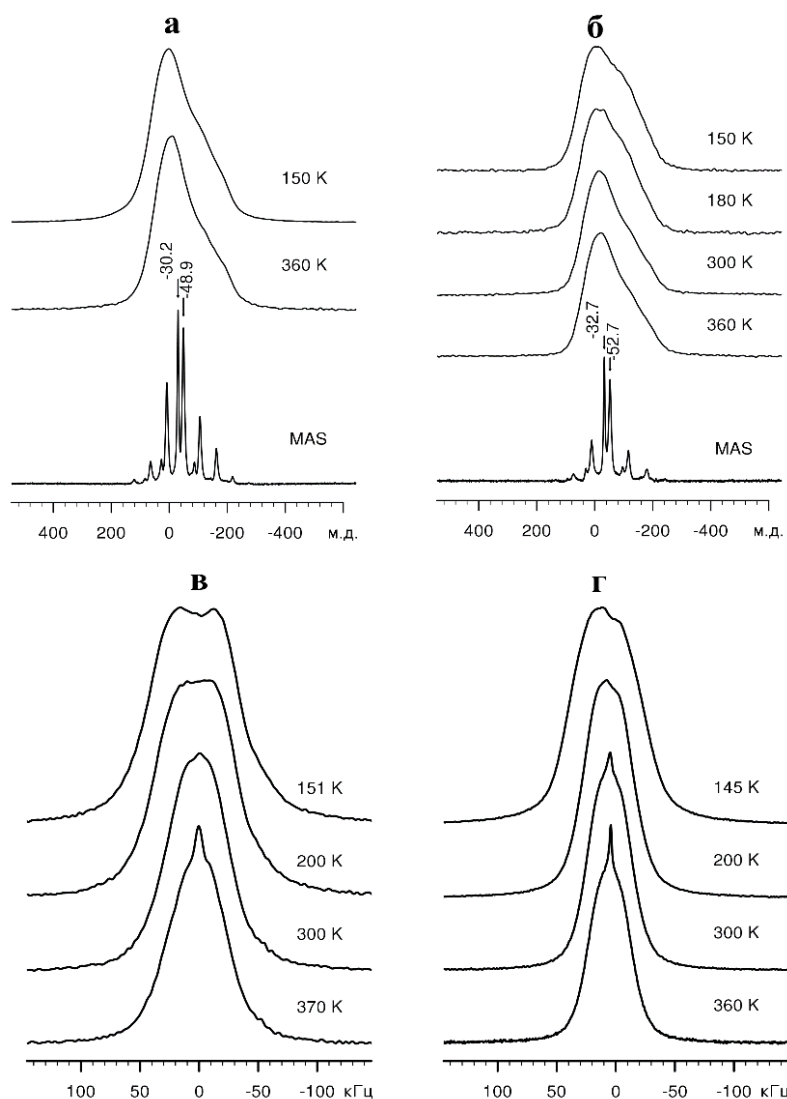


Рисунок 3.59 – Спектры ЯМР ^{19}F – а, б) и спектры ЯМР 1H – в, г) соединений $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ и $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ соответственно при разных температурах

Температурные трансформации ЯМР ^{19}F спектров соединения $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ практически отсутствуют, а для $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ невелики и могут быть объяснены реориентациями молекул воды в структуре данного соединения. Наблюдаемые изменения формы спектров ЯМР 1H (рисунок 3.59в,г) можно связать с движениями молекул воды по фиксированным позициям, приводящими к частичному усреднению тензора диполь-дипольных взаимодействий в молекуле H_2O . Поскольку разрешение спектра с повышением температуры не увеличивается, а также учитывая характер температурной зависимости величины

расщепления, можно утверждать, что движения представляют собой реориентации вокруг связи О–Н на угол, отличный от 90°.

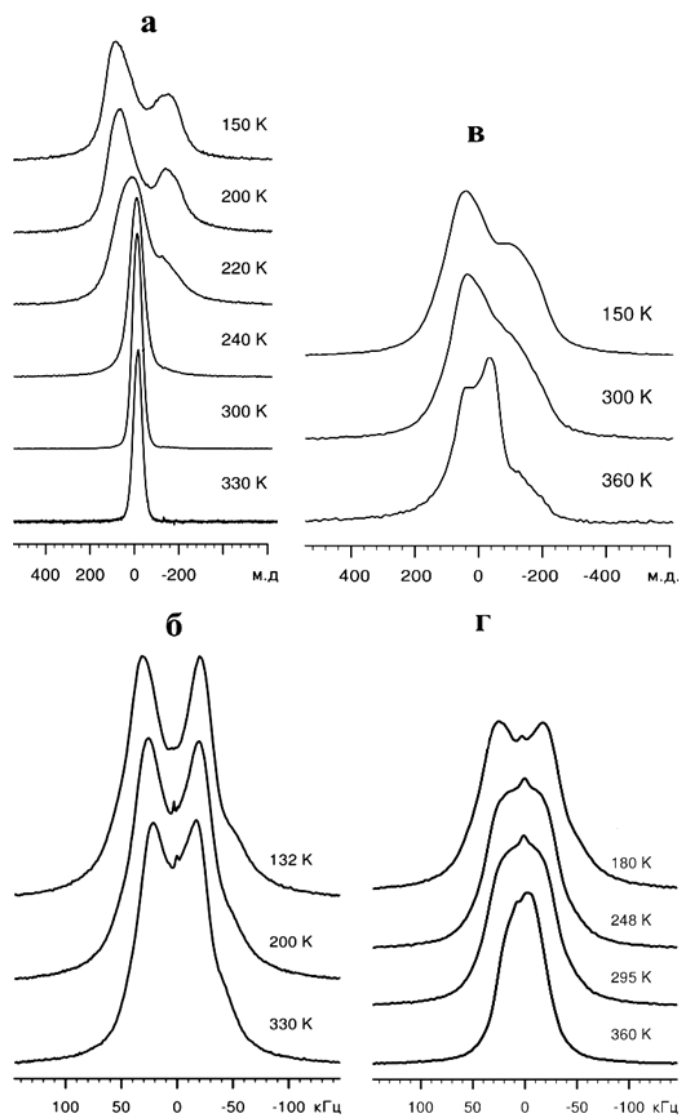


Рисунок 3.60 – Спектры ЯМР ^{19}F –**а**) и ^1H –**б**) соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и спектры ЯМР ^{19}F –**в**) и ^1H –**г**) соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при разных температурах

Спектры ЯМР ^{19}F соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до 200 К соответствуют «жесткой» решетке (рисунок 3.60а). При температурах 200–330 К ($-73 \div 57$ °С) происходит достаточно быстрая трансформация спектра к гауссовой форме (полуширина 13 кГц ($M_2 = 6.29$ кГц²)), связанная, по-видимому, с возникновением изотропных реориентаций комплексного аниона $[\text{ZrF}_6]^{2-}$. Энергия активации этого движения, определенная из температурной зависимости второго момента спектров ЯМР ^{19}F , равна 0.36 эВ (34.73 кДж/моль). Спектр ЯМР ВМУ ^{19}F соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит один сигнал с ХС -13.2 м.д. Необходимо

отметить близость величин ХС атомов фтора (связанных водородными связями $F_{\text{к}} \cdots H-O$) иона $[ZrF_6]^{2-}$ в твердом высоководном гидрате и атомов фтора иона $[ZrF_6]^{2-}$ в водном растворе. Спектры ЯМР ^{19}F водных растворов (0.1 моль/л) M_2ZrF_6 ($M = K, Cs$), содержащих ионы $[ZrF_6]^{2-}$, представляют собой сигналы с ХС $-16.5 \div -16.6$ м.д. [272].

Спектры ЯМР ^1H $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ в исследованном диапазоне температур (200–330 К; $-73 \div 57$ °С) имеют форму достаточно хорошо разрешенного пейковского дублета (рисунок 3.61б) с несколько увеличенной относительно типичного значения величиной расщепления $2\alpha = 236$ кГц и незначительно изменяющимся от температуры параметром уширения. Форма дублета заметно искажена, по-видимому, из-за вклада анизотропии химического экранирования протонов. Температурная зависимость параметра уширения, вероятнее всего, связана с изменением вклада от взаимодействий с ионами фтора в комплексных анионах, находящихся в состоянии изотропных реориентаций.

По данным ЯМР ^{19}F в соединении $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$, в отличие от гексагидрата II, только часть ионов F находится в реориентационном состоянии, кроме того, температура начала этого процесса выше и равна 360 К (87 °С) (рисунок 3.60в).

Это объяснимо с точки зрения структурных особенностей тетрагидрата, по данным РСА комплексные анионы в $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ не изолированные, они имеют с комплексными катионами общие мостиковые связи $Zr-F-Zn$, тогда как в $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ анионы и катионы являются изолированными и объединены между собой только H-связями. Естественно, что в $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ динамические процессы протекают легче и при более низких температурах, чем в $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$. Спектр ЯМР ВМУ ^{19}F тетрагидрата содержит два сигнала с ХС -9 и -36 м.д. Первый сигнал соответствует концевым атомам фтора (связанных водородными связями $F_{\text{к}} \cdots H-O$) иона $[ZrF_6]^{2-}$, а второй – атомам фтора фрагмента $Zr-F-Zn$.

Анализ спектров ЯМР ^1H соединения $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ показал (рисунок 3.60г), что в диапазоне температур 340–360 К (67–87 °С) появляются некоторые движения молекул воды в составе комплекса $[ZnF_2(H_2O)_4]$. Наиболее вероятной формой таких движений представляются реориентации комплексов вокруг осей

F–Zn–F. Следует отметить, что интервалы температур ионных и молекулярных движений в кристаллогидрате $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ совпадают, т.е. эти процессы протекают одновременно. По-видимому, при нагревании $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ происходит разрыв водородных связей, часть ионов фтора освобождается, это и инициирует реориентацию комплексных анионов.

Из анализа данных ЯМР ^{19}F для кристаллогидрата $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и его безводного аналога $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ следует, что ионного переноса во фторидной подрешетке этих соединений в диапазоне 150–360 К ($-123 \div 87$ °С) не происходит (рисунок 3.61).

Протонный спектр ЯМР соединения $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале 150–360 К (от -123 °С до 87 °С) представляет собой пейковский дублет с расщеплением $2\alpha = 57\text{--}46$ кГц, характерным для молекул воды кристаллогидратов. Изотропное уширение (β) дублета, обусловленное диполь-дипольными взаимодействиями с фтором, не зависит от температуры и составляет 27 кГц. Последнее обстоятельство препятствует наблюдению тонкой структуры спектров, в частности сигналов от двух структурно-неэквивалентных позиций H_2O и возможной трансформации дублета в результате быстрых реориентаций H_2O , входящей в окружение лития. Этот факт находится в соответствии со структурными данными. Однако неизменность параметра уширения пейковского дублета в исследованном интервале температур свидетельствует о статистическом характере распределения $\text{H}_2\text{O}(2)$ по двум разнорасположенным позициям (частота реориентаций $< 10^4$ Гц).

В спектрах ЯМР ^7Li фторидоцирконатов $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ при 298 К (25°C) (рисунок 3.61в,г) полуширина центральной компоненты, определяемая диполь-дипольными взаимодействиями с ядрами фтора, составляет около 15 кГц. Неизменность ширины этой компоненты указывает на сохранение числа фтора (равного четырем) в окружении лития при дегидратации соединения XI.

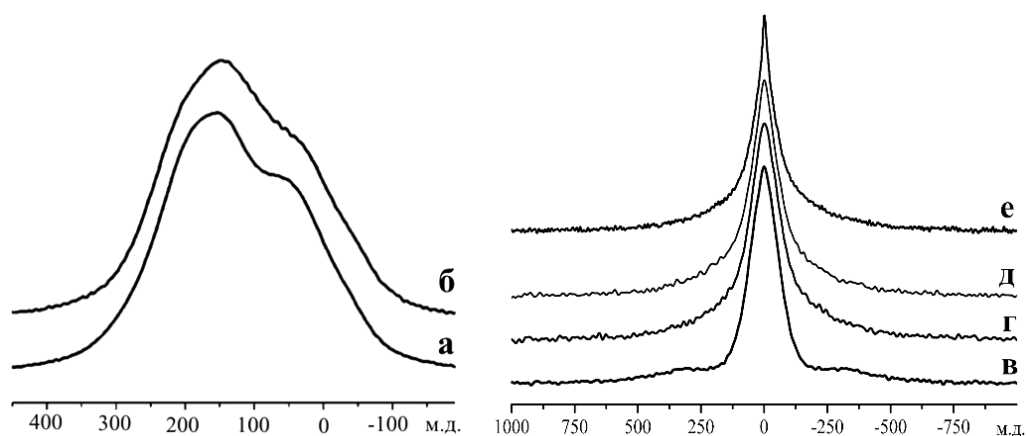


Рисунок 3.61 – Спектры ЯМР ^{19}F соединений $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ (б) при 25 °С; спектры ЯМР ^7Li соединения $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 25 °С (в) и $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ при 25 °С (г), 77 °С (д), 147 °С (е)

Однако наличие широкого основания в спектре ^7Li соединения $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ (рисунок 3.61г) свидетельствует о том, что в его структуре сохраняется значительное отклонение формы координационного полиэдра лития от тетраэдрической. С повышением температуры в спектрах соединения $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ (рисунок 3.61д) появляется узкая компонента при температуре 393 К (120 °С) с полушириной порядка 3 кГц, интенсивность которой достигает 8 % при 420 К (147 °С), что указывает на переход части ионов лития к диффузии (рисунок 3.61г).

Спектры ЯМР ^{19}F кристаллогидрата $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержат асимметричную компоненту «1», расположенную в области сильного магнитного поля, и плечо «2», расположенное в области слабого магнитного поля (рисунок 3.62а). Можно предположить, что плечо соответствует концевым атомам фтора, однако поскольку согласно структурным данным отношение мостиковых атомов к концевым равно 1 : 2, то компонента «1» может содержать сигналы как мостиковых, так и концевых атомов.

Температурные изменения спектров (200–350 К (–73÷77 °С)) заключаются в некотором сужении первой из компонент и уменьшении интенсивности второй, что, вероятно, связано с активацией локальных движений части ионов фтора. Понижение интенсивности компоненты «2» с ростом температуры свидетельствует об участии концевых атомов в таких движениях.

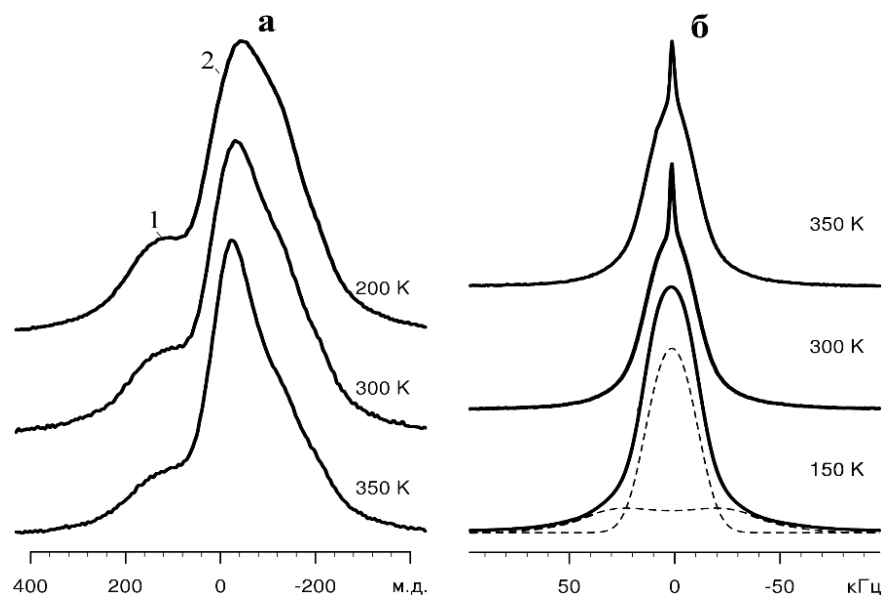


Рисунок 3.62 – Спектры ЯМР ^{19}F – **а**) и ^1H – **б**) соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученные с температурой

Спектры ЯМР ^1H соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне 150–350 К (–123÷77 °С) содержат компоненту, соответствующую ионам аммония, с полушириной, изменяющейся от 31 до 26 кГц, и широкое основание, соответствующее молекулам воды (рисунок 3.62б). Первая из компонент имеет форму функции Абрагама (свертка гауссовой кривой и прямоугольника), вторая – пейковского дублета. Отношение интенсивностей компонент составляет 7 : 3, что в пределах ошибки измерения соответствует формуле соединения. Выше 180 К (–93 °С) в спектре присутствует также узкая компонента небольшой интенсивности (менее 2 %). Небольшие изменения спектра с температурой могут быть обусловлены как увеличением корреляционной частоты реориентационного движения ионов NH_4^+ , так и усреднением части взаимодействий F–H вследствие локальных движений ионов фтора, частота которых нарастает с повышением температуры, что при дегидратации соединения приводит к образованию фаз нестехиометрического состава $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{MgZr}_2\text{F}_{12-x}$.

Статический спектр ^{19}F ЯМР фторидоцирконата $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 150 К (–123 °С) соответствует «жесткой решетке». Он состоит из интенсивного центрального сигнала и асимметричных широких плечей со сдвигами 330 и –18 м.д. (рисунок 3.63а). При

постепенном повышении температуры до 420 К (147 °С) форма спектра меняется: интенсивность центрального сигнала вырастает, а плечей – падает, спектр становится более симметричным (рисунок 3.63б–г).

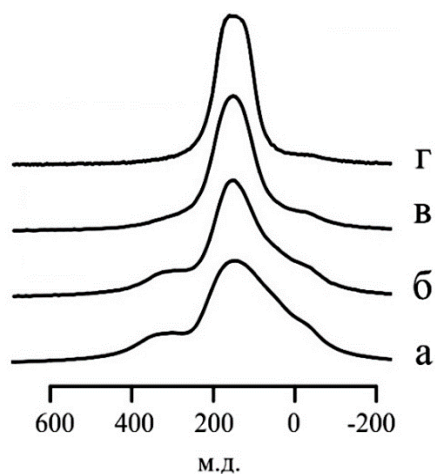


Рисунок 3.63 – Статические ЯМР ^{19}F спектры соединения $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $T = -123\text{ }^\circ\text{C}$ (а), $27\text{ }^\circ\text{C}$ (б), $97\text{ }^\circ\text{C}$ (в) и $147\text{ }^\circ\text{C}$ (г)

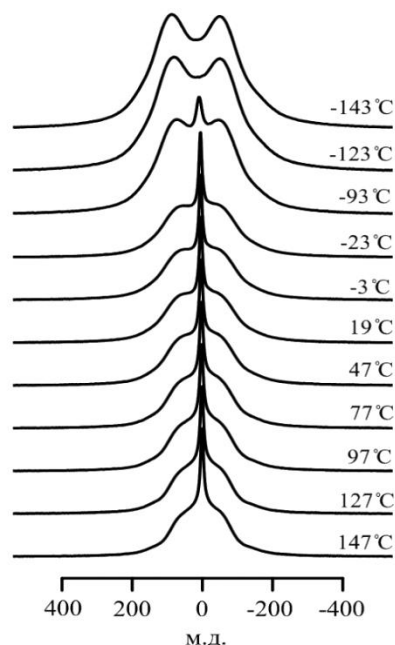


Рисунок 3.64 – Спектры ЯМР ^1H соединения $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученные при разных температурах

Сопоставление данных рентгеноструктурного и ЯМР ^{19}F исследований позволяет заключить, что трансформация спектральной линии при повышении температуры вызвана динамическими процессами. Полуширина спектра при температуре 420 К (147 °С) составляет 30 кГц. Возможной формой ионных движений, объясняющей наблюдаемые трансформации спектра, является обмен концевых ионов фтора в позициях F(2) и F(4) с ионами F(7) и F(8), находящимися в пределах одного Zr-полиэдра. Мостиковые атомы не участвуют в движении. Поскольку обмен происходит в пределах одного координационного полиэдра, сохраняется значительный межмолекулярный вклад в ширину линии ЯМР, но, так как в обмене участвуют ионы с различной анизотропией и ориентацией тензоров магнитного экранирования, происходит усреднение соответствующего вклада в ширину линии.

Протонные спектры соединения $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температурах 130 и 150 К (–143 и –123 °С) представляют собой пейковский

дублет с расщеплением $2a = 48$ кГц (рисунок 3.64). При 180 К (-93 °С) в спектре появляется узкая компонента, интенсивность которой растет с увеличением температуры. При 420 К (147 °С) интегральная интенсивность узкой линии составляет 8 %, расщепление дублета составляет около 38 кГц. Увеличения разрешенности дублета не наблюдается, это позволяет заключить, что в исследованном соединении имеется реориентационная подвижность молекул воды, приводящая к уменьшению расщепления пейковского дублета, и диффузионная подвижность некоторой части протонов, что подтверждает процесс пиролиза по данным ДТА-ТГА.

Спектры ЯМР ^{133}Cs представляют собой септет с расщеплением 11.2 кГц. Форма спектра не зависит от температуры в диапазоне 160–20 К (-113 – 147 °С), что свидетельствует об отсутствии диффузионных движений ионов цезия.

Качественный анализ спектров ЯМР ^{19}F соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показал (рисунок 3.65), что при температуре 150 К (-123 °С) фторидная подрешетка образца остается «жесткой», однако начиная со 180 К (-93 °С) наблюдаются некоторые изменения в спектре $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: в интервале температур 270–350 К (-3 – 77 °С) появляется узкая компонента, интенсивность которой растет, при 350 К (77 °С) полуширина спектра ЯМР ^{19}F составляет 30 кГц. Форма такого спектра соответствует частичному усреднению тензора химического экранирования в результате реориентаций фтороцирконатных группировок и/или кольцевой диффузии ионов фтора в них. Энергия активации диффузии ионов фтора, определенная из температуры начала сужения спектра 180 (-93 °С), равняется 0.29 эВ (27.99 кДж/моль).

Проведены измерения спин-решеточной релаксации T_1 (^{19}F) для $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале 150–350 К (-123 – 77 °С) (рисунок 3.66). Установлено, что зависимость времени спин-решеточной релаксации фтора (T_1) при температуре ниже 270 К (-3 °С) относится к спиновой диффузии к парамагнитным центрам. В интервале 270–350 К (-3 – 77 °С) температурная зависимость T_1 соответствует значению энергии активации диффузионной подвижности 0.24 эВ (23.16 кДж/моль), что приблизительно

соотносится со значением энергии активации, которое определено по формуле Уо–Федина: $E_a = 0.0016 \cdot T_c$, где T_c – температура начала сужения спектра ЯМР ^{19}F (180 К, -93°C).

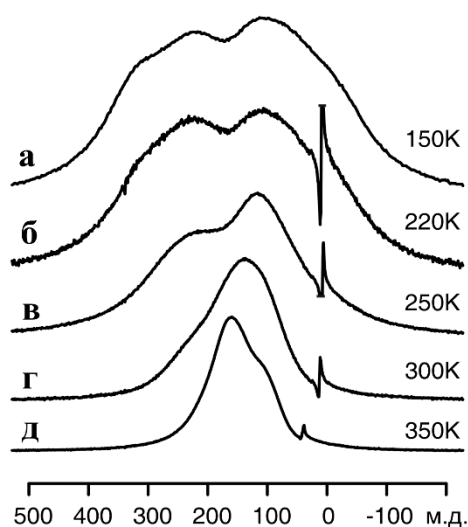


Рисунок 3.65 – Трансформация статического спектра ЯМР ^{19}F соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с изменением температуры (К) – а–д

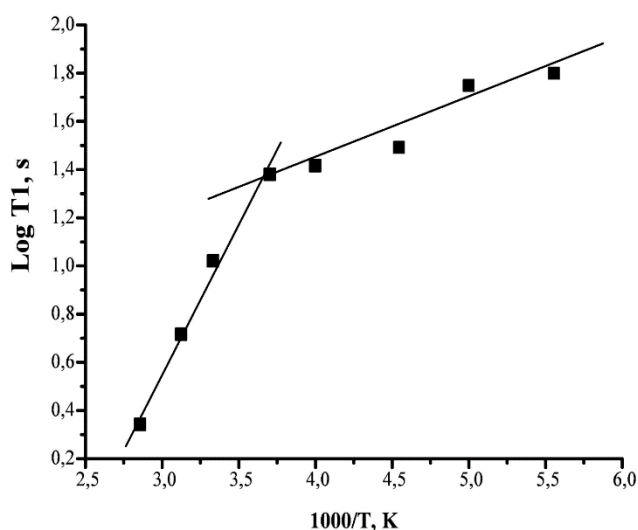


Рисунок 3.66 – Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер ^{19}F (T_1) для $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Протонный спектр ЯМР кристаллогидрата $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.67) представляет собой суперпозицию пейковского дублета, соответствующего протонам структурной воды, и гауссовой функции от группировки NH_4^+ с соотношением интегральных интенсивностей 3 : 2 в соответствии с химической формулой соединения. Расщепление дублета при температуре 300 К (27°C) $2\alpha = 56$ кГц, параметр изотропного уширения $\beta = 26$ кГц. Расчетный второй момент линии ЯМР ^1H от неподвижной группировки NH_4 с межпротонным расстоянием 1.7 \AA и без учета взаимодействия с окружающим группировку фтором составляет 808 кГц^2 . Соответствующая полуширина гауссовой компоненты равнялась бы 34 кГц, тогда как экспериментальное значение составляет 16.5 кГц, что связано с реориентациями ионов аммония в структуре данного соединения.

