

УДК 548.736:546.83'161

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНОКЛИННЫХ МОДИФИКАЦИЙ ТРИГИДРАТОВ ТЕТРАФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ**Р.Л. Давидович, М.А. Пушили, В.Б. Логвинова, А.В. Герасименко***Институт химии ДВО РАН, Владивосток*

E-mail: davidovich@ich.dvo.ru, pumalych@ich.dvo.ru

Статья поступила 17 мая 2012 г.

Впервые синтезирована и структурно исследована моноклиновая модификация $ZrF_4 \cdot 3H_2O$, изоструктурная $HfF_4 \cdot 3H_2O$. В отличие от триклинной модификации $ZrF_4 \cdot 3H_2O$, имеющей димерное строение, синтезированное соединение имеет полимерную структуру, которая образована из бесконечных цепей, составленных из групп $ZrF_6(H_2O)_2$, соединенных общими ребрами F...F. Уточнена кристаллическая структура $HfF_4 \cdot 3H_2O$, определенная ранее по фотометоду. Получены уточненные данные о геометрических характеристиках координационного полиэдра атома Hf и о системе водородных связей в структуре.

Ключевые слова: синтез, тетрафториды циркония и гафния, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, водородная связь.

Тetraфториды циркония и гафния образуют два типа гидратов: моногидраты и тригидраты. Изоструктурные соединения $ZrF_4 \cdot H_2O$ и $HfF_4 \cdot H_2O$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии с близкими параметрами элементарной ячейки [1, 2]. В отличие от соответствующих моногидратов тригидраты $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ и $HfF_4 \cdot 3H_2O$ имеют различную кристаллическую структуру. Описанные в литературе кристаллы $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ [3] принадлежат триклинной сингонии и образованы из дискретных димерных группировок $Zr_2F_8(H_2O)_6$, в которых атомы Zr связаны друг с другом общим ребром F...F.

Посредством водородных связей O—H...F и O—H...O димерные группировки $Zr_2F_8(H_2O)_6$ в структуре объединяются в трехмерную постройку. Структура $HfF_4 \cdot 3H_2O$ [4] полимерная. Основой моноклиновой кристаллической структуры $HfF_4 \cdot 3H_2O$ являются группы $HfF_6(H_2O)_2$, связанные общими ребрами F...F в полимерные цепи. Некоординированная атомами Hf молекула H_2O расположена между цепями. Тригидраты $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ и $HfF_4 \cdot 3H_2O$ являлись одним из немногих примеров неизоструктурности одинаковых по химическому составу соединений циркония и гафния, что неоднократно отмечалось в литературе.

В рамках проводимых систематических исследований химии и строения фторидных соединений циркония и гафния нами впервые синтезирована моноклиновая модификация $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ и определена ее кристаллическая структура. Полученное соединение изоструктурно моноклиновой модификации $HfF_4 \cdot 3H_2O$. Принимая во внимание, что кристаллическая структура $HfF_4 \cdot 3H_2O$ в работе [4] определена фотометодом с высоким фактором недостоверности (0,130) и что в работе отсутствуют координаты атомов водорода, нами повторно определена кристаллическая структура $HfF_4 \cdot 3H_2O$ по монокристаллу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кристаллов. В качестве исходных веществ для синтеза моноклинной модификации $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ (далее обозначенная как $\beta-ZrF_4 \cdot 3H_2O$) служили соединения $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ (триклинная модификация, обозначенная как $\alpha-ZrF_4 \cdot 3H_2O$), а также комплексный фторид циркония состава $[(CH_3)_4N]_2[Zr_2F_{10}(H_2O)_2]$, имеющий, как и $\alpha-ZrF_4 \cdot 3H_2O$, димерное строение [5]. Соединение $\alpha-ZrF_4 \cdot 3H_2O$ получено взаимодействием ZrO_2 с фтористоводородной кислотой (1:1) с последующим испарением раствора при комнатной температуре и кристаллизацией вещества. Данная модификация всегда кристаллизуется из фторидного раствора в виде хорошо ограниченных сравнительно крупных кристаллов, устойчивых на воздухе даже при длительном хранении. Синтез $[(CH_3)_4N]_2[Zr_2F_{10}(H_2O)_2]$ описан в [6].

