

Научная статья

УДК 541.49:546.824'161

DOI: 10.37102/0869-7698\_2023\_227\_01\_6

EDN: NGRUSN

## Структурная деполимеризация фторида титана(IV) – основа образования комплексных фторидов титана(IV)

Р.Л. Давидович

Рувен Лейзерович Давидович

доктор химических наук, профессор

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

**Аннотация.** В системах  $\text{CsF-TiF}_4\text{-aHF}$ ,  $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$ ,  $(\text{Gua})\text{Cl-TiF}_4\text{-aHF}$  и  $\text{Im-TiF}_4\text{-aHF}$  (aHF – безводный фтористый водород,  $(\text{Gua})^+$  – катион гуанидиния, Im – имидазол) с применением предложенной концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов исследована структурная деполимеризация  $\text{TiF}_4$ , являющаяся основой образования комплексных фторидов титана(IV) и формирования их кристаллических структур. Проанализированы установленные ранее составы образующихся в этих системах фторидотитанатов(IV) и их строение. Показано, что с увеличением мольного отношения реагирующих компонентов степень полимеризации кристаллической структуры полученных соединений уменьшается. На примере синтезированных фторидотитанатов(IV) имидазолия показана возможность применения концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов для объяснения механизма образования комплексных фторидов титана(IV) путем последовательной деполимеризации в растворе HF (или  $\text{H}_2\text{O}$ ) фторид-ионами фторидотитанатов(IV), содержащих мостиковые связи Ti–F–Ti.

**Ключевые слова:** титан(IV), фторид, комплексное соединение, цезий, гуанидиний, имидазолий, структура, концепция, деполимеризация

**Для цитирования:** Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация фторида титана(IV) – основа образования комплексных фторидов титана(IV) // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 66–77. [http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698\\_2023\\_227\\_01\\_6](http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_6).

**Благодарности.** Автор благодарен д-ру E. Goreshnik (E. Горешник) за предоставленные рисунки и проф. Zoran Mazej (Зоран Мазей) (Любляна, Словения) за ценное обсуждение.

# Structural depolymerization of titanium(IV) fluoride – the basis of formation fluoride complexes of titanium(IV)

R.L. Davidovich

Ruven L. Davidovich

Doctor of Science in Chemistry, Professor

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

**Abstract.** Using the proposed concept of structural depolymerization of metal fluoride compounds, the structural depolymerization of titanium(IV) fluoride ( $\text{TiF}_4$ ), which is a basis for the formation of fluoride complexes of titanium(IV) and their crystal structures, in the  $\text{CsF-TiF}_4\text{-aHF}$ ,  $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$ ,  $(\text{Gua})\text{Cl-TiF}_4\text{-aHF}$  and  $\text{Im-TiF}_4\text{-aHF}$  ( $\text{aHF}$  – anhydrous hydrogen fluoride;  $(\text{Gua})^+$  – guanidinium cation, Im – imidazole) systems was studied. The compositions of the previously received fluoridotitanates(IV) formed in these systems and their structure is now being analyzed. It was shown, that with an increase in the molar ratio of the reagents, the degree of polymerization of the crystal structure of the resulting compounds also decreases. On the example of synthesized imidazolium fluoridotitanates(IV), the application possibility of the concept of structural depolymerization of fluoride compounds of metals to explain the formation mechanism of fluoride complexes of titanium(IV) by sequential depolymerization in HF (or  $\text{H}_2\text{O}$ ) solution of fluoridotitanates(IV), containing Ti–F–Ti bridge bonds, by fluoride-ions was demonstrated.

**Keywords:** titanium(IV), fluoride, complex compound, cesium, guanidinium, imidazolium, complex, structure, concept, depolymerization

**For citation:** Davidovich R.L. Structural depolymerization of titanium(IV) fluoride – the basis of formation fluoride complexes of titanium(IV). *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):66-77. (In Russ.). [http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698\\_2023\\_227\\_01\\_6](http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_6).

**Acknowledgments.** The author is grateful to Dr. E. Goreshnik for providing the figures and Prof. Zoran Mazej (Ljubljana, Slovenia) for valuable discussion.

## Введение

В сообщении [1], опубликованном в 1986 г, сформулирована предложенная автором концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, являющейся основой образования комплексных фторидов металлов и формирования их кристаллических структур. Экспериментальной основой концепции является деполимеризующее действие фторид-ионов на фторидные соединения металлов, структуры которых содержат мостиковые связи M–F–M.

Так называемые простые фториды переходных металлов в кристаллическом состоянии имеют полимерную структуру с фторидными мостиковыми связями. При действии на фтористое соединение металла  $\text{MF}_x$ , содержащее мостиковые связи M–F–M, фторид-ионами  $\text{X}^-$  соединений  $\text{A}_a\text{X}$ , обладающими большим сродством к металлу M, чем мостиковые

атомы фтора, мостиковые связи в этих соединениях разрываются, и полимерные образования последовательно деполимеризуются.

Для оценки степени полимеризации кристаллической структуры соединения условно принято отношение числа мостиковых атомов фтора (лиганда) к числу концевых атомов фтора (лиганда) в структурном фрагменте соединения, обозначенное буквой  $\varepsilon$ . Например, для соединения  $\text{TiF}_4$ , в котором каждый атом Ti окружен четырьмя мостиковыми и двумя концевыми атомами F (структурный фрагмент  $\text{TiF}_{2/1}\text{F}_{4/2}$ ), степень полимеризации структуры  $\varepsilon = F_{\text{мостик}} : F_{\text{конец}} = 4 : 2 = 2$ . Для  $\text{Rb}_2[\text{TiF}_6]$  со структурным фрагментом  $\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$ , в структуре которого мостиковые атомы F отсутствуют,  $\varepsilon = 0$ .

Одним из основных положений концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов является уменьшение степени полимеризации кристаллической структуры соединения в ряду синтезированных комплексных фторидов с одним и тем же внешнесферным катионом с увеличением мольного отношения реагирующих компонентов образования соединения.

Предложенная концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов на примере комплексных фторидов циркония детально рассмотрена в работе, опубликованной в тематическом сборнике научных работ «Проблемы кристаллохимии 1990» [2], а также в монографии [3] и статье [4]. Структурная деполимеризация комплексных фторидов уранила обсуждается в [5].

Положения, сходные с идеями предложенной концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов [1], содержатся в работе [6], опубликованной в 2001 г. Авторами [6] предложен практический формализм, позволяющий манипулировать с кристаллическими структурами твердых тел, названный «dimensional reduction» – «уменьшение размерности», описывающий, как металл-анионный (MX) каркас родительского соединения  $\text{MX}_x$  разрушается при реакции с ионным реагентом  $\text{A}_n\text{X}$  с образованием дочернего соединения  $\text{A}_{na}\text{MX}_{x+n}$ . Добавленные анионы X служат для разрыва мостиковых связей M–X–M в исходном родительском соединении  $\text{MX}_x$ , что приводит к образованию менее полимеризованного продукта. Работа [6] подтверждает предложенную в [1] концепцию структурной деполимеризации фторидных соединений металлов. В [6] рассмотрены преобразования кристаллических структур различных типов соединений, в том числе фторидных, но механизм, вызывающий превращения кристаллических структур, не обсуждается, и положения данной работы не могут служить для целенаправленного синтеза новых соединений с заданной структурой. Концепция же структурной деполимеризации фторидных соединений металлов [1] не только позволяет проследить за структурными изменениями в данном ряду комплексных соединений с одним и тем же внешнесферным катионом, но и указывает на механизм этих превращений, что является основой для целенаправленного синтеза новых соединений с заданной кристаллической структурой.