Таким образом, анализ формы линии, величин второго момента и его теоретических оценок для модели неподвижной группировки NH_4^+ свидетельствует о том, что основным видом движения ионов аммония при 300 К

являются изотропные реориентации. Динамические процессы с ростом температуры приводят к образованию маловодного гидрата нестехиометрического состава $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZnZr}_2\text{F}_{12-x}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

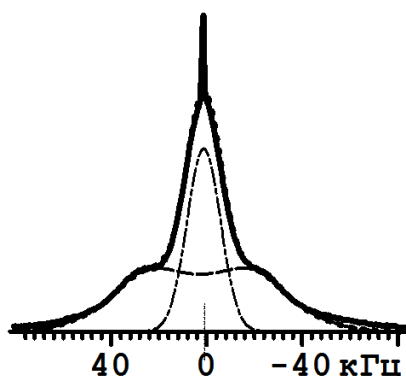


Рисунок 3.67 – Спектр ЯМР ^1H соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 27 °С

Анализ полученных спектров ЯМР ^{19}F для фторидоцирконата со смешанными гомовалентными катионами состава $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показал (рисунок 3.68), что фторидная подрешетка в соединении остается «жесткой» (в терминах ЯМР) до 270 К ($-3\text{ }^\circ\text{C}$), т.е. ионных движений во фторидной подрешетке этого соединения до указанной температуры не происходит. В температурном интервале 310–450 К (40–147 °С) наблюдается трансформация линий спектра (появление узкой компоненты), что можно отнести к возникновению реориентаций координационных полиэдров циркония в цепях, а выше 450 К (147 °С) наблюдается трансляционная диффузия ионов фтора.

Незначительные изменения в спектрах ЯМР ^1H исследуемого кристаллогидрата (появление дополнительных линий), происходящие при нагревании образца до 370 К (97 °С), можно отнести к переориентациям молекул воды в структуре по фиксированным позициям [273] (одним из примеров такого движения является вращение вокруг связи О–Н по двум положениям).

Спектры ЯМР ^{19}F безводного фторидоцирконата $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}$ (рисунок 3.68, пунктирные линии), аналогичны описанным выше спектрам дигидрата, однако ключевые температуры, при которых наблюдаются изменения формы спектров, значительно ниже, чем таковые для кристаллогидрата $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Энергия активации ионных движений во фторидной подрешетке фторидоцирконата

$\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}$ значительно меньше, чем в исходном соединении (0.35 и 0.51 эВ соответственно), что связано с удалением из кристаллогидрата молекул воды и, как следствие, с устранением влияния сильных водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$, затрудняющих диффузию ионов фтора.

Согласно данным ДТА для $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характерен фазовый переход при температуре 558 К (285 °С). Выше температуры фазового перехода форма высокотемпературного спектра ЯМР ^{19}F исследуемого соединения описывается суперпозицией двух линий: односкатной палатки и одиночной узкой линии ($\Delta H \approx 1.6$ кГц). Учитывая, что второй момент спектра ЯМР при 570 К (297 °С) (рисунок 3.69) не превышает 12.03 кГц², можно говорить о наличии во фторидной подрешетке при высоких температурах по меньшей мере двух видов диффузии: анизотропной (по определенному направлению как, например, в соединении $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ – вдоль цепи [273]) и изотропной (по всем произвольным направлениям).

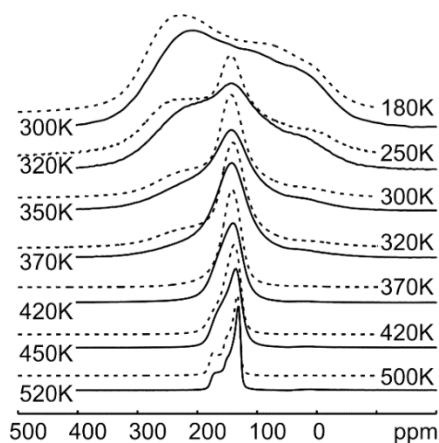


Рисунок 3.68 – Спектры ЯМР ^{19}F соединений $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (сплошные линии) и $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}$ (пунктирные линии) при разных температурах.

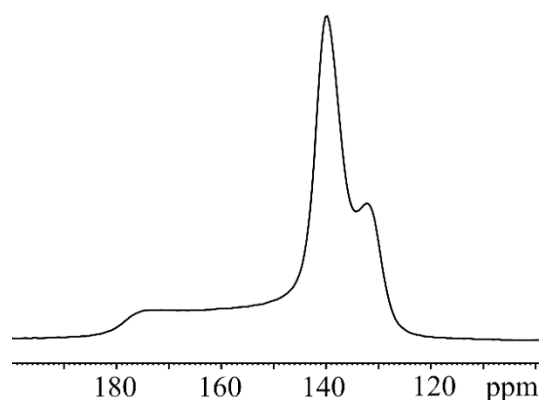


Рисунок 3.69 – Спектр ЯМР ^{19}F соединений $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 570 К.

Для фторидоиндата-цирконата были получены и изучены спектры ЯМР, как для кристаллогидрата $\text{NH}_4\text{InZrF}_8\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, так и для маловодного гидрата состава $\text{NH}_4\text{InZrF}_8\cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного при нагревании гептагидрата до 130 °С.

Так, низкотемпературный (–123 °С) спектр ЯМР ^1H соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.70а) – двухкомпонентный: пейковский дублет

(расщепление $2\alpha = 59$ кГц, параметр изотропного уширения $\beta = 36$ кГц), относящийся к молекулам H_2O в структуре, и компонента, описываемая сверткой гауссовой функции и прямоугольника (функция Абрагама с полушириной 18 кГц), относящаяся к катиону NH_4^+ , находящемуся в состоянии изотропных реориентаций [105]. Соотношение интегральных интенсивностей компонент составляет 82 : 18 и с учетом ошибки соответствует отношению числа протонов воды к протонам аммония в формуле соединения (78 : 22).

На основании полученных экспериментальных данных ЯМР ^1H для $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (значительного сужения центральной компоненты (до 3.3 кГц при 27 °С) и уменьшения параметра уширения дублета (до 3 кГц при 47 °С)) следует заключить, что в соединении имеют место трансляционные диффузионные движения ионов аммония и молекул воды, которые начинаются при -73 и -23 °С соответственно (рисунок 3.70б,в), а с температурой интенсивность таких движений растет (рисунок 3.70г,д). В результате происходит усреднение диполь-дипольных взаимодействий между протонами протонсодержащих группировок и фтором. Величина энергии активации этого процесса может быть оценена по формуле Уо–Федина и равна 0.32 и 0.4 эВ для диффузионных движений NH_4^+ и H_2O соответственно. Поскольку при наличии диффузии сохраняются две компоненты, протонный обмен между H_2O и NH_4^+ не осуществляется. Трансформация формы пейковского дублета при различных формах движения молекул воды рассматривалась в ряде работ [272, 273]. В данном случае имеет место движение с изменением направления межпротонного вектора без диссоциации молекул воды.

Анализ статических спектров ЯМР ^{19}F гептагидрата $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ показал, что изменения формы спектра широких линий ЯМР ^{19}F с температурой невелики и могут быть отнесены на счет изменения вклада взаимодействий фтора с диффундирующими протонсодержащими группировками (рисунок 3.71а–в).

В отличие от гептагидрата, в соединении $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по данным ЯМР ^1H (рисунок 3.72а–в) диффузии ионов NH_4^+ или молекул H_2O с корреляционной частотой выше 10^4 Гц при нагревании его до температуры 420 К не происходит. В

температурном интервале от 150 до 420 К только около 3 % протонов начинают участвовать в диффузионном движении, что приводит к появлению в спектре соответствующей узкой компоненты (рисунок 3.72б,в), однако трансформации линий от основной фазы не наблюдается. Спектр ЯМР ^1H моногидрата при -123°C (рисунок 3.72а) можно разложить на две компоненты, относящиеся к протонам молекул воды и катионов аммония. Соотношение площадей этих компонент составляет 33 : 67 (1 : 2), что хорошо соответствует данными термогравиметрии и согласуется с формулой $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

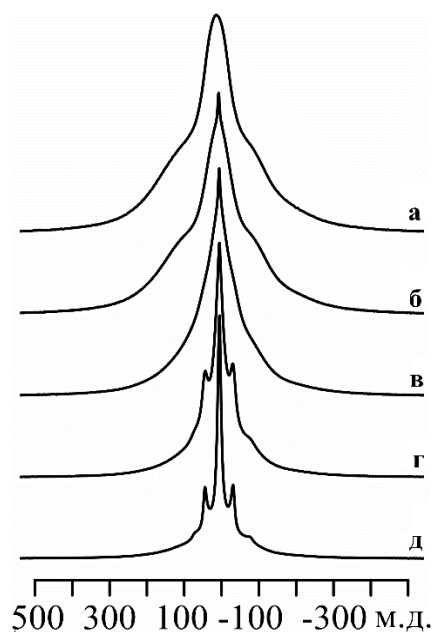


Рисунок 3.70 – Спектр ЯМР ^1H соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при температуре ($^\circ\text{C}$): -123 (а), -73 (б), -23 (в), 27 (г) и 47 (д)

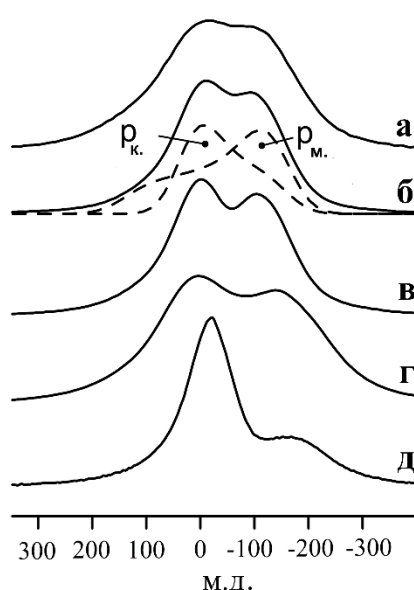


Рисунок 3.71 – Спектры ЯМР ^{19}F соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при температуре ($^\circ\text{C}$): -123 (а), 27 (б), 47 (в) и соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при -123 (г), 147 (д)

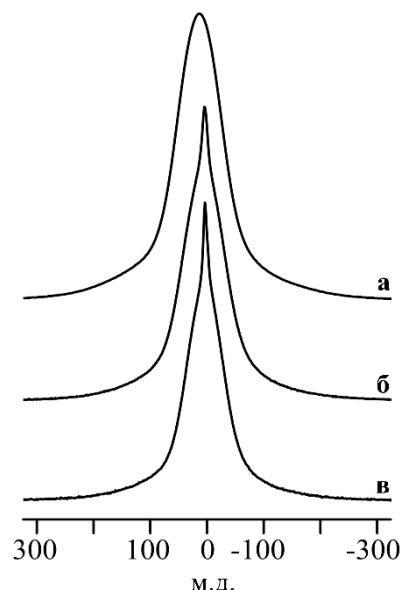


Рисунок 3.72 – Спектры ЯМР ^1H соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре ($^\circ\text{C}$): -123 (а), 27 (б), 147 (в)

В спектре ЯМР ^{19}F соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.71г) в интервале температур 370–420 К наблюдается частичное сужение спектральной компоненты (рисунок 3.71д), расположенной в области слабого магнитного поля. Данная компонента относится к фтору, входящему в координацию циркония. При дальнейшем повышении температуры изменения прекращаются. Поскольку согласно данным ЯМР ^1H соединения $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ диффузии ионов аммония не

наблюдается, то трансформация спектра вызвана локальными движениями ионов фтора в координационном окружении циркония, т.е. межлигандным обменом.

На основании данных, полученных методом ЯМР-спектроскопии, можно сделать вывод, что в исследуемых кристаллогидратах основными видами движений ионов фтора являются изотропные реориентации либо Zr-полиэдров (в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), либо обмен положениями отдельных ионов F^- в них (в $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$), исключение составляет $\text{K}_{10}\text{LiZr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором наблюдаются трансляционные диффузионные движения F^- . Для молекул H_2O и катионов NH_4^+ также характерны преимущественно реориентационные движения (в $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Однако в $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются трансляционные диффузионные движения ионов аммония и молекул воды, эти движения связаны с изменением направления межпротонного вектора без диссоциации молекул H_2O .

В кристаллогидратах фторидоцирконатов с катионами Zn^{2+} и Mg^{2+} общей формулы $\text{M}^{\text{II}}\text{ZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где n – 6, 5, 4 и 2) уменьшение гидратного числа приводит к увеличению температур, при которых проявляются анионные движения. Это связано с полимеризацией комплексного аниона и, соответственно, с уменьшением его степеней свободы ($n = 6$ – изолированные октаэдры, $n = 2$ – цепи ZrF_8 -додекаэдров).

В кристаллогидрате состава $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в сравнении с соединением $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, реориентационные движения молекул H_2O проявляются при более низких температурах (135 К (–138 °С) и 200 К (–73 °С) соответственно), что связано с более низкой термической стабильностью пентагидрата фторидоцирконата цинка по сравнению с аналогичным соединением магния (по данным ДТА).

Соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характеризуются локальными движениями ионов фтора при 300–350 К и 420 К

соответственно. Реориентационные движения катионов NH_4^+ в $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляются при тех же температурах, что и движения ионов F, при этом подвижность молекул H_2O в данном соединении отсутствует. Напротив, в $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале 180–420 К наблюдаются реориентационные движения молекул H_2O и диффузионная подвижность некоторой части протонов. В соединении $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ динамика как по фтору, так и по протонам отсутствует, однако при 390–420 К некоторая часть катионов Li^+ находится в движении. Данные ЯМР-спектроскопии хорошо согласуются с результатами ДТА: в процессе дегидратации $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ их безводные соединения не могут быть получены в чистом виде вследствие отщепления NH_4F в первом соединении при повышении температуры и образования фазы нестехиометрического состава и пирогидролита во втором. В $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ионные движения до температуры начала дегидратации отсутствуют. Однако в безводном фторидоцирконате $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ наблюдается подвижность части катионов Li^+ , что может инициировать его распад на смесь фаз Li_2ZrF_6 и MgZrF_6 .

В отличие от $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (цепи Zr-додекаэдров), в кристаллогидрате с димерным строением комплексного аниона состава $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ основным видом движений являются реориентации фтороцирконатных группировок и/или кольцевая диффузия ионов фтора начиная со 180 К, что значительно ниже температур начала движений ионов фтора в цепочечных фторидоцирконатах. В свою очередь, температуры начала реориентаций катионов NH_4^+ в гексагидрате сравнимы с таковыми для $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, замена в кристаллогидрате $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ катиона магния на два одновалентных катиона (Li^+ или NH_4^+ , или Cs^+) не приводит к получению соединений с высокой ионной или молекулярной подвижностью, несмотря на цепочечное строение комплексного цирконий-фторидного аниона [274]. Отсутствие диффузии в рассмотренных соединениях объясняется объединением фторидоцирконатных цепей $\text{MgF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -октаэдрами в слои, а также

дополнительным сшиванием структурных единиц водородными связями $O-H\cdots F$, в образовании которых участвуют атомы O молекул H_2O из окружения магния и атомы F из окружения циркония в соседних слоях.

3.9 Роль молекул воды в структурах исследованных комплексных соединений циркония(IV)

В структурах исследуемых фторидоцирконатов все молекулы воды находятся в недиссоциированном состоянии (до гидроксидных групп или комплексов гидроксония). По характеру связи молекулы H_2O в составе кристаллогидратов можно разделить на молекулы, удерживаемые в структуре водородными связями (кристаллизационные молекулы H_2O), и молекулы, формирующие координационное окружение катионов (координированные молекулы H_2O).

В структурах кристаллогидратов фторидоцирконатов, которые характеризуются наличием двухвалентного внешнесферного катиона, молекулы воды находятся в координации M^{2+} , т.е. являются компенсаторами его координационной ёмкости. Исключение составляют соединения $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ и $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$, в структурах которых наряду с координированными молекулами H_2O содержится по одной кристаллизационной молекуле H_2O . Роль кристаллизационных молекул воды в данных соединениях заключается в стабилизации комплексного аниона прочными водородными связями $O-H\cdots F$, $O-H\cdots O$. Подтверждением тому может являться тот факт, что тетрагидрат фторидоцирконата магния, в котором бы сохранялись цепи реберносвязанных Zr-додекаэдров, не может существовать в стабильном состоянии, он не выделяется из растворов и не образуется при дегидратации пентагидрата. Удаление кристаллизационной молекулы H_2O инициирует уход еще двух молекул H_2O из координации магния, в результате, по данным РФА, образуется смесь фаз $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ и $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$. А существующий тетрагидрат $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$, кристаллизующийся при дегидратации $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$, имеет отличное строение цепей – цепи из чередующихся Zr- и Zn-октаэдров.

В структурах кристаллогидратов фторидоцирконатов со смешанными одно- и двухвалентными внешнесферными катионами (общая формула $M^I M^{II} (ZrF_6)_2 \cdot nH_2O$, где M^I – Li, NH_4 , Cs; M^{II} – Mg, Zn; $n = 6, 4, 2$) молекулы H_2O также координированы только катионами M^{2+} , за исключением соединения нестехиометрического состава $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$. В его структуре одна молекула H_2O кристаллизационная, она не полностью заселяет свою позицию, как и один из катионов цезия – Cs(2) и один из атомов фтора – F(5). Исходя из равенства заселенностей последних атом Cs(2) необходим для компенсации заряда атома F(5), дополняющего координацию Zr до додекаэдрической. Если же координация пентагонально-бипирамидальная, то место Cs(2) занимает O(3) молекулы H_2O . Можно заключить, что кристаллизационная молекула $H_2O(3)$ в $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ необходима для устойчивости комплексного аниона, в котором Zr-полиэдр имеет гептакоординацию. Также является исключением в ряду указанных соединений фторидоцирконат состава $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$, в его структуре молекулы H_2O находятся в окружении не только катиона Mg^{2+} , но и Li^+ . Вследствие недостатка атомов фтора катион Li^+ атомом O молекул H_2O достраивает свое окружение до квадратно-пирамидального. При полной дегидратации $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$ образовавшееся безводное соединение не существует в стабильной форме, в результате фазового перехода оно распадается на смесь фаз Li_2ZrF_6 и $MgZrF_6$. Таким образом, в обсуждаемом фторидоцирконате молекулы H_2O выполняют две функции: 1) являются компенсаторами координационной ёмкости катионов Mg и Li; 2) являются стабилизаторами кристаллической структуры.

В отличие от кристаллогидратов, в структурах которых расположены катионы M^{2+} , в соединении со смешанными одновалентными внешнесферными катионами состава $LiK_{10}Zr_6F_{35} \cdot 2H_2O$ молекулы H_2O находятся только в кристаллизационном состоянии, совместно с катионами K^+ они заполняют полости в структуре, укрепляя трехмерную постройку.

Из всех исследованных в данной работе кристаллогидратов можно выделить соединение состава $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$, в котором часть молекул H_2O выполняет

роль компенсатора координационной емкости металла – комплексообразователя (In^{3+}), а вторая часть носит кристаллизационный характер. Из-за перераспределения водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$, которыми связаны кристаллизационные молекулы H_2O с комплексным анионом, и из-за диффузионных процессов, происходящих с ростом температуры, установленных по данным ЯМР-исследований, термическая устойчивость данного соединения невелика.

Структура фторидоцирконата $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ является молекулярной архитектурой типа «гость-хозяин», в которой аддукт $(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ – это гостевой нейтральный комплекс, существенно не влияющий на строение комплексного аниона и катиона в структуре соединения. Так как аддукт связывает комплексные анионы и катионы только Н-связями, структура $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ на воздухе при комнатной температуре и под действием рентгеновского излучения неустойчива и переходит в $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы двадцать комплексных фторидов циркония(IV): α - и β - $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, MgZrF_6 , α - и β - $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, α - и β - ZnZrF_6 , $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^*$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})^*$, α - и β - $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6^*$, $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^*$, из которых 9 соединений получены впервые (отмечены *). Проведено комплексное исследование их состава, строения, термических, ЯМР и ИК-спектроскопических характеристик. На основе монокристаллических и порошковых рентгенодифракционных данных впервые определено строение синтезированных фторидоцирконатов, в трех структурах установлены новые структурные мотивы:
- а) в $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – бесконечные цепи ${}^1_{\infty}[\text{Zr}_6\text{F}_{35}]^{11-}$, образованные из соединенных по вершинам звеньев двух типов: $-\text{ZrF}_7-\text{ZrF}_7-\text{ZrF}_7-$ (Zr-полиэдры связаны общими вершинами) и $-\text{ZrF}_7-\text{ZrF}_8-\text{ZrF}_7-$ (Zr-полиэдры связаны общими ребрами);
- б) в $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – бесконечные плоские сетчатые анионные слои состава ${}^2_{\infty}[\text{ZrF}_5]^-$, в которых ZrF_8 -квадратные антипризмы формируют тетрадерные циклы и делят 6 своих вершин с 4 соседними Zr-многогранниками по закону «...–ребро–ребро–вершина–вершина–...»;
- в) в $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – бесконечные цепи ${}^1_{\infty}[\text{ZrF}_8\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4]^{1-}$, построенные из соединенных по общим ребрам Zr- и In-додекаэдров; впервые для структур фторидогидратов индия установлено координационное число атомов In 8.
2. Проведено комплексное исследование (методами РСА, РФА, ДТА-ТГА и ИК-спектроскопии) нового типа фторидоцирконата $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$, сольватированного аддуктом $(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$, а также десольватированной формы соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$. Впервые доказан факт существования в твердой фазе изолированных молекул H_2O и HF , связанных сильной водородной связью в аддукт $(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$. Десольватированное соединение имеет в структуре полость,

объем которой практически равен объему аддукта в структуре кристаллосольвата; соединение $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$ имеет обратимый фазовый переход и при 106 °С переходит из тригональной фазы (пр. гр. $R\bar{3}$) в кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с сохранением в структуре полости.

3. Изучены и охарактеризованы структурные переходы в рядах рассматриваемых фторидоцирконатов, которые разделяются:

- на трансформации, связанные с изменением гидратного (сольватного) числа при нагревании (в рядах: $MgZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 5, 2, 0$), $ZnZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 6, 4, 2, 0$), $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O \rightarrow ZnZrF_6 \cdot 4H_2O \rightarrow ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O \rightarrow ZnZr_2OF_8$, $(NH_4)_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow (NH_4)_{2-x}ZnZr_2F_{12-x} \cdot 2H_2O$, $LiK_{10}Zr_6F_{35} \cdot 2H_2O \rightarrow LiK_{10}Zr_6F_{35}$, $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot (H_2O \cdot HF) \rightarrow [N(CH_3)_4]_2ZrF_6$, $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O \rightarrow NH_4InZrF_8 \cdot H_2O$); они характеризуются увеличением степени полимеризации структур при уменьшении гидратного числа);

- трансформации, связанные с заменой одного внешнесферного катиона на другой катион, отличный по заряду или размеру (в кристаллогидратах с общей формулой $M^I_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot nH_2O$ ($M^I - Li, Cs, NH_4$; $n = 4, 2$) с матричной структурой – $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$; показано, что замена части катионов Mg^{2+} в $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ на катион M^I меньшего заряда и большего ионного радиуса приводит к уменьшению степени полимеризации структур от каркасной структуры к слоистой);

- обратимые полиморфные фазовые переходы при изменении температуры в соединениях составов $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$, $ZnZrF_6$ и $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$.