С целью определения условий получения $\beta-ZrF_4 \cdot 3H_2O$ изучено взаимодействие $\alpha-ZrF_4 \cdot 3H_2O$ и $[(CH_3)_4N]_2[Zr_2F_{10}(H_2O)_2]$ с раствором хлористоводородной кислоты различной концентрации. К навеске исходного соединения $\alpha-ZrF_4 \cdot 3H_2O$ или $[(CH_3)_4N]_2[Zr_2F_{10}(H_2O)_2]$, помещенной в платиновой чашке, добавляли раствор хлористоводородной кислоты с различным отношением $H_2O:HCl$ от 4:1 до 1:4. Полученные растворы упаривали на водяной бане примерно до половины первоначального объема и оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько суток кристаллические вещества отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом на воронке Бюхнера, промывали на воронке небольшим количеством ацетона и сушили на воздухе в течение 8—10 ч.

Индивидуальность синтезированного соединения устанавливали методами рентгенофазового и ИК спектроскопического анализов. Состав соединения $\beta-ZrF_4 \cdot 3H_2O$ установлен при определении его кристаллической структуры.

Необходимые для рентгеноструктурного исследования кристаллы моноклинной модификации $HfF_4 \cdot 3H_2O$ получены перекристаллизацией $NHfF_5 \cdot 2H_2O$ ($HfF_4 \cdot HF \cdot 2H_2O$, $(H_3O)HfF_5 \cdot H_2O$) из раствора HCl ($H_2O:HCl$ 3:1). Синтез $NHfF_5 \cdot 2H_2O$ проводили согласно [2].

Рентгеновские исследования $\beta-ZrF_4 \cdot 3H_2O$ и моноклинной модификации $HfF_4 \cdot 3H_2O$ выполнены на дифрактометре Bruker Карра APEX2 CCD (MoK_{α} -излучение, графитовый монохроматор) с двойниковых кристаллов при расстоянии кристалл—детектор 60 мм. В обоих кристаллах домены ориентированы относительно друг друга под углом 180° в направлении векторов обратного пространства $[0\ 0\ 1]^*$. Для соединения $\beta-ZrF_4 \cdot 3H_2O$ от первого домена были получены 3951 рентгеновское отражение (858 независимых) и 3874 (825 независимых) отражений от второго домена. От обоих доменов получены 1962 (470 независимых) перекрывающихся отражений. Для соединения $HfF_4 \cdot 3H_2O$ 8536 рентгеновских отражений были получены от первого домена (1618 независимых), 8347 (1577 независимых) — от второго домена и 3348 (659 независимых) отражений были перекрывающимися от двух доменов.

Все рефлексы были объединены и обработаны в *HKLF* 5 файлы, используемые для уточнения. Окончательные уточнения структур проведены по экспериментальным данным первых доменов. *BASF* параметры, уточненные в *SHELXTL/PC*, равны 0,285(2) и 0,348(1) соответственно. Положения атомов водорода молекул H_2O определены из разностных синтезов электронной плотности и уточнены с изотропным тепловым параметром $U_{iso}(H)$, равным $1,5U_{eq}(O)$ соответствующего атома кислорода.

