

УДК 548.736+546.831.4+543.442.2+543.424.2+543.429.23

DOI: 10.37102/0869-7698_2021_219_05_09

Н.А. ДИДЕНКО, Е.И. ВОЙТ, К.А. САЯНКИНА, А.Б. СЛОБОДЮК,
А.В. ГЕРАСИМЕНКО

Влияние гидратного числа на строение, термические свойства и характер ионной подвижности в кристаллогидратах фторидоцирконатов с катионами цинка

Рассмотрено влияние гидратного числа на строение, термические свойства и характер колебательных и ЯМР-спектров ряда кристаллогидратов фторидоцирконатов $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O - ZnZrF_6 \cdot 6H_2O - ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ с разным стехиометрическим отношением F/Zr при одном и том же внешнесферном катионе и одинаковой структурной функции молекул H_2O . Прослежен ход структурных трансформаций в процессе дегидратации указанных соединений, установлена его связь со стехиометрией соединения. Колебательные спектры изученных кристаллогидратов фторидоцирконатов цинка получены, проанализированы, сопоставлены между собой, выявлена связь соединений с особенностями их строения. Дополнены, систематизированы и обобщены данные ЯМР-исследований указанных соединений.

Ключевые слова: фторидоцирконат, кристаллическая структура, кристаллогидрат, колебательные спектры, ЯМР-спектры.

Effect of the hydration number on the structure, thermal properties and ionic mobility in fluoridezirconates crystallohydrates with zinc cations. N.A. DIDENKO, E.I. VOIT, K.A. SAYANKINA, A.B. SLOBODYUK, A.V. GERASIMENKO (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The paper considers the effect of the hydration number on the structure, thermal properties, vibrational and NMR spectra of a number of crystal hydrates of fluoridezirconates $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O - ZnZrF_6 \cdot 6H_2O - ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ with different stoichiometric ratio F/Zr with the same outer-sphere cation and the structural role of the H_2O molecule. The structural transformations during a compound dehydration of the above compounds were followed and their relation to the compound stoichiometry was established. The vibrational spectra of the discussed crystalline hydrates of zinc fluoride zirconates were obtained, analyzed, compared and related to the features of their structure. The NMR data of the discussed compounds are expanded, systematized and summarized.

Key words: fluoridezirconate, crystal structure, crystalline hydrate, vibrational spectra, NMR spectra.

ДИДЕНКО Нина Алексеевна – научный сотрудник, ВОЙТ Елена Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, САЯНКИНА Ксения Анатольевна – младший научный сотрудник,*СЛОБОДЮК Арсений Борисович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ГЕРАСИМЕНКО Андрей Владимирович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).
*E-mail: ampy@ich.dvo.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0265-2021-0001 Института химии ДВО РАН при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00279).

Введение

Комплексные фториды Zr(IV) – обширный класс разнообразных по составу и строению неорганических соединений, представляющих как практический, так и научный интерес [9, 12, 20]. Многие фторидоцирконаты при кристаллизации из насыщенных водных растворов, а также при их взаимодействии с парами воды из воздуха при определенных условиях содержат в своем составе молекулы H_2O .

Кристаллогидраты фторидоцирконатов условно можно разделить на две группы.

К первой группе относятся соединения, в которых центральный атом-комплексообразователь – Zr(IV) – наряду с атомами F координирован молекулами H_2O . Это группа разнолигандных комплексных соединений Zr. Анализ стехиометрических отношений F/Zr в структурно исследованных аквафторидных соединениях ($ZrF_4 \cdot 3H_2O$ [26], $ZrF_4 \cdot H_2O$ [29], $MZrF_5 \cdot H_2O$ (M – K, NH_4 , Cs) [16, 17, 31], $NH_4ZrF_5 \cdot 0,75H_2O$ [1], $Cs(Rb)_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ [17]) показывает, что вовлечение в координационную сферу Zr нейтральных лигандов H_2O происходит при отношениях $F/Zr \leq 5,25$. Центральный ион в структурах таких соединений характеризуется КЧ 7 и/или 8. В данном случае главным оказывается фактор стехиометрии (отношение F/Zr), который в значительной степени определяет координацию Zr. Как правило, молекулы H_2O , дополняя координационную сферу Zr, являются концевыми лигандами в Zr-полиэдрах. Исключение составляет только структура $ZrF_4 \cdot H_2O$, в которой атомы O являются мостиковыми при объединении двух полиэдров ZrF_8 по вершине. При вхождении в координационную сферу Zr молекул H_2O расстояния Zr–O достигают среднего значения $2,315 \text{ \AA}$, что превышает длины связей с концевыми атомами Zr–F_к и становится сопоставимым с длинами мостиковых связей Zr–F_м. В этом случае молекула H_2O , выступая как молекулярный лиганд, одновременно является деполимеризующим агентом анионного комплекса. В реакциях гидратации (дегидратации) аквафторидокомплексное соединение \leftrightarrow безводный фторидоцирконат проявляется конкурирующая способность молекул H_2O и мостиковых атомов F в отношении координационной сферы центрального атома, так как указанные лиганды близки по электронодонорным свойствам. Подтверждением тому служит, например, трансформация структуры при переходе $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ в NH_4ZrF_5 [3].

Вторая группа кристаллогидратов фторидоцирконатов представлена соединениями, в которых молекулы H_2O являются компенсаторами координационной емкости внешнесферного катиона: в структурах таких соединений отношение F/Zr меняется в широком интервале (от 5 до 8), а внешнесферный катион обладает большой энтальпией гидратации. Как правило, это фторидоцирконаты с двухвалентными внешнесферными катионами различной степени гидратации, содержащие в своем составе аквакатионы $[M(H_2O)_n]^{2+}$ ($M^{2+} = Mg^{2+}(s^0), Mn^{2+}(d^5), Fe^{2+}(d^6), Co^{2+}(d^7), Ni^{2+}(d^8), Cu^{2+}(d^9), Zn^{2+}(d^{10})$).

К настоящему времени синтезировано и структурно исследовано большое число кристаллогидратов фторидоцирконатов с разным отношением F/Zr и разными гидратными числами, содержащих двухвалентные катионы. В основном изучены кристаллические структуры высоководных фторидоцирконатов двухзарядных катионов: $M_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ (M – Cu^{2+}, Zn^{2+}) (F/Zr = 8) [23, 33], $Cu_3(ZrF_7)_2 \cdot 16H_2O$ (F/Zr = 7) [24], $[Ni(H_2O)_6]ZrF_6$ (F/Zr = 6) [28], $MZrF_6 \cdot 5H_2O$ (M – Mn, Mg) (F/Zr = 6) [14,27], $CuZrF_6 \cdot 4H_2O$ (F/Zr = 6) [25], $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ (F/Zr = 5) [34]. Маловодные кристаллогидраты фторидоцирконатов двухвалентных катионов практически не исследованы. Одним из методов получения низководных гидратов (безводных соединений) является термическая дегидратация соответствующих высоководных фаз, что делает актуальным изучение их термического поведения. Термоаналитические исследования некоторых соединений этой группы кристаллогидратов приведены в работе [7]. Данные ИК-спектроскопии $M(H_2O)_nZrF_6$ с разными двухвалентными катионами опубликованы в монографии [8].

В настоящем сообщении рассмотрен ряд кристаллогидратов фторидоцирконатов $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O - ZnZrF_6 \cdot 6H_2O - ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ с разным отношением F/Zr при одном

и том же внешнесферном катионе и одинаковой структурной функции молекул H_2O . Цель работы – сопоставить и обобщить результаты изучения влияния стехиометрического фактора и гидратного числа на изменение строения, термических свойств, вида колебательных и ЯМР-спектров, характера ионной (молекулярной) подвижности в рассматриваемых соединениях.

