

Научная статья

УДК 541.49:546.831.4'161

DOI: 10.37102/0869-7698_2022_222_02_4

Структурная деполимеризация комплексных фторидов циркония(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. Рассмотрена предложенная автором концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, являющейся основой образования комплексных фторидов металлов и формирования их кристаллических структур. Обсуждаются характер структурной деполимеризации комплексных фторидов циркония с катионами K^+ , гуанидиния и этилендиаммония, влияние кислотности среды и термической обработки на процесс полимеризации комплексных фторидов циркония с дискретными комплексными анионами и применение предложенной концепции для систематики кристаллических структур фторидоцирконатов(IV).

Ключевые слова: цирконий(IV), фторид, гуанидиний, этилендиаммоний, комплексное соединение, структура, концепция, деполимеризация

Для цитирования: Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация комплексных фторидов циркония(IV) // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 2. С. 49–62. https://doi.org/10.37102/0869-7698_2022_222_02_4.

Original article

Structural depolymerization of zirconium(IV) fluoride complexes

R.L. Davidovich

Ruven L. Davidovich

Doctor of Science (Chemistry), Professor

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

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

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

© Давидович Р.Л., 2022

Abstract. Suggested by the author the concept of structural depolymerization of metal fluoride compounds, which is a basis for the formation of metal fluoride complexes and their crystal structures, was considered. The character of the structural depolymerization of fluoride zirconium complexes with K^+ , guanidinium and ethylenediammonium cations, the influence of the medium acidity and heat treatment on the polymerization of zirconium fluoride complexes with discrete complex anions and the use of the proposed concept for the systematics of the crystal structures of fluoridozirconates(IV) are being discussed.

Keywords: zirconium(IV), fluoride, guanidinium, ethylenediammonium, complex, structure, concept, depolymerization

For citation: Davidovich R.L. Structural depolymerization of zirconium(IV) fluoride complexes. *Vestnik of the FEBRAS*. 2022;(2):49–62. (In Russ.). https://doi.org/10.37102/0869-7698_2022_222_02_4.

Введение

Неорганические фториды, в том числе и комплексные фториды металлов, играющие важную роль в современной технике и технологии, представляют собой обширный класс неорганических соединений. На основании выполненных систематических фундаментальных исследований по химии и строению комплексных фторидов металлов III–V групп Периодической системы установлена связь между условием их образования, составом и строением, обоснована и сформулирована концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, являющейся основой образования комплексных фторидов металлов и формирования их кристаллических структур [1].

Многие переходные металлы по отношению к фтору как лиганду имеют большие координационные числа (КЧ) (6–9). При образовании так называемых простых фторидов металлов в кристаллическом состоянии, когда количество атомов F недостаточно для насыщения координационной емкости металла монодентатными связями, формируются полимерные образования с фторидными мостиковыми связями. При действии на фтористое соединение металла, содержащее мостиковые связи A–F–A, фторид-ионами, обладающими большим сродством к металлу A, чем мостиковые атомы фтора, мостиковые связи в этих соединениях разрываются и полимерные образования последовательно деполимеризуются. Таким образом, образование комплексных фторидов металлов при взаимодействии F^- -ионов и AF_n или F^- -ионов и M_nAF_m в зависимости от мольного отношения реагирующих компонентов можно представить как процесс последовательной трансформации фторидного соединения под действием фторид-ионов. Предложенная концепция обоснована на основании анализа кристаллических структур полных рядов комплексных фторидов циркония и гафния [2, 3] с одинаковыми внешне-сферными катионами.

За степень полимеризации кристаллической структуры (ε) условно принято отношение числа мостиковых атомов фтора (лиганда) к числу концевых атомов фтора (лиганда) в структурном фрагменте комплексного соединения. Например, для соединения $\alpha-ZrF_4$, в котором каждый атом Zr окружен 8 атомами F (структурный фрагмент $ZrF_{0/1}F_{8/2}$) и все атомы фтора являются мостиковыми, степень полимеризации структуры $\varepsilon = F_m : F_k = 8 : 0 = \infty$. Для Rb_2ZrF_6 или K_3ZrF_7 со структурными фрагментами соответственно $ZrF_{6/1}F_{0/2}$ и $ZrF_{7/1}F_{0/2}$, в которых мостиковые атомы F отсутствуют, $\varepsilon = 0$. Структуры комплексных фторидов, в которых структурные

фрагменты содержат как концевые, так и мостиковые атомы фтора (лиганда), характеризуются величиной степени полимеризации, лежащей в интервале $0 \leq \varepsilon \leq \infty$.

В наиболее чистом виде процесс деполимеризации фторидных соединений металлов протекает в расплаве, где взаимодействие между F^- -ионами и AF_n не осложнено присутствием растворителя. Из расплава получены многие ряды фторидоцирконатов, в том числе фторидоцирконаты калия и бария, и фторидогафнатов. Большинство комплексных фторидов циркония и гафния синтезировано в водном растворе. Молекулы H_2O в определенных условиях, когда количество атомов фтора недостаточно для насыщения координационной емкости циркония, могут вступать во взаимодействие с центральным атомом, образуя с ним координационную связь.

Структурная деполимеризация комплексных фторидов циркония детально рассмотрена в серийном сборнике научных трудов «Проблемы кристаллохимии 1990» [4] и в монографии [5].

В 2001 г. опубликована работа [6], в которой содержатся положения, сходные с положениями концепции структурной деполимеризации. Авторами предложен практический формализм, позволяющий манипулировать с кристаллическими структурами твердых тел, названный «dimensional reduction» – «уменьшение размерности». Как и в концепции структурной деполимеризации, в предложенном практическом формализме «уменьшение размерности» используется каркасное соединение MX_x , названное родительским, которое реакцией с ионным реагентом A_aX превращается в соединение $A_{na}MX_{x+n}$, названное детским. Добавленные ионные реагенты разрушают мостиковые связи $M-X-M$, образуя менее связанный каркас, сохраняющий, по мнению авторов [6], координационную геометрию металла и характер связей полиэдров такими, как в оригинальной родительской структуре.

В работе [6] приведены многочисленные примеры трансформации кристаллической структуры для различных классов соединений. Пути превращения кристаллических структур рассмотрены формально, механизм, обуславливающий эти превращения, не рассматривается и не обсуждается. Приведенные в работе [6] положения не могут служить для целенаправленного синтеза новых соединений с заданной структурой. Предложенная концепция структурной деполимеризации фторидов металлов [1] имеет существенное преимущество перед работой [6]. Она 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.