4. Установлено, что изменение состава внешнесферных катионов в структурах фторидоцирконатов влияет на их термическую стабильность. Температура дегидратации соединений циркония со смешанными однозарядными катионами (Li, NH_4, Cs) и катионом Mg^{2+} уменьшается в ряду: $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ (240 °С) > $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ (180 °С) \approx $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ (175 °С) > $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$ (150 °С).

5. Выявлена роль молекул H_2O в исследованных кристаллогидратах комплексных фторидов циркония. В структурах $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$, $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$,

$\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ координированные молекулы H_2O являются компенсаторами координационной ёмкости двухвалентного катиона, а в структуре $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и катиона Li^+ . В структурах $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ молекулы H_2O относятся к двум типам: компенсаторы координационной ёмкости M^{2+} и стабилизаторы кристаллической решетки. В структуре $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ молекулы H_2O и выполняют роль компенсатора координационной ёмкости металла – комплексообразователя (In^{3+}), и являются стабилизаторами кристаллической решетки. В структуре $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ молекулы H_2O кристаллизационные, дополнительно сшивающие структуру. В структуре $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ аддукт $(\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O})$ – это гостевой нейтральный комплекс, который существенно не влияет на строение комплексного аниона и катиона в структуре соединения.

6. С помощью данных ЯМР ВМУ ^{19}F уточнены некоторые особенности строения соединений $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2, 4$) и $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 7$). Проведен анализ результатов ЯМР (^1H , ^7Li , ^{19}F , ^{133}Cs) исследований, на основании которого определены виды ионной и молекулярной подвижности в рассмотренных фторидоцирконатах в области температур 150–570 К и предложены механизмы ее появления. Установлено, что в зависимости от состава и строения комплексов основными видами ионных движений во фторидной подрешетке изученных соединений являются: а) реориентации Zr-полиэдров в цепях и/или кольцевая диффузия ионов фтора, б) внутримолекулярный обмен между атомами фтора в разных структурных позициях в Zr-полиэдре, в) реориентации фторидных фрагментов и диффузия ионов фтора, г) «жесткая решетка». Для молекул H_2O и катионов NH_4^+ в комплексах характерны преимущественно реориентационные движения, хотя в $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ наблюдается трансляционная диффузия ионов аммония и молекул воды. В $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$ присутствует диффузия ионов в литиевой подрешетке, которая по данным ЯМР ^{133}Cs отсутствует в цезиевой подрешетке $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ВМУ – вращение образца (с частотой 14 кГц) под магическим углом θ ($\approx 54^\circ 44''$)
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ДТА – дифференциальный термический анализ
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
- м.д. – миллионная доля
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- РФА – рентгенофазовый анализ
- ТГА – термогравиметрический анализ
- ХС, δ – химический сдвиг сигнала ЯМР
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- E_a – энергия активации (эВ)
- T_1 – время спин-решеточной релаксации
- U_{eq} – эквивалентный изотропный параметр теплового смещения атомов в структуре
- U_{iso} – изотропный параметр теплового смещения атомов в структуре
- σ – удельная проводимость (См/см)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. – М: Наука, 1978. – 184 с.
2. Basile F., Chassaing E. L.G. Synthesis of $ZrCl_3$, $ZrCl_2$ and ZrF_2 : Non-stoichiometry of ZrF_2 // J. Less Com. Met. – 1984. – Vol. 98, N 1. – P. 1–10.
3. Larsen E.M., Wrazel J. S., Hoard L. G. ZrX_3 -Single-crystal structures of ZrX_3 ($X = Cl^-, Br^-, I^-$) and $ZrI_{3.40}$ synthesized in low-temperature aluminum halide melts // Inorg. Chem. – 1982. – Vol. 21, N 7. – P. 2619–2624.
4. Bodie E.D., Shih-Ming Ho. Chemistry of Crystalline Solids. – New York: Springer, 2006. – 327 p.
5. Блюменталь У.Б.. Химия циркония / Комиссарова Л.Н. и Спицын В.И. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 345 с.
6. Герасименко А.В. Кристаллохимия фторцирконатов с водородосодержащими катионами и геометрические параметры N—H...F-связи: дис. канд. хим. наук / ИХ ДВО АН СССР . – Владивосток, 1989. – 260 с.
7. Давидович Р.Л. Проблемы кристаллохимии. – М.: Наука, 1990. – 48–81 с.
8. Давидович Р.Л. Стереохимия комплексных фторидов циркония и гафния // Координационная химия. – 1998. – Т. 24, № 11. – С. 803–821.
9. Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Строение гибридных органических-неорганических фтороцирконатов и фторогафнатов // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 17–27.
10. Davidovich R.L., Marinin D.V., Stavila V.W., Kenton H. Stereochemistry of fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of zirconium and hafnium // Coord. Chem. Rev. – 2013. – Vol. 257, N 21–22. – P. 3074–3088.
11. Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Структурная химия комплексных фторидов титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV). – Владивосток: Дальнаука, 2016. – 176 с.
12. Brunton G. The crystal structure of Li_4UF_8 // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1967. – Vol. 29. – P. 1631–1636.

13. Dugat P., El-Ghozzi M., Metin J., Avignant D. Crystal Structures of Li_4ZrF_8 and $\text{Li}_3\text{Zr}_4\text{F}_{19}$ and Reinvestigation of the LiF-ZrF_4 Phase Diagram // *J. Solid State Chem.* – 1995. – Vol. 120, N 1. – P. 187–196.
14. Gaumet V., Largeau E., Avignant D. Crystal Structure of KTbF_5 and Early Crystal-Chemical Data from Single-Crystal Works for Eight-Coordinated Tb^{4+} Ion // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1997. – Vol. 34. – P. 1075–1084.
15. Gaumet V., El-Ghozzi M., Avignant D. Crystal structure of KZrF_5 // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1997. – Vol. 34, N 3. – P. 283–293.
16. Hartman E., Dehnicke K., Fenske D., Goesmann H.B. $[\text{Na-15-Krone-5}]_2[\text{ZrF}_2\text{Cl}_4]$ und $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrCl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$; Synthesen, IR-Spektren und Kristallstrukturen // *Z. Naturforsch.* – 1989. – Vol. 44b. – P. 1155–1160.
17. Ткачев В.В., Кузнецов В.Я., Автомян Л.О. Кристаллическая структура β -модификации $\text{K}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ // *Координационная химия.* – 1995. – Т. 21, № 4. – С. 335–337.
18. Рогачев Д.Л., Кузнецов В.Я., Гусев А.И., Чукланова Е.Б. Кристаллическая структура $\text{K}_3\text{ZrF}_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Журнал структурной химии.* – 1989. – Vol. 30, № 4. – С. 182–184.
19. Кузнецов В.Я., Гусев А.И., Чукланова Е.Б., Рогачев Д.Л. Кристаллическая структура ромбической модификации $\text{K}_3\text{ZrF}_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Журнал структурной химии.* – 1993. – Т. 33, № 6. – С. 193–195.
20. Сергеев А.В., Мистрюков В.Э., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н., Чукланова Е.Б. Смешанные этилендиаминтетраацетаты циркония и гафния // *Журнал неорганической химии.* – 1996. – Т. 41, № 4. – С. 602–610.
21. Чернышев Б.Н., Диденко Н.А., Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко С.С. Строение и синтез полиядерных пероксофтороцирконатов $\text{K}_6[\text{Zr}_3\text{F}_{12}(\text{O}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ // *Журнал неорганической химии.* – 1989. – Т. 34, № 11. – С. 2786–2794.
22. Schmidt R., Pausewang G., Massa W. Peroxofluorokomplexe der Übergangsmetalle. VI. Darstellung, Schwingungsspektren und Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{Zr}(\text{O}_2)\text{F}_5$. Ein neues Fehlordnungmodell für

- Ammonium-peroxopentafluorometallate(IV) mit Elpasolith-Struktur // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1986. – Vol. 535, N 4. – P. 135–142.
23. Benjamin S.L., Levason W., Pugh D., Reid G., Zhang W. Preparation and structures of coordination complexes of the very hard Lewis acids ZrF_4 and HfF_4 // *Dalt. Trans.* – 2012. – Vol. 41, N 40. – P. 12548–12557.
 24. Gao Y., Guery J., Jacoboni C. Structures of $[Zr_2F_8(dmsO)_4]$ and $[ZrF_4(dmsO)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ // *Acta Crystallogr.* – 1993. – Vol. C49. – P. 963–965.
 25. Ильин Е.Г., Роески Х.В., Александров Г.Г., Ковалев В.В., Сергеев А.В., Ягодин В.Г., Сергиенко В.С., Щелоков Р.Н., Буслаев Ю.А. Синтез молекулярных комплексов тетрафторида циркония с органическими лигандами из $ZrF_4 \cdot H_2O$: кристаллическая структура $[ZrF_4(dmsO)]_2$ // *Докл. Академии наук.* – 1997. – Т. 355, № 3. – С. 349–352.
 26. Alcock N.W., Errington W., Golby S. L., Patterson S. M. C., Wallbridge M. G. H. Di- μ -fluoro-bis[bis(dimethyl sulfoxide)trifluorozirconium(IV)] // *Acta Crystallogr.* – 1994. – Vol. C50. – P. 226–227.
 27. Gao Y., Le Bail A. Di- μ -fluoro-bis[aqua-(dimethyl sulfoxide)-trifluorozirconium(IV)] // *Powder Diffr.* – 2010. – Vol. 25, N 04. – P. 329–335.
 28. Errington W., Ismail M.A. Di- μ -fluoro-bis[bis(N,N-dimethylformamide)trifluorozirconium(IV)] // *Acta Crystallogr.* – 1994. – Vol. C50. – P. 1540–1541.
 29. Plitzko C., Strecker M. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Synthese und Kristallstruktur der "Fluorid-Ammoniakate" $Zr(NH_3)F_4$ und $Hf(NH_3)F_4$ // Synthesis and Crystal Structure of the Fluoride-Ammine Complexes $Zr(NH_3)F_4$ and $Hf(NH_3)F_4$. – 1997. – Vol. 623. – P. 79–83.
 30. Kraus F., Baer S.A., Fichtl M.B. The reactions of silver, zirconium, and hafnium fluorides with liquid ammonia: Syntheses and crystal structures of $Ag(NH_3)_2F \cdot 2NH_3$, $[M(NH_3)_4F_4] \cdot NH_3$ (M = Zr, Hf), and $(N_2H_7)F$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 3, N 3. – P. 441–447.
 31. Brennan D.P., Zavalij P.Y., Oliver S.R.J. A one-dimensional zirconium hydroxyfluoride, $[Zr(OH)_2F_3][enH]$ // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179, N

3. – P. 665–670.
32. Du Y., Yu J., Chen Y., Yang Y. Mesostructured molecular solid material $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Zr}_2\text{F}_{11}(\text{H}_2\text{O})]$ with enhanced photoelectronic effect // *Dalt. Trans.* – 2009. – N 34. – P. 6736–6740.
33. Gabela F., Kojic-Prodic B., Sljukic M., Ruzic-Toros Z. Refinement of the Crystal Structure of Di-g-fluoro-hexafluorohexaaquadizirconium (IV) // *Acta Crystallogr.* – 1977. – Vol. B33. – P. 3733–3736.
34. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Автомян Л.О. Кристаллическая структура нового фтороцирконата цезия $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Координационная химия.* – 1992. – Т. 18. – С. 42–47.
35. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Автомян Л.О. Кристаллическая структура гидрата пентафтороцирконата цезия // *Координационная химия.* – 1992. – Т. 18, № 1. – С. 38–41.
36. Kojic-Prodic B., Gabela F., Ruzic-Toros Z., Sljukic M. Structure of Aquatetrafluorozirconium (IV) // *Acta Crystallogr.* – 1981. – Vol. B37. – P. 1963–1965.
37. Davidovich R.L., Pushilin M.A., Logvinova V.B., Gerasimenko A.V. Crystal structure of monoclinic modifications of zirconium and hafnium tetrafluoride trihydrates // *J. Struct. Chem.* – 2013. – Vol. 54, N 3. – P. 541–546.
38. Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Tkachev V.V., Ng S.W. Bis(tetramethylammonium) di- μ -fluoro-bis[aquate trafluorohafnate(IV)] // *Acta Crystallogr.* – 2006. – Vol. E62. – P. m196–m197.
39. Goreshnik E., Leblanc M., Maisonneuve V. Tris(2-ethylamino)amine (tren) as template for the elaboration of fluorides: synthesis and crystal structures of $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{NH}][\text{Zr}_3\text{F}_{16}(\text{H}_2\text{O})]$, $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{N}]_2[\text{ZrF}_6][\text{Zr}_2\text{F}_{12}]$ and $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{N}][\text{TaF}_7]\text{F}$ // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177, N 11. – P. 4023–4030.
40. Ben Ali A., Body M., Leblanc M., Maisonneuve V. 2D zirconium fluorides: Synthesis, structure and NMR spectroscopy // *Solid State Sci.* – 2011. – Vol. 13, N 2. – P. 394–398.

41. Saada M.A., Hémon-Ribaud A., Leblanc M., Maisonneuve V. Conservation of $[(C_2H_4NH_3)_3NH]_2 \cdot (ZrF_7)_2 \cdot H_2O$ layers during the topotactic dehydration of $[(C_2H_4NH_3)_3N]_2 \cdot (ZrF_7)_2 \cdot 9H_2O$ // J. Fluor. Chem. – 2005. – Vol. 126, N 7. – P. 1072–1077.
42. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Медков М.А. Кристаллическая структура моногидрата пентафтороцирконата тетраметиламмония // Координационная химия. – 1985. – Т. 11, № 1. – С. 77–81.
43. Neumann Chr., Saalfeld H. Crystal structure of potassium pentafluorozirconate monohydrate, $KZrF_5 \cdot H_2O$ // Zeitschrift für Kristallographie. – 1986. – Vol. 175, N 3–4. – P. 177–185.
44. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура фтороцирконатов аммония $NH_4ZrF_5 \cdot 0.75H_2O$ и $(NH_4)_2ZrF_6$ // Координационная химия. – 1991. – Т. 17, № 1. – С. 35–43.
45. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Автомян Л.О. Кристаллическая структура дигидрата фтороцирконата диэтилентриаммония(3+) $(C_4H_{16}N_3)_2Zr_2F_{11} \cdot 2H_2O$ // Координационная химия. – 1993. – Т. 19, № 4. – С. 292–296.
46. Ткачев В.В., Автомян Л.О., Логвинова В.Б., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура тетрагидрата пентафторогафната гексаметилендиаммония // Координационная химия. – 1996. – Т. 22, № 9. – С. 677–681.
47. Ткачев В.В., Автомян Л.О., Логвинова В.Б., Давидович Р.Л. Кристаллические структуры гексагидрата пентафторогафната и гексафторогафната тетраметилендиаммония // Координационная химия. – 1996. – Т. 22, № 10. – С. 727–732.
48. Tkachev V.V, Davidovich R.L. The crystal structures of ammonium pentafluorozirconates $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ and NH_4ZrF_5 // J. Fluor. Chem. – 1991. – Vol. 54, N 1–3. – P. 393.
49. Gao Y., Guery J., Le Bail A., Jacoboni C. Synthesis, X-ray single crystal structure determination, and dehydration study of $BaZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ by X-ray powder

- thermodiffractometry // *J. Solid State Chem.* – 1992. – Vol. 98, N 11. – P. 11–24.
50. Halasyamani P., Willis M.J., Stern C.L., Poeppelmeier K.R. Crystal growth in aqueous hydrofluoric acid and $(\text{HF})_x$ ·pyridine solutions: syntheses and crystal structures of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{MF}_6]^{2-}$ (M = Ti, Zr, Hf) and $\text{Ni}_3(\text{py})_{12}\text{F}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // *Inorganica Chim. Acta.* – 1995. – Vol. 240, N 1–2. – P. 109–115.
51. Отрощенко Л.П., Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Кристаллическая структура пентагидрата гексафтороцирконата марганца // *Координационная химия.* – 1978. – Т. 4, № 9. – С. 1416–1419.
52. Отрощенко Л.П., Симонов В.И., Давидович Р.Л., Фыкин Л.Е., Дудеров В.Я., Соловьев С.П. Уточнение структуры $\text{MnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по нейтронографическим и рентгеновским данным // *Кристаллография.* – 1980. – Т. 25, № 4. – С. 722–727.
53. Fischer J., Elchinger R., Weiss R. Stéréochimies du zirconium et du cuivre dans les fluorozirconates de cuivre hydratés. IV. Etude de l'ion complexe $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ dans $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallogr.* – 1973. – Vol. B29. – P. 1967–1971.
54. Fischer J., Weiss R. Stéréochimies du zirconium et du cuivre dans les fluorozirconates de cuivre hydratés. III. Etude des ions complexes binucléaires $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ et $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ dans $\text{Cu}_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallogr.* – 1973. – Vol. B29. – P. 1963–1967.
55. Voit E.I., Didenko N.A., Gerasimenko A.V., Slobodyuk A.B. Synthesis and complex study of the crystal hydrate $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *J. Fluor. Chem.* – 2020. – Vol. 232. – P. 109475.
56. Fischer J., Weiss R. Stéréochimies du zirconium et du cuivre dans les fluorozirconates de cuivre hydratés. I. Structure cristalline de $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallogr.* – 1973. – Vol. B29. – P. 1955–1957.
57. Отрощенко Л.П., Давидович Р.Л., Симонов В.И., Белов Н.В. Кристаллическая структура гексагидрата октафторцирконата марганца // *Кристаллография.* – 1981. – Т. 26, № 6. – С. 1191–1194.
58. Эйберман М.Ф., Кайдалова Т.А., Давидович Р.Л., Левчишина Т.Ф., Буквецкий Б.В. Кристаллическая структура гексагидрата октафторцирконата

- кадмия // Координационная химия. – 1980. – Т. 6, № 1. – С. 1885–1890.
59. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я., Рыськина М.П. Фазообразование в системе $ZrO_2-H_2SO_4-HF-Zn(NO_3)_2-H_2O$ // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 7. – С. 1198–1204.
60. Rodriguez V., Couzi M., Tressaud A., Grannec J., Chaminade J.P., Soubeyroux J.L. Structural phase transition in the ordered fluorides $M^{II}ZrF_6$ ($M^{II} = Co, Zn$). I. Structural study // J. Phys. Condens. Matter. – 1990. – Vol. 2, N 36. – P. 7373.
61. Mayer H.W., Reinen D. Struktur und Bindung in Übergangsmetall-Fluoriden $M^{II}Me^{IV}F_6$: Neutronenbeugungs-Strukturuntersuchungen an $CaSnF_6$, $FeZrF_6$, und $CrZrF_6$ // J. Solid State Chem. – 1983. – Vol. 50, N 2. – P. 213–224.
62. Poulain M., Lucas J. Nouveaux fluorozirconates de métaux de transition // Comptes Rendus des Seances l'Academie des Sciences (in French). – 1970. – Vol. C271, N 14. – P. 822–824.
63. Reinen D., Steffens F. Struktur und Bindung in Übergangsmetall-Fluoriden $M^{II}Me^{IV}F_6$. A. Phasenubergänge // Z. anorg. allg. Chem. – 1978. – Vol. 441, N 1. – P. 63–82.
64. Steffens F., Reinen D. Zur Strukturchemie von Übergangsmetallfluoriden $U^{II}M^{IV}F_6$ U^{II} : Cr bis Zn; M^{IV} : Hf, Zr // Z. Naturforsch. – 1976. – Vol. 31b, N 6. – P. 894–896.
65. Friebel C., Pebler J., Steffens F., Weber M., Reinen D. Phase transitions in $CuZrF_6$ and $CrZrF_6$: A Mössbauer and EPR study of local and cooperative Jahn-Teller distortions // J. Solid State Chem. – 1983. – Vol. 46, N 2. – P. 253–264.
66. Propach V., Steffens F. Über die Strukturen der $CuZrF_6$ -Modifikationen - Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Kristallpulvern // Zeitschrift fuer Naturforsch. – 1978. – Vol. B33, N 3. – P. 268–274.
67. Goubard F., Llorente S., Bizot D., Chassaing J., Quarton M. Antiferrodistortive Order in the New Solid Solution $CrZr_{0.75}Nb_{0.25}F_6$. // J. Solid State Chem. – 1997. – Vol. 131, N 2. – P. 231–235.
68. Hester B.R., Dos Santos, A.M., Molaison J.J., Hancock J.C., Wilkinson A.P. Synthesis of defect perovskites $(He_{2-x}square_x)(CaZr)F_6$ by inserting helium into

- the negative thermal expansion material CaZrF_6 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139, N 38. – P. 13284–13287.
69. Mehlhorn B., Hoppe R. Neue Hexafluorozirkonate (IV): BaZrF_6 , PbZrF_6 , EuZrF_6 , SrZrF_6 // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1976. – Vol. 425, N 2. – P. 180–188.
70. Smrčok L., Le Bail A., Boča M., Rakhmatullin A. Polymorphism of K_2ZrF_6 // *Crystal Growth & Design.* – 2020. – Vol. 20, N 6. – P. 3867–3881.
71. Bansal N.P., Doremus R.H., Bruce A.J., Moynihan C.T. Crystallization of Fluorozirconate glasses // *Mat. Res. Bull.* – 1984. – Vol. 19, N 5. – P. 577–590.
72. Taylor M.A., Martínez J.A., López García A., Dejneka M. Local characterization of phases and phase transitions in BaZrF_6 // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1998. – Vol. 10, N 13. – P. 2893–2899.
73. Serghiou G.C., Hammack W.S. Pressure induced disordering in α - SrZrF_6 : Implications for the role of the counteraction in glassy SrZrF_6 // *J. Chem. Phys.* – 1992. – Vol. 96, N 9. – P. 6911–6916.
74. Laval J.P., Papiernik R., Frit B. BaZrF_6 -alpha: Une structure a anion complexe $(\text{Zr}_2\text{F}_{12})^{4-}$ // *Acta Crystallogr.* – 1978. – Vol. B34. – P. 1070–1074.
75. Le Bail A., Mercier M. Synthesis and Crystal Structure of γ - BaZrF_6 // *J. Solid State Chem.* – 1992. – Vol. 101, N 2. – P. 229–236.
76. Левчишина Т.Ф., Давидович Р.Л., Власов Л.А. Комплексные фториды циркония и гафния со смешанными катионами // *ВИНИТИ.* – 1977. №110377. – С. 1–14.
77. Hitchman M., Yablokov Y.V., Petrashen V.E., Augustyniak-Jablokov M., Stratemeier H., Riley M.J., Łukaszewicz K., Tomaszewski P.E., Pietraszko A. Dynamic behavior of the Jahn-Teller distorted $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ion in Cu^{2+} doped $\text{Cs}_2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ZrF}_6)_2$ and the crystal structure of the host lattice // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41, N 2. – P. 229–238.
78. Oudahmane A., Mnaouer N., El-Ghozzi M., Avignant D. Dipotassium hexaaquanickel(II) bis[hexafluoridozirconate(IV)] // *Acta Crystallogr.* – 2011. – Vol. E67, N 1. – P. i6–i7.
79. Fischer J., Weiss R. Stéréochimies du zirconium et du cuivre dans les

- fluorozirconates de cuivre hydratés. II. Etude de l'ion complexe binucléaire $[\text{ZrF}_6]^{24-}$ dans $\text{K}_2\text{Cu}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallogr.* – 1973. – Vol. B29. – P. 1958–1962.
80. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Теплухина Л.В. Кристаллическая структура гексагидрата гексафтороцирконата калия и цинка // *Координационная химия.* – 1993. – Т. 19, № 7. – С. 526–529.
81. Anil A., Jayasundera C. *Solvothermal Chemistry of Luminescent Lanthanide Fluorides.* – University of St. Andrews, 2009. – 195 p.
82. Ткачев В.В., Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. Кристаллическая структура моногидрата пентафтороцирконата аммония // *Координационная химия.* – 1991. – Т. 17, № 2. – С. 1635–1639.
83. Brunton G. Li_2ZrF_6 // *Acta Crystallogr.* – 1973. – Vol. B29. – P. 2294–2296.
84. Bode H., Teufer G. Uber Strukturen von Hexafluorozirkonaten und Hexafluorohafnaten // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1956. – Vol. 283, N 1–6. – P. 18–25.
85. Harris L.A. The crystal structures of Na_3ZrF_7 and Na_3HfF_7 // *Acta Crystallogr.* – 1959. – Vol. 12, N 2. – P. 172–172.
86. Hurst H., Taylor J. A neutron diffraction analysis of the disorder in ammonium heptafluorozirconate // *Acta Crystallogr.* – 1970. – Vol. B26, N 12. – P. 2136–2137.
87. Brunton G. The crystal structure of $\gamma\text{-Na}_2\text{ZrF}_6$ // *Acta Crystallogr.* – 1969. – Vol. B25, N 10. – P. 2164–2166.
88. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Автомян Л.О. Кристаллическая структура безводного пентафтороцирконата аммония // *Координационная химия.* – 1991. – Т. 17. – С. 1483–1484.
89. Avignant D., Mansouri I., Chevalier R., Cousseins J. Crystal structure and fast ionic conduction of TlZrF_5 // *J. Solid State Chem.* – 1981. – Vol. 38, N 1. – P. 121–127.
90. Burns J.H., Ellison R.D., Levy H.A. The crystal structure of $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ // *Acta*