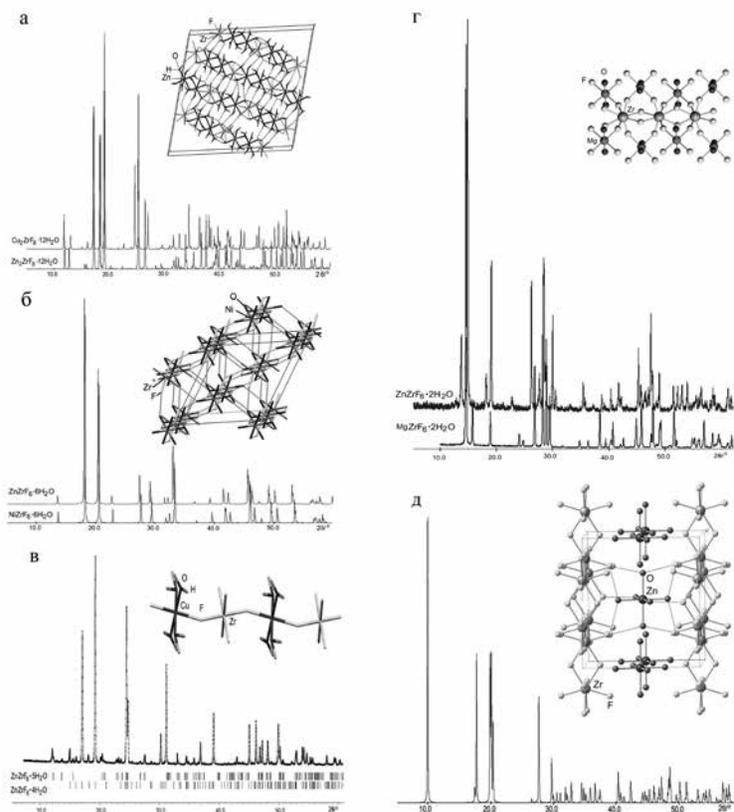
Экспериментальная часть

Подробные методики синтеза исследуемых соединений, условия регистрации их колебательных и ЯМР-спектров, термограмм и выполнения рентгеноструктурного эксперимента приведены в работах [4, 33, 34].

Результаты и обсуждение

Соединение $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{F}/\text{Zr} = 8$) изотипно $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [23, 33] (рис. 1, а). Его структура построена из мономерных комплексных анионов $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ и гексааквакатионов $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, которые объединены между собой в трехмерную постройку водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. В структуре определены два независимых атома Zr, в полиэдрах которых длины связи $\text{Zr}(1)-\text{F}$ находятся в диапазонах 2,056–2,159, $\text{Zr}(2)-\text{F}$ – от 2,074 до 2,146 Å [33]. Три неэквивалентных атома Zn координированы шестью атомами кислорода молекул H_2O по вершинам незначительно искаженных октаэдров (рис. 1). Длины связей $\text{Zn}-\text{O}$ находятся в интервале 2,0367–2,1638 Å. Образованные водой связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (2,8888–3,0842 Å) и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ (2,4923–3,0458 Å) объединяют комплексные анионы и катионы во всех направлениях.

Рис. 1. Рентгенограммы и фрагменты структур $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (в), $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (г) и $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (д)



Согласно [4] соединение $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($F/Zr = 6$) изоструктурно $\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $R\bar{3}, Z = 3$) [28] (рис. 1, б). Структура последнего построена из изолированных октаэдрических комплексных анионов $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и катионов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, объединенных в трехмерный каркас средними по длине водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($2,735(6)$ Å).

Строительными единицами соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($F/Zr = 6$), изоструктурного $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [25], являются октаэдрические анионы ZrF_6^{2-} и комплексные катионы $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, которые, чередуясь, формируют бесконечные цепи вдоль направления $[101]$ (рис. 1, в). В структуре $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ F-вершины Zr-полиэдров оказываются приближенными к атому Cu на расстояние $2,25$ Å при длинах связей $\text{Cu}-\text{O} \approx 2,00$ Å, что позволяет интерпретировать общую координацию Cu^{2+} как искаженную октаэдрическую. То же самое, вероятно, характерно и для катионов Zn^{2+} в соединении $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

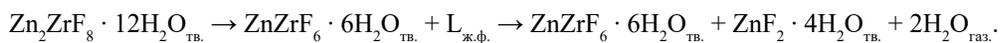
Кристаллогидрат $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($F/Zr = 6$) изоструктурен аналогичному соединению магния [4, 27] (рис. 1, з). Последний имеет каркасную кристаллическую структуру, состоящую из пересекающихся слоев, которые, в свою очередь, построены из реберносвязанных цепей ZrF_8 -додекаэдров, соединенных полиэдрами $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с транс-положениями молекул H_2O . В структуре определены относительно слабые водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ – от $2,844$ до $3,202$ Å [27]. Дополнительные рефлекссы на рентгенограммах $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ возникают в результате их гидратации молекулами воды из воздуха с образованием соответственно пента- и тригидрата.

Основу кристаллической структуры $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($F/Zr = 5$) [34] составляют параллельные плоскости (001) анионные слои состава $2_{\infty}[\text{ZrF}_3]^-$, построенные из реберносвязанных Zr-восьмивершинников, чередующихся со слоями комплексных октаэдрических катионов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (рис. 1, д). Гидратированные катионы цинка H-связями ($2,669$ – $2,773$ Å) объединяют фторидоцирконатные слои. В анионном слое также можно выделить простирающиеся вдоль направления $[100]$ цепи из связанных по ребрам $\text{F}(2)\cdots\text{F}(2)$ Zr-полиэдров. Цепи объединены между собой по ребрам $\text{F}(1)\cdots\text{F}(1)$. Два концевых атома фтора $\text{F}(3)$ расположены на поверхности слоев.

Структурные данные для кристаллогидрата $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ не получены, а для $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводится работа по определению структуры по порошковому рентгенодифракционным данным.

Термический анализ

Дегидратация $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ происходит ступенчато в несколько стадий с убылью массы, соответствующей последовательному отщеплению 2, 6, 2 и 2 молекул H_2O (рис. 2, а). Процессу дегидратации предшествует эндотермический эффект при 58 °C с незначительной убылью массы ($0,5$ – $1,5$ %), отвечающий инконгруэнтному плавлению (с разложением) исходного соединения по схеме:



Состав продуктов разложения подтвержден РФА. Исходя из полученных данных, можно предположить, что при достижении определенной температуры происходит разрыв H-связей, разрушение кристаллической решетки $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и распад соединения на две составные части: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{ZrF}_6$ в виде твердой и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_2$ в виде жидкой фазы. Дегидратация последней приводит к кристаллизации соединения $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2]. На данный момент известен пример исследованного твердого кристаллогидрата состава $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3$ ($\text{KЧ Al} = 6$) с гексааквакатионами Al и изолированными фторид-ионами в структуре [35].

Дальнейшее нагревание приводит к последовательному постадийному отщеплению молекул воды из гидратированных промежуточных твердых продуктов и образованию

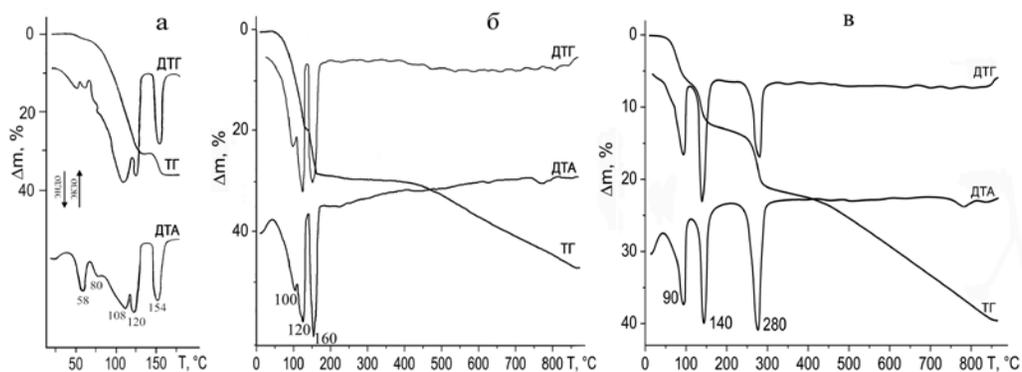
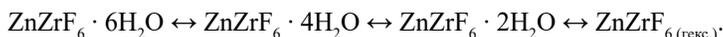


Рис. 2. Термограммы $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в)

при 180 °С, по данным РФА, смеси ZnZrF_6 и ZnF_2 . Конечными продуктами нагревания $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ до 700 °С являются ZnO (гексагон.) и ZrO_2 (монокл.).