Результаты исследования структурной деполимеризации комплексных фторидов циркония опубликованы в малодоступных изданиях, поэтому автор посчитал целесообразным основные результаты этих исследований, которые переработаны и дополнены, представить в виде журнальной статьи.

Структурная деполимеризация фторидоцирконатов(IV)

Структурная деполимеризация фторидоцирконатов(IV) калия

Фторидоцирконаты калия сравнительно хорошо изучены как методами химического, так и рентгеноструктурного анализов. В системе $KF-ZrF_4$ [7] установлено

образование соединений K_3ZrF_7 , K_2ZrF_6 , $K_3Zr_2F_{11}$, $KZrF_5$ и KZr_2F_9 . К моменту опубликования работы [4] были известны кристаллические структуры K_2ZrF_6 и K_3ZrF_7 [2].

Соединение K_2ZrF_6 [2] кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$. Каждый атом циркония в структуре окружен восемью атомами F, четыре из которых являются мостиковыми. Координационный полиэдр имеет форму додекаэдра. Объединяясь общими ребрами F–F, полиэдры ZrF_8 образуют бесконечные цепи $[AF_6]_n^{2-}$ (рис. 1, а).

Кристаллическая структура K_3ZrF_7 [2] идентична $(NH_4)_3ZrF_7$ [2]. Кубические кристаллы K_3ZrF_7 относятся к пространственной группе $Fm\bar{3}m$. В структуре K_3ZrF_7 содержатся изолированные искаженные комплексные анионы $[ZrF_7]^{3-}$ в форме пентагональной бипирамиды (рис. 1, б).

Исходя из предложенной концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, следовало ожидать, что по сравнению со структурой K_2ZrF_6 кристаллическая структура $KZrF_5$ должна быть более полимеризована и содержать группы ZrF_8 , связанные фторидными мостиковыми связями. Результаты определения кристаллической структуры $KZrF_5$ [8] подтвердили сделанные предположения.

Атомы Zr в структуре $KZrF_5$ (рис. 1, в) имеют восьмерную координацию и образуют полиэдры ZrF_8 в форме додекаэдра. Два ребра каждого додекаэдра в структуре делятся с двумя соседними полиэдрами, и две вершины полиэдра делятся с двумя другими додекаэдрами, что приводит к образованию бесконечных слоев. Таким образом, в каждой группе ZrF_8 кристаллической структуры $KZrF_5$ на 6 мостиковых атомов F в полиэдре приходится 2 концевых атома F и, следовательно, степень полимеризации структуры $\varepsilon = 3$ (табл. 1).

Таблица 1

Структурная деполимеризация фторидоцирконатов(IV) калия

MF : ZrF ₄ в системе	Соединение	КЧ Zr	Структурный фрагмент	ε	Состав, строение комплексного аниона	Ассоциация*	Источник
0 : 1	α -ZrF ₄	8	ZrF ₀₁ F ₈₂	∞	[ZrF _{4n}], каркас	8В	[9]
1 : 1	KZrF ₅	8	ZrF ₂₁ F ₆₂	3	[ZrF _{5n}] ⁻ , слой	3Р	[8]
2 : 1	K ₂ ZrF ₆	8	ZrF ₄₁ F ₄₂	1	[ZrF _{6n}] ²⁻ , цепь	2Р	[2]
3 : 1	K ₃ ZrF ₇	7	ZrF ₇₁ F ₀₂	0	[ZrF ₇] ³⁻ , мономер	–	[2]

* В – вершина, Р – ребро.

К настоящему времени кристаллические структуры комплексных фторидов $K_3Zr_2F_{11}$ и KZr_2F_9 , образующихся в системе KF–ZrF₄, не исследованы. Исходя из анализа описанных выше кристаллических структур фторидоцирконатов калия и положений концепции структурной деполимеризации фторидов металлов, можно полагать, что соединение $K_3Zr_2F_{11}$ должно иметь слоистую полимерную структуру, образованную из групп ZrF_8 , соединенных друг с другом пятью мостиковыми атомами F. Соединение KZr_2F_9 должно быть построено из полиэдров ZrF_8 с семью мостиковыми и одним концевым атомами F.