Недавно был опубликован цикл работ, посвященных синтезу и исследованию кристаллической структуры новых комплексных фторидов титана(IV) с катионами щелочных металлов [7], гуанидиния [8] и имидазолия [9].

В [7] проведено систематическое исследование реакции между фторидами щелочных металлов (AF, A = Li, Na, K, Rb, Cs) и фторидом титана(IV) ( $\text{TiF}_4$ ) в растворе aHF при нормальной температуре и мольном отношении  $n(\text{AF}) : n'(\text{TiF}_4)$  в диапазоне от 3 : 1 до 1 : 3. Установлено образование следующих типов соединений:  $\text{A}_2[\text{TiF}_6]$ ,  $\text{A}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{HF}$ ,  $\text{A}[\text{TiF}_5]$ ,  $\text{A}[\text{TiF}_5] \cdot \text{HF}$ ,  $\text{A}_3[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]$ ,  $\text{A}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ ,  $\text{A}[\text{Ti}_2\text{F}_9] \cdot \text{HF}$  и  $\text{A}_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]$ . Исследование их кристаллической структуры показало, что они состоят из мономерных анионов  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , полимерных цепей ( $[\text{TiF}_5]^-$ ) $_{\infty}$  и колонок ( $[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]^{3-}$ ) $_{\infty}$ , двойных цепей ( $[\text{Ti}_2\text{F}_9]^-$ ) $_{\infty}$  и трехмерного каркаса ( $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$ ).

В работе [8] реакция между карбонатом (хлоридом) гуанидиния и  $\text{TiF}_4$  в растворе aHF проведена в интервале мольных отношений  $n(\text{Gua})^+ : n'(\text{TiF}_4)$  от 2 : 1 до 1 : 4. Пять фторидотитанатов(IV) гуанидиния были изолированы и структурно исследованы: ранее описанный гексафторидотитанат(IV) гуанидиния  $(\text{Gua})_2[\text{TiF}_6]$  и новые комплексные

соединения  $(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ ,  $(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$ ,  $(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}] \cdot \text{SO}_2$  и  $(\text{Gua})_4[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}][\text{TiF}_5]_4$ . Кристаллические структуры синтезированных новых фторидотитанатов(IV) гуанидиния содержат олигомерные  $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ ,  $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$ , а также полимерные  $([\text{TiF}_5])_\infty$ ,  $([\text{Ti}_2\text{F}_9])_\infty$  анионы.

Реакция между имидазолом (Im) и  $\text{TiF}_4$  в растворе аНФ, исследованная в работе [9] в диапазоне мольных отношений  $n(\text{Im}) : n'(\text{TiF}_4)$  от 2 : 1 до 1 : 2, привела к образованию пяти фторидотитанатов(IV):  $[\text{ImH}]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{HF}$ ,  $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]$ ,  $[\text{ImH}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$ ,  $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]$  и  $[\text{ImH}][\text{Ti}_2\text{F}_9]$ . Все соединения исследованы монокристалльным рентгеновским дифракционным методом.

В работе [7] авторы отмечают, что за исключением соединения  $\text{A}_2[\text{TiF}_6]$ , структура которого составлена из катионов  $\text{A}^+$  и октаэдрических мономерных комплексных анионов  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , все остальные синтезированные фторидотитанаты(IV) щелочных металлов образованы конденсацией  $\text{TiF}_6$  групп, сопровождающейся увеличением структурной размерности фторидотитанатов(IV). Можно полагать, что данное заключение авторов [7] относится также и к синтезированным ими фторидотитанатам(IV) гуанидиния [8] и имидазолия [9].

Образование фторидотитанатов(IV) путем конденсации  $\text{TiF}_6$  групп, рассмотренное в [7], отличается от условий получения комплексных соединений титана(IV) согласно концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов.

Наличие в работах [7–9] мольных отношений реагирующих компонентов, при которых образуются фторидотитанаты(IV) и соответствующие им кристаллические структуры, позволило рассмотреть процесс образования синтезированных комплексных фторидов титана с позиции предложенной концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, что является предметом настоящего сообщения.

### Структурная деполимеризация фторида титана(IV) в системе $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$

Структурная деполимеризация фторида титана(IV) под действием  $\text{F}^-$ -ионов фторидов щелочных металлов рассмотрена на примере исследования структурной деполимеризации  $\text{TiF}_4$  в системе  $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ . Так как синтез фторидотитанатов(IV) цезия проводился реакцией между  $\text{CsF}$  и  $\text{TiF}_4$ , имеющим полимерную кристаллическую структуру, то при добавлении  $\text{CsF}$  к  $\text{TiF}_4$  в безводном фтористом водороде аНФ имеет место структурная деполимеризация  $\text{TiF}_4$  под действием фторид-ионов с разрывом мостиковых связей структуры. Степень деполимеризации структуры  $\text{TiF}_4$  зависит от отношения реагирующих компонентов  $n(\text{CsF}) : n'(\text{TiF}_4)$  в системе.

В кристаллической структуре  $\text{TiF}_4$  [10] содержатся три кристаллографически различающихся атома  $\text{Ti}$ , каждый из которых октаэдрически окружен шестью атомами  $\text{F}$ . Каждый октаэдр  $\text{TiF}_6$  в структуре посредством двух *цис*-расположенных экваториальных атомов  $\text{F}$  связан с каждым из двух других октаэдров  $\text{TiF}_6$  с образованием кольца  $[\text{Ti}_3\text{F}_{15}]$  из трех вершинносвязанных октаэдров. Дополнительно каждый октаэдр посредством *транс*-расположенных атомов  $\text{F}$  связывается далее с двумя октаэдрами того же сорта с образованием изолированных колонок. В каждом  $\text{TiF}_6$  октаэдре структуры  $\text{TiF}_4$  на четыре мостиковых атома  $\text{F}$  приходится два концевых атома  $\text{F}$ , структурный фрагмент  $\text{TiF}_{2/1} \text{F}_{4/2}$ . Степень полимеризации структуры  $\text{TiF}_4 \varepsilon = 2$  (табл. 1).