- Crystallogr. – 1968. – Vol. B24, N 2. – P. 230–237.
91. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. – Л.: Наука, 1971. – 115 с.
 92. Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. – М.: Наука, 1972. – 252 с.
 93. Smith P.W., Stoessiger R., Turnbull A.G. Infrared Studies of Some Fluorozirconates // J. Chem. Soc. A. – 1968. – N 12. – P. 3013–3015.
 94. Тананаев И.В., Гузеева Л.С., Петров К.И. Термическое разложение $KZrF_5 \cdot H_2O$ // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – 1968. – Т. 1, № 2. – С. 103–106.
 95. Hull H., Turnbull A.G. Thermochemistry of ammonium fluorozirconates // J. Inorg, nucl. Chem. – 1967. – Vol. 29, N 4. – P. 951–955.
 96. Давидович Р.Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III–IV групп. – М.: Наука, 1975. – 284 с.
 97. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура пентафтороцирконата аминогуанидиния(+1) // Координационная химия. – 1992. – Т. 18, № 6. – С. 576–579.
 98. Hall D., Rickard C.E.F., Waters T.N. The crystal structure of catena-di- μ -fluorodifluorodiaquohafnium(IV) monohydrate, $HfF_4 \cdot 3H_2O$ // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – Vol. 33, N 8. – P. 2395–2401.
 99. Годнева М.М., Кузнецов В.Я., Никитина С.Д., Рыськина М.П. О пентафтороцирконатах цезия // Журнал неорганической химии. – 2000. – Т. 45, № 8. – С. 1293–1296.
 100. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767.
 101. Laval J.P., Frit B. Crystal structure of the β - $BaZr_2F_{10}$ compound. Relations with the ReO_3 -type and the fluorozirconate glasses // J. Solid State Chem. – 1988. – Vol. 72. – P. 181–192.
 102. Laval J.P. The low-temperature barium fluoridozirconate variety α - $BaZr_2F_{10}$ //

- Acta Crystallogr. – 2019. – Vol. 75, N 11. – P. 1482–1487.
103. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Уваров Н.Ф. Ионная подвижность и электрофизические свойства гексафтороцирконата калия K_2ZrF_6 // Журнал структурной химии. – 2003. – Т. 44, № 5. – С. 865–870.
 104. Кавун В.Я., Габуда С.П., Козлова С.Г., Давидович Р.Л. ЯМР ^{19}F , ^{203}Tl , ^{205}Tl и структурные превращения в цепочечных гексафторцирконатах и гексафторгафнатах аммония и таллия // Журнал структурной химии. – 1999. – Т. 40, № 4. – С. 664–671.
 105. 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.
 106. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Габуда С.П., Давидович Р.Л. Спектры ЯМР (^{19}F , 1H), ионная подвижность и фазовые переходы в гексафторгафнатах аммония-таллия(I) // Журнал структурной химии. – 2000. – Т. 41, № 4. – С. 730–736.
 107. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. Влияние природы внешнесферных катионов на динамику анионной подрешетки в соединениях $MM'AF_6$ по данным ЯМР ^{19}F // Журнал структурной химии. – 1995. – Т. 36, № 4. – С. 697–702.
 108. Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. Кристаллическая структура, фазовые переходы и динамика ионов в $Li(NH_4)_6Zr_4F_{23}$ // Координационная химия. – 1999. – Т. 25, № 8. – С. 604–610.
 109. Герасименко А.В., Ткаченко И.А., Кавун В.Я., Диденко Н.А. Строение комплексных фторидов циркония со смешанными катионами K, Rb и NH_4 // Сборник трудов III Международного сибирского семинара ISIF-2008 по химии и технологии современных неорганических фторидов / под ред. д.х.н. В.Я. Кавуна и к.х.н. Ю.Л. Хромовой. – Владивосток: Рея, 2008. – С. 158 – 163.
 110. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Автомян Л.О. Кристаллическая структура дигидрата гексафторцирконата калия и рубидия

- // Координационная химия. – 1993. – Т. 19, № 9. – С. 698–700.
111. Gerasimenko A.V., Didenko N.A., Kavun V.Y. Dipotassium hexafluoridozirconate(IV) hydrogen fluoride, $K_2ZrF_6 \cdot HF$ // Acta Crystallogr. – 2007. – Vol. E63, N 8. – P. i171.
 112. Gerasimenko A.V., Didenko N.A., Kavun V.Ya. Rubidium potassium hexafluoridozirconate(IV) bis-(hydrogen fluoride), $Rb_{2-x}K_xZrF_6 \cdot 2HF$ ($x = 0.4171$) // Acta Crystallogr. – 2007. – Vol. E63, N 12. – P. i198.
 113. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Синтез и комплексные исследования гексафтороцирконатов калия-аммония // Вестник ДВО РАН. – 2002. – Т. 106, № 6. – С. 52 – 67.
 114. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, электропроводность и фазовые переходы и ионный транспорт в гексафтороцирконатах калия-аммония // Журнал структурной химии. – 2005. – Т. 46, № 5. – С. 869–878.
 115. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Синтез и комплексные исследования гексафтороцирконатов калия-аммония. I. Синтез и рентгеноструктурное исследование кристаллов $K_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$ ($x > 0 < 2$) // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 1. – С. 15–28.
 116. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Ионная подвижность и строение фтороцирконатов $Rb_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$ ($x > 1.5$) по данным ЯМР, рентгеноструктурного анализа и импедансной спектроскопии // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 563–570.
 117. Москвич Ю.Н., Черкасов Б.И., Суховский А.А., Давидович Р.Л. Ионные движения и проводимость в гексафтортитанатах рубидия и цезия // Физика твердого тела. – 1988. – Т. 30, № 2. – С. 504–511.
 118. Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Строение и ионная подвижность в соединениях $MM'_4A_3F_{17} \cdot 2HF$ ($M = Li, Na; M' = NH_4, Rb, Cs; A = Zr, Hf$) // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 2. – С. 293–303.

119. Антохина Т.Ф., Игнатъева Л.Н., Кавун В.Я., Савченко Н.Н., Кайдалова Т.А. Синтез и физико-химические свойства новых гидрофторидных фтороцирконатов и фторогафнатов состава $MS_4\Theta_3F_{17} \cdot HF$ ($M = Li, Na; \Theta = Zr, Hf$) // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 9. – С. 1397–1403.
120. Герасименко А.В., Антохина Т.Ф., Сергиенко В.И. Кристаллическая структура $LiZr_4\Theta_3F_{17} \cdot HF$ // Координационная химия. – 1998. – Т. 24, № 11. – С. 822–824.
121. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов // Журнал структурной химии. – 1972. – Т. 13, № 2. – С. 266–276.
122. Калинин А.М., Воскобойников Н.Б., Залкинд О.А., Кузнецов В.Я., Михайлова Н.Л., Щур Т.Е. Синтез и кристаллизация K_2HZrF_7 из концентрированных растворов фтористоводородной кислоты // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 11. – С. 1914–1917.
123. Герасименко А.В., Кондратюк И.П., Давидович Р.Л., Медков М.А., Буквецкий Б.В. Кристаллическая структура полугидрата гексафтороцирконата аминогуанидиния // Координационная химия. – 1986. – Т. 12, № 5. – С. 710–714.
124. Давидович Р.Л., Медков М.А., Тимченко В.Б., Буквецкий Б.В. Синтез и строение гидрата пентафтороцирконата тетраметиламмония // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1983. – № 11. – С. 2427–2431.
125. Fonari M.S., Kravtsov V.Ch., Simonov Y.A., Basok S.S., Ganin E.V., Gelmboldt V.O., Suwinska K., Lipkowski J., Alekseeva O.A., Furmanova N.G. Crown-templated assembling of the inorganic binuclear fluoro-containing anions in the system $ZrO_2/HfO_2(Nb_2O_5/Ta_2O_5)-HF-H_2O$ -azacrown ether // Polyhedron. – 2008. – Vol. 27, N 9–10. – P. 2049–2058.
126. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Автомян Л.О. Кристаллическая структура моногидрата гептафтороцирконата диэтилентриаммония(3+) ($C_4H_{16}N_3$) $ZrF_7 \cdot H_2O$ // Координационная химия. – 1993. – Т. 19, № 4. – С.

288–291.

127. Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Логвинова В.Б. Кристаллические структуры слоистых пентафтороцирконатов метиламмония, глиция и β -аланиния // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 51, № 3. – С. 540–546.
128. Sykora R.E., Ruf M., Albrecht-Schmitt A.-S. Organically templated zirconium fluorides: Hydrothermal Syntheses, Structural Relationships, and Thermal Behavior of $(C_2H_{10}N_2)Zr_2F_{10} \cdot H_2O$ and $(C_4H_{12}N_2)ZrF_6 \cdot H_2O$ // J. Solid State Chem. – 2001. – Vol. 159, N 1. – P. 198–203.
129. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Кайдалова Т.А., Герасименко А.В. Синтез и исследование гибридных органических-неорганических фторидоцирконатов глициния // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52, № 5. – С. 807–814.
130. Медков М.А., Давидович Р.Л., Ризаева М.Д., Кондратюк И.П., Буквецкий Б.В. Фтороцирконаты этилендиамина // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. № 8. – С. 1703–1708.
131. Saada M.A., Maisonneuve V., Leblanc M., Hemon-Ribaud A. Synthesis and crystal structure of $[C_6H_{14}N_2](Zr_2F_{10}) \cdot 1.5H_2O$. A new one-dimensional zirconium fluoride templated with DABCO // Solid State Sci. – 2006. – Vol. 8, N 1. – P. 104–108.
132. Герасименко А.В., Буквецкий Б.В., Логвинова В.Б., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура пентафтороцирконата гуанидиния-гидроксония // Координационная химия. – 1996. – Т. 22, № 8. – С. 584–590.
133. Герасименко А.В., Буквецкий Б.В., Давидович Р.Л., Кондратюк И.П. Кристаллическая структура моногидрата гексафтороцирконата аминогуанидония // Координационная химия. – 1989. – Т. 15, № 1. – С. 130–135.
134. Давидович Р.Л., Медков М.А., Ризаева М.Д., Буквецкий Б.В. Фтороцирконаты гуанидиния и аминогуанидиния // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1982. – № 7. – С. 1447–1452.
135. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Кристаллические

- структуры гексафтороцирконатов аминогуанидиния(1+) и аминогуанидиния (2+) // Координационная химия. – 1990. – Т. 16, № 11. – С. 1479–1484.
136. Abrahams S.C., Mirsty K., Nielson R.M. Prediction of Ferroelectricity in Recent Inorganic Crystal Structure Database Entries under Space Group Pba2 // Acta Crystallogr. – 1996. – Vol. B52, № 5. – P. 806–809.
137. Bauer M.R., Pugmire D.L., Paulsen B.L., Christie R.J., Arbogast D.J. Aminoguanidinium hexafluorozirconate: a new ferroelectric // Appl. Crystallogr. – 2001. – Vol. 34, N 1. – P. 47–54.
138. Adil K., Saada M. A., Ben Amor A., Body M., Dang M.T., Hemon-Ribaud A., Leblanc M., Maisonneuve V. Hydrogen bonded H_3O^+ , H_2O , HF , F^- in fluoride metalates (Al, Cr, Fe, Zr, Ta) templated with tren (tris-(2-aminoethyl)amine) // J. Fluor. Chem. – 2007. – Vol. 128, N 4. – P. 404–412.
139. Saada M.A., Maisonneuve V., Merot J., Mercier N., Leblanc M., Hemon-Ribaud A. $[\text{H}_3\text{tren}]^{3+}$ and $[\text{H}_4\text{tren}]^{4+}$ fluoride zirconates or tantalates // J. Fluor. Chem. – 2011. – Vol. 132, N 10. – P. 732–739.
140. Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин / Мищенко К.П. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
141. Годнев И.Н., Краснов К.С., Воробьев Н.К., Васильева В.Н., Васильев В.П., Киселева В.Л., Белоногов К.Н. Физическая химия: учеб. пособие для студ. хим.-тех. спец. вузов / К.С. Краснов. – М.: Высшая школа, 1982. – 687 с.
142. Masterton W. L., Bolocofsky D., Lee T.P. Ionic radii from scaled particle theory of the salt effect // J. Phys. Chem. – 1971. – Vol. 75, N 18. – P. 2809–2815.
143. Пат. 2002838. Российская Федерация, МПК (1993) С 22В 34/14. Способ разделения близких по свойствам элементов циркония и гафния / Л.И. Водолазов, В.Н. Ковалкина, В.А. Пеганов. – № 5021213/02; заявл. 11.07.91; опубл. 15.11.93. Бюл. № 41–42.
144. Пат. 2307182. Российская Федерация, МПК (2007) С 22В 34/14. Способ разделения циркония и гафния / В.В. Гузеев, С.Д. Соколов, В.В. Дульбеев. – №. 2005133517/02; заявл. 31.10.2005; опубл. 27.09.2007. Бюл. №27.
145. Пилипенко Н.Н. Получение циркония ядерной чистоты // Вопросы атомной

- науки и техники. – 2008. – № 2. – С. 66–72.
146. Орлов В.М., Федорова Л.А. Получение порошка циркония натриетермическим восстановлением из фторцирконата калия // Химическая технология. – 2004. – № 7. – С. 26–29.
 147. Орлов В.М., Федорова Л.А., Калинин В.Т., Ярошенко В.В., Валеев С.М.А. Натриетермическая технология производства порошков циркония // Цветные металлы. – 2012. – № 8. – С. 72–75.
 148. Rajagopalan P.K, Sharma I.G, Krishnan T.S, Bose D.K. Aluminothermic reduction of K_2ZrF_6 for preparation of Al-Zr master alloy // Rare Metals. – 1999. – Vol. 18, N 2. – P. 119–122.
 149. Shephard J. D., Furniss D., Houston P. A., Seddon A. B. Fabrication of mid-infrared planar waveguides from compatible fluorozirconate glass pairs, via hot spin-casting // J. Non. Cryst. Solids. – 2001. – Vol. 284, N 1–3. – P. 160–167.
 150. Poignant H., Boj S., Delevaque E., Monerie M., Taunay T., Niay P., Bernage P., Xie W.X. Ultraviolet-induced permanent Bragg gratings in Ce-doped fluorozirconate glasses or optical fibres // J. Non. Cryst. Solids. – 1995. – Vol. 184, N 1. – P. 282–285.
 151. Chen G., Johnson J., Weber R., Nishikawa R., Schweizer S., Newman P., MacFarlane D. Fluorozirconate-based nanophase glass ceramics for high-resolution medical X-ray imaging // J. Non. Cryst. Solids. – 2006. – Vol. 352, N 6–7. – P. 610–614.
 152. Huang F., Liu X., Hu L., Chen D. Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Er(3+)-doped fluorozirconate and oxyfluoroaluminate glasses. // Sci. Rep. – 2014. – Vol. 4, N 5053. – P. 1–9.
 153. Huang F., Guo Y., Ma Y. Highly J.Z. Er³⁺-doped ZrF₄-based fluoride glasses for 2.7 μm laser materials // Appl. Opt. – 2013. – Vol. 52, N 7. – P. 1399–1403.
 154. Nazabal V. Poulain M., Olivier M., Pirasteh P., Camy P., Doualan J. L., Guy S., Djouama T., Boutarfaia A., Adam J. L. Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications // J. Fluor. Chem. Special Issue: Fluorine Chemistry in France. – 2012. – Vol. 134. – P. 18–23.

155. Gorev M. V., Flerov I. N., Tressaud A., Grannec J., Rodriguez V., Couzi M. Thermodynamic Investigations of the Phase Transition in Ferroelastic CoZrF_6 // *Physica status solidi*. – 1992. – Vol. b169, N 1. – P. 65–71.
156. Pat. 3670076. United States, (1972) A61k 7/16. Dental prophylaxis composition comprising alumina of particular particle size / J.C. Muhler. – № 05/024354; filed: 31.03.1970; publ. 13.06.1972. Bull. 24/354.
157. Pat. 0048264. United States, (1985) C 09 K3/14. Dental prophylaxis compositions and their use / J.C. Muhler. – № 81900905.1; filed: 13.03.1981; publ. 19.06.1985. Bull. 85/25.
158. Pat. 0048264. United States, (1966) C 01 G25/006. Oral composition for caries prophylaxis containing stannous fluorozirconate / J.C. Muhler. – № US3266996A; filed: 27.06.1963; publ. 16.08.1966. Bull. 482/979.
159. Mu W., Han Y. Study on Micro-Arc Oxidized Coatings on Magnesium in Three Different Electrolytes // *Rare Metal Materials and Engineering*. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research. – 2010. – Vol. 39, N 7. – P. 1129–1134.
160. Yao Z., Xu Y., Liu Y., Wang D., Jiang Z., Wang F. Structure and corrosion resistance of ZrO_2 ceramic coatings on AZ91D Mg alloys by plasma electrolytic oxidation // *J. Alloys Compd.* – 2011. – Vol. 509, N 33. – P. 8469–8474.
161. Han Y., Song J. Novel $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}/\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2\text{-MgF}_2$ Gradient Layer Coating on Magnesium Formed by Microarc Oxidation // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol. 92, N 8. – P. 1813–1816.
162. Руднев В.С., Яровая Т.П., Гайваронская К.А., Недозоров П.М., Кайдалова Т.А., Диденко Н.А., Герасименко А.В. Покрытия $\text{MO}_x\text{-ZrO}_2$, где М – Al, Mg, Zr, Ti и Nb на вентильных металлах // *Физико-химия поверхности и защита материалов*. – 2010. – Vol. 46, № 6. – С. 1–5.
163. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Герасименко А.В., Слободюк А.Б., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф., Крюкова Л.Е. Ионная подвижность, электропроводность и фазовые переходы в соединениях $\text{M}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ (M=Li, Na) // *Электронный журнал «Исследовано в России»*. – 2001. – Vol. 23. – С. 1064–1074.
164. Sharma G., Kumar A., Naushad M., Pathania D., Mika S. *Journal of Industrial and*

- Engineering Chemistry Polyacrylamide@Zr (IV) vanadophosphate nanocomposite: Ion exchange properties , antibacterial activity, and photocatalytic behavior // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2016. – Vol. 33. – P. 201–208.
165. Dzyazko Y.S. Ponomaryova L.N., Volkovich Y.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – Vol. 198, N 1. – P. 55–62.
166. Kaushal S., Sharma P.K., Mittal S.K., Singh P. A novel zinc oxide–zirconium (IV) phosphate nanocomposite as antibacterial material with enhanced ion exchange properties // *Colloids Interface Sci. Commun.* – 2015. – Vol. 7. – P. 1–6.
167. Manson J. L., Manson Z. E., Sargent A., Villa D. Y., Etten N. L., Blackmore W. J. A., Curley S. P.M., Williams R.C., Brambleby J., Goddard P.A., Ozarowski A., Wilson M.N., Huddart B.M., Lancaster T., Johnson R. D., S. Blundell J., Bendix J., Wheeler K.A., Lapidus S. H., Xiao F., Birnbaum S., Singleton J. Enhancing easy-plane anisotropy in bespoke Ni(II) quantum magnets // *Polyhedron.* – 2020. – Vol. 80. – P. 114379.
168. Nisbet M.L., Pendleton I. M., Nolis G. M., Griffith K.J., Schrier J., Cabana J., Norquist A. J., Poeppelmeier K. R. Machine-Learning-Assisted Synthesis of Polar Racemates // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 142. – P. 7555–7566.
169. Zhang J., Chen L., Dai X., Zhu L., Xiao Ch., Xu L., Zhang Zh., Alekseev E.V., Wang Y., Zhang Ch., Zhang H., Wang Y., Diwu J., Chai Zh., Wang Sh. Distinctive Two-Step Intercalation of Sr²⁺ into a Coordination Polymer with Record High ⁹⁰Sr Uptake Capabilities // *Chem.* – 2019. – Vol. 5. – P. 977 – 994.
170. Garai M., Yavuz C. T. Radioactive Strontium Removal from Seawater by a MOF via Two-Step Ion Exchange // *Chem.* – 2019. – Vol. 5. – P. 746 – 752.
171. Bruker AXS. DIFFRAC Plus Evaluation package EVA (2006), Karlsruhe, Germany. Karlsruhe. Germany.
172. ICDD PDF-2, Release 2006.
173. Bruker SMART. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART Sistem. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (1998).

174. Bruker APEX2 Versions 7, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2010).
175. Bruker SAINT. Versions 6.45A. Data Collection and Processing Software for the SMART System, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2003).
176. Gemini. Autoindexing program for twinned crystals. Versions 1.02. Release 5/2000. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2000).
177. Sheldrick G.M., CELL NOW, version 2008/2, program for unit cell determination, University of Gottingen, Germany, 2008.
178. Sheldrick G.M., TWINABS (version 2008/4), Bruker AXS Scaling for Twinned Crystals, University of Gottingen, Germany, 2008.
179. Sheldrick G.M., SADABS, Versions 2008/1. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Gottingen, Germany, 2008.
180. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr.* – 2008. – Vol. A64, N 1. – P. 112–122.
181. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr.* – 2015. – Vol. C71, N 1. – P. 3–8.
182. WinXPOW, Version 2.23, STOE & CIE GmbH, Darmstadt, Germany, 2008.
183. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Zeitschrift für Krist.* – 2014. – Vol. 229, N 5. – P. 345–352.
184. Köhl P., Reinen D., Decher G. Weiss B. Strukturelle Modifikationen von FeZrF_6 // *Zeitschrift für Krist.* – 1980. – Vol. 153, N 3–4. – P. 211–220.
185. Favre-Nicolin V., Černý R. FOX, «free objects for crystallography»: A modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction // *J. Appl. Crystallogr.* – 2002. – Vol. 35, N 6. – P. 734–743.
186. Allmann R., Hinek R. The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD // *Acta Crystallogr.* – 2007. – Vol. A63, N 5. – P. 412–417.
187. Габуда С.П., Земсков С.В. Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях. – Новосибирск: Наука, 1976. – 88 с.
188. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных

- соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
189. Krishnan R.S., Russell J.P. The first-order Raman spectrum of magnesium fluoride // *British Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 17, N 4. – P. 501–503.
 190. Барри Ф.М., Тохадзе К.Г. Водородная связь / под ред. Н.Д. Соколова. – М.: Наука, 1981. – 286 с.
 191. Kruger A., Heyns A.M. A Raman and infrared study of $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ // *Vib. Spectrosc.* – 1997. – Vol. 2031, N 96. – P. 171–181.
 192. Antokhina T.F., Ignat'eva L.N., Kavun V.Ya., Savchenko N.N., Kaydalova T.A. Synthesis and physicochemical properties of new fluorozirconate and fluorohafnate hydrofluorides $\text{MCs}_4\text{E}_3\text{F}_{17} \cdot \text{HF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{E} = \text{Zr}, \text{Hf}$) // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 47, N 9. – P. 1271–1277.
 193. Dean P.A.W., Evans D.F. Spectroscopic studies of inorganic fluoro-complexes. Part I. The ^{19}F nuclear magnetic resonance and vibrational spectra of hexafluorometallates of Groups IVA and IVB // *J. Chem. Soc.* – 1967. – N 698. – P. 1960–1963.
 194. Christe K.O., Wilson W.W., Wilson R.D., Bau R., Feng J. Syntheses, Properties, and Structures of Anhydrous Tetramethylammonium Fluoride and Its 1 : 1 Adduct with trans-3-Amino-2-butenitrile // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – N 13. – P. 7619–7625.
 195. Giguere P.A., Zengin N. Infrared spectra of hydrogen fluoride in the crystalline state // *Can. J. Chem.* – 1958. – Vol. 36. – P.1013–1019.
 196. Christe K.O., Charpin P., Soulie E., Bougon R., Fawcett J., Russel D.R. Structure and vibrational spectra of oxonium hexafluoroarsenates(V) and -antimonates(V) // *Inorg. Chem.* – 1984. – Vol. 23. – P. 3756–3766.
 197. Cohen S., Selig H., Gut R. The structure of $\text{H}_3\text{O}^+\text{TiF}_5^-$ // *J. Fluor. chem.* – 1982. – Vol. 20, N 3. – P. 349–356.
 198. Dracopoulos V., Vagelatos J., Papatheodorou G.N. Raman spectroscopic studies of molten $\text{ZrF}_4\text{--KF}$ mixtures and of A_2ZrF_6 , A_3ZrF_7 ($\text{A} = \text{Li}, \text{K}$ or Cs) compounds // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 2001. – Vol. 7, N 7. – P. 1117–1122.