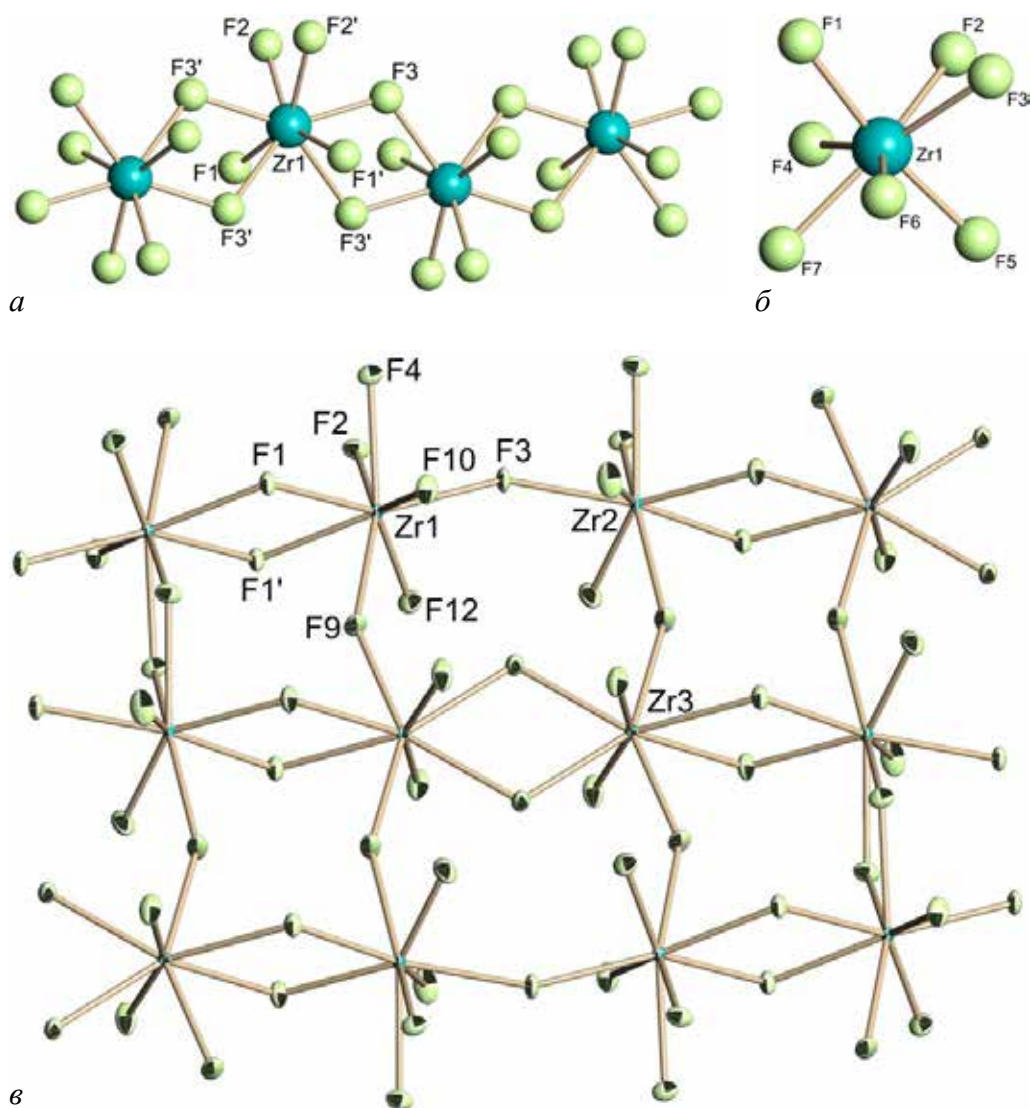


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур фторидоцирконатов(IV) калия: K_2ZrF_6 (а), K_3ZrF_7 (б), $KZrF_5$ (в)

Структурная деполимеризация фторидоцирконатов(IV) гуанидиния и этилендиаммония

Для комплексных фторидов циркония и гафния, получаемых из раствора фтористоводородной кислоты, в том числе гидротермальным методом, наблюдается та же тенденция последовательной деполимеризации соединения по мере увеличения мольного отношения реагирующих компонентов в системе. Из водного раствора фтористоводородной кислоты получено несколько типов комплексных фторидов циркония с протонированными катионами органических оснований.

В гибридных органических-неорганических комплексных фторидах циркония выявлена та же тенденция последовательной трансформации

комплексного соединения при переходе от пента- к гекса- и от гекса- к гептафторидоцирконатам(IV).

В работах [10, 11] описаны синтез и исследование фторидоцирконатов гуанидиния и этилендиаммония, относящихся к пентафторидо-, гексафторидо- и гептафторидокомплексам. Были определены кристаллические структуры гексафторидоцирконата гуанидиния, $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{ZrF}_6$, и гексафторидоцирконата этилендиаммония, $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})\text{ZrF}_6$ [2], имеющих одинаковую кристаллическую структуру, построенную из островных димерных комплексных анионов $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$, катионов CN_3H_6^+ и, соответственно, $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}^{2+}$. Димерные комплексы $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$ составлены из двух пентагональных бипирамид, соединенных общим ребром F–F (рис. 2, б, 3, в). В полиэдрах атомов циркония, образующих димерные комплексы, на пять концевых атомов F приходится два мостиковых атома фтора, степень полимеризации этих кристаллических структур равна 0,4. Образование гептафторидоцирконатов $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{ZrF}_7$ и $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обусловленное увеличением содержания фторид-ионов в растворе (табл. 2, 3), сопровождается разрывом общего ребра в димерных комплексных анионах, и структуры с димерными комплексами превращаются в структуры с островными мономерными комплексными анионами $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ ($\varepsilon = 0$) (рис. 2, в, 3, в).

Таблица 2

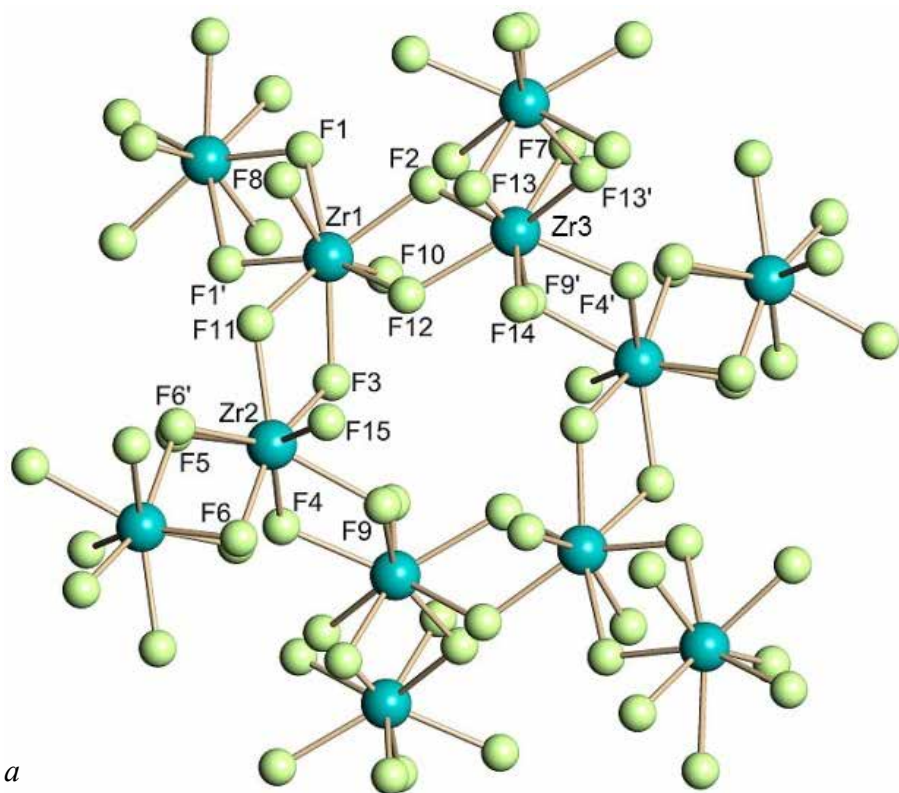
Структурные превращения фторидоцирконатов(IV) гуанидиния