При добавлении к  $\text{TiF}_4$  в безводном фтористом водороде  $\text{CsF}$  в мольном отношении  $\text{CsF} : \text{TiF}_4$  от 1 : 3 до 1 : 2 фторид титана частично деполимеризуется и из раствора кристаллизуется соединение  $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$  (табл. 1). Структура  $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$  составлена из катионов  $\text{Cs}^+$  и комплексных анионов  $([\text{Ti}_2\text{F}_9])_\infty$ , имеющих цепочечный полимерный характер [7, 11] (рис. 1, а). В структуре  $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$  октаэдрические группы  $\text{TiF}_6$ , связанные *цис*-вершинами, образуют зигзагообразные двойные полимерные цепочечные анионы  $([\text{Ti}_2\text{F}_9])_\infty$ , в которых каждый октаэдр делит три его вершины с тремя другими  $\text{TiF}_6$  октаэдрами. Каждый атом  $\text{Ti}$  в структуре  $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$  координирован тремя мостиковыми атомами  $\text{F}$ , два из которых

Структурная деполимеризация  $TiF_4$  в системе  $CsF-TiF_4-nHF$ 

Мольное отношение $n(CsF) : n'(TiF_4)$	Полученный продукт и типы групп $TiF_6$	Структурный фрагмент	$\epsilon$	Геометрия аниона	Ассоциация	Источник
–	$TiF_4$ $Ti(1)F_6 - Ti(3)F_6$	$TiF_{2/1}F_{4/2}$	2	$[TiF_4]_{\infty}$ , колонки, образованные из $[Ti_3F_{15}]$ тримеров	4В	[10]
От 1 : 3 до 1 : 2	$Cs[Ti_2F_9]$ $Ti(1)F_6$	$TiF_{3/1}F_{3/2}$	1	$([Ti_2F_9]^-)_{\infty}$ , двойная зигзагообразная полимерная цепь	3В	[7, 11]
3 : 4	$Cs_3[Ti_4F_{19}]$ $Ti(1)F_6$ $Ti(2)F_6$	$Ti(1)F_{4/1}F_{2/2}$ $Ti(2)F_{3/1}F_{3/2}$	0,75* 0,5 1	$([Ti_4F_{19}]^{3-})_{\infty}$ , зигзагообразная полимерная двойная цепь (колонка)	2В 3В	[7]
1 : 1	$Cs[TiF_5]$ $Ti(1)F_6$	$TiF_{4/1}F_{2/2}$	0,5	$([TiF_5]^-)_{\infty}$ , полимерная зигзагообразная цепь	2В	[7]
2 : 1	$Cs_2[TiF_6]$ $Ti(1)F_6$	$TiF_{6/1}F_{0/2}$	0	$[TiF_6]^{2-}$ , октаэдр		[7, 12]

\* Среднее значение.

Примечание. Здесь и далее в таблицах: В – вершина.

расположены в полимерной цепи и один – между двойными полимерными цепями, и тремя терминальными атомами фтора. Структурный фрагмент кристаллической структуры  $Cs[Ti_2F_9] - TiF_{3/1}F_{3/2}$ , степень полимеризации структуры  $\epsilon = 1$  (табл. 1).

Увеличение отношения  $CsF : TiF_4$  в системе  $CsF-TiF_4-nHF$  до 3 : 4 сопровождается увеличением степени деполимеризации  $TiF_4$  с образованием соединения  $Cs_3[Ti_4F_{19}]$ . Кристаллическая структура  $Cs_3[Ti_4F_{19}]$  составлена из катионов  $Cs^+$  и полимерных анионов  $([Ti_4F_{19}]^{3-})_{\infty}$ , построенных из двух зигзагообразных полимерных цепей (колонок), образованных из групп  $TiF_6$  (рис. 1, б) [7]. В структуре  $Cs_3[Ti_4F_{19}]$  содержатся два кристаллографически независимых атома Ti ( $Ti(1)$  и  $Ti(2)$ ), окруженные каждый шестью атомами F. В каждой из двойной цепи октаэдры  $Ti(1)F_6$  связаны общими вершинами с двумя соседними октаэдрами  $Ti(2)F_6$ . В свою очередь октаэдры  $Ti(2)F_6$  связаны тремя общими вершинами с тремя октаэдрами – двумя октаэдрами  $Ti(1)F_6$  в полимерной цепи и октаэдром  $Ti(2)F_6$  соседней двойной полимерной цепи. Таким образом, в октаэдрах  $Ti(1)F_6$  на четыре концевых атома F приходится два мостиковых атома, структурный фрагмент  $TiF_{4/1}F_{2/2}$  ( $\epsilon = 0,5$ ), а в октаэдрах  $Ti(2)F_6$  на три концевых атома F приходится три мостиковых атома, структурный фрагмент  $TiF_{3/1}F_{3/2}$  ( $\epsilon = 1$ ). Средняя степень полимеризации структуры  $Cs_3[Ti_4F_{19}]$  равна 0,75. В отличие от полимерных цепей  $([Ti_2F_9]^-)_{\infty}$  структуры  $Cs[Ti_2F_9]$  в полимерных цепях  $([Ti_4F_{19}]^{3-})_{\infty}$  структуры  $Cs_3[Ti_4F_{19}]$  каждая вторая мостиковая связь между группами  $Ti(1)F_6$  одной полимерной цепи и группами  $Ti(1)F_6$  второй полимерной цепи отсутствует (рис. 1, б).

В системе  $CsF-TiF_4-nHF$  следующим продуктом структурной деполимеризации  $TiF_4$  под действие фторид-ионов является соединение  $Cs[TiF_5]$ , полученное при стартовом мольном отношении  $CsF : TiF_4 = 1 : 1$  (табл. 1). Кристаллическая структура  $Cs[TiF_5]$  составлена из одномерных полимерных зигзагообразных цепей  $([TiF_5]^-)_{\infty}$ , образованных вершинносвязанными  $TiF_6$  октаэдрами, и катионов  $Cs^+$  [7]. Строение полимерной цепи в структуре  $Cs[TiF_5]$  представлено на рис. 1, в. Из шести координированных атомом Ti

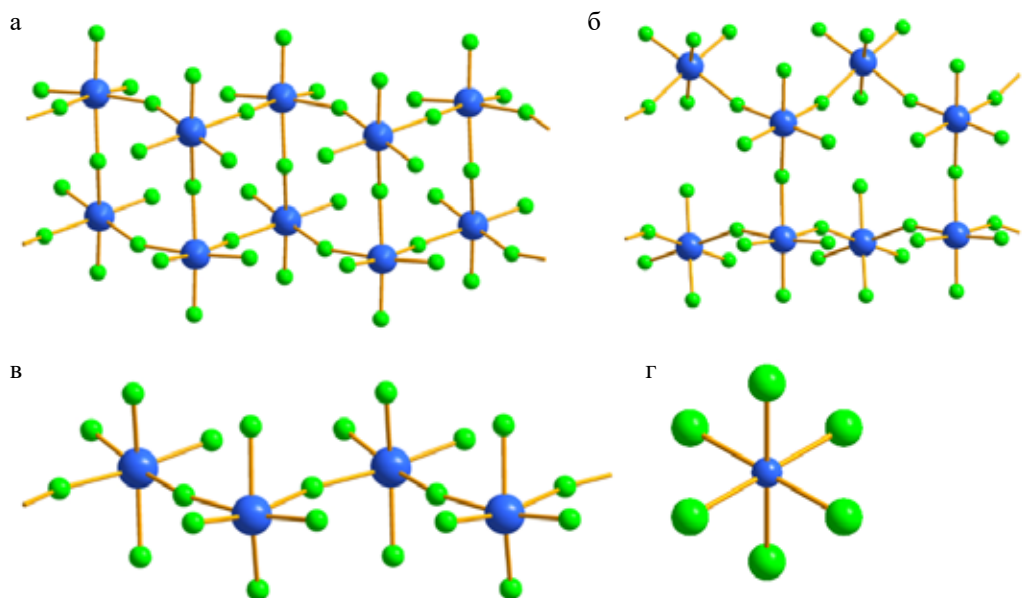


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур фторидтитанатов(IV) цезия: *a* –  $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ , *б* –  $\text{Cs}_3[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]$ , *в* –  $\text{Cs}[\text{TiF}_5]$ , *г* –  $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$

атомов F четыре являются концевыми и два – мостиковыми, структурный фрагмент  $\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$ . Следовательно, степень полимеризации структуры  $\text{Cs}[\text{TiF}_5]$   $\epsilon = 0,5$  (табл. 1).