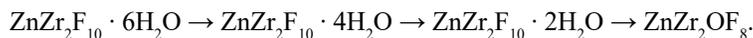
Таким образом, установлено, что первая стадия дегидратации $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с отщеплением двух молекул H_2O связана с распадом анионного комплекса ZrF_8^{4-} и уменьшением отношения F/Zr в образующемся соединении.

В отличие от $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, термическое разложение $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с отщеплением молекул H_2O не приводит к разрушению аниона с изменением отношения F/Zr. Дегидратация $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ протекает ступенчато в три стадии с экстремумами эндоэффектов при 100, 120 и 160 °С и последовательным отщеплением на каждой стадии двух молекул H_2O , находящихся в транс-положении октаэдрического комплексного катиона $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (рис. 2, б). В результате поэтапного удаления молекул воды образуются промежуточные тетра- и дигидраты, а затем безводное соединение ZnZrF_6 , что описывается схемой превращений:



Отметим, что кристаллогидраты $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ неустойчивы. При выдерживании на воздухе в условиях относительно небольшой влажности (20–30 %) они в течение от нескольких часов до суток полностью переходят в пентагидрат [10] и тригидрат [4] соответственно. Это связано с перестройкой структур и включением в решетку дополнительно кристаллизационной молекулы H_2O .

Для соединения $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, как и для $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, характерна стадийность процесса дегидратации с образованием устойчивых промежуточных гидратных фаз с одинаковыми гидратными числами. Дегидратация $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ протекает также в три стадии в широком температурном интервале 50–400 °С с максимумами эндоэффектов при 90, 140 и 280 °С (рис. 2, в) и описывается рядом последовательных превращений:



Необходимо отметить, что изменение массы на второй стадии разложения $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сопровождается явно выраженной волной переохладения на температурной кривой, что связано, вероятно, с одновременно протекающими процессами дегидратации и перестройки кристаллической решетки при переходе от $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ к $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обращают на себя внимание факт близости температур первой и второй стадий разложения соединений $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и существенное повышение температуры дегидратации $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (280 °С) в сравнении с температурой разложения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (160 °С). Убыль массы (на 24,1 %) на третьей стадии разложения $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 400 °С значительно превышает рассчитанное значение при удалении шести молекул воды на формульную единицу $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta m_{\text{расч.}} = 19,82\%$).

Это, вероятно, является следствием одновременного протекания процессов дегидратации и пирогидролиза на стадии обезвоживания дигидрата. В результате дегидратации и пирогидролиза образуется оксофторидоцирконат состава $ZnZr_2OF_8$, имеющий строение, подобное $MgZr_2OF_8$ [30].

Таким образом, из полученных данных следует, что при дегидратации маловодного кристаллогидрата $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$, в отличие от $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$, нельзя получить безводную фазу состава $ZnZr_2F_{10}$, поскольку в результате пирогидролиза часть атомов фтора замещается кислородом. Конечными продуктами разложения $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ при 850 °С является ZnO (гексагон.) и ZrO_2 (монокл.).

Колебательная спектроскопия

В колебательных спектрах изучаемых соединений можно выделить диапазоны характеристических колебаний молекул H_2O и комплексных анионов (см. таблицу). При расшифровке спектров изучаемых кристаллогидратов необходимо учесть, что связи $Zn-F$ и $Zn-O$ более слабые по сравнению со связями $Zr-F$, и колебательные моды внешнесферного катиона в спектрах малоинтенсивны.

Сравнивая спектры $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ (КЧ $Zr = 8$, мотив строения аниона – мономер), $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ (КЧ $Zr = 6$, мономер) и $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ (КЧ $Zr = 8$, полимер), можно увидеть, что контур полосы пропускания валентных колебаний молекул H_2O для октафторидоцирконата широкий, асимметричный и имеет вытянутое крыло в низкочастотную область (рис. 3). Это подтверждает участие молекул воды в более разветвленной системе двух типов H -связей – $O-H \cdots O$ и $O-H \cdots F$, имеющих большой разброс их длин (3,0842–2,4923 Å).

Положение, симметричный контур и небольшая полуширина валентной ν_{OH} и деформационной δ_{H_2O} полос в спектре $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ соответствуют средним по силе и близким по длине H -связям $O-H \cdots F$ (порядка 2,7 Å). В структуре $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ определено два типа H -связей (с концевыми F_k 2,773–2,760 Å и мостиковыми атомами F_m 2,669 Å), что приводит лишь к расщеплению соответствующих H -связям полос в ИК-спектре. Известно, что либрационные колебания молекул воды ($\nu_{lib} H_2O$) являются межмолекулярными, их положение в ИК-спектре чувствительно к силе H -связей. В структурах исследуемых гексааквакристаллогидратов молекулы H_2O , координирующие катион Zn^{2+} , посредством H -связей взаимодействуют с анионом. Соответствующие

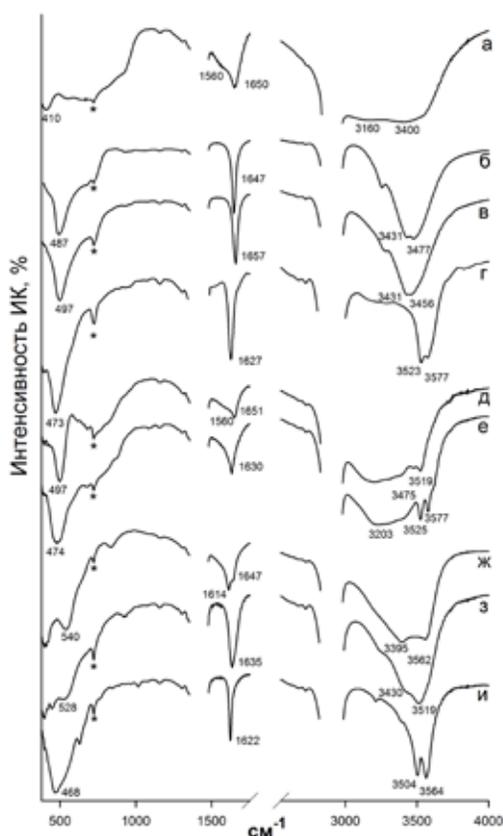


Рис. 3. ИК-спектры кристаллогидратов в области 4000–400 cm^{-1} : $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ (а), $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ (б), $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ (в), $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ (г), $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ (д), $ZnZrF_6 \cdot 3H_2O$ (е), $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ (ж), $ZnZr_2F_{10} \cdot 4H_2O$ (з), $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ (и). Звездочками показаны полосы вазелинового масла

Основные характеристические частоты в колебательных спектрах $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 6, 4, 2$), $ZnZr_2F_{10} \cdot nH_2O$ ($n = 6, 4, 2$) и их отнесение

$Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$		$ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$		$ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$		$ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$		$ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$		$ZnZr_2F_{10} \cdot 4H_2O$		$ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$		Отнесение*
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
3400 ш. с.		3477 с.		3456 с.		3577 с.		3562 ш. с.		3520 с.		3564 с.		vOH
3160 ш. с.		3431 с.		3431 с.		3523 с.		3395 ш. с.		3430 ср.		3504 с.		
1650 ш. с.		1647 с.		1657 с.		1627 с.		1647 ср.		1635 с.		1622 с.		δH_2O
1650 пл.								1614 с.						
910–550 с.		730–668 ср.		730 сл.										$\nu_{lib} H_2O$
	536 с.		587 с.		597 с.		560 с.		546 с.		547 с.		560 с.	sym comby ZrF_m
							488 с.		502 сл.		502 сл.		485 с.	
410 с.		487 с.		497 с.		473 с.		540 с.		528 ср.		468 с.		$\nu_{as} ZrF$
										450 ср.				
	455 сл.		459 сл.		464 сл.									as comby ZrF_m
							388 с.		370 с.		372 с.		355 с.	
														$\nu_{as} ZrF_n (=) \nu_{as} ZrF_m (=)$
	346 сл.		388 сл.		366 сл.									
	292 с.		264 с.		259 с.		323 ср.		252 ср.		265 сл.		320 пл.	$\delta, \nu ZrF_m$
	228 с.		215 с.		222 с.		287 с.		211 ср.		227 сл.		290 сл.	
							268 пл.						253 ср.	$\nu ZrF_m - ZrF_m$
							185 ср.		177 ср.		192 с.		183 ср.	
							145 сл.		135 сл.		147 сл.		170 ср.	$\delta_s ZrF_m - ZrF_m$
													126 сл.	
	120 сл.		118 сл.		119 сл.									ρZrF_m

*Колебания: валентные – ν , деформационные: ножничные – δ , зонтичные – γ , вращательные – ρ , либрации – ν_{lib} . Колебания поперек (\perp) и вдоль (\parallel) направления мостиковых связей Zr–F–Zr; ZrF_m – циркониевый полиэдр, m – координационное число Zr; F_m – мостиковые атомы фтора.
Примечание. Интенсивность: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, пл. – широкая, ш. – плечо.

$\nu_{\text{lib}} \text{H}_2\text{O}$ расположены в области 1000–600 cm^{-1} . Учитывая наличие короткой связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ (2,4923 Å) в структуре $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, соответствующая ИК-полоса $\nu_{\text{lib}} \text{H}_2\text{O}$ наиболее выражена и имеет несколько максимумов.

Ниже 600 cm^{-1} в колебательных спектрах расположены полосы характеристических колебаний анионов [8], вид которых зависит от строения аниона, занимаемого сайт-положения в кристаллической решетке и взаимодействия с комплексным катионом цинка.

Заметный сдвиг полосы валентного колебания $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$ 536 \rightarrow 587 cm^{-1} в КР-спектрах $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (КЧ Zr = 8, мономер), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (КЧ Zr = 6, мономер) свидетельствует о снижении координационного числа Zr в структуре последнего. В полимерной структуре $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ положение $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$ имеет промежуточное значение 546 cm^{-1} , что закономерно и подтверждается выводами [5] об энергетической устойчивости разнорядных фторидоцирконатных анионов с отличающимися координацией и степенью полимеризации. Наличие мостиковых связей в структуре $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствуют дополнительные интенсивные полосы 398 (ИК), 370 (КР) cm^{-1} , которых нет в спектрах кристаллогидратов с мономерной структурой анионов.

При переходах к тетрагидратам $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний молекул H_2O заметно уменьшение полуширин ИК-полос νOH , $\delta\text{H}_2\text{O}$ без значительного изменения их положения. Сдвиг полносимметричного валентного колебания $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$ 587 \rightarrow 597 cm^{-1} , интенсивного в КР-спектре $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, обусловлен упрочнением части связей $\text{Zr}-\text{F}_{\text{к}}$ (не направленных на катион) вследствие образования связей $\text{F}-\text{Zn}-\text{F}$ между катионом и анионом. Перечисленные изменения вызваны уменьшением гидратного числа и образованием катиона $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, дополняющего свое окружение двумя атомами F из анионной подрешетки тетрагидратов.

Небольшой сдвиг КР-полос $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$ 546 \rightarrow 547 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}_{\text{м}}$ 370 \rightarrow 372 cm^{-1} при переходе $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и незначительные изменения положений $\nu\text{H}_2\text{O}$, $\delta\text{H}_2\text{O}$ в ИК-спектре тетрагидрата указывают на то, что в полимерной анионной подрешетке локальное окружение атома Zr существенно не изменилось и осуществляются близкие по силе катион-анионные взаимодействия. Однако заметно высокочастотное смещение КР-полос 252 \rightarrow 265 и 177 \rightarrow 192 cm^{-1} , что может быть объяснено повышением энергии как деформационных, так и решеточных колебаний в анионных слоях при их сближении вследствие образования связей $\text{F}-\text{Zn}-\text{F}$.

В ИК-спектре $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ происходят более значительные изменения полос колебаний аниона: наблюдаются низкочастотный сдвиг и расщепление на две составляющие полосы $\nu_{\text{ас}} \text{ZrF}$ (528, 450 cm^{-1}), которые можно объяснить только существенным различием связей $\text{Zr}-\text{F}-\text{Zn}$ и $\text{Zr}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{O}$ в решетке. В структуре $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ присутствуют только связи $\text{Zr}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{O}$ и их валентным растяжениям отвечает ИК-полоса $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$ при 540 cm^{-1} .

Следующий этап дегидратации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (мономер, КЧ Zr = 6) \rightarrow $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (полимер, КЧ Zr = 8) и $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (полимер, КЧ Zr = 8) \rightarrow $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (полимер, КЧ Zr = 8) отражается в спектрах значительным уменьшением полуширин полос νOH , $\delta\text{H}_2\text{O}$ с изменением их положения в сторону высоких частот. Это можно объяснить уменьшением гидратного числа и связыванием катионом $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ дополнительно четырех атомов F из двух соседних анионных Zr-цепей или Zr-слоев. Исходя из положения νOH и $\delta\text{H}_2\text{O}$, оставшиеся связи $\text{Zn}-\text{H}_2\text{O}$ в решетках дигидратов не направлены на анион и взаимодействуют с ним посредством ослабленных H-связей.

Таким образом, преобразование анионной подрешетки из мономерной в цепочечную с увеличением КЧ Zr при переходе $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отражается в значительном сдвиге $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$ 597 \rightarrow 560 cm^{-1} в КР-спектре и появлении интенсивных полос $\nu \text{ZrF}_{\text{м}}$ при 388 (ИК) и 371 (КР) cm^{-1} , соответствующих растяжениям мостиковых связей.

При сравнении спектров в ряду $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (полимеры, КЧ Zr = 8) заметно изменение положения $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$, $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}_{\text{м}}$ для дигидрата, что можно объяснить только изменением способа объединения Zr-полиэдров с сохранением КЧ Zr в слоистой анионной подрешетке (см. таблицу).

Необходимо отметить сходство колебательных спектров дигидратов $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что, вероятно, отражает определенное родство их структур: полимерное строение комплексного аниона и одинаковое КЧ Zr. Исходя из общей тенденции увеличения мерности структуры при переходах $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, можно предположить, что во фторидоцирконатной подрешетке последнего реализуется иной способ объединения Zr-полиэдров (по ребру и вершине). Это приводит к увеличению степени сшивки анионного слоя, т.е. к увеличению числа соседних Zr-полиэдров, связанных с каждым Zr-многогранником, при этом отношение числа F_M/F_K (как степень полимеризации согласно [1]) не меняется.