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур приведены в табл. 1, координаты атомов и их изотропные эквивалентные тепловые параметры — в табл. 2. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены в пакете программ APEX 2 [7]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам *SHELXTL/PC* [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование взаимодействия $\alpha-ZrF_4 \cdot 3H_2O$ с раствором хлористоводородной кислоты показало, что при всех исследованных отношениях $H_2O:HCl$ из раствора кристаллизуется исход-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединений I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Соединение		
<i>M</i>	221,27	308,54
Температура, К	170(1)	170(1)
Излучение λ , Å	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, $P2_1/c$	Моноклинная, $P2_1/c$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	6,7414(3), 10,4462(4), 7,7492(3)	6,7115(2), 10,4067(3), 7,7290(2)
β , град.	100,547(3)	100,3980(10)
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	536,49(4); 4	530,96(3); 4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,739	3,860
μ , мм ⁻¹	2,071	19,668
<i>F</i> (000)	424	552
Размер кристалла, мм	0,20×0,25×0,35	0,11×0,15×0,36
Область сбора данных по θ , град.	3,07—26,92	3,09—33,14
Интервалы индексов	$-8 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 9$	$-10 \leq h \leq 10$, $-16 \leq k \leq 16$, $-11 \leq l \leq 11$
Измер. / независ. отражений	9787 / 1152	11133 / 2009
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	994	2003
Число переменных уточнения	92	93
GOOF	1,084	1,326
<i>R</i> -фактор по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R1 = 0,0297$, $wR2 = 0,0608$	$R1 = 0,0235$, $wR2 = 0,0650$
<i>R</i> -фактор по всем отражениям	$R1 = 0,0396$, $wR2 = 0,0637$	$R1 = 0,0235$, $wR2 = 0,0650$
Коэффициент экстинкции	Не уточнялся	0,0082(7)
Остаточная эл. пл. (min / max), е/Å ³	-0,676 / 0,667	-2,877 / 2,463

ное соединение. Соединение $\beta\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получено при перекристаллизации $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 \cdot [\text{Zr}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ из раствора HCl с отношением $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$ 1:4. При других отношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$ в качестве твердой фазы образуется $\alpha\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Соединение $\beta\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выделяется из раствора в виде небольших призматических кристаллов. На воздухе они постепенно разлагаются, покрываясь белым налетом.

Рентгеноструктурное исследование соединений $\beta\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) подтвердило их изоструктурность (см. табл. 1). Повторное исследование кристаллической структуры $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ находится в согласии с ранее определенной структурой [4], за исключением геометрических характеристик полиэдра атома Hf и длин водородных связей.

Как и кристаллическая структура $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, структура $\beta\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ полимерная. Асимметричная часть структуры I содержит атом Zr, четыре атома F и три молекулы H_2O . Атомы фтора, две из трех молекул H_2O и два симметрично эквивалентных атома фтора входят в координационную сферу атома Zr, формируя вокруг него координационный полиэдр в форме слегка искаженной квадратной антипризмы (рис. 1). В отличие от кристаллической

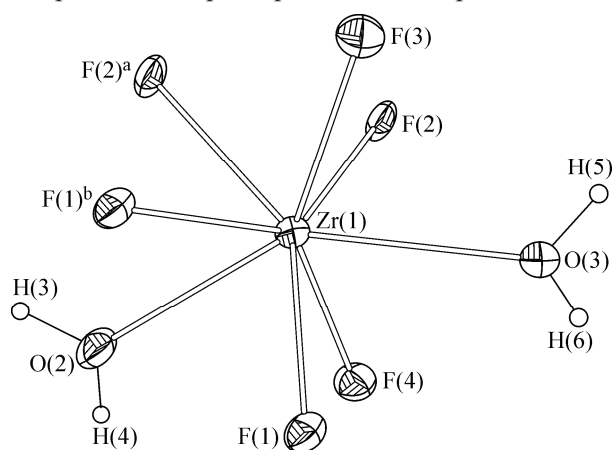


Рис. 1. Строение координационного полиэдра атома Zr в структуре I

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и их изотропные эквивалентные температурные параметры для соединений **I** и **II**