Конечным продуктом структурной деполимеризации  $\text{TiF}_4$  под действием фторид-ионов в системе  $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$  является  $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$ , образующийся при мольном отношении  $\text{CsF} : \text{TiF}_4 = 2 : 1$  (табл. 1). Кристаллическая структура  $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$  сложена катионами  $\text{Cs}^+$  и изолированными мономерными октаэдрическими комплексными анионами  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , в которых все атомы фтора являются концевыми (рис. 1, *г*) [7, 12]. Структурным фрагментом кристаллической структуры  $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$  является  $\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$ , степень полимеризации структуры  $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$   $\epsilon = 0$  (табл. 1).

В системе  $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$  в результате структурной деполимеризации  $\text{TiF}_4$  под действием F<sup>-</sup>-ионов имеет место превращение каркасной структуры  $\text{TiF}_4$  со структурным фрагментом  $\text{TiF}_{2/1}\text{F}_{4/2}$  ( $\epsilon = 2$ ) в полимерную структуру  $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$  с двойными полимерными цепями и структурным фрагментом  $\text{TiF}_{3/1}\text{F}_{3/2}$  ( $\epsilon = 1$ ), далее в структуру  $\text{Cs}_3[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]$  с зигзагообразными полимерными двойными цепями (колонками), в которых каждая вторая мостиковая связь между группами  $\text{TiF}_6$  одной полимерной цепи и группами  $\text{TiF}_6$  второй полимерной цепи отсутствует, со структурными фрагментами  $\text{Ti}(1)\text{F}_{4/1}\text{F}_{2/2}$  ( $\epsilon = 0,5$ ) и  $\text{Ti}(2)\text{F}_{3/1}\text{F}_{3/2}$  ( $\epsilon = 1$ ) (средняя степень полимеризации структуры  $\text{Cs}_3[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]$   $\epsilon = 0,75$ ). Следующим продуктом структурной деполимеризации  $\text{TiF}_4$  является соединение  $\text{Cs}[\text{TiF}_5]$ , структура которого содержит образованные вершинносвязанными  $\text{TiF}_6$  октаэдрами одномерные полимерные зигзагообразные цепи ( $[\text{TiF}_5]^-$ ), структурный фрагмент  $\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$  ( $\epsilon = 0,5$ ). Конечным продуктом структурной деполимеризации  $\text{TiF}_4$  в системе  $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$  является соединение  $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$  со структурным фрагментом  $\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$  ( $\epsilon = 0$ ) (табл. 1).

В ряду фторидных соединений титана(IV)  $\text{TiF}_4-\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]-\text{Cs}_3[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]-\text{Cs}[\text{TiF}_5]-\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$  по мере увеличения в системе  $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$  мольного отношения реагирующих компонентов от 1 : 3 до 2 : 1 степень полимеризации кристаллической структуры полученных соединений уменьшается с  $\epsilon = 2$  ( $\text{TiF}_4$ ) до  $\epsilon = 0$  ( $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$ ).

## Структурная деполимеризация фторида титана(IV) в системах $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$ и $(\text{Gua})\text{Cl-TiF}_4\text{-aHF}$

Реакция между карбонатом (хлоридом) гуанидиния и  $\text{TiF}_4$  в растворе aHF в [8] проведена двумя методами: 1) к смеси соли гуанидиния и  $\text{TiF}_4$ , взятых в соответствующих мольных отношениях, добавляли 4–8 мл раствора aHF; 2) необходимое количество соли гуанидиния предварительно взаимодействием с раствором безводного фтористого водорода превращали в полифторид гуанидиния  $[(\text{Gua})[\text{H}_n\text{F}_{n+1}]]$ , к которому добавляли  $\text{TiF}_4$  и 4–8 мл раствора aHF. Реакцию проводили при нормальной температуре в течение 1–3 дней с перемешиванием. В процессе реакции ионы  $\text{F}^-$  оказывали деполимеризующее действие на  $\text{TiF}_4$ , степень деполимеризации которого зависит от мольного отношения реагирующих компонентов  $n(\text{Gua})^+ : n'(\text{TiF}_4)$ .

В системе  $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$  при мольном отношении  $(\text{Gua})_2\text{CO}_3 : \text{TiF}_4$  от 1 : 3 до 1 : 2 соединение  $\text{TiF}_4$  под действием фторид-ионов подвергается частичной деполимеризации с образованием  $(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ . Кристаллическая структура  $(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$  составлена из катионов гуанидиния  $(\text{Gua})^+$  и полимерных комплексных анионов  $[(\text{Ti}_2\text{F}_9)]^-$ , сходных по строению с полимерными цепями в структуре  $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$  (рис. 1, а) [8]. Каждый атом титана в анионе  $[(\text{Ti}_2\text{F}_9)]^-$  координирован тремя мостиковыми и тремя терминальными атомами фтора, образуя структурный фрагмент  $\text{TiF}_{3/1}\text{F}_{3/2}$ . Степень полимеризации структуры  $(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$   $\varepsilon = 1$  (табл. 2).

Таблица 2

Структурная деполимеризация  $\text{TiF}_4$  в системах  $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$  и  $(\text{Gua})\text{Cl-TiF}_4\text{-aHF}$

Реагенты и их мольное отношение	Полученный продукт и типы групп $\text{TiF}_6$ в структуре	Структурный фрагмент	$\varepsilon$	Геометрия аниона	Ассоциация	Источник
–	$\text{TiF}_4$ $\text{Ti}(1)\text{F}_6 - \text{Ti}(3)\text{F}_6$	$\text{TiF}_{2/1}\text{F}_{4/2}$	2	$[\text{TiF}_4]_\infty$ , колонки, образованные из $[\text{Ti}_3\text{F}_{15}]$ тримеров	4В	[10]
$(\text{Gua})_2\text{CO}_3 : \text{TiF}_4$ 1 : 3, 1 : 2	$(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ $\text{Ti}(1)\text{F}_6$	$\text{TiF}_{3/1}\text{F}_{3/2}$	1	$[(\text{Ti}_2\text{F}_9)]^-$ , двойная зигзагообразная полимерная цепь	3В	[8]
$(\text{Gua})_2\text{CO}_3 : \text{TiF}_4$ 1 : 2, 1 : 1, 3 : 2	$(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$ $\text{Ti}(1)\text{F}_6 - \text{Ti}(2)\text{F}_6$	$\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$	0,5	$[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^+$ , тетрамер	2В	[8]
$(\text{Gua})_2\text{CO}_3 : \text{TiF}_4$ от 1 : 1 до 2 : 1	$(\text{Gua})_2[\text{TiF}_6]$ $\text{Ti}(1)\text{F}_6$	$\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$	0	$[\text{TiF}_6]^{2-}$ , октаэдр		[8, 13]
$(\text{Gua})\text{Cl} : \text{TiF}_4$ 1 : 4	$(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}] \cdot \text{SO}_2$ $\text{Ti}(1)\text{F}_6 - \text{Ti}(12)\text{F}_6$	$\text{TiF}_{3/1}\text{F}_{3/2}$	1	$[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$ , тригональная призма	3В	[8]
$(\text{Gua})\text{Cl} : \text{TiF}_4$ 1 : 4	$(\text{Gua})_4[\text{H}_3\text{O}]_4^-$ $-[\text{Ti}_4\text{F}_{20}][\text{TiF}_5]_4$ $\text{Ti}(3)\text{F}_6 - \text{Ti}(4)\text{F}_6$ $\text{Ti}(1)\text{F}_6 - \text{Ti}(2)\text{F}_6$	$\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$ $\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$	1* 0,5 0,5	$[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^+$ , тетрамер $[(\text{TiF}_5)]_\infty$ , цепь	2В 2В	[8]

\* Общее значение.