Отношение $\text{GuF} : \text{ZrF}_4$ в системе	Соединение	КЧ Zr	Структурный фрагмент	ε	Состав и строение комплексного аниона	Ассо- циация	Источ- ник
0 : 1	$\alpha\text{-ZrF}_4$	8	$\text{ZrF}_{0/1}\text{F}_{8/2}$	∞	$[\text{ZrF}_4]_n$, каркас	8В	[9]
0,5 : 1	$(\text{CN}_3\text{H}_6)_5(\text{H}_3\text{O})(\text{ZrF}_5)_6$	8	$\text{ZrF}_{2/1}\text{F}_{6/2}$	3	$[\text{Zr}_6\text{F}_{30}]_n^{6-}$, каркас	3Р	[12]
2 : 1	$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{ZrF}_6$	7	$\text{ZrF}_{5/1}\text{F}_{2/2}$	0,4	$[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$, димер	Р	[2]
> 4 : 1	$(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{ZrF}_7$	7	$\text{ZrF}_{7/1}\text{F}_{0/2}$	0	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$, мономер	–	[2]

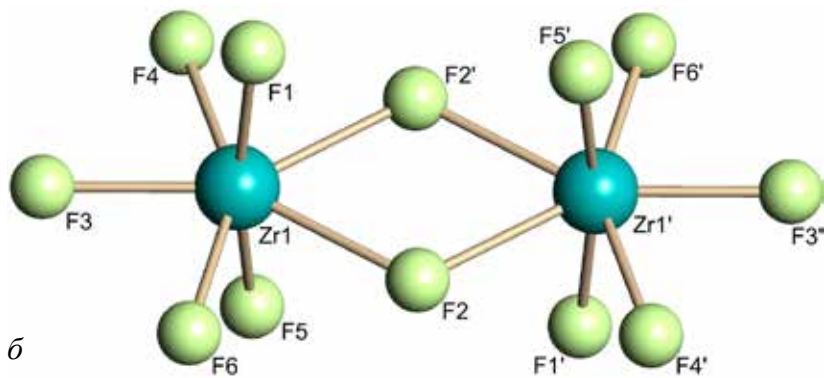
С целью дальнейшего обоснования предложенной концепции структурной деполимеризации на примере структурного ряда фторидоцирконатов гуанидиния разработан метод получения пентафторидоцирконата гуанидиния в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурных исследований, и определена его кристаллическая структура [12].

Кристаллическая структура пентафторидоцирконата гуанидиния-гидроксония $(\text{CN}_3\text{H}_6)_5(\text{H}_3\text{O})(\text{ZrF}_5)_6$ (рис. 2, а) представляет собой трехмерный каркас $[\text{Zr}_6\text{F}_{30}]_n^{6-}$, в пустотах которого расположены катионы CN_3H_6^+ и H_3O^+ . Каждый комплекс $[\text{Zr}_6\text{F}_{30}]^{6-}$ составлен из шести ZrF_8 групп. Шесть (по два) из восьми координированных атомом Zr атомов F обобществлены с тремя соседними атомами циркония. Два атома F в каждой группе (полиэдре) являются концевыми. Степень полимеризации структуры $(\text{CN}_3\text{H}_6)_5(\text{H}_3\text{O})(\text{ZrF}_5)_6$, $\varepsilon = 3$.

В процессе структурной трансформации в ряду фторидоцирконатов гуанидиния под действием F⁻-ионов имеет место превращение каркасной структуры $\alpha\text{-ZrF}_4$ (КЧ 8) со структурными фрагментами $\text{ZrF}_{0/1}\text{F}_{8/2}$ ($\varepsilon = \infty$) в каркасную структуру $(\text{CN}_3\text{H}_6)_5(\text{H}_3\text{O})(\text{ZrF}_5)_6$ (КЧ 8) со структурными фрагментами $\text{ZrF}_{2/1}\text{F}_{6/2}$ ($\varepsilon = 3$) и далее в структуру $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{ZrF}_6$ (КЧ 7) с димерными комплексными анионами $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$, составленными из групп $\text{ZrF}_{5/1}\text{F}_{2/2}$ ($\varepsilon = 0,4$) с общим ребром F–F. Деполимеризация $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{ZrF}_6$ сопровождается разрывом общего ребра в димере, и