199. Norquist A.J., Welk M.E., Stern C.L., Poeppelmeier K.R. Synthesis of the Neutral $(\text{CuF}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4)_2\text{NbOF}_5$ Cluster // *Chem. Mater.* – 2000. – Vol. 12, N 7. – P. 1905–1909.
200. Hunt G.R., Perry C.H., Ferguson J. Far-Infrared Reflectance and Transmittance of Potassium Magnesium Fluoride and Magnesium Fluoride // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 134. – P. 688–691.
201. Kawamoto Y., Sakaguchi F. Thermal properties and Raman spectra of crystalline and vitreous BaZrF_6 , PbZrF_6 , and SrZrF_6 . // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* – 1983. – Vol. 56, N 7. – P. 2138–2141.
202. Pye C.C., Rudolph W.W. An ab Initio and Raman Investigation of Magnesium(II) Hydration // *J. Phys. Chem.* – 1998. – Vol. A102, N 48. – P. 9933–9943.
203. Gong B., Chen Y., Christian E.L., Chen J.H., Chase E., Chadalavada D.M., Yajima R., Golden B.L., Bevilacqua P.C., Carey P.R. Detection of innersphere interactions between magnesium hydrate and the phosphate backbone of the HDV ribozyme using raman crystallography // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, N 30. – P. 9670–9672.
204. Nakagawa I., Shimanouchi T. Infrared absorption spectra of aquo complexes and the nature of co-ordination bonds // *Spectrochim. Acta.* – 1964. – Vol. 20, N 3. – P. 429–439.
205. Francisco E., Costales A., Pendás A.M. Structure and Bonding in Magnesium Difluoride Clusters: The MgF_2 Molecule // *J. Phys. Chem.* – 2001. – Vol. A105. – P. 4126–4135.
206. Lesiecki M.L., Nibler J.W. Infrared and Raman spectra and structures of matrix isolated magnesium dihalides: MgF_2 , MgCl_2 , MgBr_2 , and MgI_2 // *J. Chem. Phys.* – 1976. – Vol. 64, N 2. – P. 871–884.
207. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973. – 209с.
208. Phifer C.C., Gosztola D.J., Kieffer J., Angell C.A. Effects of coordination environment on the Zr–F symmetric stretching frequency of fluorozirconate glasses, crystals, and melts // *J. Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 94, N 5. – P. 3440–3450.

209. Войт Е.И., Диденко Н.А., Галкин К.Н. Колебательные спектры фторидных комплексов циркония с различным строением анионной подрешетки // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 118, № 1. – С. 118–128.
210. Gerasimenko A.V., Gaivoronskaya K.A., Slobodyuk A.B., Didenko N.A. Magnesium Hexafluoridozirconates $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$, $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, and $MgZrF_6$: Structures, Phase Transitions, and Internal Mobility of Water Molecules // Z. anorg. allg. Chem. – 2017. – Vol. 643, N 22. – P. 1785–1792.
211. Brown I.D. On the Geometry of O–H...O Hydrogen Bonds // Acta Crystallogr. – 1976. – Vol. A32. – P. 24–31.
212. Simonov V.I., Bukvetsky B.V. On the geometry of O–H...F hydrogen bonds in metal fluoride hydrates // Acta Crystallogr. – 1978. – Vol. B 34. – P. 355–358.
213. Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Войт Е.И., Герасименко А.В. Кавун В.Я. Синтез и исследование гексафтороцирконатов магния составов $MgZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n=5, 2, 0$) // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1420–1428.
214. Чупахин А.П., Сидельников А.А., Болдырев В.В. О топографии и возможном механизме инконгруэнтного плавления кристаллогидратов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1981. – Т. 12, вып. 5. – С. 12–16.
215. Давидович Р.Л., Левчишина Т.Ф., Кайдалова Т.А., Буслаев Ю.А. Синтез и рентгенографическая характеристика фторцирконатов двухвалентных металлов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6, № 3. – С. 493–497.
216. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Черкасова Е.В. Кристаллическая структура гексафторосиликата гексааквамагния // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 7. – С. 1161–1164.
217. Kubus M., Enseling D., Juestel T., Meyer H.-J. Synthesis and luminescent properties of red-emitting phosphors: $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ and $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$ doped with Mn^{4+} // J. Luminescence. – 2013. – Vol. 137. – P. 88–92.
218. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. – М.: Наука, 2006. – 302 с.

219. Войт Е.И., Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Герасименко А.В. Структура кристаллогидратов состава $ZnZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n=6-2$) и $ZnZrF_6$ по данным колебательной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 121, № 2. – С. 248–249.
220. Fischer J., Keib G., Weiss R. Structure cristalline du fluorotitanate de cuivre tetrahydraté, $CuTiF_6 \cdot 4H_2O$ // Acta Crystallogr. – 1967. – Vol. 22, N 3. – P. 338–340.
221. Clark M.J.R., Fleming J.E., Lynton H. Crystal and molecular structure of $CuSiF_6 \cdot 4H_2O$ // Canad. J. Chem. – 1969. – Vol. 47. – P. 3859–3861.
222. Fischer J., Cian A., Weiss R. Stéréochimie du cuivre(II) dans les fluorures et oxofluorures complexes de cuivre(II). I. Etude structurale des composés du type $CuMF_6 \cdot 4H_2O$, $CuMOF_5 \cdot 4H_2O$ et $CuMO_2F_4 \cdot 4H_2O$ // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1966. – Vol. 8. – P. 2646–2647.
223. Heier K.R., Poeppelmeier K.R. Reinvestigation of $CuNbOF_5 \cdot 4H_2O$ // J. Solid State Chem. – 1997. – Vol. 33, N 2. – P. 576–579.
224. Диденко Н.А., Войт Е.И., Саянкина К.А. Переход $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ в $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ и характер структурных превращений // Вестник ДВО РАН. – 2020. – № 6. – С. 61–69.
225. Nakhal S., Bredow T., Lerch M. Syntheses and crystal structures of new ReO_3 - type-derived transition metal oxide fluorides // Z. anorg. allg. Chem. – 2015. – Vol. 641, N 6. – P. 1036–1042.
226. Гайворонская К.А., Герасименко А.В., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Кавун В.Я. $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$: синтез, рентгеноструктурное, термическое и MAS ЯМР исследование // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 226–233.
227. Grzechnik A., Gesland J.Y. Refinement of the crystal structure of dilithium zirconium hexafluoride, Li_2ZrF_6 , synthesized at 11 GPa and 1063 K // Zeitschrift für Kristallographie. – 2003. – Vol. 218, N 1. – P. 3–4.
228. Корнев Ю.М., Новоселова А.В., Глинский К.К., Шорников В.В. Исследование системы $LiF-ZrF_4$ // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1965.

- Т. 1, № 2. – С. 201–203.
229. Гайворонская К.А., Диденко Н.А., Герасименко А.В. Кристаллическая структура $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и особенности структурообразования генетически родственных кристаллогидратов составов $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Вестник ДВО РАН. – 2018. – № 5. – С 18–24.
230. Войт Е.И., Диденко Н.А., Гайворонская К.А. Строение промежуточных продуктов термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ до ZrO_2 по данным колебательной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, № 3. – С. 333–340.
231. Gaudreau B. Recherches sur le fluorure de zirconium et quelques-uns de ses d'erives // *Rew. Chim. Miner.* – 1965. – Vol. 2, N 1. – P. 1–52.
232. Гайворонская К.А., Герасименко А.В., Диденко Н.А. Новый фторидоцирконат нестехиометрического состава $\text{Cs}_{1+x}(\text{H}_2\text{O})_{1-x}\text{MgZr}_2\text{F}_{11+x} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0,73$): структура и термические свойства // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 59, № 3. – С. 640–648.
233. Shimizu N., Tomoji O., Hideyasu S., Tsuneji S., Masahiro S. Synthesis and structural characterization of isomers of Ru-substituted Keggin-Type Germanotungstate with dmsoligand // *J. Cluster Science.* – 2014. – Vol. 25, N 3. – P. 755–770.
234. Adelani P.O., Martinez N.A., Cook N.D., Burns P.C. Uranyl-organic hybrids designed from hydroxyphosphonate // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – N 2. – P. 340–347.
235. Paulus W., Katzke H., Schollhorn R. In situ X-ray studies on the formation of layered $\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{O})_y[\text{NbS}_2]$ via staging intermediates // *J. Solid State Chem.* – 1992. – Vol. 96, N 1. – P. 162–168.
236. Schollhorn R., Lurf A. Redox reactions of layered transition metal disulfides in alkali halide melts // *J. Less-Comm. Met.* – 1975. – Vol. 42. – P. 89–100.
237. Gayvoronskaya K.A., Didenko, N.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Kavun V.Ya. Synthesis, crystal structure, NMR data and thermogravimetric properties

- of novel zirconium fluoride $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *J. Fluor. Chem.* – 2011. – Vol. 132, N 12. – P. 1159–1164.
238. Grzechnik A., Dmitriev V., Weber H.P. Dilithium zirconium hexafluoride Li_2ZrF_6 at high pressures: A new monoclinic phase // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2005. – Vol. 66, N 10. – P. 1769–1774.
239. Sengupta A.K., Bhattacharyya U. Fluoro- and oxo-fluorozirconates // *J. Fluor. chem.* – 1990. – Vol. 46, N 2. – P. 229–241.
240. Tiedman P. M.-B.H. Ein neuer Strukturtyp an $\text{Gd}_2\text{Ti}_{0.78}\text{W}_{0.56}\text{O}_{6.22}$ (= $\text{Gd}_{18}\text{Ti}_7\text{W}_5\text{O}_{56}$) // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1985. – Vol. 526, N 7. – P. 67–72.
241. Baum E., Dahlke P., Kaiser V., Molinier M., Schmidt R.E., Pebler J., Massa W., Babel D. Zur kristallstruktur von pyrochloren: Mössbauer-spektrum von orthorhombischem CsFe_2F_6 und röntgenographische einkristall-untersuchungen an den kubischen verbindungen $\text{CsM}^{\text{II}}\text{V}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Zn}$), $\text{CsM}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$) und $\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_2\text{F}_{19}$ // *Z. anorg. allg. Chem.* – 2006. – Vol. 632, N 14. – P. 2244–2250.
242. Wang Z., Zhang M., Pan S., Wang Y., Zhang H., Chen Z. $\text{Li}_{(0.8)}\text{Mg}_{(2.1)}\text{B}_2\text{O}_5\text{F}$: the first borate fluoride with magnesium-oxygen-fluorine octahedral chains // *Dalton Trans.* – 2014. – Vol. 43, N 7. – P. 2828–2834.
243. Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А. Стабилизирующая роль лития в структурах сложнооксидных соединений как инструмент кристаллохимического дизайна // *Журнал структурной химии.* – 2009. – Т. 50. – С. 85–92.
244. Сереежкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов // *Журнал неорганической химии.* – 1997. – Т. 42., № 12. – С. 2036–2077.
245. Blatov V.A. Multipurpose Crystallochemical Analysis with the Program Package TOPOS // *Crystallogr. Rev.* – 2004. – Vol. 10, N 4. – P. 249–318.
246. Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Logvinova V.B., Gaivoronskaya K.A., Voit E.I., Merkulov E.B. Synthesis and study of tetramethylammonium hexafluoridozirconate and hexafluoridohafnate solvated by $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$ adducts and

- $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$ // *J. Fluor. chem.* – 2013. – Vol. 149. – P. 42–52.
247. Troyanov S.I., Morozov I.V., Snigireva E.M., Ling C.D., Kemnitz E. Neutron diffraction study of the HF adducts containing a hydrogen bond $F-H\cdots O$ // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177, N 9. – P. 3224–3228.
248. Thierbach D., Morozov I.V., Snigireva E.M., Ling C.D., Kemnitz E. Darstellung sowie Kristall- und Molekülstruktur von Triphenylphosphinoxidhydrogenfluorid, $(C_6H_5)_3PO \cdot HF$ // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1979. – Vol. 142, N 1. – P. 137–142.
249. Wiechert D., Mootz D., Dahlems T., Lengths B., Angles B. The formic acid 1D array with H-bonds all reversed: structure of a cocrystal with hydrogen fluoride // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 7863, N 8. – P. 12665–12666.
250. Герасименко А.В., Гайворонская К.А., Давидович Р.Л., Диденко Н.А. Высокотемпературная кубическая модификация гексафторидоцирконата тетраметиламмония $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$ // *Журнал структурной химии.* – 2016. – Т. 57, № 6. – С. 1226–1229.
251. Ku H., Go O. Structure and ferroelasticity of tetramethylammonium-hexafluoroosmate (IV), $(TMA)_2[OsF_6]$ // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 2001. – Vol. 216, N 6. – P. 354–360.
252. Göbel O.F., Hummel G.J., Elshof J.E. Structure, twinning, and ferroelasticity of bis(tetramethylammonium) hexafluorotitanate(IV), $(TMA)_2[TiF_6]$ // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 2011. – Vol. 226, N 1. – P. 78–82.
253. D'Oria E., Novoa J.J. On the hydrogen bond nature of the $C-H\cdots F$ interactions in molecular crystals. An exhaustive investigation combining a crystallographic database search and ab initio theoretical calculations // *Cryst.Eng.Comm.* – 2008. – Vol. 10, N 4. – P. 423–436.
254. Kiippers H., Gobel O., Bruhn C., Preetz W., Pietraszko A. Structure, twinning, and ferroelasticity of tetramethylammonium-hexafluoroplatinate(IV), $(TMA)_2[PtF_6]$ // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 1999. – Vol. 214, N 3. – P. 178–183.
255. Göbel O.F., Elshof J.E., Schreurs A.M.M. Temperature dependent lattice distortion and high temperature phase transition of pseudo-cubic

- bis(tetramethylammonium) hexafluorotitanate (IV), $(\text{TMA})_2[\text{TiF}_6]$ // Zeitschrift für Kristallographie. – 2011. – Vol. 226, N 9. – P. 748–755.
256. Gayvoronskaya K.A., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Kavun V.Y. Synthesis and investigation of a new coordination compound: ammonium octafluoridoindate-zirconate heptahydrate $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // J. Fluor. chem. – 2015. – Vol. 180, N 4. – P. 144–151.
257. Laval J.P., Mercurio-Lavaud D., Gaudreau B. Synthesis and structural study of fluorozirconates $\text{M}^{\text{II}}\text{ZrF}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Ba}$) // Rev. Chim. Miner. – 1974. – Vol. 11. – P. 742–750.
258. Bukovec P., Golic L. Hydrazinium(1+) Tetrafluoroaquoindate(III) // Acta Crystallogr. – 1976. – Vol. B32. – P. 948–950.
259. Benkic P., Rahten A., Jesih A., Pejov Lj. Crystal structure and vibrational spectra of hydrazinium (2+) aquatetrafluoroindate (III) // J. Chem. Crystallogr. – 2002. – Vol. 32, N 8. – P. 227–235.
260. Budonec V., Kaucic P. Reinvestigation of the crystal structure of indium trifluoride trihydrate // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1977. – Vol. 14, N 5. – P. 79–81.
261. Буквецкий Б.В., Симонов В.И., Полищук С.А. Определение и уточнение кристаллической структуры гептагидратов фторидов $\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // Координационная химия. – 1977. – Т. 3. – С. 926–938.
262. Ban I., Kristl M., Volavsek B., Golic L. Kristallstruktur und thermische analyse von dihydrat und hydroxylammonium- hexafluoroindat (III) // Monatshefte für Chemie. – 1999. – Vol. 130, N 3. – P. 401–408.
263. Jayasundera A.C.A., Goff R., Li Y., Finch A.A., Lightfoot Ph. Solvothermal indium fluoride chemistry: Syntheses and crystal structures of $\text{K}_5\text{In}_3\text{F}_{14}$, β - $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ and $[\text{NH}_4]_3[\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_4]_2[\text{In}_4\text{F}_{21}]$ // J. Solid State Chem. – 2010. – Vol. 183, N 2. – P. 356–360.
264. Bode B.H., Voss E. Strukturen der Hexafluorometallate(III) // Z. anorg. allg. chem. – 1957. – Vol. 290, N 1–2. – P. 1–16.
265. Bernal I., Watkins S.F. Molecular and supramolecular ionic aggregates H_xO_y^z in

- organic and organometallic crystalline hydrates // *Acta Crystallogr.* – 2014. – Vol. C70, N 6. – P. 566–574.
266. Sholz G., Krahl T., Ahrens M., Martineau C., Buzaré J.Y., Jäger C., Kemnitz E. ^{115}In and ^{19}F MAS NMR study of $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ phases // *J. Fluor. chem.* – 2011. – Vol. 132, N 4. – P. 244–249.
267. Петросянц С.П., Илюхин А.Б. Ансамбли фтороанионов индия и галлия с молекулами HF и катионами бипиридинов // *Журнал неорганической химии.* – 2011. – Т. 56, № 8. – С. 1320–1327.
268. Сережкина Л.Б., Бушуев Н.Н., Сережкин В.Н. О термическом разложении двойного сульфата марганца и уранила // *Журнал неорганической химии.* – 1978. – Т. 23, № 3. – С. 756–760.
269. Ярославцев А.Б., Котов В.Ю. Протонная проводимость в гидратах кислот и кислых солей // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 2002. – № 4. – С. 515–528.
270. Moroz N.K., Afanassyev I.S., Fursenko V.A., Belitsky I.A. Ion mobility and dynamic disordering of water in analcime // *Phys. Chem. Miner.* – 1998. – Vol. 25, N 4. – P. 282–287.
271. Габуда С.П., Лундин А.Г. Диффузия молекул воды в гидратах и ЯМР спектры // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 1968. – Т. 55, № 3. – С. 1066–1076.
272. Федотов М.А., Беляев А.В. Изучение гидролиза ZrF_6^{2-} и строения промежуточных продуктов гидролиза методом ЯМР ^{19}F и ^{91}Zr в поле 9.4 Т // *Журнал структурной химии.* – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 74–79.
273. Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Габуда С.П. Спектры ЯМР диффундирующих молекул воды в кристаллах // *Физика твердого тела.* – 1969. – Т. 11, № 8. – С. 2248–2251.
274. Кавун В. Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И., Давидович Р.Л., Сорокин Н.И. О механизме возникновения суперионной проводимости во фторокомплексах циркония и гафния с катионами аммония, таллия(I) и щелочных металлов // *Журнал прикладной химии.* – 2000. – Т. 75, № 6. – С. 966–970.

Благодарности

Диссертационная работа выполнена под руководством доцента, кандидата химических наук Андрея Владимировича Герасименко. Автор считает приятным долгом выразить благодарность своему научному руководителю за предложенную тему диссертационной работы, помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов, за ценные советы и конструктивную критику в процессе выполнения и оформления работы.

Искренне благодарю Нину Алексеевну Диденко за большой труд, затраченный на проведение дифференциального термического анализа и интерпретацию полученных данных, а также за помощь в проведении синтеза комплексных соединений циркония(IV), за полезные советы, проявленный интерес и внимание к работе.

Выражаю огромную благодарность д.х.н. В.Я. Кавуну и к.х.н. А.Б. Слободюку за проведение ЯМР-экспериментов и помощь в интерпретации полученных результатов, а также к.х.н. Е.И. Войт за проведение ИК-спектроскопических измерений и за помощь в интерпретации полученных данных.

Автор выражает свою искреннюю благодарность д.х.н., профессору Р.Л. Давидовичу и к.х.н. В.Б. Логвиновой за синтез нового комплексного фторида циркония(IV) состава $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot (H_2O \cdot HF)$, сольватированного аддуктом $(H_2O \cdot HF)$, и его десольватированной формы $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$, а также за ценные советы.

Благодарю к.х.н. Ю.А. Азарову за проведенные методом атомно-абсорбционной спектроскопии измерения.

Автор особо признательна коллективу лаборатории рентгеноструктурного анализа Института химии ДВО РАН за содействие в работе и дружеское отношение.

ПРИЛОЖЕНИЕ

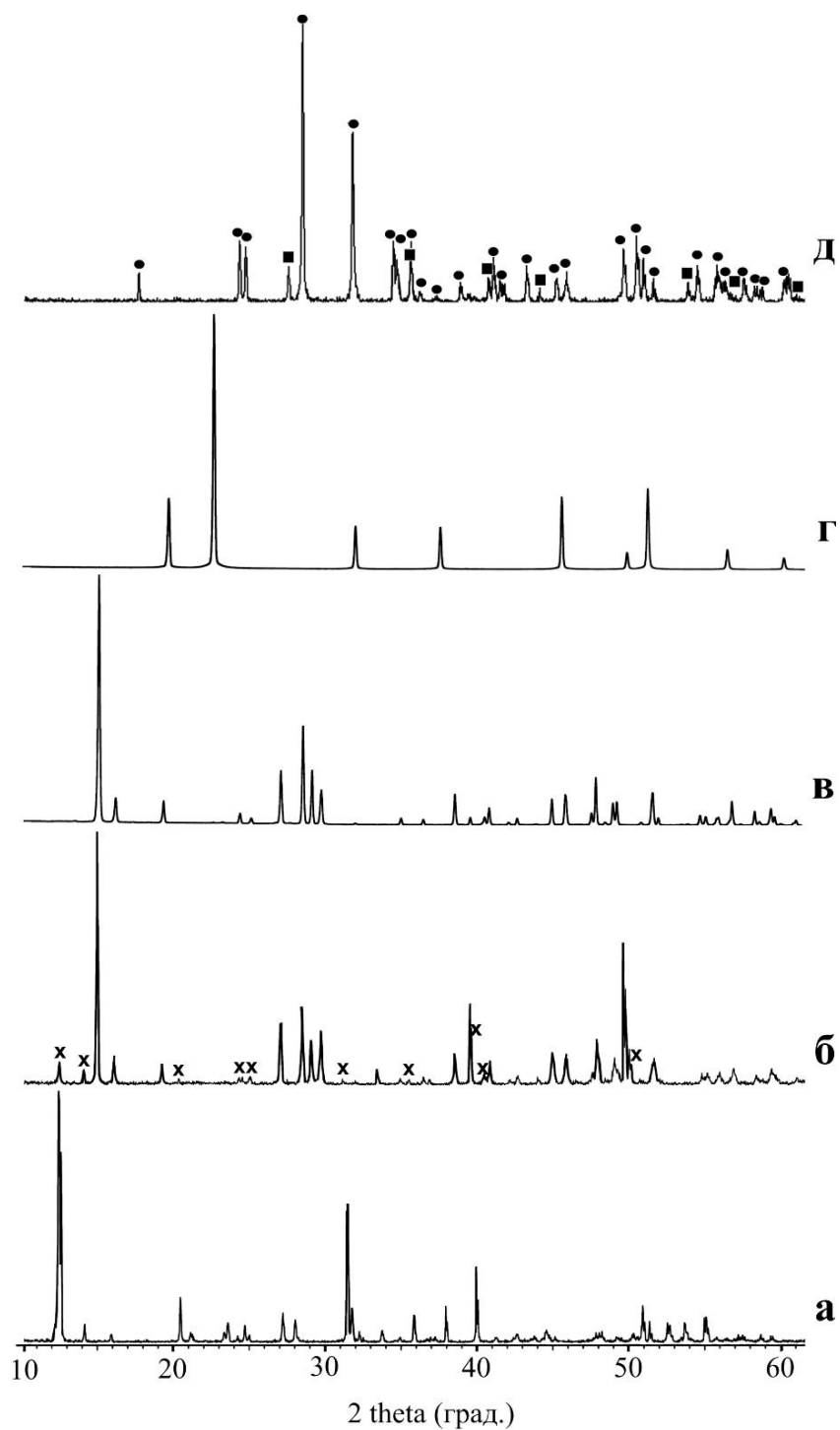


Рисунок П.1 – Рентгенограммы соединения I – **а** ($\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и продуктов нагревания I до 55°C – **б** (основная фаза – $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **х** – $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), до 130°C – **в** ($\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), до 250°C – **г** (MgZrF_6) и до 950°C – **д**:
• – ZrO_2 (монокл.) и **■** – MgF_2 (тетрагон.)