Для сравнения на рис. 3 приведены ИК-спектры кристаллогидратов $\text{ZnZrF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащих в структуре наряду с координационными молекулами кристаллизационную молекулу H_2O [4]. Появление широкого интенсивного плеча ниже 3300 см^{-1} связано с влиянием молекул кристаллизационной воды. Таким образом, их структурная роль в $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 3$) заключается в дополнительной стабилизации высокочарядной анионной подрешетки прочными водородными связями $\text{HOH} \cdots \text{F}$, $\text{HOH} \cdots \text{O}$. Кроме того, заметной в ИК-спектре пентагидрата становится и полоса $\nu_{\text{нб}} \text{H}_2\text{O}$ со сложным контуром и несколькими максимумами (рис. 3), характеризующая возросшую силу Н-связей с участием кристаллизационных молекул H_2O . Все указанные изменения в спектре $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний молекул H_2O характерны также для $\text{ZnZrF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и связаны с наличием кристаллизационной воды в структуре гидратов.

ЯМР исследование

Характерной особенностью $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, отражающейся в его спектрах ЯМР ^{19}F и ЯМР с вращением под магическим углом (ВМУ) ^{19}F , является наличие конформационных переходов в полиэдре ZrF_8 . Указанные переходы приводят к межлигандному обмену по механизму псевдовращения Бэрри [21], в результате которого происходит усреднение тензоров магнитного экранирования входящих в комплексный анион F-лигандов. Спектр жесткой решетки наблюдается лишь при температуре 150 К (рис. 4, а). Форма этого спектра определяется комбинацией диполь-дипольных взаимодействий и анизотропии химического экранирования и похожа на спектры октаэдрических группировок [11]. При повышении температуры выше 170 К спектр трансформируется: его ширина уменьшается (до 20,1 кГц при 320 К), а форма становится симметричной, соответствующей сумме лоренцевой и гауссовой функций. Низкая температура начала движений, соответствующая энергии активации 0,27 эВ [19], очевидно, связана с тем, что величина реориентационного барьера определяется прочностью Н-связей и ослабленными в результате гидратации катионов электростатическими взаимодействиями.

При температуре 330 К происходит трансформация спектра в результате инконгруэнтного плавления соединения: форма спектра распадается на широкую и узкую компоненты, причем интегральная интенсивность и полуширина последней (30 % и 1,4–1,7 кГц соответственно) позволяют говорить об участии значительного количества атомов F в трансляционной диффузии. Трансформация характеризуется выраженным гистерезисом: узкая компонента присутствует в спектре при понижении температуры.

Известно, что химические сдвиги (ХС) сигналов ЯМР ^{19}F в спектрах фторидоцирконатов зависят как от состава, природы внешнесферного катиона М и отношений M/Zr , F/Zr , так и от структурной роли атомов F, т.е. от того, какую позицию (концевую или мостиковую) они занимают. В последнем случае важен тип связывания Zr-полиэдров – по вершине, ребру или грани [27, 32, 36].

Спектр ЯМР ВМУ ^{19}F $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, записанный при комнатной температуре (рис. 4, б), содержит компоненту p_1 с ХС –42 м.д. Присутствие одной компоненты в спектре, несмотря на существенную неэквивалентность ионов F в структуре (Zr–F 2,05–2,14 Å),

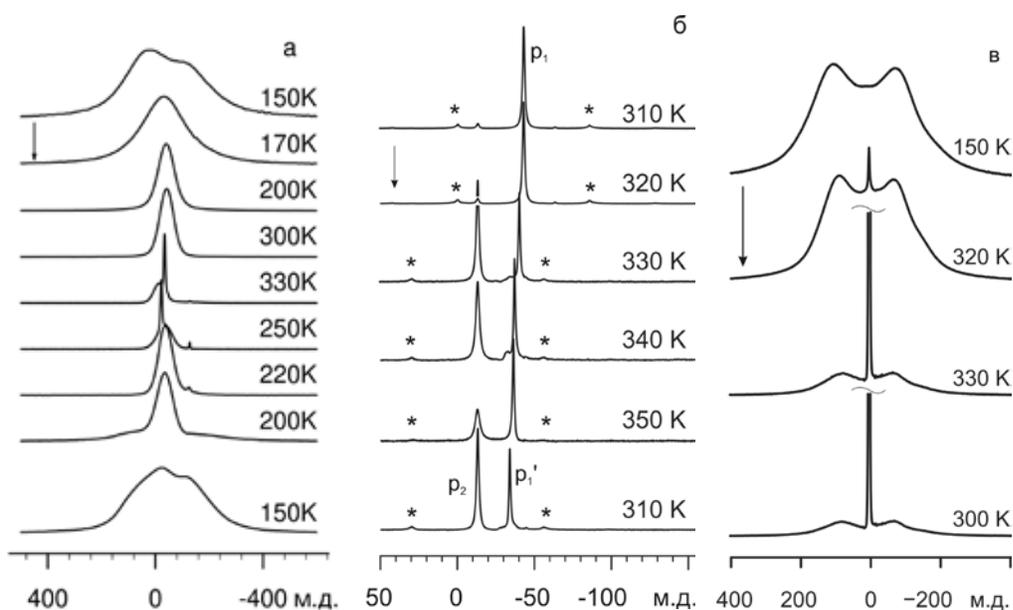


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{19}F (а), ЯМР ВМУ ^{19}F (б) и ЯМР ^1H (в) $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при разных температурах. Звездочками помечены боковые полосы от вращения, стрелками – порядок проведения экспериментов

подтверждает наличие межлигандного обмена в комплексном анионе. В спектре наблюдается также компонента небольшой интенсивности с ХС -13 м.д. (p_2). При нагревании образца выше температуры фазовой трансформации интенсивность p_2 возрастает. ХС компоненты p_2 -13 м.д. соответствует соединению $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. ниже).

Спектры ЯМР ^1H $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ имеют форму пейковского дублета (рис. 4, в). Величина усредненного дублетного расщепления 2α составляет 53 кГц при температуре 300 К, что позволяет оценить величину межпротонного расстояния – $1,50$ Å. Исходя из октаэдрического строения катионов $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, можно предположить наличие их реориентационных движений [13]. Это должно приводить к уменьшению межмолекулярного вклада в ширину спектра, однако данные ЯМР ^1H указывают на отсутствие таких движений до температуры начала плавления соединения. При температуре 330 К на фоне компоненты пейковской формы в спектре ЯМР ^1H возникает узкая компонента с интегральной интенсивностью 50% и полушириной ~ 1 кГц, сохраняющаяся при охлаждении образца.

Форма спектра ЯМР ^{19}F гексагидрата $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5) при температурах ниже 200 К обусловлена комбинацией анизотропии химического экранирования и диполь-дипольных взаимодействий в октаэдрическом анионе ZrF_6^{2-} и хорошо соответствует расчетным характеристикам, полученным в работе [11] с параметрами $\Psi = 0,56$ и $\beta = 0,5\alpha$. При температурах 200 – 240 К имеет место достаточно быстрая трансформация спектра ЯМР ^{19}F $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ к гауссовой форме, что связано с возникновением изотропных реориентаций комплексного аниона ZrF_6^{2-} . Энергия активации этого движения, определенная из температурной зависимости второго момента спектров ЯМР ^{19}F , равна $0,35$ эВ. Спектр ЯМР ВМУ ^{19}F $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит один сигнал с ХС $-13,2$ м.д., что соответствует наличию однотипных атомов F_k , участвующих в Н-связях $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$.

Спектры ЯМР ^1H гексагидрата в диапазоне температур 150 – 330 К имеют форму пейковского дублета с величиной расщепления $2\alpha = 50,7$ кГц, что соответствует межпротонному расстоянию $1,53$ Å. Во всем исследованном диапазоне температур реориентации гексааквационных $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ отсутствуют.

Спектр ЯМР ^{19}F $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при температуре 150 К сохраняет форму, характерную для октаэдрической спиновой группировки. Изменения спектра до температуры 340 К незначительны. При 360 К наблюдается трансформация спектра, связанная с появлением на

фоне широкого сигнала узкого симметричного сигнала с ХС -30 м.д. и полушириной ≈ 20 кГц, который может быть вызван переходом ионов ZrF_6^{2-} к анизотропным реориентациям.