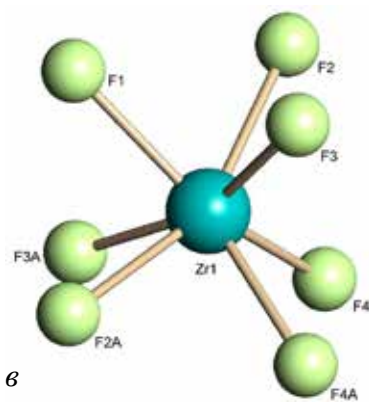


a

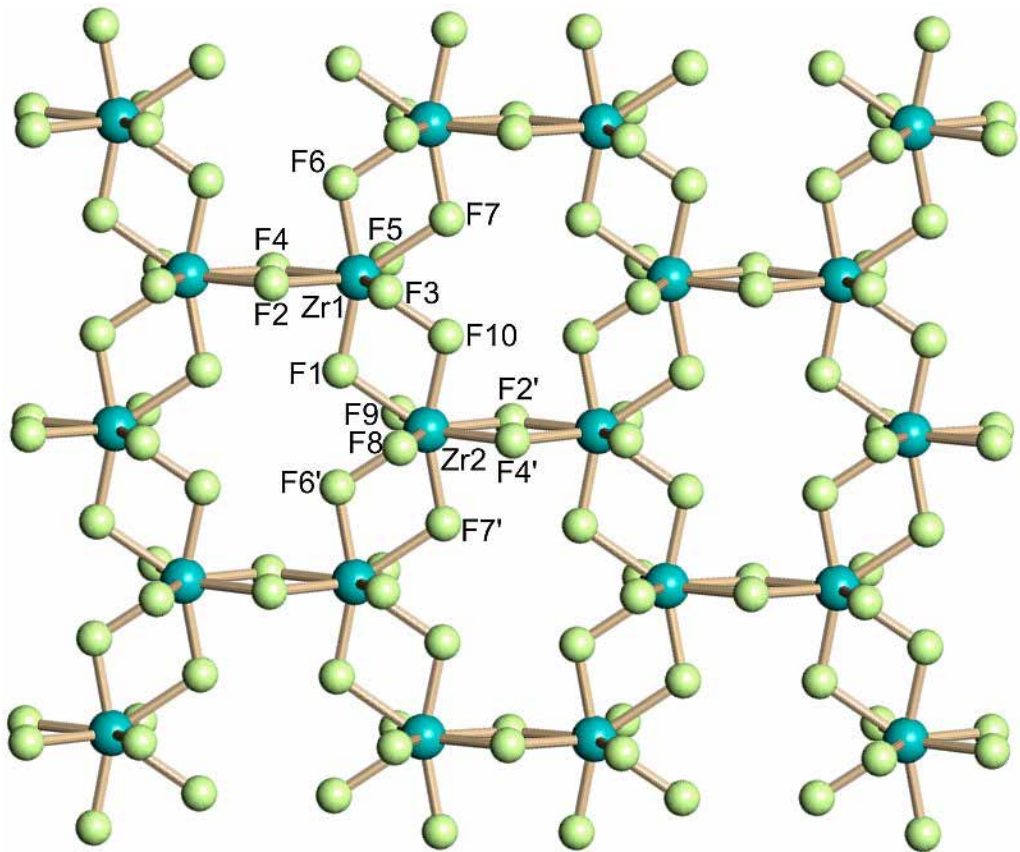


б

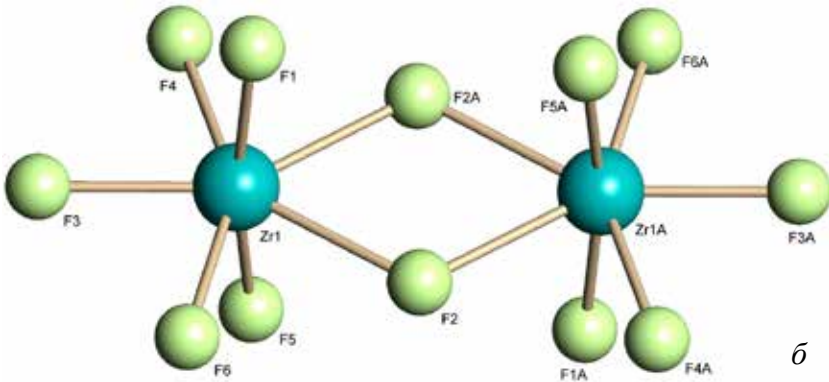
Рис. 2. Фрагменты кристаллических структур фторидоцирконатов(IV) гуанидиния: $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3(\text{H}_3\text{O})(\text{ZrF}_5)_6$ (*a*), $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{ZrF}_6$ (*б*), $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{ZrF}_7$ (*в*)



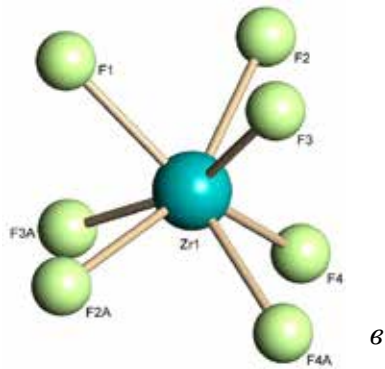
в



a



б



в

Рис. 3. Фрагменты кристаллических структур фторидоцирконатов(IV) этилендиаммония: $(C_2N_2H_{10})(ZrF_5)_2 \cdot H_2O$ (*a*), $(C_2N_2H_{10})ZrF_6$ (*б*), $(C_2N_2H_{10})_3(ZrF_7)_2 \cdot 2H_2O$ (*в*)

комплексные анионы $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$ превращаются в мономерные комплексные анионы $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ ($\varepsilon = 0$), составляющие основу кристаллической структуры $(\text{CN}_2\text{H}_{10})_3\text{ZrF}_7$ [2] (КЧ 7) (рис. 2, в).

Кристаллическая структура $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})(\text{ZrF}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13] образована из полимерных анионных слоев $[\text{Zr}_2\text{F}_{10}]_n^{2-}$, между которыми расположены катионы $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}^{2+}$ и кристаллизационные молекулы H_2O . В полимерном слое додекаэдрические группы ZrF_8 делят три общих ребра с соседними полиэдрами. На каждый атом Zr в структуре приходится по 6 мостиковых и по два концевых атома F ($\varepsilon = 3$). Характер структурного превращения фторидоцирконатов этилендиаммония в целом аналогичен структурному превращению фторидоцирконатов гуанидиния (табл. 3).

Таблица 3

Структурная трансформация фторидоцирконатов(IV) этилендиаммония

Отношение $\text{EnF}_2 : \text{ZrF}_4$ в системе	Соединение	КЧ Zr	Структурный фрагмент	ε	Состав и строение комплексного аниона	Ассоциация	Источник
0 : 1	$\alpha\text{-ZrF}_4$	8	$\text{ZrF}_{0/1}\text{F}_{8/2}$	∞	$[\text{ZrF}_4]_n$, каркас	8В	[9]
0,5 : 1	$(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})(\text{ZrF}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8	$\text{ZrF}_{2/1}\text{F}_{6/2}$	3	$[\text{Zr}_2\text{F}_{10}]_n^{2-}$, слой	3Р	[13]
2–4 : 1	$(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})\text{ZrF}_6$	7	$\text{ZrF}_{5/1}\text{F}_{2/2}$	0,4	$[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4+}$, димер	Р	[2]
> 20 : 1	$(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7	$\text{ZrF}_{7/1}\text{F}_{0/2}$	0	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$, мономер	–	[2]

Важным следствием, вытекающим из предложенного деполимеризационного механизма образования комплексных фторидов переходных металлов, является характер поведения координационного числа центрального атома в процессе структурной деполимеризации. Анализ литературных данных и исследованных кристаллических структур комплексных фторидов циркония показывает, что в процессе структурной деполимеризации координационное число циркония остается неизменным или же уменьшается. Ни в одной из известных структур фторидоцирконатов не наблюдается увеличение координационного числа центрального атома при переходе от более полимеризованного продукта к менее полимеризованному. В ряду комплексных фторидов циркония увеличение координационного числа комплексообразователя имеет место только в случае перехода из одного типа островных структур, например гексафторидоцирконатов с дискретными октаэдрическими комплексными анионами, в другой тип островных структур, также содержащих дискретные комплексные анионы, например гепта- или октафторидокомплексы.

Влияние кислотности среды и термической обработки на процесс полимеризации комплексных фторидов циркония

В отличие от фторид-ионов, оказывающих деполимеризующее действие на фтористые соединения переходных металлов, кислотность раствора влияет противоположно, приводя к образованию более полимеризованных продуктов. Нами предложен метод получения комплексных фторидов полимерного строения, основанный на действии минеральных кислот на фтористые соединения металлов с дискретными комплексными анионами [14].