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
I				
Zr(1)	0,25814(6)	0,04371(4)	0,04010(5)	0,00979(12)
F(1)	-0,0270(4)	0,0790(2)	0,1048(3)	0,0131(5)
F(2)	0,5641(4)	0,1023(2)	0,0489(3)	0,0143(5)
F(3)	0,2384(4)	0,0922(3)	-0,2139(3)	0,0180(6)
F(4)	0,3493(4)	0,1021(3)	0,2925(3)	0,0162(6)
O(1)	0,2498(6)	0,6338(3)	0,0653(4)	0,0202(7)
O(2)	0,2403(5)	-0,1253(3)	0,2083(5)	0,0194(8)
O(3)	0,2215(5)	0,2528(3)	0,0238(5)	0,0179(8)
H(1)	0,370(9)	0,623(6)	0,111(8)	0,030
H(2)	0,199(9)	0,580(6)	0,113(8)	0,030
H(3)	0,233(9)	-0,192(6)	0,162(8)	0,029
H(4)	0,261(8)	-0,125(6)	0,314(8)	0,029
H(5)	0,253(9)	0,296(6)	-0,045(8)	0,027
H(6)	0,239(9)	0,292(6)	0,104(8)	0,027
II				
Hf(1)	0,25793(2)	0,043820(13)	0,040149(18)	0,01030(7)
F(1)	-0,0283(4)	0,0785(2)	0,1045(3)	0,0137(4)
F(2)	0,5646(4)	0,1012(2)	0,0498(3)	0,0146(4)
F(3)	0,2405(4)	0,0922(3)	-0,2141(3)	0,0180(5)
F(4)	0,3485(4)	0,1026(3)	0,2927(3)	0,0155(4)
O(1)	0,2518(6)	0,6331(4)	0,0649(5)	0,0211(6)
O(2)	0,2412(6)	-0,1255(3)	0,2072(4)	0,0203(6)
O(3)	0,2222(5)	0,2517(3)	0,0251(4)	0,0160(5)
H(1)	0,363(7)	0,610(8)	0,086(12)	0,032
H(2)	0,187(11)	0,587(7)	0,108(11)	0,032
H(3)	0,222(12)	-0,188(5)	0,153(10)	0,030
H(4)	0,239(13)	-0,126(8)	0,307(6)	0,030
H(5)	0,263(11)	0,288(7)	-0,047(8)	0,024
H(6)	0,248(12)	0,292(7)	0,110(7)	0,024

ской структуры α -ZrF₄·3H₂O (**III**), в которой полиэдры атома Zr связаны общими ребрами F...F в дискретные димерные группировки [Zr₂F₈(H₂O)₆], в структуре **I** полиэдры объединены друг с другом посредством общих ребер F...F в изолированные бесконечные вдоль оси *a* цепи состава [ZrF₄(H₂O)₂]_∞⁰. Между цепями расположены молекулы H₂O, не входящие в координацию центрального атома. Часть полимерной цепи в структуре **I** представлена на рис. 2. Межатомные расстояния Zr...Zr в полимерной цепи структуры **I** равны 3,5414(9)

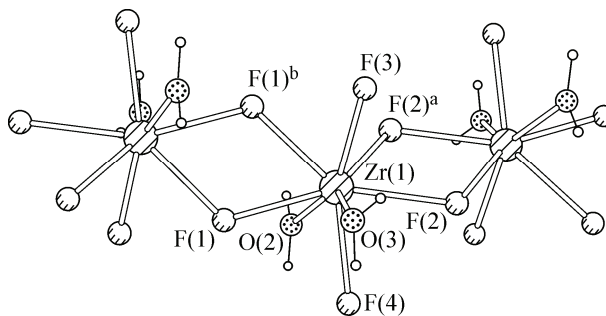


Рис. 2. Часть полимерной цепи в структуре **I**

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния Zr(Hf)—F и Zr(Hf)—O (Å) в структурах I и II