Примечание.  $(\text{Gua})^+$  – катион гуанидиния.

При увеличении в системе  $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$  мольного отношения  $(\text{Gua})_2\text{CO}_3 : \text{TiF}_4$  до 1 : 2 – 3 : 2 степень структурной деполимеризации  $\text{TiF}_4$  возрастает и из раствора кристаллизуется соединение  $(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$ . Структура  $(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$  образована олигомерными тетрамерными анионами  $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^+$  и катионами гуанидиния  $(\text{Gua})^+$  [8]. Тетрамерный анион  $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^+$  представляет собой слегка искаженный плоский квадрат (рис. 2, а), состоящий из четырех октаэдров  $\text{TiF}_6$ , каждый из которых делит две *цис*-вершины. Каждый атом титана в структуре координирован двумя мостиковыми и четырьмя концевыми атомами F,

образуя структурный фрагмент  $\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$ . Степень полимеризации структуры  $(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$   $\varepsilon = 0,5$ .

Как и в системе  $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ , в системе  $(\text{Gua})_2\text{CO}_3-\text{TiF}_4-\text{aHF}$  конечным продуктом структурной деполимеризации  $\text{TiF}_4$  является гексафторидтитанат(IV) гуанидиния,  $(\text{Gua})_2[\text{TiF}_6]$ , полученный при стартовом мольном отношении  $(\text{Gua})_2\text{CO}_3 : \text{TiF}_4$  от 1 : 1 до 2 : 1 (табл. 2).

Кристаллическая структура  $(\text{Gua})_2[\text{TiF}_6]$  составлена из комплексных анионов  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , разделенных катионами гуанидиния  $(\text{Gua})^+$  [13]. Атомы Ti в  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , окруженные шестью атомами F, образуют искаженные октаэдры (структурный фрагмент  $\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$ ). Степень полимеризации структуры  $(\text{Gua})_2[\text{TiF}_6]$   $\varepsilon = 0$  (табл. 2).

В системе  $(\text{Gua})_2\text{CO}_3-\text{TiF}_4-\text{aHF}$  в результате структурной деполимеризации  $\text{TiF}_4$  под действием фторид-ионов каркасная структура  $\text{TiF}_4$  со структурным фрагментом  $\text{TiF}_{2/1}\text{F}_{4/2}$  ( $\varepsilon = 2$ ) трансформируется в полимерную структуру  $(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$  с двойными полимерными цепями и структурным фрагментом  $\text{TiF}_{3/1}\text{F}_{3/2}$  ( $\varepsilon = 1$ ), далее в структуру  $(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$  с олигомерными тетрамерными анионами  $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ , структурным фрагментом  $\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$  и степенью полимеризации структуры  $\varepsilon = 0,5$ . Конечным продуктом структурной деполимеризации  $\text{TiF}_4$  является гексафторидтитанат(IV) гуанидиния  $(\text{Gua})_2[\text{TiF}_6]$  со структурным фрагментом  $\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$  и степенью полимеризации структуры  $\varepsilon = 0$  (табл. 2).

В системе  $(\text{Gua})\text{Cl}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$  в диапазоне мольных отношений  $(\text{Gua})\text{Cl} : \text{TiF}_4$  от 2 : 1 до 1 : 3 в результате структурной деполимеризации  $\text{TiF}_4$  образуются практически те же соединения, что и в системе  $(\text{Gua})_2\text{CO}_3-\text{TiF}_4-\text{aHF}$  [8] в том же интервале мольных отношений реагирующих компонентов. При увеличении отношения  $(\text{Gua})\text{Cl} : \text{TiF}_4$  до 1 : 4 образующийся в системе  $(\text{Gua})\text{Cl}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$  продукт (продукты) нерастворим в растворе aHF.

Кристаллизация нерастворимого продукта из раствора  $\text{SO}_2$  привела к образованию сольватированной фазы  $(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]\cdot\text{SO}_2$ . Ее КР спектр (КР – комбинационное рассеяние, Раман) весьма сходен с КР спектром нерастворимого в растворе aHF продукта, полученного из смеси соли гуанидиния и  $\text{TiF}_4$  при стартовом мольном отношении реагентов 1 : 3 и 1 : 4. Исходя из этого, авторы [8] заключили, что в растворе aHF нерастворимая фаза – в основном  $(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]$  или ее HF-сольватная форма.

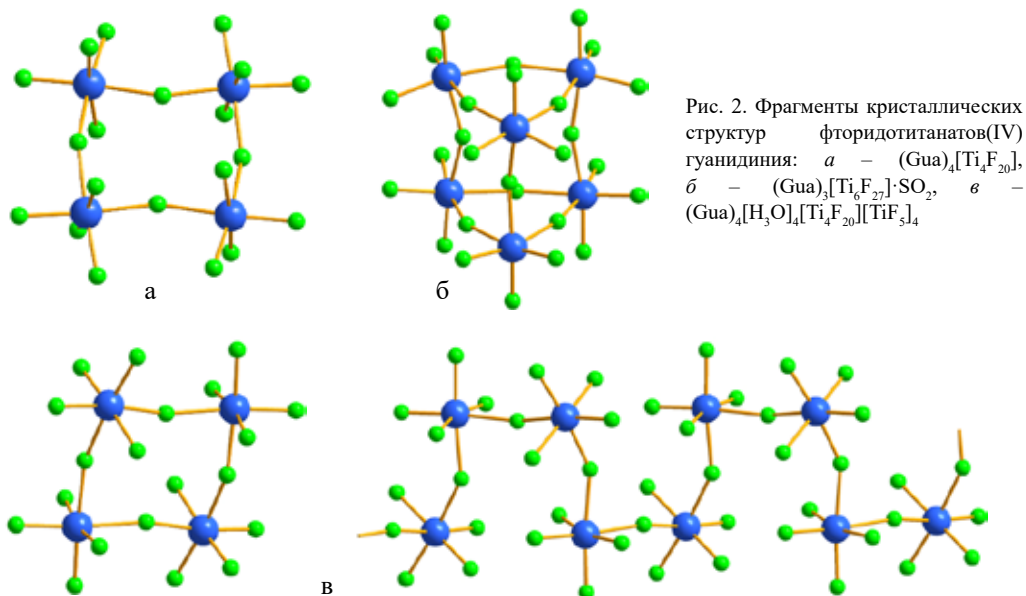
В кристаллической структуре  $(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]\cdot\text{SO}_2$  содержатся два кристаллографически независимых аниона  $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$ , напоминающих столбчатую структуру  $\text{TiF}_4$  [10]. Олигомерные анионы  $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$  образованы шестью октаэдрами  $\text{TiF}_6$ : три октаэдра  $\text{TiF}_6$ , обобществляя *цис*-вершины, образуют тримерное кольцо, другие три октаэдра образуют такое же тримерное кольцо, которое посредством трех мостиковых атомов фтора связано с первым кольцом, формируя тригонально-призматическую геометрию (рис. 2, б) [8]. Все атомы Ti в анионе  $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$  связаны с тремя терминальными и тремя мостиковыми атомами F, структурным фрагментом структуры  $(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]\cdot\text{SO}_2$  является  $\text{TiF}_{3/1}\text{F}_{3/2}$  ( $\varepsilon = 1$ ).