Спектр ЯМР ВМУ ^{19}F $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ содержит две линии – с ХС $-9,1$ и $-36,1$ м.д., причем первый сигнал является составным (рис. 6, а). Первый соответствует F_k атомам, участвующим в связях $O-H \cdots F$, а второй – атомам F фрагмента $Zr-F-Zn$.

Спектры ЯМР 1H $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ в диапазоне температур $180-320$ К имеют форму пейковского дублета с расщеплением $2\alpha = 49$ кГц. При более высокой температуре происходит трансформация спектра при сохранении пейковской формы: при повышении температуры до 340 К величина расщепления уменьшается до 37 кГц, а при достижении 360 К – до 32 кГц. Очевидно, что данная трансформация спектра обусловлена началом некоторой формы движений молекул воды, связанных также с реориентационными движениями ионов ZrF_6^{2-} .

Статические спектры ЯМР ^{19}F $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ (рис. 6, б) близки к спектрам дигидрата $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, имеющего аналогичное строение фтороцирконатных цепочек [27]. Трансформации спектров $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ в исследованном интервале температур ($150-370$ К) практически отсутствуют. Для $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ изменения спектров при повышении температуры невелики и могут объясняться движением молекул H_2O . В спектрах ЯМР ВМУ ^{9}F дигидрата с Zn (рис. 6, а) наблюдаются два сигнала – с ХС $-30,3$ и $-48,9$ м.д., причем анизотропия позиций, сигналы которых расположены в сильном магнитном поле, значительно выше. Соотношение интенсивностей сигналов с учетом боковых линий от вращения составляет $1 : 2$. Принимая во внимание соотношение

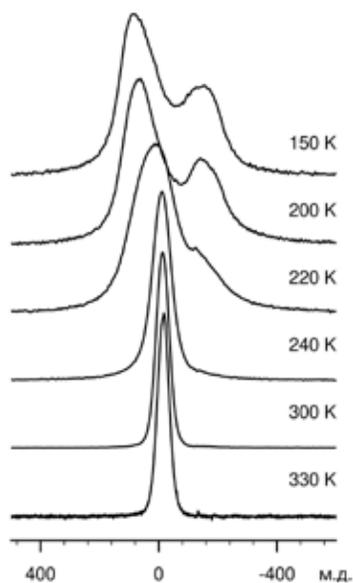


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{19}F соединения $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ при разных температурах

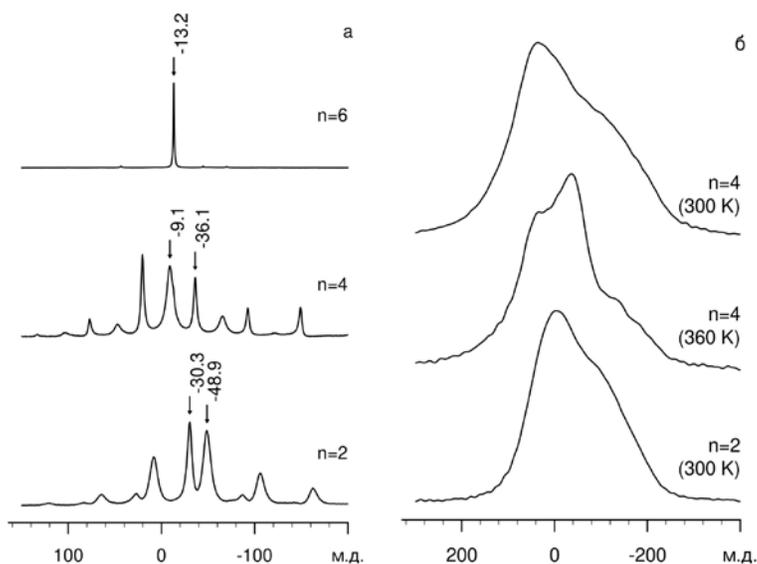


Рис. 6. Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F (а) и ЯМР ^{19}F (б) соединений $ZnZrF_6 \cdot nH_2O$ для различных n . Непомеченные пики являются полосами от вращения образца

величин анизотропии магнитного экранирования, можно отнести сигналы соответственно к мостиковым (Zr–F–Zr) и конечным позициям F (Zr–F–Zn) во фторидоцирконатной цепи. Следует отметить, что величина магнитного экранирования F мало меняется при замене Mg на Zn.

Для соединений $MZrF_6 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg, Zn$) характерно наличие реориентаций молекул H_2O по нескольким устойчивым состояниям. Такой вид движений приводит к частичному усреднению тензора диполь-дипольных взаимодействий в молекуле воды, что проявляется в трансформации спектров ЯМР 1H [15]. Указанная трансформация в случае дигидратов заключается в уменьшении расщепления дублета и последующем изменении формы спектра на однокомпонентную. Близкая к пейковскому дублету форма спектра ЯМР 1H наблюдается у $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ при температуре 151 К (расщепление $2\alpha = 57$ кГц).

По своему строению анионный слой в $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ аналогичен таковым в структурах $(H_3O)ZrF_5 \cdot nH_2O$ ($n = 2, 1$) [22]. Слои состоят из связанных по ребрам додекаэдров ZrF_8 . Четыре вершины додекаэдра находятся на коротких расстояниях от его центра, а другие четыре – на более длинных. В рассматриваемой структуре идентичные Zr-полиэдры связаны друг с другом по ребрам, два из которых лежат в плоскости слоя, а третье ребро перпендикулярно ей. Последнее содержит атомы F(1), каждый из которых образует две длинные связи с атомами Zr. Атомы F(2), принадлежащие ребрам, лежащим в плоскости слоя, связывают атомы Zr несимметричной мостиковой связью. Вершины, образованные атомами F(3), находятся на коротких расстояниях от центрального атома и являются конечными. Количество атомов фтора типов F(1), F(2) и F(3), приходящихся на один атом Zr, равно соответственно 1, 2 и 2. В работах [6, 36] предполагается, что атомы F_k должны обладать сравнительно высокой анизотропией магнитного экранирования по сравнению с F_m . Следует отметить также, что коротким связям обычно соответствуют сдвиги, расположенные в области более слабого магнитного поля.

Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ содержат сигналы a , b и c при 15,1, –11,6 и –32,6 м.д. соответственно (рис. 7). Распределение интенсивностей боковых линий от вращения образца позволяет заключить, что анизотропия экранирования атома F, соответствующего первому из сигналов, достаточно велика. Учитывая соотношения интенсивностей, можно отнести сигнал a к конечным атомам фтора F(3), а сигналы b , c – к мостиковым F(2) и F(1) соответственно.

Сравнивая сдвиги сигналов в спектрах соединений $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ и $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$, содержащих одинаковые катионы $Zn(H_2O)_6^{2+}$, можно отметить следующее: в структурах $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ и $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ с изолированными анионами ZrF_4 и ZrF_6^{2-} ХС в спектрах ЯМР ВМУ составляют –42 и –13,3 м.д. соответственно. В соответствии с законом Гутовского–Пейка в соединении, содержащем больше цинка, сигнал смещен в «ионную» область сдвигов. Хорошо согласуется с этой закономерностью и $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$, центр тяжести спектра которого имеет наиболее «ковалентное» значение (–6,6 м.д.).

Дегидратация гексагидрата до $ZnZr_2F_{10} \cdot 4H_2O$ не приводит к радикальным изменениям спектра (рис. 7). При этом в спектре заметно смещение сигнала F_k до 25 м.д. Сигнал от атомов F_m , принадлежащих реберным связям, лежащим в плоскости фтороцирконатного слоя, расщепляется на два – с ХС –6,7(b) и –17,1(b') м.д. Хотя интенсивность первого из них выше, сигналу (b') соответствуют более интенсивные боковые линии от вращения, и истинное соотношение интегральных интенсивностей неясно. Сигнал (c) от ребер, перпендикулярных плоскости слоя, имеет ХС –30 м.д. Положение центра тяжести спектра (–6,5 м.д.) остается практически неизменным, что можно связать с сохранением суммы валентных усилий на анионе.