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
I					
Zr(1)...Zr(1) ^b	3,5414(9)	Zr(1)—F(1)	2,106(3)	Zr(1)—F(1) ^b	2,166(3)
Zr(1)...Zr(1) ^a	3,5491(9)	Zr(1)—F(2) ^a	2,131(2)	Zr(1)—O(3)	2,199(3)
Zr(1)—F(3)	2,013(2)	Zr(1)—F(2)	2,140(3)	Zr(1)—O(2)	2,211(3)
Zr(1)—F(4)	2,033(2)				
II					
Hf(1)...Hf(1) ^b	3,5253(3)	Hf(1)—F(1)	2,101(2)	Hf(1)—F(1) ^b	2,150(2)
Hf(1)...Hf(1) ^a	3,5360(3)	Hf(1)—F(2) ^a	2,116(2)	Hf(1)—O(3)	2,178(3)
Hf(1)—F(3)	2,011(3)	Hf(1)—F(2)	2,132(3)	Hf(1)—O(2)	2,199(3)
Hf(1)—F(4)	2,031(2)				

Коды симметрии: ^a $-x+1, -y, -z$; ^b $-x, -y, -z$.

и 3,5491(9) Å, в структуре II расстояния Hf...Hf в цепи составляют 3,5253(3) и 3,5363(3) Å (табл. 3).

Соответствующие межатомные расстояния Zr(Hf)—F в полиэдрах центрального атома кристаллических структур I и II имеют практически одинаковые значения. Незначительно отличаются лишь расстояния Zr(Hf)—O, которые в полиэдре атома Hf меньше на 0,02 Å (см. табл. 3). Длины мостиковых связей Zr(Hf)—F(1)(F(2)) в структурах I и II лежат в интервале 2,101(2)—2,166(3) Å, что, примерно, на 0,1 Å длиннее концевых связей Zr(Hf)—F(3)(F(4)).

Представляло интерес сопоставить длины связей в координационном полиэдре атома Zr в исследованной структуре I с соответствующими длинами связей в полиэдре Zr в структуре III [4]. В структурах I и III длины концевых связей Zr—F имеют практически одинаковые значения: 2,013(2), 2,033(2) Å в I и 1,996(4), 1,999(4), 2,032(3) Å в III. Несколько длиннее мостиковые связи Zr—F(2)(2') (2,118(1) и 2,214(3) Å) в структуре III по сравнению с соответствующими длинами мостиковых связей в структуре I (2,106(3)—2,166(3) Å). По сравнению со структурой I в структуре III существенно увеличены длины связей Zr—O, лежащие в интервале 2,263(5)—2,323(5) Å. В структуре I эти расстояния равны 2,199(3) и 2,211(3) Å.

Координированные и свободная молекулы H₂O участвуют в образовании разветвленной системы водородных связей. Длины соответствующих водородных связей в структурах I и II практически равны (табл. 4). Ниже обсуждаются данные только для структуры I.

Некоординированная центральным атомом молекула H₂O(1), выступая в качестве донора, образует водородные связи с концевыми атомами F(3) и F(4), причем водородная связь, образованная молекулой H₂O(1) с атомом F(3) (2,925(4) Å), существенно длиннее водородной связи с атомом F(4) (2,746(4) Å) (см. табл. 4). Молекула H₂O(1) одновременно является акцептором водородных связей от координированной молекулы H₂O(2). Длины водородных связей O(2)—H(4)...O(1)^c и O(2)—H(3)...O(1)^c равны и составляют 2,755(5) Å. Вторая координированная молекула H₂O(3) образует сравнительно прочные водородные связи с концевыми атомами F(3) и F(4), равные 2,584(4) и 2,611(4) Å соответственно.

