

Саянкина Ксения Анатольевна

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

1.4.4. Физическая химия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Герасименко Андрей Владимирович
(ИХ ДВО РАН, заведующий лабораторией рентгеноструктурного анализа)

Официальные оппоненты: профессор, доктор химических наук
Солодовников Сергей Федорович
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
Сибирское отделение Российской академии наук
(ИНХ СО РАН), ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллохимии

доктор химических наук
Илюхин Андрей Борисович
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН),
ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа

Ведущая организация: Самарский национальный исследовательский
университет им. академика С.П. Королева

Защита состоится «_» _____ 2022 г. в « : » часов на заседании диссертационного совета Д
24.1.145.01 при Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН и на
сайте ИХ ДВО РАН <http://www.ich.dvo.ru>

Автореферат разослан « » _____ 2022 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ « » _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета к.х.н.

О.В. Бровкина

e-mail: brovkina@ich.dvo.ru.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

- 1) синтезировать кристаллогидраты комплексных фторидов циркония(IV) с переменным гидратным числом с катионами Mg^{2+} и Zn^{2+} , со смешанными одно- и двухвалентными катионами Mg^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , NH_4^+ , Cs^+ , K^+ и с катионом тетраметиламмония $[N(CH_3)_4]^+$, а также кристаллогидрат со смешанными катионами-комплексобразователями Zr^{4+} и In^{3+} ;
- 2) провести комплексное исследование состава, строения, термических, ЯМР (1H , ^{19}F , 7Li , ^{133}Cs) и ИК-спектроскопических характеристик полученных соединений для установления взаимосвязи между их структурой и свойствами;
- 3) провести сравнительный кристаллохимический анализ кристаллических структур полученных фторидоцирконатов; исследовать в них полиморфные фазовые и структурные переходы, обусловленные изменением гидратного числа при дегидратации (десольватации) соединений;
- 4) изучить влияние размеров и зарядов внешнесферных катионов на формирование кристаллических структур координационных фторидов циркония(IV) и на их термическую стабильность; определить роль молекул воды (сольватированных молекул) в структурах исследуемых соединений.

Научная новизна. В ходе выполнения работы синтезировано 9 ранее неизвестных комплексных соединений Zr(IV) и впервые определены кристаллические структуры 20 фторидоцирконатов, в трех из которых найдены новые структурные мотивы: $LiK_{10}Zr_6F_{35} \cdot 2H_2O$, $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ и $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$. Впервые проведено комплексное исследование нового типа фторидоцирконата $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot (H_2O \cdot HF)$, сольватированного аддуктом $H_2O \cdot HF$, а также десольватированной формы соединения $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$ и доказан факт существования в твердой фазе изолированных молекул H_2O и HF , связанных сильной водородной связью в аддукт $(H_2O \cdot HF)$. Получены и интерпретированы результаты ДТА-ТГА, ИК- и ЯМР-исследований всех синтезированных соединений. На основании совокупности полученных в рамках настоящего исследования данных впервые изучены и охарактеризованы структурные трансформации в рядах фторидоцирконатов в зависимости от изменяющегося фактора при переходе от одного соединения к другому, а именно структурные трансформации, связанные с изменением гидратного числа, с заменой одного внешнесферного катиона на другой катион, отличный по заряду или размеру, и обратимые полиморфные фазовые переходы при изменении температуры.

Теоретическая значимость работы. Полученные результаты расширяют знания о кристаллохимии комплексных фторидов циркония(IV), а установленная взаимосвязь состава со

структурой и свойствами в рядах таких соединений может служить основой для дизайна новых кристаллических структур фторидоцирконатов с заданными физико-химическими свойствами.

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

Методология и методы исследования. Определение структур комплексных фторидов циркония(IV) выполнено методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллических и двойниковых объектах, синтезированных из плавиковокислых или водных растворов солей, либо методом рентгеноструктурного анализа по порошковым рентгендифракционным данным продуктов термодеструкции полученных соединений. Дополнительным методом определения кристаллографических характеристик и изучения фазового состава исследуемых соединений являлся рентгенофазовый анализ. Термические характеристики (температура дегидратации, фазового перехода, потери массы при разложении) синтезированных фторидоцирконатов устанавливали с помощью дифференциального термического и термогравиметрического анализов, а также дифференциальной сканирующей калориметрии. Состояние молекул воды и динамику ионных (молекулярных) движений в структурах комплексных фторидов циркония(IV) изучали с привлечением методов ИК- и ЯМР-спектроскопии соответственно. С целью выявления данных о строении фторидоцирконатов дополнительно были проведены ЯМР-исследования с применением методики вращения образца под магическим углом (ВМУ) с различными частотами. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии определяли содержание элементов в образцах.

Положения, выносимые на защиту:

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

мическую стабильность; роль молекул воды (сольватированных молекул) в структурах исследуемых соединений.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования: рентгеноструктурного анализа, порошковой рентгеновской дифракции, рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК- спектроскопии, ЯМР ^1H , ^{19}F , ^7Li , ^{133}Cs спектроскопии и элементного анализа. Совпадение экспериментальных данных также гарантирует достоверность приведенных в работе данных. Сделанные в диссертационной работе выводы не противоречат основным фундаментальным представлениям физической химии.