В спектре ЯМР ВМУ ^{19}F соединения $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ (рис. 7) можно выделить сигнал при 4,8 м.д., принадлежащий атомам F_k с высокой анизотропией экранирования. Сигналы при –14,5 и –24 м.д. отвечают F_m атомам, соединяющим полиэдры в слое. Ввиду худшего разрешения спектров этого образца выделить отдельные компоненты сигнала не удалось. Центр тяжести спектра (–11,9 м.д.) по сравнению с гекса- и тетрагидратами еще больше

смещен в область сильного магнитного поля вследствие значительной структурной трансформации двухводного гидрата.

Следует отметить, что наблюдается взаимосвязь положения центра тяжести спектра и степени гидратации в ряду $ZnZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 6, 4, 2$ и 0), несмотря на изменение КЧ Zr в дигидрате. Положение центра тяжести составляет $-13,3, -18,1, -22,6$ и -48 м.д. соответственно.

Статический спектр ЯМР ^{19}F $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ при температуре 150 К (рис. 8, а) представляет собой широкую линию со слабо проявляющейся тонкой структурой, которая становится более выраженной при повышении температуры. Последнее, вероятно, связано с усреднением взаимодействий с протонами молекул H_2O вследствие их реориентаций вокруг оси C_2 , так как изменения в спектрах имеют место во всем исследованном интервале температур. Движения фтора или фторсодержащих фрагментов по данным ЯМР ^{19}F в диапазоне $150-320$ К практически отсутствуют.

Спектр ЯМР 1H $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ при температурах $135-270$ К (рис. 8, в) представлен пейковским дублетом. Расщепление 2α достаточно велико $\sim 57-54$ кГц, что должно соответствовать межпротонному расстоянию $1,47$ Å. В интервале температур $270-300$ К

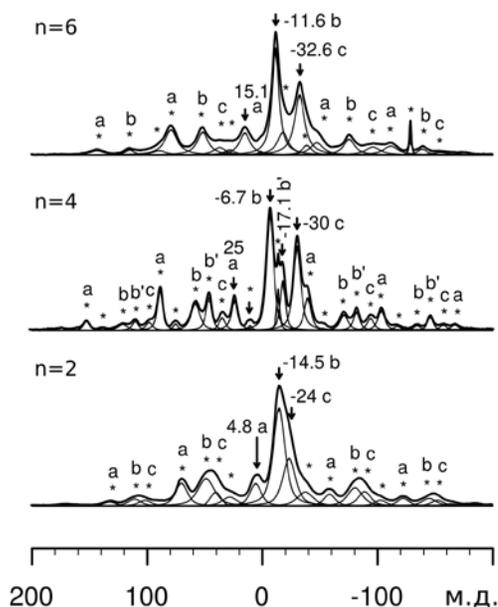


Рис. 7. Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F $ZnZr_2F_{10} \cdot nH_2O$. Звездочками помечены боковые полосы от вращения образца

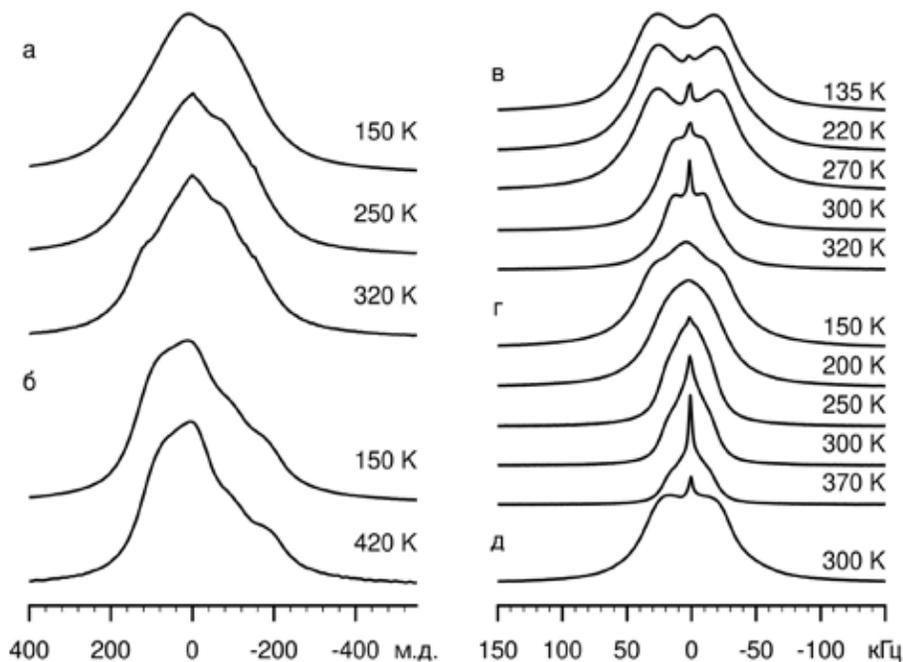


Рис. 8. Спектры ЯМР ^{19}F $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ (а) и $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ (б) и спектры ЯМР 1H $ZnZr_2F_{10} \cdot nH_2O$ при $n = 6$ (в), 4 (г), 2 (д) при разных температурах

происходит скачкообразное уменьшение расщепления дублета до 33 кГц. Изменение формы спектра, вероятно, вызвано фазовым переходом и началом реориентаций катионов $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, сопровождающихся трансформацией тензора диполь-дипольных взаимодействий. Интересно, что к неполному усреднению тензора приводит наличие лишь двух ориентаций межпротонного вектора в октаэдре (вдоль кристаллографических осей b и c). В центре спектра присутствует небольшая узкая компонента, соответствующая примеси сорбированной воды.

Расщепление спектра ЯМР ^1H тетрагидрата при 150 К составляет 59 кГц (рис. 8, з). Сужение дублета Пейка из-за переориентационных движений молекул H_2O начинается уже при температурах 170–200 К. Центральная часть спектра содержит дополнительную интенсивность, которая может быть связана с взаимодействием протонов молекулы воды с фтором в координационной сфере Zr.

Форма спектра ЯМР ^{19}F $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8, б) в интервале температур 150–420 К менее симметричная по сравнению с гексагидратом, вероятно, за счет преобразования концевых связей $\text{Zr-F}\cdots\text{H-O}$ в связи Zr-F-Zn и трансформации части мостиковых связей $\text{Zr-2F-Zr} \rightarrow \text{Zr-F-Zr}$ в анионе. Температурные изменения спектра также незначительны.

Спектры ЯМР ^1H $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответствуют относительно жестким молекулам H_2O и представлены пейковским дублетом с «обычным» расщеплением 53–47 кГц при 220–450 К. При температурах 300 К и выше центральная часть спектра исследованного гидрата содержит небольшую узкую составляющую, соответствующую примеси сорбированной воды (рис. 8, д).

ХС единственного сигнала в спектрах ЯМР ВМУ ^1H $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет 5,1 м.д., а в спектре тетрагидрата – 5,4 м.д. Близкие значения ХС указывают на то, что молекулы H_2O в структурах исследованных гидратов остаются в координации атомов цинка. При этом небольшой сдвиг сигнала тетрагидрата в «кислую» область коррелирует с наличием движений с низкой энергией активации в протонной подсистеме этого соединения.

Заключение

Установлено, что в ряду кристаллогидратов $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с внешнесферными гексааквационными цинка фактор стехиометрии играет определяющую роль в строении комплексного аниона. Показано, что изменение гидратного числа в процессе дегидратации высоководных гидратов различным образом влияет на характер структурных трансформаций.