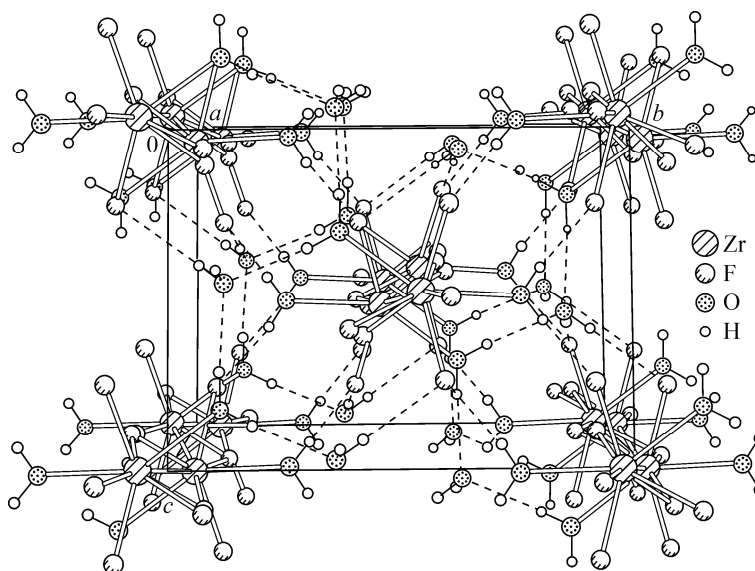
Прочные водородные связи реализуются также в кристаллической структуре III. Координированные молекулы H₂O(1) и H₂O(2) образуют водородные связи только с атомами F, лежащие в интервале 2,602(5) и 2,708(6) Å, а молекула H₂O(3) образует одну водородную связь с атомом F (2,633(6) Å), а вторую водородную связь с атомом кислорода молекулы H₂O(1) (2,809(7) Å).

Т а б л и ц а 4

Геометрические параметры водородных связей в структурах I и II

Связь D—H...A	Расстояние, Å			Угол ДНА, град.	Связь D—H...A	Расстояние, Å			Угол ДНА, град.
	D—H	H...A	D...A			D—H	H...A	D...A	
	I				II				
O(1)—H(2)...F(3) ^c	0,78(6)	2,23(6)	2,925(4)	148(6)	O(1)—H(2)...F(3) ^c	0,76(4)	2,31(7)	2,910(5)	137(8)
O(1)—H(1)...F(4) ^d	0,83(6)	1,92(6)	2,746(4)	178(6)	O(1)—H(1)...F(4) ^d	0,77(4)	1,99(5)	2,728(4)	159(9)
O(2)—H(4)...O(1) ^e	0,81(6)	1,96(6)	2,757(5)	167(6)	O(2)—H(4)...O(1) ^e	0,77(4)	1,98(4)	2,754(5)	176(9)
O(2)—H(3)...O(1) ^e	0,78(6)	1,98(6)	2,754(5)	172(6)	O(2)—H(3)...O(1) ^e	0,77(4)	2,01(4)	2,749(5)	162(8)
O(3)—H(6)...F(3) ^c	0,74(6)	1,86(6)	2,584(4)	169(6)	O(3)—H(6)...F(3) ^c	0,77(4)	1,83(5)	2,574(4)	164(8)
O(3)—H(5)...F(4) ^f	0,76(6)	1,85(6)	2,611(4)	176(6)	O(3)—H(5)...F(4) ^f	0,76(4)	1,85(4)	2,606(4)	171(9)

Коды симметрии: ^c $x, -y+1/2, z+1/2$; ^d $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; ^e $x, y-1, z$; ^f $x, -y+1/2, z-1/2$.

Рис. 3. Проекция кристаллической структуры I на плоскость ac

Посредством водородных связей O—H...F и O—H...O полимерные цепи в структурах I и II, как и димерные группы в III, объединяются в трехмерное образование (рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kojić-Prodić B., Gabela F., Ružić-Toroš Ž., Šljukić M. // Acta Crystallogr. – 1981. – **V37**, N 11. – P. 1963 – 1965.
2. Gaudreau B. // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. – 1966. – **263C**. – P. 67 – 70.
3. Gabela F., Kojić-Prodić B., Šljukić M., Ružić-Toroš Ž. // Acta Crystallogr. – 1977. – **V33**, N 12. – P. 3733 – 3736.
4. Hall D., Rickard C.E.F., Waters T.N. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – **33**, N 8. – P. 2395 – 2401.
5. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Медков М.А. // Координац. химия. – 1985. – **11**, № 1. – С. 77 – 81.
6. Давидович Р.Л., Медков М.А., Тимченко Б.В., Буквецкий Б.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1983. – № 11. – С. 2427 – 2431.
7. Bruker. APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2010.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.