Образование в результате структурной деполимеризации  $\text{TiF}_4$  соединения  $(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]\cdot\text{SO}_2$ , структуру которого можно рассматривать как деполимеризованную часть полимерного столбца кристаллической структуры  $\text{TiF}_4$ , служит подтверждением применимости концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов к образованию комплексных фторидов титана(IV) и формированию их кристаллических структур.

Длительной кристаллизацией из раствора  $\text{CH}_3\text{CN}$  нерастворимого в растворе aHF осадка, образованного в системе  $(\text{Gua})\text{Cl}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$  при мольном отношении  $(\text{Gua})\text{Cl} : \text{TiF}_4$ , равном 1 : 4, было получено небольшое число кристаллов  $(\text{Gua})_4[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}][\text{TiF}_5]_4$ ; определена их кристаллическая структура.

Кристаллическая структура  $(\text{Gua})_4[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}][\text{TiF}_5]_4$  составлена из катионов  $(\text{Gua})^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ , тетрамерного  $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$  и полимерного цепочечного  $([\text{TiF}_5]^-)_\infty$  анионов (рис. 2, в) [8]. Строение тетрамерного аниона сходно с таковым в структуре  $(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$ , которая рассмотрена выше. Вторым анионом в структуре  $(\text{Gua})_4[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}][\text{TiF}_5]_4$  является полимерный цепочечный  $([\text{TiF}_5]^-)_\infty$  анион, представляющий собой одномерную полимерную





цепь из *цис*-связанных октаэдров  $\text{TiF}_6$ . В отличие от других структурно исследованных анионов  $([\text{TiF}_5]^-)_\infty$ , которые являются зигзагообразными полимерными цепями, анионы  $([\text{TiF}_5]^-)_\infty$  в кристаллической структуре  $(\text{Gua})_4[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}][\text{TiF}_5]_4$  представляют собой зубчатые полимерные цепи (рис. 2, в).

### Структурная деполимеризация фторида титана(IV) в системе $\text{Im}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$

Реакция между имидазолом (Im) и  $\text{TiF}_4$  в безводном фтористом водороде в диапазоне мольных отношений от 2 : 1 до 1 : 2 привела к образованию пяти фторидтитанатов(IV):  $[\text{ImH}]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{HF}$ ,  $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]$ ,  $[\text{ImH}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$ ,  $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]$  и  $[\text{ImH}][\text{Ti}_2\text{F}_9]$  [9].

В системе  $\text{Im}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$  в интервале мольных отношений  $\text{Im} : \text{TiF}_4$  от 1 : 2 до 2 : 3 под действием фторид-ионов  $\text{TiF}_4$  подвергается структурной деполимеризации, и из раствора кристаллизуется соединение  $(\text{ImH})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$  [9], строение комплексного аниона  $([\text{Ti}_2\text{F}_9]^-)_\infty$  которого сходно по строению с аналогичными по составу комплексными анионами в структурах  $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$  и  $(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$  (рис. 1, а). Каждый атом Ti в структуре  $(\text{ImH})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$  координирован тремя мостиковыми, два из которых расположены в полимерной цепи и один – между двойными цепями, и тремя терминальными атомами фтора; структурный фрагмент  $\text{TiF}_{3/1} \text{F}_{3/2}$ . Степень полимеризации структуры  $(\text{ImH})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$   $\varepsilon = 1$ .

С увеличением в системе  $\text{Im}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$  мольного отношения реагирующих компонентов от 3 : 5 до 1 : 1 деполимеризация  $\text{TiF}_4$  возрастает, и из раствора кристаллизуется соединение  $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]$ , имеющее олигомерную структуру. Пентамерный комплексный анион  $[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]^{3-}$ , содержащийся в кристаллической структуре  $(\text{ImH})_3[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]$ , имеет уникальную геометрию, образованную из пяти  $\text{TiF}_6$  октаэдрических групп (рис. 3, а) [9]. Каждый из четырех октаэдров  $\text{TiF}_6$  аниона делит две *цис*-вершины с соседним октаэдром, образуя тетрамерное кольцо, идентичное по строению с комплексным анионом  $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$  в структуре  $(\text{ImH})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$ , рассмотренным ниже. Пятый октаэдр  $\text{Ti}(1)\text{F}_6$  делит три вершины с тремя октаэдрами тетрамерного кольца, образуя пентамерную группу  $\text{Ti}_5\text{F}_{23}$ . Структурными фрагментами атомов  $\text{Ti}(2)-\text{Ti}(4)$  и  $\text{Ti}(1)$  являются  $\text{TiF}_{3/1} \text{F}_{3/2}$  ( $\varepsilon = 1$ ), а структурный фрагмент атома  $\text{Ti}(5) - \text{TiF}_{4/1} \text{F}_{2/2}$  ( $\varepsilon = 0,5$ ) (нумерация атомов Ti согласно [9]). Среднее значение степени полимеризации структуры  $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]$   $\varepsilon = 0,9$  (табл. 3).

Структурная деполимеризация  $TiF_4$  в системе  $Im-TiF_4-aHF$ 

Мольное отношение $n(Im) : n'(TiF_4)$	Полученный продукт и типы групп $TiF_6$	Структурный фрагмент	$\varepsilon$	Геометрия аниона	Ассоциация	Источник
–	$TiF_4$ $Ti(1)F_6 - Ti(3)F_6$	$TiF_{2/1}F_{4/2}$	2	$[TiF_4]_{\infty}$ , колонки, образованные из $[Ti_3F_{15}]$ тримеров	4В	[10]
1 : 2, 2 : 3	$(ImH)[Ti_2F_9]$ $Ti(1)F_6$	$TiF_{3/1}F_{3/2}$	1	$([Ti_2F_9]_{\infty})_{\infty}$ , двойная зигзагообразная полимерная цепь	3В	[9]
3 : 5, 2 : 3, 1 : 1	$(ImH)_3[Ti_5F_{23}]$ $Ti(1)F_6 - Ti(4)F_6$ , $Ti(5)F_6$	$TiF_{3/1}F_{3/2}$ $TiF_{4/1}F_{2/2}$	0,9* 1 0,5	$[Ti_5F_{23}]^{3-}$ , пентамер	3В 2В	[9]
2 : 3, 1 : 1	$[ImH]_4[Ti_4F_{20}]$ $Ti(1)F_6 - Ti(2)F_6$	$TiF_{4/1}F_{2/2}$	0,5	$[Ti_4F_{20}]^{4-}$ , тетрамер	2В	[9]
2 : 1	$(ImH)_3[Ti_2F_{11}]$ $Ti(1)F_6 - Ti(3)F_6$	$TiF_{5/1}F_{1/2}$	0,2	$[Ti_2F_{11}]^{3-}$ , димер	1В	[9]
2 : 1	$(ImH)_2[TiF_6] \cdot 2HF$ $Ti(1)F_6$	$TiF_{6/1}F_{0/2}$	0	$[TiF_6]^{2-}$ , октаэдр		[9]

\* Среднее значение.