Увеличение степени полимеризации имеет место также во фтористых соединениях металлов, которые в процессе нагревания претерпевают полиморфные превращения или же переходят в соединения иного состава. Влияние полиморфных превращений на степень полимеризации структуры рассмотрено на примере фторидоцирконатов бария (табл. 4). Низкотемпературная модификация α -BaZrF₆ имеет димерную структуру, которая образована из изолированных комплексных анионов [Zr₂F₁₂]⁴⁻, представляющих собой две одношапочные тригональные призмы, соединенные общим ребром F–F, и катионов Ba²⁺ [15]. Из семи атомов фтора, входящих в координационный полиэдр циркония, два атома фтора являются мостиковыми, а пять атомов фтора – концевыми ($\epsilon = 0,4$). Переход в высокотемпературную модификацию β -BaZrF₆ (544 °С) сопровождается значительным изменением структуры. Кристаллическая структура β -BaZrF₆ [16] содержит бесконечные цепи [ZrF₆]_n²⁻ из реберносвязанных групп ZrF₈, каждая из которых содержит четыре мостиковых и четыре концевых атома фтора ($\epsilon = 1$). Таким образом, при преобразовании низкотемпературной модификации α -BaZrF₆ в высокотемпературную модификацию β -BaZrF₆ возрастает координационное число циркония с 7 до 8 и увеличивается степень полимеризации структуры. При этом структура с димерными комплексными анионами переходит в структуру с бесконечными полимерными цепями.

Таблица 4

Структурная полимеризация фторидных комплексных соединений циркония(IV)

T, °C	Соединение	КЧ Zr	Структурный фрагмент	ϵ	Состав, строение комплексного аниона	Ассо- циация	Источник
25	α -BaZrF ₆	7	ZrF _{5/1} F _{2/2}	0,4	[Zr ₂ F ₁₂] ⁴⁻ , димер	P	[15]
544	β -BaZrF ₆	8	ZrF _{4/1} F _{4/2}	1	[ZrF ₆] _n ²⁻ , цепь	2P	[16]
22	ZrF ₄ ·3H ₂ O	8	ZrF _{3/1} O _{3/1} F _{2/2}	0,33	[Zr ₂ F ₈ (H ₂ O) ₆], димер	P	[17]
24	(H ₃ O) ₂ ZrF ₆	8	ZrF _{4/1} F _{4/2}	1	[ZrF ₆] _n ²⁻ , цепь	2P	[18]
140–160	ZrF ₄ ·H ₂ O	8	ZrF _{2/1} O _{2/2} F _{4/2}	3	[ZrF ₄ (H ₂ O)] _n , каркас	6B	[19]
340–360	α -ZrF ₄	8	ZrF _{0/1} F _{8/2}	∞	[ZrF ₄] _n , каркас	8B	[9]

Структурные превращения, сопровождающиеся увеличением степени полимеризации кристаллической структуры, имеют место при ступенчатой дегидратации ZrF₄·3H₂O или при термическом разложении (H₃O)₂ZrF₆. В обоих случаях в качестве промежуточных и конечных продуктов образуются одни и те же соединения ZrF₄·H₂O и α -ZrF₄ (табл. 4).

Соединение ZrF₄·3H₂O при 140–160 °С отщепляет две молекулы H₂O и превращается в ZrF₄·H₂O. Образование безводного тетрафторида циркония в результате дегидратации ZrF₄·H₂O имеет место при 340–360 °С. Термическое разложение (H₃O)₂ZrF₆ протекает примерно при тех же температурах, что и дегидратация ZrF₄·3H₂O.

Кристаллическая структура ZrF₄·3H₂O [17] образована из димерных комплексов [Zr₂F₈(H₂O)₆], объединенных водородными связями в трехмерный каркас. Каждый комплекс составлен из двух групп ZrF₅(H₂O)₃, соединенных общим ребром F–F. В полиэдре атома циркония на два мостиковых атома F приходится три концевых атома F и три концевые молекулы H₂O ($\epsilon = 0,33$).

Кристаллическая структура (H₃O)₂ZrF₆ [18] образована из бесконечных цепей [ZrF₆]_n²⁻, направленных параллельно друг другу вдоль координатной оси x, и катионов H₃O⁺, расположенных между цепями. Общими ребрами F(2)–F(2) полиэдры ZrF₈ объединяются в цепи ($\epsilon = 1$).

Образование $ZrF_4 \cdot H_2O$ в результате дегидратации $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ или термического разложения $(H_3O)_2ZrF_6$ сопровождается повышением степени полимеризации структуры, представляющей собой трехмерный каркас. Кристаллическая структура $ZrF_4 \cdot H_2O$ образована из додекаэдрических групп $ZrF_6(H_2O)_2$, которые шестью вершинами соединяются с шестью соседними такими же группами [19]. В каждом полиэдре $ZrF_6(H_2O)_2$ содержится четыре мостиковых, два концевых атома фтора и две мостиковые молекулы H_2O . Следовательно, для структуры $ZrF_4 \cdot H_2O$ $\epsilon = 3$. Безводный α - ZrF_4 также имеет каркасную структуру. Однако, в отличие от структуры $ZrF_4 \cdot H_2O$, структура α - ZrF_4 [9], в которой все атомы фтора являются мостиковыми, значительно более полимеризована ($\epsilon = \infty$). Таким образом, в результате дегидратации $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ или термического разложения $(H_3O)_2ZrF_6$ димерная ($ZrF_4 \cdot 3H_2O$) или цепочная ($(H_3O)_2ZrF_6$) структуры превращаются в каркасную – $ZrF_4 \cdot H_2O$, которая при дальнейшей дегидратации переходит также в каркасную структуру α - ZrF_4 , но более полимеризованную.

Для целенаправленного синтеза комплексных фторидов циркония необходимо учитывать, как деполимеризующее действие фторид-ионов, так и кислотность раствора или термическую обработку вещества, вызывающие противоположный эффект.

Структурная деполимеризация – основа систематики кристаллических структур комплексных фторидов металлов

Проведенная систематизация кристаллических структур фторидоцирконатов, основанная на составе соединения (отношение лиганд : цирконий), не позволила вскрыть закономерностей образования данного класса веществ и предсказать характер кристаллической структуры неисследованных фторидокомплексов. Установленная закономерность образования комплексных фторидов переходных металлов и формирования их кристаллических структур путем последовательной деполимеризации фторидного соединения под действием фторид-ионов позволяет подойти к проблеме систематики кристаллических структур на основе концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, отражающей генетическую связь данного класса соединений.