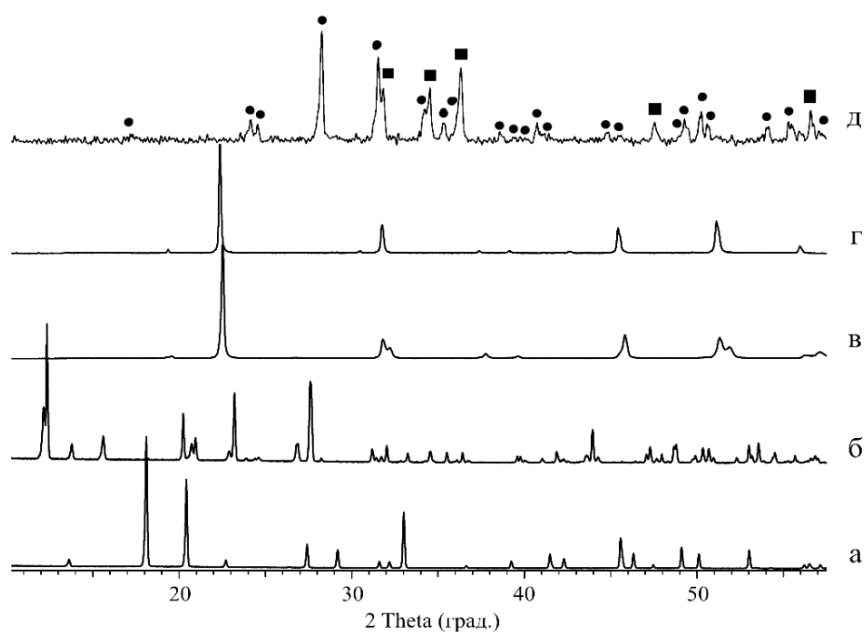


Рисунок П.2 – Рентгенограммы соединений $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (V) – а), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (IX) – б), ZnZrF_6 (VII) – в), ZnZrF_6 (VIII) – г) и продуктов их нагревания до температуры 850 °С – д):
 ● – ZrO_2 (монокл.) и ■ – ZnO (гекс.)

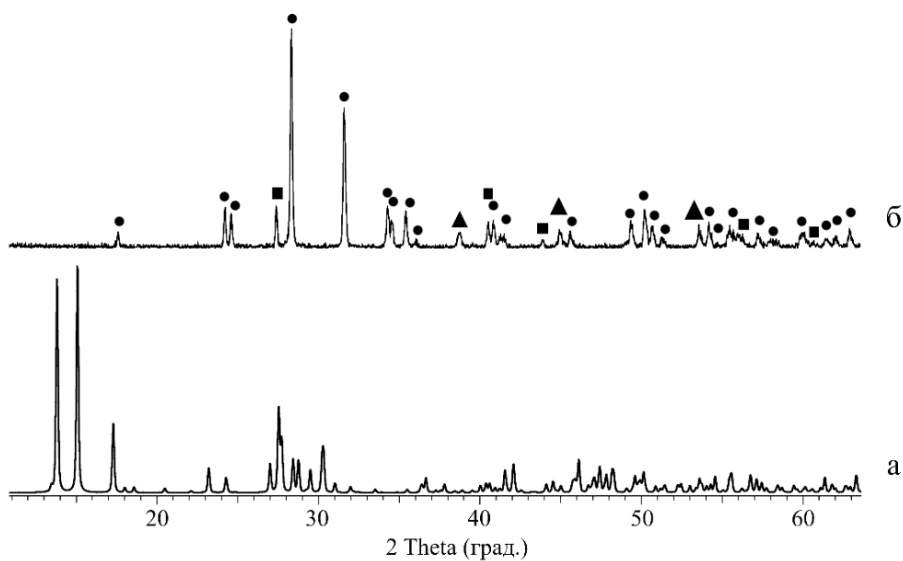


Рисунок П.3 – Рентгенограмма соединения $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XII) – а) и продуктов его нагревания до температуры до 750 °С – б):
 ● – ZrO_2 (монокл.), ■ – MgF_2 (тетрагон.) и ▲ – LiF (куб.)

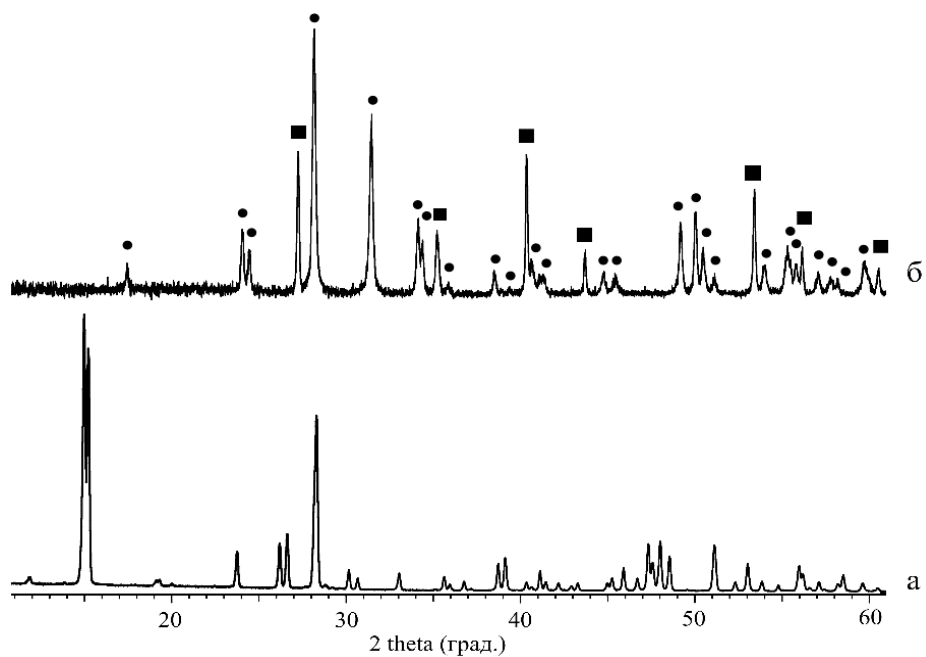


Рисунок П.4 – Рентгенограмма соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XIII) – **а**) и продуктов его нагревания до температуры до 700°C – **б**):
 ● – ZrO_2 (монокл.), ■ – MgF_2 (тетрагон.)

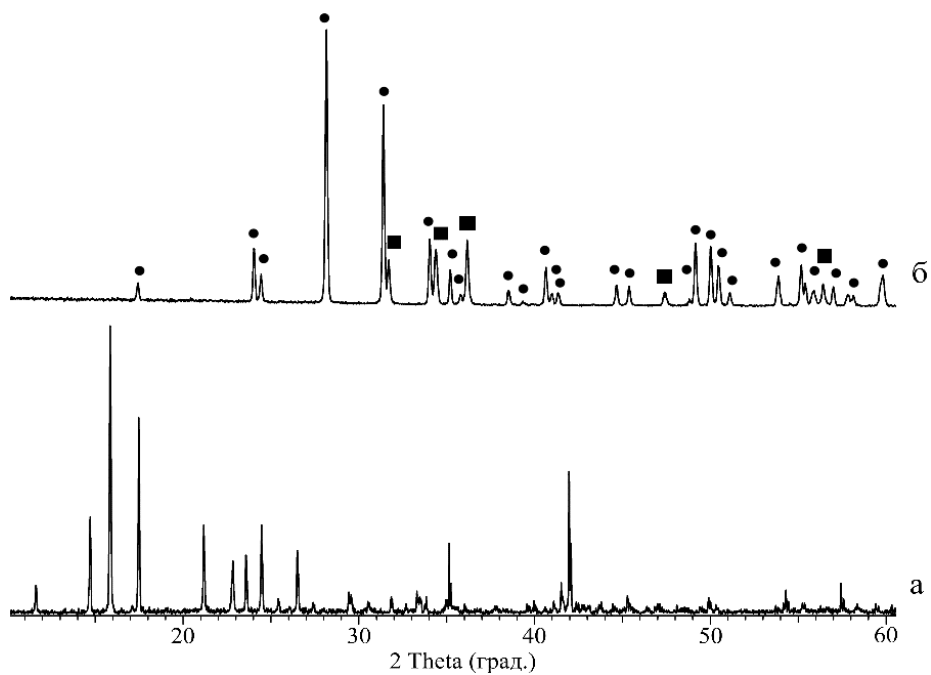


Рисунок П.5 – Рентгенограмма соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XV) – **а**) и продуктов его нагревания до температуры до 680°C – **б**):
 ● – ZrO_2 (монокл.), ■ – ZnO (гекс.)

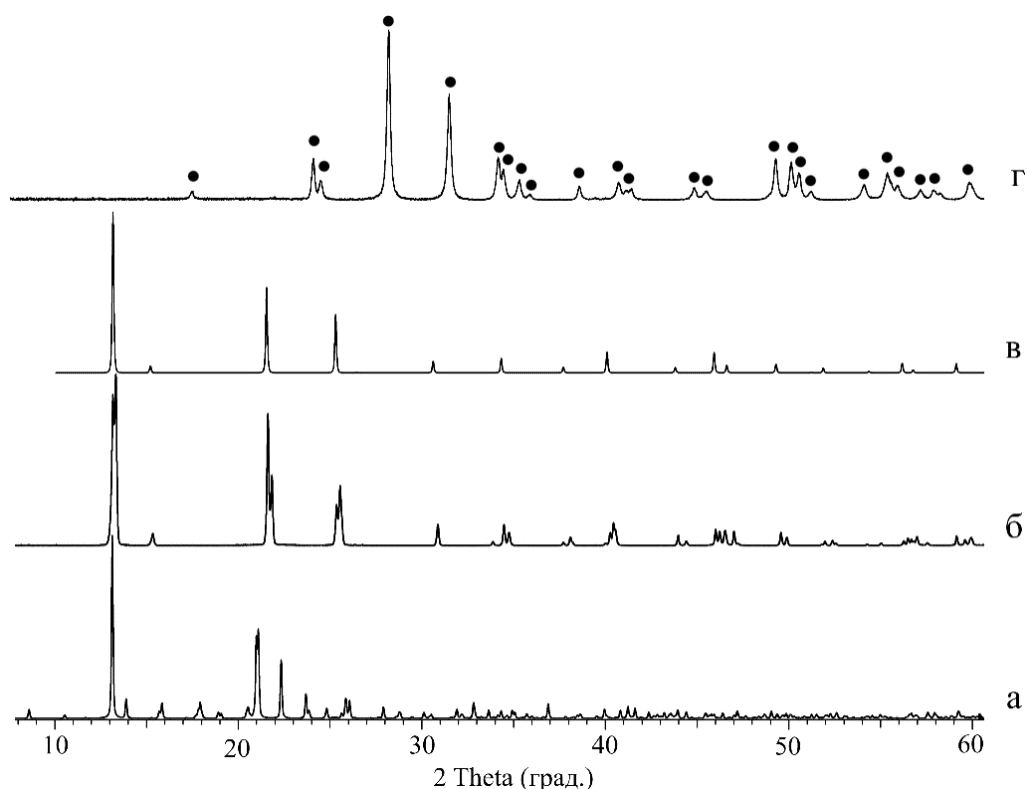


Рисунок П.6 – Рентгенограмма соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$ (XVII) – а), $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ (XVIII) – б), $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ (XIX) – в) и продуктов их нагревания до температуры 650°C – г): ● – ZrO_2 (монокл.)

Таблица П.1 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–IV

| Формула | $\alpha\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | $\beta\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | MgZrF_6 |
|--|---|--|--|------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Молекулярная масса | 319.61 | 319.61 | 265.56 | 229.5 |
| Излучение | Mo $K\alpha$ | Mo $K\alpha$ | Mo $K\alpha$ | Cu $K\alpha_1$ |
| Форма кристалла, размер, мм | Призма / $0.48 \times 0.43 \times 0.23$ | Призма / $0.33 \times 0.28 \times 0.18$ | Призма / $0.25 \times 0.23 \times 0.23$ | Ровный слой / 8×0.1 |
| $D_{\text{выч.}}$, г/см ³ | 2.506 | 2.516 | 2.956 | 3.045 |
| Область сбора данных по θ (°) | 2.815–34.980 | 3.155–43.001 | 3.37–31.39 | 10.0–95.0 |
| Интервалы h, k и l | –24/24, –12/12, –14/14 | –14/12, –15/16, 0/16 | –10/10, –15/16, –10/10 | – |
| Отражения [измеренные / независимые / c $I > 2\sigma(I)$] | 16223/ 1969 / 1913 | 5710 / 5710 / 5189 | 3165 / 524 / 452 | – |

| Окончание таблицы П.1 | | | | |
|---|-----------------|----------------|----------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| F(000) | 624 | 312 | 504 | 424 |
| Переменных уточнения | 94 | 150 | 29 | 36 |
| GooF | 1.141 | 1.067 | 1.165 | 3.39 |
| R_1, wR_2 (all data) | 0.0153, 0.0373, | 0.0172, 0.0395 | 0.0289, 0.0643 | $R_{(obs)} = 0.0254,$ $wR_{(obs)} = 0.036$ |
| $\Delta\rho_{min}, \Delta\rho_{max}$ ($e/\text{\AA}^3$) | -0.701, 0.853 | -0.580, 0.549 | -0.778, 0.739 | -0.46, 0.38 |

Таблица П.2 – Межатомные расстояния в структурах I–IV (Å)

| $\alpha\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I)* | | | | | |
|---|-------------|---------------------------|------------|----------------------------|------------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(1)···Zr(1) ⁱⁱⁱ | 3.72448(15) | Zr(1)–F(4) ⁱ | 2.0487(5) | Mg(1)–F(4) ^{iv} | 1.9625(5) |
| Zr(1)···Zr(1) ⁱⁱ | 3.74132(15) | Zr(1)–F(2) ⁱⁱ | 2.2007(4) | Mg(1)–F(4) | 1.9626(5) |
| Zr(1)–F(3) | 2.0169(5) | Zr(1)–F(2) | 2.2007(4) | Mg(1)–O(1) | 2.0386(11) |
| Zr(1)–F(3) ⁱ | 2.0169(5) | Zr(1)–F(1) ⁱⁱⁱ | 2.2057(3) | Mg(1)–O(2) | 2.0820(8) |
| Zr(1)–F(4) | 2.0487(5) | Zr(1)–F(1) | 2.2057(3) | Mg(1)–O(2) ^{iv} | 2.0820(8) |
| | | | | Mg(1)–O(3) | 2.1365(11) |
| $\beta\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II)** | | | | | |
| Zr(1)···Zr(1) ⁱ | 3.7031(3) | Zr(1)–F(5) | 2.0504(5) | Mg(1)–F(4) | 1.9624(5) |
| Zr(1)···Zr(1) ⁱⁱ | 3.7354(3) | Zr(1)–F(1) ⁱ | 2.1917(4) | Mg(1)–F(5) ⁱⁱ | 1.9688(5) |
| Zr(1)–F(6) | 2.0108(5) | Zr(1)–F(2) ⁱⁱ | 2.1954(4) | Mg(1)–O(1) | 2.0249(6) |
| Zr(1)–F(3) | 2.0231(5) | Zr(1)–F(2) | 2.2009(4) | Mg(1)–O(3) | 2.0741(6) |
| Zr(1)–F(4) | 2.0464(5) | Zr(1)–F(1) | 2.2113(4) | Mg(1)–O(2) | 2.0788(6) |
| | | | | Mg(1)–O(4) | 2.1461(6) |
| $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III)*** | | | | | |
| Zr(1)···Zr(1) ^v | 3.689(3) | Zr(1)–F(2) ⁱⁱⁱ | 2.0447(17) | Mg(1)–F(2) ^{vi} | 1.9615(17) |
| Zr(1)···Zr(1) ^{vi} | 3.689(3) | Zr(1)–F(1) | 2.1872(16) | Mg(1)–F(2) ^{vii} | 1.9615(17) |
| Zr(1)–F(2) | 2.0447(17) | Zr(1)–F(1) ⁱⁱⁱ | 2.1872(16) | Mg(1)–F(2) ^{viii} | 1.9615(17) |
| Zr(1)–F(2) ⁱ | 2.0447(17) | Zr(1)–F(1) ^{iv} | 2.1872(16) | Mg(1)–F(2) | 1.9616(17) |
| Zr(1)–F(2) ⁱⁱ | 2.0447(17) | Zr(1)–F(1) ^v | 2.1872(16) | Mg(1)–O(1) ^{viii} | 2.088(3) |
| | | | | Mg(1)–O(1) | 2.088(3) |

| MgZrF ₆ (IV) | | | |
|-------------------------|---------------|------------|---------------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(1)–F(1) | 2.0037(9) × 6 | Mg(1)–F(1) | 1.9664(9) × 6 |

Симметрические преобразования: * (i) $-x+1, y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iv) $x, -y+1, z$; ** (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; *** (i) $-x+2, -y+1, z$; (ii) $x, -y+1, -z+1/2$; (iii) $-x+2, y, -z+1/2$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$; (v) $x, -y+1, z-1/2$; (vi) $x, y, -z+1$; (vii) $-x+3/2, -y+1/2, z$; (viii) $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$.

Таблица П.3 – Водородные связи в структурах I–III (Å)

| α -MgZrF ₆ ·5H ₂ O (I)* | | | | |
|---|-----------|-----------|------------|-----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| D–H···A | D–H | H···A | D···A | ∠ DHA |
| O(1)–H(1)···F(3) ^x | 0.89(3) | 2.16(2) | 2.9056(11) | 140.2(6) |
| O(1)–H(1)···F(3) ^{xi} | 0.89(3) | 2.16(2) | 2.9056(11) | 140.2(6) |
| O(1)–H(2)···O(4) ⁱⁱ | 0.85(3) | 1.98(3) | 2.8256(18) | 171(2) |
| O(2)–H(3)···O(3) ^{vii} | 0.99(3) | 1.92(3) | 2.8767(12) | 162(3) |
| O(2)–H(4)···F(3) ^{ix} | 0.83(3) | 1.80(3) | 2.6120(9) | 167(3) |
| O(2)–H(5)···O(4) ^{viii} | 0.67(4) | 2.21(3) | 2.8175(11) | 151(4) |
| O(3)–H(6)···O(2) ^{vii} | 0.83(4) | 2.06(4) | 2.8767(12) | 172(3) |
| O(3)–H(7)···F(1) ^{vi} | 0.79(2) | 1.90(2) | 2.6985(11) | 177(2) |
| O(4)–H(8)···F(2) | 0.79(3) | 1.89(3) | 2.6828(14) | 178(3) |
| O(4)–H(9)···O(2) ^v | 0.68(4) | 2.20(4) | 2.8175(11) | 152(4) |
| β -MgZrF ₆ ·5H ₂ O (II)** | | | | |
| O(1)–H(1)···F(3) ⁱⁱⁱ | 0.773(16) | 2.108(16) | 2.8364(8) | 157.2(17) |
| O(1)–H(1)···F(6) ^{iv} | 0.773(16) | 2.463(17) | 3.0123(8) | 129.3(15) |
| O(1)–H(2)···O(5) ^v | 0.819(13) | 1.991(13) | 2.7971(8) | 167.8(12) |
| O(2)–H(3)···F(3) ^{vi} | 0.832(17) | 1.802(17) | 2.6188(8) | 166.5(15) |
| O(2)–H(4)···O(4) ^{vii} | 0.789(15) | 2.023(15) | 2.8071(8) | 172.1(15) |
| O(3)–H(5)···F(6) ^{viii} | 0.740(18) | 1.865(18) | 2.5994(8) | 172.1(18) |
| O(3)–H(6)···O(5) ^{ix} | 0.781(16) | 1.958(15) | 2.7157(8) | 163.3(16) |
| O(4)–H(7)···F(1) ^{xiii} | 0.842(13) | 1.843(13) | 2.6830(6) | 175.5(14) |
| O(4)–H(8)···O(3) ^{xiii} | 0.865(15) | 2.038(15) | 2.8910(8) | 168.8(13) |
| O(5)–H(9)···F(2) ^x | 0.819(15) | 1.855(15) | 2.6613(7) | 168.0(14) |
| O(5)–H(10)···O(2) ⁱⁱⁱ | 0.802(16) | 2.214(16) | 2.9582(8) | 154.6(14) |

| Окончание таблицы П.3 | | | | |
|--|---|---|----------|---|
| MgZrF ₆ ·2H ₂ O (III)*** | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| O(1)···F(1) ^{ix} | – | – | 2.844(4) | – |
| O(1)···F(1) | – | – | 2.978(4) | – |
| O(1)···F(2) ^x | – | – | 3.202(3) | – |
| O(1)···F(2) ^{xi} | – | – | 3.202(3) | – |

Симметрические преобразования: * (i) $-x+1, y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iv) $x, -y+1, z$; (v) $x-1/2, y-1/2, z-1$; (vi) $x+1/2, y-1/2, z$; (vii) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$;

(viii) $x+1/2, y+1/2, z+1$; (ix) $x+1/2, -y+3/2, z$; (x) $-x+3/2, y-1/2, -z+2$; (xi) $-x+3/2, -y+3/2, -z+2$;

** (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $-x, -y+1, -z$; (iv) $x-1, y, z-1$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $x, y+1, z$;

(vii) $-x, -y+2, -z+1$; (viii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (ix) $-x+1, -y+1, -z$; (x) $x+1, y, z$;

*** (ix) $-x+5/2, -y+1/2, -z+1$; (x) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (xi) $x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$.

Таблица П.4 – Кристаллографические параметры и основные параметры уточнения кристаллической структуры V

| Параметр | Значение |
|---|---|
| Формула | ZnZrF ₆ · 6H ₂ O |
| Молекулярная масса | 378.69 |
| $d_{\text{выч.}}$, г/см ³ | 2.246 |
| μ , мм ⁻¹ | 3.157 |
| F(000) | 552 |
| Форма кристалла | Призма (0.25 × 0.24 × 0.20 мм) |
| Область сбора данных по θ , град | 3.13–28.49 |
| Интервалы индексов отражений | $-13 \leq h \leq 6, 0 \leq k \leq 13, 0 \leq l \leq 13$ |
| Измерено отражений | 788 |
| Независимых отражений | 788 ($R_{\text{int}} = 0.0000$) |
| Отражений с $I > 2\sigma(I)$ | 776 |
| Переменных уточнения | 31 |
| BASF параметр | 0.04611(8) |
| Goof | 1.257 |
| R-факторы по всем отражениям | $R_1 = 0.0135, wR_2 = 0.0402$ |
| ρ (min/max), е/А ³ | – 0.250 / 0.213 |

Таблица П.5 – Межатомные расстояния в структуре V

| ZnZrF ₆ ·6H ₂ O | | | | |
|---|----------------|------------|----------------|-----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | |
| Zr(1)–F(1) | 2.0029(7) (×6) | Zn(1)–O(1) | 2.0781(9) (×6) | |
| Параметры водородных связей в структуре V | | | | |
| D–H···A | d(D–H) | d(H···A) | d(D···A) | (DHA) |
| O(1)–H(1)···F(1) ⁱ | 0.814(16) | 1.944(17) | 2.7510(11) | 170.6(16) |
| O(1)–H(2)···F(1) ⁱⁱ | 0.810(18) | 1.923(19) | 2.7310(12) | 176.0(17) |

Симметрические преобразования: (i) $-y+4/3, x-y+2/3, z+2/3$; (ii) $-x+y, -x+1, z+1$.

Таблица П.6 – Кристаллографические параметры и основные параметры уточнения кристаллической структуры VI

| Параметр | Значение |
|---|---------------------------------------|
| Формула | ZnZrF ₆ ·4H ₂ O |
| Молекулярная масса | 342.6 |
| ρ , г/см ³ | 2.643 |
| Форма образца, мм | Ровный слой / 8 × 0.04 |
| Область сбора данных по 2 θ , ° | 5.0 – 89.0 |
| F(000) | 328 |
| Переменных уточнения | 42 |
| Goof | 1.43 |
| R _p / R _{wp} ; R _(obs) / wR _(obs) | 0.0468/ 0.0622; 0.0243/ 0.0278 |

Таблица П.7 – Межатомные расстояния в структуре VI

| ZnZrF ₆ ·4H ₂ O | | | | |
|--|---------------|------------|---------------|-------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | |
| Zr(1)–F(1) | 2.013(6) (×2) | Zn(1)–F(1) | 2.075(6) (×2) | |
| Zr(1)–F(2) | 1.950(8) (×2) | Zn(1)–O(1) | 2.207(9) (×2) | |
| Zr(1)–F(3) | 2.054(9) (×2) | Zn(1)–O(2) | 2.024(9) (×2) | |
| Параметры водородных связей в структуре VI | | | | |
| D–H···A | d(D–H) | d(H···A) | d(D···A) | (DHA) |
| O(1)···F(2) ⁱ | - | - | 2.638(13) | - |
| O(1)···F(2) | - | - | 2.727(11) | - |
| O(2)···F(3) ⁱ | - | - | 2.765(12) | - |
| O(2)···F(3) | - | - | 2.722(12) | - |

Симметрические преобразования: (i) $1-x, 1-y, -z$.