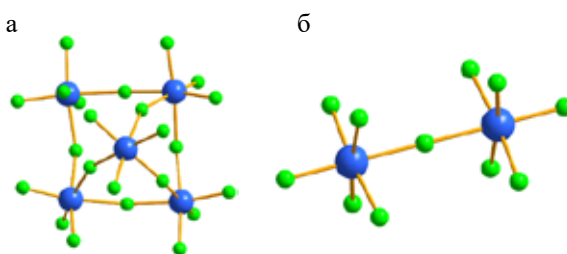
Примечание. Im – имидазол.

Полученное в системе  $Im-TiF_4-aHF$  в диапазоне мольных отношений от 2 : 3 до 1 : 1 в результате структурной деполимеризации  $TiF_4$  соединение  $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$  составлено из тетрамерных анионов  $[Ti_4F_{20}]^{4-}$ , образованных из четырех октаэдров  $TiF_6$ , делящих две *цис*-вершины (см. рис. 2, а), и катионов  $ImH^+$ , взаимодействующих посредством водородных связей [9]. Каждый атом Ti в структуре  $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$  координирован двумя мостиковыми и четырьмя терминальными атомами F, структурный фрагмент –  $TiF_{4/1}F_{2/2}$ . Степень полимеризации структуры  $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$   $\varepsilon = 0,5$ .

Соединение  $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$  можно рассматривать также как продукт структурной деполимеризации  $[ImH]_3[Ti_5F_{23}]$  в растворе HF (или  $H_2O$ ). Под действием фторид-ионов мостиковые связи в пентамерном анионе  $[Ti_5F_{23}]^{5-}$ , образованные группой  $Ti(1)F_6$  с тетрамерным кольцом, будут разрываться с образованием тетрамерного аниона  $[Ti_4F_{20}]^{4-}$ , составляющего основу кристаллической структуры  $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$ .

Димерные комплексные анионы  $[Ti_2F_{11}]^{3-}$ , составленные из двух октаэдрических групп  $TiF_6$ , делящих общую вершину (рис. 3, б), содержатся в структуре  $[ImH]_3[Ti_2F_{11}]$ , кристаллизующейся в системе  $Im-TiF_4-aHF$  при мольном отношении реагирующих компонентов 2 : 1 [9]. В отличие от соединения  $(C_5H_5NH)_2(H_3O)[Ti_2F_{11}] \cdot H_2O$  [11], структура которого содержит один тип анионов  $[Ti_2F_{11}]^{3-}$ , в структуре  $[ImH]_3[Ti_2F_{11}]$  содержатся три кристаллографически независимые группы  $Ti_2F_{11}^{3-}$ , имеющие разные конформации и координационные сферы (табл. 3). Структурным фрагментом кристаллической структуры  $[ImH]_3[Ti_2F_{11}]$  является  $TiF_{5/1}F_{1/2}$ , степень полимеризации структуры  $\varepsilon = 0,2$ .

Соединение  $[ImH]_3[Ti_2F_{11}]$  может быть также получено в растворе HF (или  $H_2O$ ) путем деполимеризации  $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$  под действием фторид-ионов, приводящей к разрыву в тетрамере  $Ti_4F_{20}$  части *транс*-расположенных мостиковых связей между группами  $TiF_6$ .

Рис. 3. Фрагменты кристаллических структур фторидотитанатов(IV) имидазоля: а –  $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$ , б –  $(ImH)_3[Ti_2F_{11}]$

В системе  $\text{Im-TiF}_4\text{-aHF}$  при том же мольном отношении  $\text{Im} : \text{TiF}_4$ , равном  $2 : 1$ , кристаллизуется также соединение  $[\text{ImH}]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{HF}$ , структура которого образована из катионов имидазолия  $\text{ImH}^+$ , октаэдрических комплексных анионов  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  и двух сольватных молекул  $\text{HF}$ . Структурным фрагментом соединения  $[\text{ImH}]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{HF}$  является  $\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$ . В связи с отсутствием мостиковых связей в структуре  $[\text{ImH}]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{HF}$  степень ее полимеризации  $\varepsilon = 0$ .

Соединение  $[\text{ImH}]_2[\text{TiF}_6]$  может быть получено также в результате структурной деполимеризации  $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]$  в растворе  $\text{HF}$  (или  $\text{H}_2\text{O}$ ) под действием фторид-ионов путем разрыва мостиковых связей в группах  $\text{Ti}_2\text{F}_{11}$ .

## Заключение

В системах  $\text{CsF-TiF}_4\text{-aHF}$ ,  $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$ ,  $(\text{Gua})\text{Cl-TiF}_4\text{-aHF}$  и  $\text{Im-TiF}_4\text{-aHF}$  ( $\text{aHF}$  – безводный фтористый водород,  $(\text{Gua})^+$  – катион гуанидиния,  $\text{Im}$  – имидазол) с применением предложенной концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов исследована структурная деполимеризация  $\text{TiF}_4$ , являющаяся основой образования комплексных фторидов титана(IV) и формирования их кристаллических структур. Проанализированы установленные ранее составы образующихся в исследованных системах фторидотитанатов(IV) и их строение. Установлено, что с увеличением мольного отношения реагирующих компонентов степень полимеризации полученных соединений уменьшается. На примере синтезированных фторидотитанатов(IV) имидазолия показана возможность применения концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов для объяснения механизма образования комплексных фторидов титана(IV) путем последовательной деполимеризации в растворе  $\text{HF}$  (или  $\text{H}_2\text{O}$ ) фторид-ионами фторидотитанатов(IV), содержащих мостиковые связи  $\text{Ti-F-Ti}$ .

Следует отметить, что предложенная концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов [1, 3] рассмотрена в [14] применительно к образованию фторидных стекол. В [15] строение фторинданных стекол обсуждается с позиции структурной деполимеризации «октаэдрических построек». В частности, указано, что при последовательном добавлении фторидов одно- и двухвалентных металлов к  $\text{InF}_3$ , структура которого образована из октаэдрических групп  $\text{InF}_6$ , связанных вершинами, имеет место, как в концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, последовательная структурная деполимеризация: каркас ( $\text{InF}_3$ ) – слой  $[\text{InF}_4^-]_\infty$  – цепь  $[\text{InF}_5^{2-}]_\infty$  – изолированные октаэдры  $[\text{InF}_6]^{3-}$ .