Установлено, что уменьшение гидратного числа на первой стадии дегидратации $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ связано с распадом анионного комплекса и уменьшением отношения F/Zr в образующемся соединении.

В ряду фторидоцирконатов $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4, 2$) вариация гидратного числа приводит к изменению степени полимеризации аниона и повышению КЧ Zr с 6 до 8 в структуре низководного гидрата.

При уменьшении гидратного числа в ряду $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4, 2$) происходит связывание полимерных слоев состава $^{2-}_{\text{O}}[\text{ZrF}_5]^-$ и $\text{ZnF}_{(6-n)}(\text{H}_2\text{O})_n$ -октаэдров в трехмерный каркас, что влечет за собой трансформацию структуры и изменение характера объединения Zr-полиэдров (с возрастанием степени «сшивки» анионного слоя) при сохранении слоистого строения комплексного аниона и КЧ Zr = 8 в решетке низководного гидрата.

Согласно данным ЯМР для $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются движения ионов фтора, представляющие собой межлигандный обмен по механизму Бэрри. Для многих исследованных гидратов характерны также реориентационные движения молекул воды – индивидуальные или в составе гидратированного катиона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Кристаллические структуры фтороцирконатов аммония $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ // Координац. химия. 1991. Т. 17, № 1. С. 35–43.
2. Буквецкий Б.В., Нозик Ю.З., Фыкин Л.Е., Полищук С.А., Лапташ Н.М. Нейтронографическое исследование атомной структуры $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Координац. химия. 1977. Т. 3, № 10. С. 1594–1599.
3. Войт Е.И., Слободюк А.Б., Диденко Н.А. Исследование строения, ионной, молекулярной подвижности и термических свойств гидратов пентафторидоцирконата аммония // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126, № 2. С. 147–155. DOI: 10.21883/OS.2019.02.47196.233-18.
4. Войт Е.И., Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Герасименко А.В. Строение кристаллогидратов $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6-2$) и ZnZrF_6 по данным колебательной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121, № 2. С. 248–259. DOI: 10.7868/S0030403416080237.
5. Войт Е.И., Войт А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Энергетическая закономерность образования фтороцирконатов // Журн. структур. химии. 2000. Т. 21, № 2. С. 255–262.
6. Габуда С.П., Гончарук В.К., Кавун В.Я., Куликов А.П., Петровский Г.Т. Определение структуры ближнего порядка фтороцирконатных стекол по данным анизотропии химических сдвигов сигналов ЯМР ^{19}F // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296, № 5. С. 1150–1153.
7. Давидович Р.Л. Атлас дериватогрaмм комплексных фторидов металлов III–V групп. М.: Наука, 1975. 283 с.
8. 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. 251 с.
9. Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Структурная химия комплексных фторидов титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Владивосток: Дальнаука, 2016. 175 с.
10. Диденко Н.А., Войт Е.И., Саянкина К.А. Переход $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и характер структурных превращений // Вестн. ДВО РАН. 2020. № 6. С. 61–69. DOI: 10.37102/08697698.2020.214.6.007.
11. Зеер Э.П., Зобов В.Е., Фалалеев О.В. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1991. 184 с.
12. 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.
13. Козлова С.Г., Кригер Ю.Г., Тычинская И.И. Спин-решеточная релаксация ядер ^1H и ^{19}F и ионная подвижность в $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29, № 4. С. 173–175.
14. Отрощенко Л.П., Симонов В.И., Давидович Р.Л., Фыкин Л.Е., Дудеров В.Я., Соловьев С.П. Уточнение структуры $\text{MnZrF}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по нейтронографическим и рентгеновским данным // Кристаллография. 1980. Т. 25, № 4. С. 722–727.
15. 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.
16. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. Кристаллическая структура гидрата пентафтороцирконата цезия // Координац. химия. 1992. Т. 18, № 1. С. 38–41.
17. Ткачев В.В., Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. Кристаллическая структура моногидрата пентафтороцирконата аммония // Координац. химия. 1991. Т. 17, № 12. С. 1635–1639.
18. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. Кристаллическая структура нового фтороцирконата цезия $\text{Cs}_2\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Координац. химия. 1992. Т. 18, № 1. С. 42–47.
19. Уо Дж., Федин Э.И. О вычислении барьеров заторможенного вращения в твердых телах // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. С. 2233–2237.
20. Adam J.L. Fluoride glass research in France: fundamentals and applications // J. Fluor. Chem. 2001. Vol. 107, N 2. P. 265–270. – [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00368-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00368-7).
21. Berry R.S. Correlation of rates of intramolecular tunneling processes, with application to some group V compounds // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32, N 3. P. 933–938. – <https://doi.org/10.1063/1.1730820>.
22. Charpin P., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Lambard J. Structures of oxonium pentafluorozirconate mono- and hydrates // Acta Cryst. 1988. Vol. C 44, N 10. P. 1698–1701. DOI: 10.1107/S0108270188005797.
23. 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 Cryst. 1973. Vol. B 29. P. 1967–1971. – <https://doi.org/10.1107/S0567740873005856>.
24. 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 Cryst. 1973. Vol. B 29. P. 1963–1967. – <https://doi.org/10.1107/S0567740873005844>.
25. 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 Cryst. 1973. Vol. B 29, N 9. P. 1955–1957. – <https://doi.org/10.1107/S0567740873005820>.
26. Gabela F., Kojic-Prodic B., Sljukic M., Ruzic-Toros Z. Refinement of the crystal structure of di- μ -fluoro-hexafluorohexaqua dizirconium (IV) $\text{Zr}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_6$ // Acta Cryst. 1977. Vol. B 33, N 12. P. 3733–3736.

27. Gerasimenko A.V., Gayvoronskaya K.A., Slobodyuk A.B., Didenko N.A. Magnesium hexafluoridozirconates $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and MgZrF_6 : Structures, phase transitions, and internal mobility of water molecules // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2017. Vol. 643. P. 1785–1792. DOI: 10.1002/zaac.201700166.
28. 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 $\text{Ni}_3(\text{py})_{12}\text{F}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chim. Acta.* 1995. Vol. 240, N 1/2. P. 109–115. – [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04650-X](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04650-X).
29. Kojic-Prodic B., Gabela F., Ruzic-Toros Z., Sljukić M. Structure of aquatetrafluorozirconium(IV) // *Acta Crystallogr.* 1981. Vol. B 37, N 11. P. 1963–1965. – <https://doi.org/10.1107/S0567740881007772>.
30. 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. DOI: 10.1002/zaac.201500089.
31. Neumann Chr., Saalfeld H. Crystal structure of potassium pentafluorozirconate monohydrate, $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Z. Kristallogr.* 1986. Vol. 175, N 3/4. P. 177–185. DOI: 10.1524/zkri.1986.175.14.177.
32. Rakhmatullin A., Boča M., Mlynáriková J., Hadzimová E., Vasková Z., Polovov I.B., Mičušík M. Solid state NMR and XPS of ternary fluoridozirconates of various coordination modes // *J. Fluor. Chem.* 2018. Vol. 208. P. 24–35. – <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.01.010>.
33. Voit E., Didenko N., Gayvoronskaya K., Slobodyuk A., Gerasimenko A. Synthesis and complex study of the crystal hydrate $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2016. Vol. 642. P. 643–651. DOI: 10.1002/zaac.201600123.
34. 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. – <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109475>.
35. Wang G., Mudring A.V. The missing hydrate $[\text{AlF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3$: Ionothermal synthesis, crystal structure and characterization of aluminum fluoride hexahydrate // *J. Solid State Sci.* 2016. Vol. 61. P. 58–62. – <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.09.007>.
36. Youngman R.E., Sen S. A high-resolution ^{19}F NMR spectroscopic study of barium fluorozirconate glasses and related crystals // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance.* 2005. Vol. 27, N 1/2. P. 77–89. – <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2004.06.008>.