Структурные фрагменты деполимеризации, являющиеся основой формирования кристаллических структур фторидоцирконатов, в виде координационных формул представлены в статье [20]. Атомы фтора (лиганда) в них разделены на концевые и мостиковые. Концевые атомы F (Lig), обозначение для которых в координационной формуле следует непосредственно за символом Zr, связаны с одним атомом металла, а мостиковые атомы F объединяют два атома циркония. Соответственно числа 1 и 2 в знаменателе дроби при этих лигандах указывают на количество атомов металла, с которым связан данный тип лиганда, а числитель указывает на количество атомов фтора (лиганда) данного сорта. При этом общее количество атомов F (Lig) (сумма чисел в числителе) равно координационному числу центрального атома. В процессе структурной деполимеризации фторидоцирконатов мостиковые атомы фтора последовательно замещаются на концевые атомы фтора или иного лиганда.

Характерной особенностью рассматриваемых фрагментов структурной деполимеризации является то, что они непосредственно указывают на степень полимеризации кристаллической структуры фторидоцирконата (отношение чисел в

числителе дроби у мостиковых и концевых атомов фтора (лиганда)). В кристаллической структуре фрагменты могут объединяться между собой посредством общих вершин, общих ребер или общих треугольных граней. В зависимости от характера ассоциации структурных фрагментов может реализоваться тот или иной структурный мотив: каркасный, слоистый, цепочный или димерный.

Рассмотренный на примерах кристаллических структур фторидоцирконатов предложенный деполимеризационный механизм образования комплексных фторидов переходных металлов и формирования их кристаллических структур может быть распространен на другие элементы, простые фториды которых в кристаллическом состоянии имеют полимерное строение. Предложенная концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов успешно была применена к комплексным фторидам уранила [21], а также при анализе образования и строения фториндатовых стекол [22].

Исходя из концепции структурной деполимеризации предложена систематика кристаллических структур фторидоцирконатов [4], отражающая генетическую связь соединений данного класса веществ. Она позволяет осуществлять целенаправленный синтез новых групп комплексных фторидов, выявлять новые структурные мотивы в ряду соединений с одинаковым химическим составом и предсказывать тип кристаллической структуры для структурно не исследованных соединений. Положенные в основу систематики фторидоцирконатов принципы структурной деполимеризации с успехом могут быть использованы для систематики кристаллических структур других классов комплексных фторидов.

За последние годы определены кристаллические структуры большого числа комплексных фторидов циркония и гафния, как в Институте химии ДВО РАН, так и зарубежными авторами, подтвердившие положения предложенной концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов.

Заключение

Рассмотрена предложенная автором статьи концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов под действием фторид-ионов, являющейся основой образования комплексных фторидов металлов и формирования их кристаллических структур. Обсуждаются характер структурной деполимеризации комплексных фторидов циркония с катионами K^+ , гуанидиния и этилендиаммония, влияние кислотности среды и термической обработки на процесс полимеризации комплексных фторидов циркония с дискретными комплексными анионами и применение предложенной концепции структурной деполимеризации как основы для систематики кристаллических структур фторидоцирконатов(IV).

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. Стереохимия комплексных фторидов циркония и гафния // Коорд. химия. 1998. Т. 24, № 11. С. 803–821.
3. Давидович Р.Л. Стереохимия разнолигандных фторсодержащих комплексных соединений циркония и гафния // Коорд. химия. 1999. Т. 25, № 4. С. 243–255.

4. Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация и систематика кристаллических структур фторцирконатов // Проблемы кристаллохимии 1990 / отв. ред. М.А. Порай-Кошиц. М.: Наука, 1990. С. 48–81.
5. Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Структурная химия комплексных фторидов титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Владивосток: Дальнаука, 2016. 176 с.
6. Tulsy 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. Коренев Ю.М., Говоров В.В., Косоруков А.А., Рязур Р., Новоселова А.В. О взаимодействии тетрафторидов гафния и циркония с некоторыми фторидами щелочных металлов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1968. № 2. С. 10–14.
8. Gaumet V., El-Ghozzi M., Avignat D. Crystal structure of $KZrF_5$ // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1997. Vol. 34, N 3. P. 283–293.
9. Papiernik R., Mercurio D., Frit B. Structure du tétrafluorure de zirconium, $ZrF_4 \alpha$ // Acta Crystallogr. 1982. Vol. B38, pt 9. P. 2347–2353. DOI: 10.1107/S0567740882008760.
10. Давидович Р.Л., Медков М.А., Ризаева М.Д., Буквецкий Б.В. Фтороцирконаты гуанидиния и аминогуанидиния // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1982. № 7. С. 1447–1452.
11. Медков М.А., Давидович Р.Л., Ризаева М.Д., Кондратюк И.П., Буквецкий Б.В. Фтороцирконаты этилендиаммония // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1980. № 8. С. 1703–1708.
12. Герасименко А.В., Буквецкий Б.В., Логвинова В.Б., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура пентафтороцирконата гуанидиния-гидроксония // Коорд. химия. 1996. Т. 22, № 8. С. 584–590.
13. Sykora R.E., Ruf M., Albrecht-Schmitt T.E. Organically templated zirconium fluorides: hydrothermal syntheses, structural relationships, and thermal behavior of $(C_2H_{10}N_2)Zr_2F_{10} \cdot H_2O$ and $(C_4H_{12}N_2)ZrF_6 \cdot H_2O$ // J. Solid State Chem. 2001. Vol. 159, N 1. P. 198–203. DOI: 10.1006/jssc.2001.9151.
14. Давидович Р.Л., Буслаев Ю.А. Сольволитические реакции комплексных фторидов уранила // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191, № 2. С. 355–357.
15. Laval J.-P., Papiernik R., Frit B. $BaZrF_6 \alpha$: Une structure à anion complexe $[Zr_2F_{12}]^{4-}$ // Acta Crystallogr. 1978. Vol. B34, pt 4. P. 1070–1074. DOI: 10.1107/S056774087800494X.
16. Mehlhorn B., Hoppe R. Neue Hexafluorozirkonate(IV): $BaZrF_6$, $PbZrF_6$, $EuZrF_6$, $SrZrF_6$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1976. Vol. 425, N 2. P. 180–188. DOI: 10.1002/zaac.19764250213.
17. Gabela F., Kojić-Prodić B., Šljukić M., Ružić-Toroš Ž. Refinement of the crystal structure of di- μ -fluoro-hexafluorohexaquadizirconium(IV), $Zr_2F_8(H_2O)_6$ // Acta Crystallogr. 1977. Vol. B33, pt 12. P. 3733–3736. DOI: 10.1107/S0567740877011960.
18. Давидович Р.Л., Герасименко А.В., Буквецкий Б.В., Логвинова В.Б., Буслаев Ю.А. Кристаллическая структура гексафтороцирконата гидроксония // Коорд. химия. 1987. Т. 13, № 5. С. 706–709.
19. Kojić-Prodić B., Gabela F., Ružić-Toroš Ž., Šljukić M. Structure of aquatetrafluorozirconium(IV) // Acta Crystallogr. 1981. Vol. B37, pt 11. P. 1963–1965. DOI: 10.1107/S0567740881007772.
20. Jensen W.B. Crystal coordination formulas: A flexible notation for the interpretation of solid-state structures // The Structures of Binary Compounds. North Holland: Elsevier Sci. Publ. B.V., 1989. Vol. 2, chap. II. P. 105–146. DOI: 10.1016/B978-0-444-87478-8.50006-2
21. Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация комплексных фторидов уранила // Коорд. химия. 1998. Т. 24, № 3. С. 206–209.
22. Федоров П.П., Закалюкин Р.М., Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. Фториндатные стекла // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 8. С. 767–779.