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Давидович Р.Л. Деполимеризующее действие фторид-ионов на фтористые соединения переходных металлов // Коорд. химия. 1986. Т. 12, № 2. С. 281–282.
2. Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация и систематика кристаллических структур фторцирконатов // Проблемы кристаллохимии 1990: сб. науч. тр. / отв. ред. М.А. Порай-Кошиц. М.: Наука, 1990. С. 48–81.
3. Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Структурная химия комплексных фторидов титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Владивосток: Дальнаука, 2016. 176 с.
4. Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация комплексных фторидов циркония(IV) // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 2. С. 49–62.
5. Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация комплексных фторидов уранила // Коорд. химия. 1998. Т. 24, № 3. С. 206–209.
6. Tulskey E.G., Long J.R. Dimensional reduction: A practical formalism for manipulating solid structures // Chem. Mater. 2001. Vol. 13, N 4. P. 1149–1166. DOI: 10.1021/cm0007858.
7. Shlyapnikov I.M., Goreschnik E.A., Mazej Z. Increasing structural dimensionality of alkali metal fluoridotitanates(IV) // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57, N 4. P. 1976–1987. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02890.
8. Shlyapnikov I.M., Goreschnik E.A., Mazej Z. Guanidinium perfluoridotitanate(IV) compounds: Structural determination of an oligomeric  $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$  anion, and an example of a mixed-anion salt containing two different fluoridotitanate(IV) anions // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Iss. 48. P. 5246–5257. DOI: 10.1002/ejic.201801207.

9. Shlyapnikov I.M., Mercier H.P.A., Goreshnik E.A., Schrobilgen G.J., Mazej Z. Crystal structures and raman spectra of imidazolium poly[perfluorotitanate(IV)] salts containing the  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ,  $([\text{Ti}_2\text{F}_9]^-)_\infty$ ,  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$ , and the new  $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$  and  $[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]^{3-}$  anions // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, N 15. P. 8315–8326. DOI: 10.1021/ic302468j.
10. Bialowons H., Müller M., Müller B.G. Titantetrafluorid – Eine überraschend einfache Kolumnarstruktur // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995. Vol. 621, iss. 7. P. 1227–1231.
11. Mazej Z., Goreshnik E. Poly[perfluorotitanate(IV)] salts of  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ , and  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$  and about the existence of an isolated  $[\text{Ti}_2\text{F}_9]^-$  anion in the solid state // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48, N 14. P. 6918–6923. DOI: org/10.1021/ic9009338.
12. Попов Д.Ю., Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. Кристаллические структуры  $\text{LiCsTiF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{TiF}_6$  и внутренняя подвижность комплексных анионов // *Коорд. химия.* 2002. Т. 28, № 1. С. 21–26.
13. Calov U., Schneider M., Leibnitz P. Guanidiniumhexafluorometallate von Titan, Silicium, Germanium und Zinn. Guanidiniumpentafluorooxonioat und Guanidiniumtetrafluorodioxowolframat // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991. Vol. 604, N 1. P. 77–83.
14. Федоров П.П. Кристаллохимические аспекты образования фторидных стекол // *Кристаллография.* 1997. Т. 42, № 6. С. 1141–1152.
15. Федоров П.П., Закалюкин Р.М., Игнат'ева Л.Н., Бузник В.М. Фторинатные стекла // *Успехи химии.* 2000. Т. 69, № 8. С. 767–779.

## REFERENCES

1. Davidovich R.L. Depolymerizuyushchee deistvie fluorid-ionov na floristye soedineniya perekhodnykh metallov = [Depolymerizing effect of fluoride ions on fluorine compounds of transition metals]. *Koordinatsionnaya khimiya.* 1986;12(2):281-282. (In Russ.).
2. Davidovich R.L. Strukturnaya depolymerizatsiya i sistematika kristallicheskikh struktur fortsirkonатов = [Structural depolymerization and systematics of crystal structures of fluorozirconates]. In: Poraj-Koshits M.A. (ed.). *Problemy kristalloghimii 1990.* Moscow: Nauka; 1990. P. 48-81. (In Russ.).
3. Davidovich R.L., Sergienko V.I. Strukturnaya khimiya kompleksnykh fluoridov titana(IV), tsirkoniya(IV) i gafniya(IV) = [Structural chemistry of complex fluorides of titanium(IV), zirconium(IV) and hafnium(IV)]. Vladivostok: Dalnauka; 2016. 176 p. (In Russ.).
4. Davidovich R.L. Strukturnaya depolymerizatsiya kompleksnykh fluoridov tsirkoniya(IV) = [Structural depolymerization of zirconium(IV) fluoride complexes]. *Vestnik of the FEB RAS.* 2022;(2):49-62. (In Russ.).
5. Davidovich R.L. Structural depolymerization of complex uranyl fluorides. *Russ. J. Coord. Chem.* 1998;24(3):192-195.
6. Tulsky E.G., Long J.R. Dimensional reduction: A practical formalism for manipulating solid structures. *Chem. Mater.* 2001;13(4):1149-1166. DOI: 10.1021/cm0007858.
7. Shlyapnikov I.M., Goreshnik E.A., Mazej Z. Increasing structural dimensionality of alkali metal fluoridotitanates(IV). *Inorg. Chem.* 2018;57(4):1976-1987. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02890.
8. Shlyapnikov I.M., Goreshnik E.A., Mazej Z. Guanidinium perfluoridotitanate(IV) compounds: Structural determination of an oligomeric  $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$  anion, and an example of a mixed-anion salt containing two different fluoridotitanate(IV) anions. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018;(48):5246-5257. DOI: 10.1002/ejic.201801207.
9. Shlyapnikov I.M., Mercier H.P.A., Goreshnik E.A., Schrobilgen G.J., Mazej Z. Crystal structures and raman spectra of imidazolium poly[perfluorotitanate(IV)] salts containing the  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ,  $([\text{Ti}_2\text{F}_9]^-)_\infty$ ,  $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$ , and the new  $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$  and  $[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]^{3-}$  anions. *Inorg. Chem.* 2013;52(15):8315-8326. DOI:10.1021/ic302468j.
10. Bialowons H., Müller M., Müller B.G. Titantetrafluorid – Eine überraschend einfache Kolumnarstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995;621(7):1227-1231.
11. Mazej Z., Goreshnik E. Poly[perfluorotitanate(IV)] salts of  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ , and  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$  and about the existence of an isolated  $[\text{Ti}_2\text{F}_9]^-$  anion in the solid state. *Inorg. Chem.* 2009;48(14):6918-6923. DOI: org/10.1021/ic9009338.
12. Попов Д.Ю., Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. Crystal Structures of  $\text{LiCsTiF}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{TiF}_6$  and Internal Mobility of Complex Anions. *Russ. J. Coord. Chem.* 2002;28(1):19-24.
13. Calov U., Schneider M., Leibnitz P. Guanidinium hexafluorometallate von Titan, Silicium, Germanium und Zinn. Guanidiniumpentafluorooxonioat und Guanidiniumtetrafluorodioxowolframat. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991;604(1):77-83.
14. Fedorov P.P. Crystallochemical Aspects of Fluoride-Glass Formation. *Crystallogr. Rep.* 1997;42(6):1064-1075.
15. Fedorov P.P., Zakalyukin R.M., Ignat'eva L.N., Bouzник V.M. Fluoroindate glasses. *Russ. Chem. Revs.* 2000;69(8):705-716. DOI: 10.1070/RC2000v069n08ABEH000582.