Таблица П.8 – Кристаллографические параметры и основные параметры уточнения кристаллических структур VII и VIII

| Параметр | Значение | |
|---|---|---|
| | α -ZnZrF ₆ | β -ZnZrF ₆ |
| Формула | α -ZnZrF ₆ | β -ZnZrF ₆ |
| Молекулярная масса | 270.6 | 270.6 |
| ρ , г/см ³ | 3.608 | 3.528 |
| Форма образца, мм | Уложенный порошок в виде таблетки / 10 × 14 × 1 | Уложенный порошок в виде таблетки / 10 × 14 × 1 |
| Область сбора данных по 2 θ , ° | 5.0 – 90.0 | 5.0 – 90.2 |
| F(000) | 372 | 496 |
| Переменных уточнения | 26 | 24 |
| GooF | 2.34 | 2.03 |
| R _p / R _{wp} ; R _(obs) / wR _(obs) | 0.1057/ 0.1387; 0.0463/ 0.0597 | 0.0742/0.1033; 0.0162/0.0238 |

Таблица П.9 – Межатомные расстояния в структурах VII и VIII

| α -ZnZrF ₆ | | β -ZnZrF ₆ | |
|------------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(1)-F(1) | 1.989(5) (×6) | Zr(1)-F(1) | 1.987(3) (×6) |
| Zn(1)-F(1) | 2.025(5) (×6) | Zn(1)-F(1) | 2.006(3) (×6) |

Таблица П.10 – Кристаллографические параметры и основные параметры уточнения кристаллических структур IX и X

| Параметр | Значение | |
|---|--|--|
| | α -ZnZrF ₆ · 5H ₂ O | β -ZnZrF ₆ · 5H ₂ O |
| Формула | α -ZnZrF ₆ · 5H ₂ O | β -ZnZrF ₆ · 5H ₂ O |
| Молекулярная масса | 360.67 | 360.67 |
| $d_{\text{выч}}$, г/см ³ | 2.820 | 2.834 |
| μ , мм ⁻¹ | 4.148 | 4.168 |
| F(000) | 696 | 348 |
| Форма кристалла | Призма (0.27×0.22×0.19 мм) | Призма (0.26×0.25×0.20 мм) |
| Область сбора данных по θ , ° | 2.78 – 60.20 | 2.83 – 61.89 |
| Интервалы индексов отражений | $-37 \leq h \leq 37, -18 \leq k \leq 18, -21 \leq l \leq 16$ | $-18 \leq h \leq 16, -21 \leq k \leq 20, 0 \leq l \leq 21$ |
| Измерено отражений/ независимых/ с I > 2 σ (I) | 23075 / 6697 / 6198 | 7073/ 7073/ 6731 |
| Переменных уточнения | 70 | 119 |

| Окончание таблицы П.10 | | |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Параметр | Значение | Значение |
| BASF параметр | - | 0.500 |
| Goof | 1.113 | 1.087 |
| R-факторы по всем отражениям | $R_1 = 0.0230$, $wR_2 = 0.0611$ | $R_1 = 0.0171$, $wR_2 = 0.0468$ |
| ρ (min/max), $e/\text{Å}^3$ | - 1.153/1.626 | -1.029/0.597 |

Таблица П.11– Межатомные расстояния в структурах IX и X (Å)

| $\alpha\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (IX)* | | | | | |
|---|-----------|-----------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(1)–F(3) | 2.0224(6) | Zr(1)–F(2) ⁱⁱ | 2.2024(4) | Zn(1)–F(4) ^{iv} | 2.0399(5) |
| Zr(1)–F(3) ⁱ | 2.0224(6) | Zr(1)–F(2) | 2.2024(4) | Zn(1)–F(4) | 2.0399(5) |
| Zr(1)–F(4) | 2.0431(5) | Zr(1)–F(1) | 2.2085(4) | Zn(1)–O(1) | 2.026(1) |
| Zr(1)–F(4) ⁱ | 2.0430(5) | Zr(1)–F(1) ⁱⁱⁱ | 2.2085(4) | Zn(1)–O(2) | 2.0797(8) |
| Zr(1)···Zr(1) ^v | 3.7351(3) | Zr(1)···Zr(1) ^{vi} | 3.7426(3) | Zn(1)–O(2) ^{iv} | 2.0797(8) |
| | | | | Zn(1)–O(3) | 2.165(1) |
| $\beta\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (X)** | | | | | |
| Zr(1)–F(6) | 2.0164(6) | Zr(1)–F(1) ⁱ | 2.1975(4) | Zn(1)–F(4) | 2.0382(5) |
| Zr(1)–F(3) | 2.0296(6) | Zr(1)–F(2) ⁱⁱ | 2.1978(4) | Zn(1)–F(5) ⁱⁱ | 2.0477(5) |
| Zr(1)–F(4) | 2.0424(6) | Zr(1)–F(2) | 2.2018(5) | Zn(1)–O(1) | 2.0171(6) |
| Zr(1)–F(5) | 2.0431(6) | Zr(1)–F(1) | 2.2109(4) | Zn(1)–O(3) | 2.0766(7) |
| Zr(1)···Zr(1) ⁱⁱⁱ | 3.7242(3) | Zr(1)···Zr(1) ^{iv} | 3.7369(3) | Zn(1)–O(2) | 2.0753(6) |
| | | | | Zn(1)–O(4) | 2.1673(5) |

Симметрические преобразования: * (i) $-x+l, y, -z+l$; (ii) $-x+l, -y+l, -z+l$; (iii) $-x+l, -y+2, -z+l$; (iv) $x, -y+l, z$; (v) $l-x, 2-y, l-z$; (vi) $l-x, l-y, l-z$; ** (i) $-x+l, -y+l, -z+l$; (ii) $-x, -y+l, -z+l$; (iii) $l-x, l-y, l-z$; (iv) $-x, l-y, l-z$.

Таблица П.12 – Водородные связи в структурах IX и X (Å)

| $\alpha\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (IX)* | | | | |
|---|---------|---------|------------|--------------|
| D–H···A | D–H | H···A | D···A | \angle DHA |
| O(4)–H(9)···O(2) ^v | 0.64(4) | 2.21(5) | 2.8037(13) | 154(5) |
| O(4)–H(8)···F(2) ^{vii} | 0.72(4) | 1.95(4) | 2.6649(15) | 176(4) |
| O(3)–H(7)···F(1) ^{viii} | 0.86(3) | 1.83(3) | 2.6835(13) | 176(3) |
| O(3)–H(6)···O(2) ^{ix} | 0.80(4) | 2.07(3) | 2.8391(12) | 161(3) |
| O(2)–H(5)···O(4) ^x | 0.88(2) | 2.03(2) | 2.8037(13) | 147(3) |
| O(2)–H(4)···F(3) ^{xi} | 0.88(2) | 1.73(2) | 2.6002(10) | 166(3) |

| Окончание таблицы П.12 | | | | |
|---|---------|---------|------------|----------|
| D–H···A | D–H | H···A | D···A | ∠ DHA |
| O(2)-H(3)···O(3) ^{ix} | 0.91(2) | 1.95(2) | 2.8391(12) | 166(3) |
| O(1)-H(2)···O(4) ^{vi} | 0.78(3) | 2.03(3) | 2.799(2) | 170(3) |
| O(1)-H(1)···F(3) ^{xii} | 0.91(3) | 2.14(3) | 2.8958(14) | 139.9(6) |
| O(1)-H(1)···F(3) ^{xiii} | 0.91(3) | 2.14(3) | 2.8958(14) | 139.9(6) |
| β-ZnZrF ₆ ·5H ₂ O (X)** | | | | |
| O(1)-H(1)···F(3) ⁱⁱⁱ | 0.78 | 2.10 | 2.8280(9) | 156.8 |
| O(1)-H(2)···O(5) ^{iv} | 0.82 | 1.97 | 2.7691(9) | 166.7 |
| O(2)-H(3)···F(3) ^v | 0.83 | 1.79 | 2.6059(10) | 166.0 |
| O(2)-H(4)···O(4) ^{vi} | 0.79 | 1.99 | 2.7752(9) | 172.2 |
| O(3)-H(5)···F(6) ^{vii} | 0.74 | 1.85 | 2.5840(10) | 173.8 |
| O(3)-H(6)···O(5) ^{viii} | 0.78 | 1.94 | 2.6996(9) | 164.8 |
| O(4)-H(7)···F(1) ^{vii} | 0.84 | 1.83 | 2.6713(6) | 176.5 |
| O(4)-H(8)···O(3) ^{vii} | 0.87 | 2.00 | 2.8573(10) | 169.4 |
| O(5)-H(9)···F(2) ^{ix} | 0.82 | 1.84 | 2.6474(8) | 169.4 |
| O(5)-H(10)···O(2) ⁱⁱⁱ | 0.80 | 2.18 | 2.9275(10) | 154.7 |

Симметрические преобразования: * (v) $x-1/2, y-1/2, z$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+2$; (vii) $x, y, z+1$; (viii) $x+1/2, y-1/2, z$; (ix) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (x) $x+1/2, y+1/2, z$; (xi) $x+1/2, -y+3/2, z$; (xii) $-x+3/2, y-1/2, -z+2$; (xiii) $-x+3/2, -y+3/2, -z+2$; ** (iii) $-x, -y+1, -z$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $x, y+1, z$; (vi) $-x, -y+2, -z+1$; (vii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (viii) $-x+1, -y+1, -z$; (ix) $x+1, y, z$.

Таблица П.13 – Кристаллографические параметры и основные параметры уточнения кристаллической структуры XI

| Параметр | Значение |
|--------------------------------------|---|
| Формула | ZnZr ₂ F ₁₀ · 2H ₂ O |
| Молекулярная масса | 473.8 |
| $d_{\text{calc}}, \text{г/см}^3$ | 3.816 |
| Форма образца, мм | Ровный слой / 8×0.04 |
| 2θ range, ° | 5.0 – 102.0 |
| F(000) | 880 |
| Переменных уточнения | 32 |
| Goof | 3.34 |
| R_p/R_{wp} | 0.0639/0.0861 |
| $R_{\text{(obs)}}/wR_{\text{(obs)}}$ | 0.0472/0.0644 |

Таблица П.14 – Межатомные расстояния в структуре XI

| Связь | d, Å | Связь | d, Å | |
|---|-----------|-----------------|-----------|-------|
| Zr(1)–F(1) | 2.185(1) | Zr(1)–F(3) (×4) | 2.070(2) | |
| Zr(1)–F(1) ⁱ | 2.183(1) | Zn(1)–O(1) (×2) | 2.034(3) | |
| Zr(1)–F(2) (×2) | 2.0723(4) | Zn(1)–F(1) (×4) | 2.062(16) | |
| Возможные водородные связи в структуре XI | | | | |
| D–H···A | d(D–H) | d(H···A) | d(D···A) | ∠ DHA |
| O(1) ···F(1) ⁱⁱ | - | - | 2.738(2) | - |
| O(1) ···F(1) ⁱⁱⁱ | - | - | 2.738(2) | - |

Симметрические преобразования: (i) $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (ii) $-x, -y+2, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+2, -z+1$.

Таблица П.15 – Кристаллографические параметры и основные параметры уточнения кристаллических структур XII, XIII и XIV

| Параметр | Значение | | |
|---|--|--|--|
| | $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Молекулярная масса | 520.69 | 506.8 | 699.88 |
| Излучение | Mo $K\alpha$ | Cu $K\alpha_1$ | Mo $K\alpha$ |
| $d_{\text{выч.}}$, Г/см ³ | 2.948 | 2.8354 | 3.788 |
| μ , мм ⁻¹ | 1.999 | – | 6.938 |
| F(000) | 246 | 460 | 1261 |
| Форма кристалла, мм | Призма: (0.17×0.07×0.04) | Ровный слой (8×0.05) | Призма: (0.105×0.038×0.030) |
| Область сбора данных по θ , град | 3.08–45.05 | 5.0–90 | 2.260–26.466 |
| Интервалы индексов отражений | $-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 12, 0 \leq l \leq 14$ | – | $-15 \leq h \leq 16, -6 \leq k \leq 9, -15 \leq l \leq 15$ |
| Измерено отражений/ Независимых/с $I > 2\sigma(I)$ | 4891/4891/4015 | – | 7253 / 1124 / 1369 |
| Переменных уточнения | 115 | 58 | 123 |
| BASF | 0.48375(8) | – | – |
| Goof | 0.968 | 2.07 | 0.937 |
| R-факторы по всем отражениям | $R_1 = 0.0404,$ $wR_2 = 0.0651$ | $R_{(\text{obs})} = 0.0371,$ $wR_{(\text{obs})} = 0.0493$ | $R_1 = 0.0432,$ $wR_2 = 0.0871$ |
| ρ (min/max), e/Å ³ | – 1.296 / 1.442 | –0.63/0.66 | –0.934 / 1.412 |

Таблица П.16 – Межатомные расстояния в структуре XII

| Li ₂ Mg(ZrF ₆) ₂ ·4H ₂ O | | | | | |
|---|----------------|--------------------------|---------------|---------------------------|----------------|
| Zr-полиэдр | | Zr-полиэдр | | Mg-полиэдр | |
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(1)...Zr(1) ⁱ | 3.6450(3) | Zr(1)–F(3) | 2.0500(7) | Mg(1)–F(3) | 1.9506(7) (×2) |
| Zr(1)...Li(1) ⁱⁱ | 3.3480(3) | Zr(1)–F(4) | 2.0389(8) | Mg(1)–F(4) ⁱⁱⁱ | 1.9638(8) (×2) |
| Zr(1)–F(1) | 2.1883(7) (×2) | Zr(1)–F(5) | 2.0248(6) | Mg(1)–O(1) | 2.0551(11)(×2) |
| Zr(1)–F(2) | 2.1530(7) (×2) | Zr(1)–F(6) | 2.0315(7) | | |
| Li-полиэдр | | | | | |
| Li(1)...Li(1) ⁱⁱ | 3.037(6) | Li(1)–F(5) ⁱⁱ | 1.935(3) | Li(1)–O(2B) | 2.015(5) |
| Li(1)–F(6) ⁱ | 1.923(3) | Li(1)–F(1) ^{iv} | 2.104(2) (×2) | Li(1)–O(2A) | 2.016(3) |
| Параметры водородных связей в структуре XII | | | | | |
| D–H...A | d(D–H) | d(H...A) | d(D...A) | (DHA) | |
| O(1)–H(1)...F(6) ^v | 1.05(2) | 1.64(2) | 2.693 (1) | 172(2) | |
| O(1)–H(2)...O(2A) ⁱⁱ | 0.99(2) | 1.80(2) | 2.797(2) | 177(2) | |
| O(1)–H(2)...O(2B) ⁱⁱ | 0.99(2) | 1.88(2) | 2.857(5) | 166(2) | |
| O(2A)...F(2) ^{vi} | – | – | 2.911(1) | | |
| O(2B)...F(2) ^{vi} | – | – | 2.933(1) | | – |
| O(2A)...F(6) ⁱⁱ | – | – | 3.068(2) | | – |
| O(2B)...F(6) ⁱⁱ | – | – | 3.294(2) | | – |

Симметрические преобразования: (i) $-x, -y+2, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $-x, -y+2, -z+2$; (iv) $x, y-1, z-1$; (v) $x-1, y-1, z$; (vi) $-x+1, -y+2, -z+1$.

Таблица П.17 – Межатомные расстояния в структуре XIII

| (NH ₄) ₂ Mg(ZrF ₆) ₂ ·2H ₂ O | | | | | |
|---|---------------|------------|---------------|------------|---------------|
| Zr-полиэдр | | | Mg-полиэдр | | |
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(1)–F(1) | 2.175(3) (×2) | Zr(1)–F(3) | 2.053(3) (×2) | Mg(1)–F(3) | 2.035(3) (×4) |
| Zr(1)–F(2) | 2.229(3) (×2) | Zr(1)–F(4) | 2.032(2) (×2) | Mg(1)–O(1) | 2.090(6) (×2) |
| Параметры водородных связей в структуре XII | | | | | |
| D–H...A | d(D–H) | d(H...A) | d(D...A) | (DHA) | |
| O(1)...F(2) ⁱ | – | – | 2.827 (6) | – | |
| O(1)...F(2) ⁱⁱ | – | – | 2.767 (6) | – | |
| N(1)...F(3) | – | – | 2.910 (6) | – | |
| N(1)...F(3) ⁱⁱⁱ | – | – | 2.910 (6) | – | |

| Окончание таблицы П.17 | | | | |
|--------------------------------|--------|----------|-----------|-------|
| D–H···A | d(D–H) | d(H···A) | d(D···A) | (DHA) |
| N(1)···F(1) ^{iv} | - | - | 3.024 (8) | - |
| N(1)···F(1) ^v | - | - | 2.824 (7) | - |
| N(1)···F(3) ^{vi} (×2) | - | - | 2.703 (7) | - |

Симметрические преобразования: (i) $x+1/2, -y+1/2, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, y, -z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z$; (v) $x, y-1, z$; (vi) $-x+3/2, y-1/2, z$.

Таблица П.18 – Межатомные расстояния в структуре XIV

| Cs _{1.73} (H ₂ O) _{0.27} MgZr ₂ F _{11.73} ·2H ₂ O | | | |
|---|------------|------------------------------|------------|
| Zr-полиэдр | | | |
| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(1)–F(2B) | 1.84(2) | Zr(1)–F(6B) | 1.958(5) |
| Zr(1)–F(4) | 1.987(4) | Zr(1)–F(2A) | 2.037(8) |
| Zr(1)–F(8) | 2.047(3) | Zr(1)–F(7) | 2.057(3) |
| Zr(1)–F(1) | 2.180(2) | Zr(1)–F(3) | 2.185(2) |
| Zr(1)–F(6A) | 2.209(4) | Zr(1)–F(5) | 2.269(4) |
| Zr(1)···Zr(1) ⁱ | 3.6637(11) | Zr(1)···Zr(1) ⁱⁱ | 3.8557(11) |
| Mg-полиэдр | | | |
| Mg(1)–F(7) | 1.985(4) | Mg(1)–F(7) ⁱⁱ | 1.985(4) |
| Mg(1)–F(8) ⁱⁱⁱ | 1.957(4) | Mg(1)–F(8) ^{iv} | 1.957(4) |
| Mg(1)–O(1) | 2.050(8) | Mg(1)–O(2) | 2.071(8) |
| Cs-полиэдры | | | |
| Cs(1)–F(6A) | 2.935(8) | Cs(2)–O(2) | 3.067(8) |
| Cs(1)–F(2A) | 3.138(8)×2 | Cs(2)–F(7) | 3.242(3)×2 |
| Cs(1)–F(4) | 3.144(4)×2 | Cs(2)–F(2A) | 3.249(8)×2 |
| Cs(1)–F(1) | 3.163(5) | Cs(2)–F(3) | 3.031(4) |
| Cs(1)–F(4) | 3.272(4)×2 | Cs(2)–F(5) | 2.910(7) |
| Cs(1)–F(3) | 3.082(5) | Cs(2)–F(1) | 2.901(5) |
| Cs(1)–F(2B) | 3.48(2)×2 | Cs(2)–F(8) | 3.410(4)×2 |
| Возможная система водородных связей в структуре XIV | | | |
| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| O–H···F | O···F | O–H···F | O···F |
| O(1)···F(4) ^v | 2.858(7) | O(2)···F(2B) ^{viii} | 3.02(2) |
| O(1)···F(4) ^{vi} | 2.858(7) | O(3)···F(1) ^{vii} | 2.50(5) |
| O(1)···F(5) | 2.806(10) | O(3)···F(3) ^{ix} | 2.81(5) |
| O(2)···F(2A) ^{vii} | 2.616(11) | O(3)···F(7) ^{vii} | 2.95(3) |

| Окончание таблицы П.18 | | | |
|------------------------------|-----------|-----------------------------|---------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| O(2)···F(2A) ^{viii} | 2.616(11) | O(3)···F(7) ^{viii} | 2.95(3) |
| O(2)···F(2B) ^{vii} | 3.02(2) | | |

Симметрические преобразования: (i) $x, -y + 1/2, z$; (ii) $x, -y + 3/2, z$; (iii) $x - 1/2, y, -z + 3/2$; (iv) $x - 1/2, -y + 3/2, -z + 3/2$; (v) $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z$; (vi) $1/2 - x, 1 - y, 1/2 + z$; (vii) $1/2 - x, 1 - y, -1/2 + z$; (viii) $1/2 - x, 1/2 + y, -1/2 + z$; (ix) $1 - x, 1/2 + y, 1 - z$.

Таблица П.19 – Координаты атомов, заселенности их позиций (q) и изотропные эквивалентные температурные параметры для XIV

| Атом | x/a | y/b | z/c | Заселенность позиций (q) | $U(eq), \text{Å}^2$ |
|-------|------------|------------|------------|--------------------------|---------------------|
| Zr(1) | 0.36268(4) | 0.49395(7) | 0.73608(4) | 1 | 0.0153(2) |
| Cs(1) | 0.38298(4) | 0.7500 | 0.41087(5) | 1 | 0.0269 (2) |
| Cs(2) | 0.38960(8) | 0.7500 | 0.0640(1) | 0.7270(4) | 0.0361(4) |
| O(3) | 0.380(4) | 0.7500 | 0.104(3) | 0.2730(4) | 0.059(2) |
| Mg(1) | 0.1109(2) | 0.7500 | 0.7195(2) | 1 | 0.0174(6) |
| F(1) | 0.2757(3) | 0.2500 | 0.7186(4) | 1 | 0.019(1) |
| F(2A) | 0.3273(7) | 0.4382(8) | 0.8939(7) | 0.727(4) | 0.0240(2) |
| F(2B) | 0.332(2) | 0.509(3) | 0.882(2) | 0.273(4) | 0.035(5) |
| F(3) | 0.4485(3) | 0.2500 | 0.7619(4) | 1 | 0.0150(2) |
| F(4) | 0.3954(3) | 0.4396(5) | 0.5816(3) | 1 | 0.0325(9) |
| F(5) | 0.3455(5) | 0.7500 | 0.8318(6) | 0.7270(4) | 0.0213(1) |
| F(6A) | 0.3789(6) | 0.7500 | 0.6500(7) | 0.7270(4) | 0.0180(2) |
| F(6B) | 0.366(2) | 0.7500 | 0.708(2) | 0.2730(4) | 0.025(4) |
| F(7) | 0.2157(2) | 0.5634(4) | 0.7049(3) | 1 | 0.0245(8) |
| F(8) | 0.5085(3) | 0.5640(4) | 0.7689(3) | 1 | 0.0318(9) |
| O(1) | 0.1396(6) | 0.7500 | 0.8835(6) | 1 | 0.043(2) |
| O(2) | 0.0943(7) | 0.7500 | 0.5517(7) | 1 | 0.061(2) |

Таблица П.20 – Кристаллографические параметры и основные параметры уточнения кристаллической структуры XV

| Параметр | Значение |
|----------------------------------|--|
| Формула | $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Молекулярная масса | 619.99 |
| $d_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$ | 2.553 |
| $\mu, \text{мм}^{-1}$ | 2.893 |

| Окончание таблицы П.20 | |
|--|--|
| Параметр | Значение |
| F(000) | 592 |
| Форма кристалла, мм | Призма (0.31×0.25×0.07) |
| Область сбора данных по θ , град | 2.65 – 44.99 |
| Интервалы индексов отражений | $-13 \leq h \leq 11, -20 \leq k \leq 20, -23 \leq l \leq 23$ |
| Измерено отражений / независимых отражений | 27502/6640 ($R_{\text{int}} = 0.0178$) |
| Отражений с $I > 2\sigma(I)$ | 6042 |
| Переменных уточнения/Goof | 137/1.076 |
| R-факторы по всем отражениям | $R_1 = 0.0209, wR_2 = 0.0496$ |
| ρ (min/max), $e/\text{Å}^3$ | - 0.780/0.597 |

Таблица П.21 – Межатомные расстояния в структуре XV

| (NH ₄) ₂ Zn(ZrF ₆) ₂ ·6H ₂ O | | | | | |
|---|-----------|----------------------------|-----------|-----------------|-----------|
| Zr-полиэдр | | | | Zn-полиэдр | |
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(1)–F(1) | 2.0317(5) | Zr(1)–F(4) | 2.0722(4) | Zn(1)–O(1) (×2) | 2.0803(6) |
| Zr(1)–F(2) | 1.9759(5) | Zr(1)–F(5) | 2.0046(5) | Zn(1)–O(2) (×2) | 2.0990(6) |
| Zr(1)–F(3) | 2.1514(5) | Zr(1)–F(6) | 2.0661(5) | Zn(1)–O(3) (×2) | 2.1126(5) |
| Zr(1)–F(3) ⁱ | 2.1574(5) | Zr(1)...Zr(1) ⁱ | 3.6219(1) | | |
| Параметры водородных связей в структуре XV | | | | | |
| D–H...A | d(D–H) | d(H...A) | d(D...A) | (DHA) | |
| N(1)–H(8)...F(4) ⁱⁱ | 0.848(16) | 2.36(2) | 2.9015(9) | 121.8(15) | |
| N(1)–H(8)...F(6) ⁱⁱⁱ | 0.848(16) | 2.030(16) | 2.8625(8) | 166.9(18) | |
| N(1)–H(10)...F(5) ^{iv} | 0.836(18) | 2.003(17) | 2.7793(9) | 154.1(16) | |
| N(1)–H(7)...O(2) ^v | 0.776(17) | 2.235(18) | 2.9962(9) | 166.8(18) | |
| N(1)–H(9)...F(1) ^{vi} | 0.822(16) | 2.327(16) | 2.8813(9) | 125.3(14) | |
| O(1)–H(1)...F(1) ^{vii} | 0.824(19) | 1.848(19) | 2.6666(8) | 172.2(17) | |
| O(1)–H(2)...F(5) ^{viii} | 0.831(18) | 1.943(19) | 2.7396(8) | 160.2(16) | |
| O(2)–H(3)...F(4) ^{ix} | 0.862(17) | 1.809(17) | 2.6574(7) | 167.4(15) | |
| O(2)–H(4)...F(6) ^x | 0.813(17) | 1.927(17) | 2.6928(8) | 156.5(15) | |
| O(3)–H(5)...F(6) ^{xi} | 0.857(16) | 1.894(16) | 2.7108(7) | 158.6(14) | |
| O(3)–H(6)...F(4) ^{xii} | 0.794(16) | 1.943(16) | 2.7264(7) | 168.9(16) | |

Симметрические преобразования: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$;

(iii) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, -y+1, -z$; (vi) $-x+2, -y+1, -z+1$;

(vii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (viii) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (ix) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; (x) $-x+1, -y+1, -z+1$;

(xi) $-x+1, -y+1, -z+1$; (xii) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$.