REFERENCES

1. Davidovich R.L. Depolimerizuyushchee dejstvie ftorid-ionov na ftoristye soedineniya perekhodnyh metallov. *Koordinacionnaya khimiya*. 1986;12(2):281-282. (In Russ.).
2. Davidovich R.L. Stereochemistry of Zirconium and Hafnium Fluoro Complexes. *Russ. J. Coord. Chem.* 1998;24(11):751-768.
3. Davidovich R.L. Stereochemistry of Heteroligand Fluoro-containing Complex Compounds of Zirconium and Hafnium. *Russ. J. Coord. Chem.* 1999;25(4):225-236.
4. Davidovich R.L. Strukturnaya depolimerizatsiya i sistematika kristallicheskih struktur ftorsirkonатов. In: *Poraj-Koshits M.A. (ed.). Problemy kristallohimii 1990 = Problems of Crystal Chemistry 1990*. Moscow: Nauka; 1990. P. 48-81. (In Russ.).

5. Davidovich R.L., Sergienko V.I. Strukturnaya khimiya kompleksnyh fluoridov titana(IV), tsirkoniya(IV) i gafniya(IV). Vladivostok: Dal'nauka, 2016. 176 p. (In Russ.).
6. Tulskey 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. Korenev Yu.M., Govorov V.V., Kosorukov A.A., Riyazur R., Novoselova A.V. O vzaimodeistvii tetrafluoridov gafniya i tsirkoniya s nekotorymi fluoridami shchelochnyh metallov. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya Akademii nauk SSSR. Seriya himicheskikh nauk.* 1968;(2):10-14. (In Russ.).
8. Gaumet V., El-Ghozzi M., Avignat D. Crystal structure of KZrF_5 . *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1997;34(3):283-293.
9. Papiernik R., Mercurio D., Frit B. Structure du tétrafluorure de zirconium, $\text{ZrF}_4 \alpha$. *Acta Crystallogr.* 1982;B38(9):2347-2353. DOI: 10.1107/S0567740882008760.
10. Davidovich R.L., Medkov M.A., Rizaeva M.D., Bukvetskii B.V. Guanidine and aminoguanidine fluozirconates. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. chem. sci.* 1982;31(7):1291-1295. DOI: 10.1007/BF00954137.
11. Medkov M.A., Davidovich R.L., Rizaeva M.D., Kondratyuk I.P., Bukvetskii B.V. Ftorotsirkonaty etylendiammoniya. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya.* 1980;(8):1703-1708. (In Russ.).
12. Gerasimenko A.V., Bukvetskii B.V., Logvinova V.B., Davidovich R.L. Kristallicheskaya struktura pentaftorotsirkonata guanidiniya-gidroksoniya. *Koordinatsionnaya khimiya.* 1996;22(8):584-590. (In Russ.).
13. Sykora R.E., Ruf M., Albrecht-Schmitt T.E. Organically templated zirconium fluorides: hydrothermal syntheses, structural relationships, and thermal behavior of $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Zr}_2\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{ZrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *J. Solid State Chem.* 2001;159(1):198-203. DOI: 10.1006/jssc.2001.9151.
14. Davidovich R.L., Buslaev Yu.A. Sol'voliticheskie reaktsii kompleksnyh fluoridov uranila. *Doklady Akademii nauk SSSR.* 1970;191(2):355-357. (In Russ.).
15. Laval J.-P., Papiernik R., Frit B. $\text{BaZrF}_6 \alpha$: Une structure à anion complexe $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$. *Acta Crystallogr.* 1978;B34(4):1070-1074. DOI: 10.1107/S056774087800494X.
16. Mehlhorn B., Hoppe R. Neue Hexafluorozirkonate(IV): BaZrF_6 , PbZrF_6 , EuZrF_6 , SrZrF_6 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1976;425(2):180-188. DOI: 10.1002/zaac.19764250213.
17. Gabela F., Kojić-Prodić B., Šljukić M., Ružić-Toroš Ž. Refinement of the crystal structure of di- μ -fluoro-hexafluorohexaquadizirconium(IV), $\text{Zr}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_6$. *Acta Crystallogr.* 1977;B33(12):3733-3736. DOI: 10.1107/S0567740877011960.
18. Davidovich R.L., Gerasimenko A.V., Bukvetskii B.V., Logvinova V.B., Buslaev Yu.A. Kristallicheskaya struktura geksaftorotsirkonata gidroksoniya. *Koordinatsionnaya khimiya.* 1987;13(5):706-709. (In Russ.).
19. Kojić-Prodić B., Gabela F., Ružić-Toroš Ž., Šljukić M. Structure of aquatetrafluorozirconium(IV). *Acta Crystallogr.* 1981; B37(11):1963-1965. DOI: 10.1107/S0567740881007772.
20. Jensen W.B. Crystal coordination formulas: A flexible notation for the interpretation of solid-state structures. In: *The Structures of Binary Compounds*. North Holland: Elsevier Sci. Publ. B.V.; 1989. Vol. 2, chap. 2. P. 105-146. DOI: 10.1016/B978-0-444-87478-8.50006-2.
21. Davidovich R.L. Structural Depolymerization of Complex Uranyl Fluorides. *Russ. J. Coord. Chem.* 1998;24(3):192-195.
22. Fedorov P.P., Zakalyukin R.M., Ignat'eva L.N., Buznik V.M. Fluoroidate glasses. *Russ. Chem. Revs.* 2000;69(8):705-716. DOI: 10.1070/RC2000v069n08ABEH000582.