Таблица П.22 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры XVI

| Параметр | Значение |
|---------------------------------------|--|
| Формула | LiK ₁₀ Zr ₆ F ₃₅ ·2H ₂ O |
| d _{выч.} , г/см ³ | 3.298 |
| μ, мм ⁻¹ | 3.280 |
| F(000) | 1536 |
| Форма кристалла | Призма (0.075×0.19×0.22 мм) |
| Область сбора данных по θ, град | 2.01–30.06 |
| Интервалы индексов отражений | – 10 ≤ h ≤ 10, –15 ≤ k ≤ 15, –0 ≤ l ≤ 28 |
| Измерено отражений | 10976 |
| Независимых отражений | 10976 (R _{int} = 0.0261) |
| Отражений с I > 2σ(I) | 10964 |
| Переменных уточнения | 489 |
| BASF параметр | 0.1592(8) |
| Goof | 1.029 |
| R-факторы по всем отражениям | R ₁ = 0.0280, wR ₂ = 0.0642 |
| ρ (min/max), е/Å ³ | – 0.707/ 0.836 |

Таблица П.23 – Межатомные расстояния в структуре XVI

| LiK ₁₀ Zr ₆ F ₃₅ ·2H ₂ O (XV) | | | | | |
|---|-----------|---------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Zr-полиэдры | | | | | |
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(1)...Zr(2) | 4.1449(5) | Zr(2)...Zr(3) | 4.0886(5) | Zr(5)...Zr(6) | 3.6691(5) |
| Zr(1)...Zr(4) | 4.2046(5) | Zr(3)...Zr(5) | 4.2065(5) | Zr(6)...Zr(4) ¹ | 3.6790(5) |
| Zr(1)–F(3) | 1.994(2) | Zr(3)–F(15) | 1.993(2) | Zr(5)–F(28) | 1.987(2) |
| Zr(1)–F(4) | 2.023(2) | Zr(3)–F(16) | 2.012(2) | Zr(5)–F(29) | 2.001(2) |
| Zr(1)–F(7) | 2.027(2) | Zr(3)–F(17) | 2.034(2) | Zr(5)–F(30) | 2.006(2) |
| Zr(1)–F(5) | 2.036(2) | Zr(3)–F(18) | 2.042(2) | Zr(5)–F(31) | 2.027(2) |
| Zr(1)–F(6) | 2.056(2) | Zr(3)–F(19) | 2.053(2) | Zr(5)–F(14) | 2.117(2) |
| Zr(1)–F(1) | 2.132(2) | Zr(3)–F(8) | 2.148(2) | Zr(5)–F(27) | 2.149(2) |
| Zr(1)–F(2) | 2.194(2) | Zr(3)–F(14) | 2.189(2) | Zr(5)–F(26) | 2.152(2) |
| Zr(2)–F(9) | 1.999(2) | Zr(4)–F(23) | 1.973(2) | Zr(6)–F(33) | 1.994(2) |
| Zr(2)–F(10) | 2.002(2) | Zr(4)–F(25) | 2.003(2) | Zr(6)–F(32) | 2.011(2) |

| Продолжение таблицы П.23 | | | | | |
|---------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(2)–F(11) | 2.013(2) | Zr(4)–F(22) | 2.019(2) | Zr(6)–F(35) | 2.020(2) |
| Zr(2)–F(12) | 2.054(2) | Zr(4)–F(24) | 2.059(3) | Zr(6)–F(34) | 2.023(2) |
| Zr(2)–F(13) | 2.055(2) | Zr(4)–F(2) | 2.111(2) | Zr(6)–F(26) | 2.146(2) |
| Zr(2)–F(8) | 2.160(2) | Zr(4)–F(21) | 2.117(2) | Zr(6)–F(20) ⁱ | 2.193(2) |
| Zr(2)–F(1) | 2.160(2) | Zr(4)–F(20) | 2.151(2) | Zr(6)–F(21) ⁱ | 2.277(2) |
| | | | | Zr(6)–F(27) | 2.284(2) |
| Li- и K-полиэдры | | | | | |
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Li(1)–F(13) | 1.976(7) | Li(1)–F(12) | 2.010(7) | Li(1)–F(18) ^v | 2.042(7) |
| Li(1)–F(19) ^v | 1.989(7) | Li(1)–F(6) ^{vii} | 2.039(8) | Li(1)–F(5) ^{vii} | 2.104(8) |
| K(1)–F(9) ⁱⁱ | 2.601(2) | K(4)–F(13) | 2.721(2) | K(7)–F(25) ^{ix} | 2.765(3) |
| K(1)–F(10) ⁱⁱⁱ | 2.630(3) | K(4)–F(23) ^{vii} | 2.804(3) | K(7)–F(15) | 2.798(2) |
| K(1)–F(12) ^{iv} | 2.648(2) | K(4)–F(28) ^v | 2.921(3) | K(8)–F(26) ^v | 2.602(3) |
| K(1)–F(3) ^{iv} | 2.651(3) | K(4)–F(30) ^v | 2.947(3) | K(8)–F(21) ^{vii} | 2.623(2) |
| K(1)–F(18) ⁱⁱ | 2.762(2) | K(4)–F(25) ^{vii} | 3.129(3) | K(8)–F(30) ^v | 2.754(2) |
| K(1)–O(2) | 2.784(3) | K(5)–F(11) ⁱⁱⁱ | 2.743(3) | K(8)–F(27) ⁱⁱⁱ | 2.844(3) |
| K(1)–F(6) ⁱⁱⁱ | 2.784(2) | K(5)–F(3) ^{viii} | 2.762(2) | K(8)–F(25) ^{vii} | 2.857(3) |
| K(1)–F(7) ^{iv} | 3.034(3) | K(5)–F(7) ⁱⁱ | 2.765(3) | K(8)–F(32) ⁱⁱⁱ | 2.883(3) |
| K(2)–F(20) ^{iv} | 2.594(2) | K(5)–F(18) ⁱⁱⁱ | 2.769(2) | K(8)–O(1) | 2.954(4) |
| K(2)–F(31) ⁱⁱⁱ | 2.622(2) | K(5)–F(10) ^{viii} | 2.778(3) | K(8)–F(29) ⁱⁱⁱ | 3.020(3) |
| K(2)–F(16) ⁱⁱⁱ | 2.646(3) | K(5)–F(12) ⁱⁱ | 2.842(2) | K(8)–F(35) ^v | 3.053(3) |
| K(2)–F(4) ⁱⁱ | 2.679(2) | K(5)–F(9) ⁱⁱ | 2.906(2) | K(9)–F(17) ⁱⁱⁱ | 2.553(3) |
| K(2)–F(22) ⁱⁱ | 2.796(3) | K(5)–F(16) ⁱⁱⁱ | 3.086(3) | K(9)–F(28) ^{vi} | 2.652(3) |
| K(2)–F(24) ^{iv} | 2.962(3) | K(6)–F(9) | 2.639(2) | K(9)–F(33) ^{vi} | 2.654(3) |
| K(2)–F(32) ^v | 3.021(2) | K(6)–F(11) ^{ix} | 2.706(3) | K(9)–F(35) ^v | 2.658(2) |
| K(3)–F(27) ^{vi} | 2.588(2) | K(6)–F(15) | 2.750(3) | K(9)–F(31) ⁱⁱⁱ | 2.769(3) |
| K(3)–F(29) | 2.639(2) | K(6)–F(6) ^{ix} | 2.766(2) | K(9)–F(29) ⁱⁱⁱ | 2.832(2) |
| K(3)–F(32) | 2.667(3) | K(6)–F(3) ^{vii} | 2.816(3) | K(9)–F(14) ⁱⁱⁱ | 2.937(3) |
| K(3)–F(22) ^{iv} | 2.735(3) | K(6)–F(23) ^{vii} | 2.842(3) | K(9)–F(22) ^{iv} | 3.050(3) |
| K(3)–F(35) ^v | 2.816(3) | K(6)–F(5) ^{vii} | 2.924(3) | K(10)–F(7) ^{iv} | 2.740(3) |
| K(3)–F(21) ^{iv} | 2.897(2) | K(6)–F(4) ^{ix} | 2.981(2) | K(10)–F(10) ⁱⁱⁱ | 2.752(3) |
| K(3)–F(31) ^{vi} | 3.160(3) | K(7)–F(30) | 2.519(2) | K(10)–F(13) ⁱⁱⁱ | 2.767(2) |
| K(4)–F(19) ^v | 2.664(2) | K(7)–F(23) ^{vii} | 2.638(3) | K(10)–F(16) ^{vi} | 2.808(3) |
| K(4)–O(1) | 2.692(3) | K(7)–F(4) ^{ix} | 2.650(2) | K(10)–F(24) ^{iv} | 2.845(3) |

| Окончание таблицы П.23 | | | | | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|---------------------------|----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| K(4)–O(1) | 2.692(3) | K(7)–F(4) ^{ix} | 2.650(2) | K(10)–F(24) ^{iv} | 2.845(3) |
| K(4)–F(5) ^{vii} | 2.707(2) | K(7)–F(19) | 2.748(2) | K(10)–F(8) ⁱⁱⁱ | 3.049(2) |
| K(4)–F(15) | 2.716(2) | K(7)–F(34) ^{vi} | 2.751(3) | K(10)–F(22) ^{iv} | 3.091(3) |
| | | | | K(10)–F(2) ^{iv} | 3.139(3) |

Симметрические преобразования: (i) $x+2, y, z+1$; (ii) $x, y, z+1$; (iii) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (iv) $x+1, y, z+1$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $-x+2, y+1/2, -z+1$; (vii) $-x, y+1/2, -z$; (viii) $-x, y+1/2, -z+1$; (ix) $-x+1, y+1/2, -z$.

Таблица П.24 – Кристаллографические параметры и основные параметры уточнения кристаллических структур XVII, XVIII и XIX

| Формула | $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot H_2O \cdot HF$ | $\alpha-[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$ | $\beta-[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$ |
|--|--|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Молекулярная масса | 391.54 | 353.51 | 353.51 |
| Форма кристалла/ размер, мм | Призма/ $0.25 \times 0.20 \times 0.10$ | Призма / $0.18 \times 0.16 \times 0.10$ | Призма / $0.15 \times 0.20 \times 0.25$ |
| $d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$ | 1.600 | 1.546 | 1.478 |
| Область сбора данных по $\theta, ^\circ$ | 1.59–42.77 | 3.01–30.68 | 5.08–30.64 |
| Интервалы индексов отражений | $-21 \leq h \leq 19, -48 \leq k \leq 48, -$ $20 \leq l \leq 21$ | $-11 \leq h \leq 11,$ $-11 \leq k \leq 11,$ $-28 \leq l \leq 28$ | $-16 \leq h \leq 16,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-16 \leq l \leq 16$ |
| F(000) | 1600 | 540 | 720 |
| Измерено отражений / независимых / с $I >$ $2\sigma(I)$ | 81564 / 11711 / 8524 | 4035 / 768 / 767 | 9291/160 / 160 |
| Параметры уточнения | 192 | 30 | 12 |
| BASF параметр | - | 0.0189(1) | - |
| Goof | 1.060 | 1.054 | 1.271 |
| R-факторы по всем отражениям | $R_1 = 0.0494,$ $wR_2 = 0.0727$ | $R_1 = 0.0207,$ $wR_2 = 0.0518$ | $R_1 = 0.0186,$ $wR_2 = 0.0587$ |
| ρ (min/max), $e/\text{Å}^3$ | -0.499/0.876 | -0.270/0.536 | -0.217 / 0.173 |

Таблица П.25 – Межатомные расстояния в структуре XVII

| [N(CH ₃) ₄] ₂ ZrF ₆ ·(H ₂ O·HF) | | | | | |
|--|-----------|-----------|--|-----------|----------------|
| Zr-полиэдр | | | [N(CH ₃) ₄]-тетраэдр | | |
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(1)–F(5) | 1.9847(5) | N(1)–C(1) | 1.4939(9) (×2) | N(3)–C(5) | 1.4972(9) (×2) |
| Zr(1)–F(6) | 1.9848(5) | N(1)–C(2) | 1.4956(9) (×2) | N(3)–C(6) | 1.4973(8) (×2) |
| Zr(1)–F(2) | 1.9934(5) | N(2)–C(4) | 1.4938(9) (×2) | N(4)–C(7) | 1.4929(9) (×2) |
| Zr(1)–F(3) | 1.9981(5) | N(2)–C(3) | 1.4956(9) (×2) | N(4)–C(8) | 1.4940(9) (×2) |
| Zr(1)–F(1) | 2.0267(5) | | | | |
| Zr(1)–F(4) | 2.0267(5) | | | | |
| Водородные связи в структуре XVII | | | | | |
| D–H···A | d(D–H) | d(H···A) | d(D···A) | (DHA) | |
| F(7)–H(11)···O(1) | 0.73(2) | 1.71(2) | 2.4327(9) | 178(2) | |
| O(1)–H(10)···F(4) | 0.798(14) | 1.838(14) | 2.6340(8) | 176.0(12) | |
| O(1)–H(9)···F(1) ^v | 0.751(14) | 1.904(14) | 2.6379(7) | 165.7(14) | |
| C(1)–H(1C)···F(2) ^{iv} | 0.98 | 2.32 | 3.2878(10) | 169.3 | |
| C(2)–H(2A)···F(1) ^{vi} | 0.98 | 2.46 | 3.4025(10) | 161.0 | |
| C(2)–H(2B)···F(2) ^{vii} | 0.98 | 2.48 | 3.4105(10) | 157.6 | |
| C(2)–H(2C)···F(6) ^{iv} | 0.98 | 2.39 | 3.3587(10) | 167.6 | |
| C(3)–H(3A)···F(6) ^{viii} | 0.98 | 2.36 | 3.3249(10) | 169.5 | |
| C(3)–H(3B)···F(3) ^{ix} | 0.98 | 2.46 | 3.4069(10) | 163.7 | |
| C(3)–H(3C)···F(1) ^v | 0.98 | 2.45 | 3.3772(10) | 157.6 | |
| C(4)–H(4A)···F(5) ^x | 0.98 | 2.36 | 3.3326(10) | 170.1 | |
| C(4)–H(4B)···F(4) ^{ix} | 0.98 | 2.47 | 3.4159(10) | 162.0 | |
| C(4)–H(4C)···F(3) ^{viii} | 0.98 | 2.42 | 3.3755(10) | 164.0 | |
| C(5)–H(5A)···F(3) ^{ix} | 0.98 | 2.45 | 3.3805(9) | 157.4 | |
| C(5)–H(5B)···F(6) ^{viii} | 0.98 | 2.43 | 3.3600(10) | 158.8 | |
| C(5)–H(5C)···F(5) ^{iv} | 0.98 | 2.40 | 3.3358(9) | 160.4 | |
| C(7)–H(7C)···F(7) ^{xi} | 0.98 | 2.44 | 3.3358(12) | 151.3 | |
| C(8)–H(8C)···F(7) ^{xii} | 0.98 | 2.52 | 3.3923(12) | 148.8 | |

Симметрические преобразования: (iv) $-x+1, y, -z+1/2$; (v) $-x, y, -z+1/2$; (vi) $x+1, y, z+1$; (vii) $-x+1, -y, -z+1$; (viii) $x, y, z+1$; (ix) $-x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (x) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (xi) $x, -y+1, z-1/2$; (xii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Таблица П.26 – Межатомные расстояния в структуре XVIII

| α -[N(CH ₃) ₄] ₂ ZrF ₆ (XVIII) | | | | | |
|---|-----------------|-----------|-----------------|-----------|----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(1)–F(1) | 1.9982(10) (×6) | N(1)–C(1) | 1.4938(17) (×3) | N(1)–C(2) | 1.496(3) |
| Контакты в структуре XIV | | | | | |
| D–H···A | d(D–H) | d(H···A) | d(D···A) | (DHA) | |
| C(1)–H(1A)···F(1) ⁱ | 0.98 | 2.39 | 3.3661(19) | 174.3 | |
| C(1)–H(1C)···F(1) ⁱⁱ | 0.98 | 2.34 | 3.2770(18) | 160.7 | |
| C(1)–H(1B)···F(1) ⁱⁱⁱ | 0.98 | 2.56 | 3.4586(18) | 153.1 | |
| C(2)–H(2B)···F(1) ^{iv} | 0.98 | 2.45 | 3.3903(14) | 159.8 | |

Симметрические преобразования: (i) $x-y+5/3, x+1/3, -z+1/3$; (ii) $-y+2, x-y+1, z$; (iii) $x+1, y, z$; (iv) $y, -x+y, -z$.

Таблица П.27 – Межатомные расстояния в структуре XIX

| β -[N(CH ₃) ₄] ₂ ZrF ₆ (XIX) | | | | |
|--|---------------|---|---------------|-------|
| Zr-полиэдр | | [N(CH ₃) ₄]-тетраэдры | | |
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | |
| Zr(1)-F(1) | 1.974(2) (×6) | N(1)-C(1) | 1.484(4) (×4) | |
| Контакты в структуре XVIII | | | | |
| D–H···A | d(D–H) | d(H...A) | d(D...A) | (DHA) |
| C(1)···F(1) | – | – | 3.425(2) | |

Таблица П.28 – Кристаллографические параметры и основные параметры уточнения кристаллической структуры XX

| Параметр | Значение |
|---|---|
| Формула | NH ₄ InZrF ₈ ·7H ₂ O |
| Молекулярная масса | 502.19 |
| Пр. группа | $P\bar{1}$ |
| Форма кристалла / размер, мм | Призма / 0.22 × 0.07 × 0.05 |
| D _{calc} , г/см ³ | 2.626 |
| Область сбора данных по θ , ° | 2.07–35.01 |
| Интервалы индексов отражений | –12 ÷ 10, –14 ÷ 12, –16 ÷ 16 |
| F(000) | 484 |
| Измерено отражений / независимых / $I > 2\sigma(I)$ | 5408/2941 |
| Параметры уточнения/Goof | 187/0.983 |
| R-факторы по всем отражениям | 0.0783, 0.0910 |
| ρ (min/max), е/Å ³ | 1.777–1.613 |

Таблица П.29 – Межатомные расстояния в структуре XX

| Zr-полиэдр | | | | In-полиэдр | | | |
|------------|----------|------------|----------|------------|----------|-------------------------|----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Zr(1)–F(2) | 2.059(1) | Zr(1)–F(7) | 2.165(2) | In(1)–O(3) | 2.153(2) | In(1)–F(8) ⁱ | 2.282(2) |
| Zr(1)–F(4) | 2.062(2) | Zr(1)–F(6) | 2.169(2) | In(1)–O(4) | 2.156(2) | In(1)–F(5) | 2.290(2) |
| Zr(1)–F(3) | 2.063(2) | Zr(1)–F(8) | 2.170(2) | In(1)–O(2) | 2.158(2) | In(1)–F(7) ⁱ | 2.301(2) |
| Zr(1)–F(1) | 2.065(2) | Zr(1)–F(5) | 2.171(1) | In(1)–O(1) | 2.166(2) | In(1)–F(6) | 2.304(2) |

Симметрические преобразования: i) x-1, y, z.

Водородные связи в структуре XX

| D–H···A | d(D–H) | d(H···A) | d(D···A) | (DHA) |
|---------------------------------------|---------|----------|----------|--------|
| O(1)–H(1)···F(1) ⁱ | 0.78(2) | 1.84(2) | 2.619(3) | 176(4) |
| O(1)–H(2)···F(3) ⁱⁱ | 0.77(2) | 1.86(2) | 2.599(2) | 162(3) |
| O(2)–H(3)···F(2) ⁱ | 0.85(2) | 1.77(2) | 2.606(3) | 168(4) |
| O(2)–H(4)···F(4) ⁱⁱⁱ | 0.85(2) | 1.75(2) | 2.593(2) | 170(3) |
| O(3)–H(5)···F(1) ⁱⁱ | 0.79(2) | 1.82(2) | 2.603(2) | 175(4) |
| O(3)–H(6)···F(3) | 0.79(2) | 1.83(2) | 2.617(3) | 168(4) |
| O(4)–H(7)···F(2) ⁱⁱⁱ | 0.82(2) | 1.78(2) | 2.595(2) | 175(3) |
| O(4)–H(8)···F(4) | 0.83(2) | 1.78(2) | 2.606(3) | 171(3) |
| O(5)/N(5)–H(9)···O(7) ^{iv} | 0.86 | 2.10 | 2.929(3) | 161 |
| O(5)/N(5)–H(10)···F(7) | 0.83 | 1.99 | 2.809(3) | 171 |
| O(6)/N(6)–H(11)···O(8) ^v | 0.73 | 2.24 | 2.950(3) | 164 |
| O(6)/N(6)–H(12)···F(8) ⁱ | 0.87 | 1.92 | 2.796(3) | 176 |
| O(7)/N(7)–H(13)···F(5) | 0.91 | 1.91 | 2.794(3) | 164 |
| O(7)/N(7)–H(14)···O(6) ^{vi} | 0.94 | 2.01 | 2.949(3) | 179 |
| O(8)/N(8)–H(15)···O(5) ^{vii} | 0.92 | 2.02 | 2.934(3) | 175 |
| O(8)/N(8)–H(16)···F(6) | 0.90 | 1.90 | 2.792(3) | 172 |
| O(5)/N(5)···O(6) | | | 2.820(4) | |
| O(6)/N(6)···O(5) | | | 2.820(4) | |
| O(7)/N(7)···O(7) ^{vi} | | | 2.826(4) | |
| O(8)/N(8)···O(8) ^{vii} | | | 2.876(4) | |

Симметрические преобразования: i) x-1, y, z; ii) -x+1, -y+1, -z+1; iii) -x+1, -y+1, -z+2;

iv) -x+1, -y+2, -z+1; v) -x+1, -y, -z+2; vi) x, y+1, z; vii) x, y-1, z.