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

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

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи. Отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и в публикациях по теме исследования.

В **первой главе** диссертационной работы проведен анализ отечественной и зарубежной литературы по теме исследования, рассмотрены кристаллохимические особенности строения координационных фторидов циркония(IV) с одно- и двухвалентными катионами, со смешенными одновалентными катионами и с органическими катионами, рассмотрены закономерности строения в ряду кристаллогидрат - безводное соединение. Представлены основные направления практического использования координационных фторидов циркония(IV). В конце литературного обзора проведено обобщение изложенного материала и сделаны выводы.

Во **второй главе** представлена характеристика исходных реагентов и описаны методики синтеза веществ, использованных в работе для получения комплексных фторидов циркония(IV). Дано развернутое описание применяемого в рамках диссертационной работы экспериментального оборудования, в частности для определения кристаллических структур полученных фторидоцирконатов по монокристаллическим, двойниковым или поликристаллическим объектам, а также оборудования для измерения их физико-химических свойств. Список исследованных соединений приведен в таблице.

Состав и некоторые экспериментальные характеристики исследованных соединений

№	Соединение	Объект	Т, К	Пр. группа	R ₁ / wR ₂ (R _p / R _{wp})	Код в базе данных CSD/CCDC
1	2	3	4	5	6	7
I	α -MgZrF ₆ ·5H ₂ O	Монокристалл	293 (2)	C2/m	0.0150/0.0370	432815
II	β -MgZrF ₆ ·5H ₂ O	Двойниковый кр.	173 (2)	P $\bar{1}$	0.0149/0.0386	432816
III*	MgZrF ₆ ·2H ₂ O	Монокристалл	296 (2)	Ccsm	0.0236/0.0614	432817
IV	MgZrF ₆	Порошок	293 (2)	Fm $\bar{3}m$	0.0478/0.0651	432818
V	ZnZrF ₆ ·6H ₂ O	Двойниковый кр.	173 (2)	R $\bar{3}$	0.0133/0.0401	1959778
VI	ZnZrF ₆ ·4H ₂ O	Порошок	293 (2)	P2 ₁ /c	0.0468/0.0622	1966239
VII	α -ZnZrF ₆	Порошок	293 (2)	R $\bar{3}$	0.1057/0.1387	1966240
VIII	β -ZnZrF ₆	Порошок	413 (2)	Fm $\bar{3}m$	0.0742/0.1033	1966368
IX	α -ZnZrF ₆ ·5H ₂ O	Монокристалл	296 (2)	C2/m	0.0144/0.0385	1963187
X	β -ZnZrF ₆ ·5H ₂ O	Двойниковый кр.	173 (2)	P $\bar{1}$	0.0157/0.0463	1963188
XI*	ZnZr ₂ F ₁₀ ·2H ₂ O	Порошок	293 (2)	Cmce	0.0639/0.0861	1963184
XII*	Li ₂ Mg(ZrF ₆) ₂ ·4H ₂ O	Двойниковый кр.	173 (2)	P $\bar{1}$	0.0292/0.0620	187848

Продолжение таблицы						
1	2	3	4	5	6	7
XIII*	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Порошок	293(2)	$Pbam$	0.0599/0.0794	434626
XIV*	$\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Монокристалл	173 (2)	$Pnma$	0.0314/0.0788	432323
XV	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Монокристалл	173 (2)	$P2_1/n$	0.0178/ 0.0480	1963248
XVI*	$\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Двойниковый кр.	173 (2)	$P2_1$	0.0261/0.0632	422946
XVII*	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$	Монокристалл	173 (2)	$Pbcn$	0.0295/0.0645	PESPUA
XVIII*	$\alpha\text{-}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$	Монокристалл	173 (2)	$R\bar{3}$	0.0206/0.0518	PESPIO
XIX	$\beta\text{-}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$	Монокристалл	398 (2)	$Fm\bar{3}m$	0.0186/0.0587	PESPIO01
XX*	$\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Монокристалл	173 (2)	$P\bar{1}$	0.0351/0.0749	429371

* Соединение синтезировано впервые.

В третьей главе дано описание и анализ кристаллических структур полученных комплексных фторидов циркония(IV); приведены данные об их термическом поведении и фазовых переходах; представлены результаты исследования структурных переходов в рядах однотипных соединений и предложена их классификация; определены характер ионных движений и роль молекул воды в структурах исследованных координационных фторидов циркония(IV).

Гексафторидоцирконаты магния $\text{MgZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 2, 0$): строение, фазовые переходы, термическая устойчивость

Кристаллогидрат состава $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре имеет моноклинную С-центрированную элементарную ячейку ($\alpha\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I)), построен из изолированных цепей реберно связанных ZrF_8 -додекаэдров, армированных $\text{MgF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -октаэдрами (рисунок 1) и некоординированных молекул H_2O ; характеризуется разупорядоченной системой водородных связей $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ (рисунок 2). Mg-октаэдры связаны мостиковыми атомами F с цепями Zr-полиэдров, объединяя звенья цепи через одно. В области температур $-34 \div -38$ °C наблюдается обратимый фазовый переход моноклинная \leftrightarrow двух доменная триклинная фаза ($\beta\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II)).

Фазовый переход происходит без существенной перестройки структуры (Zr-Mg ленты сохраняются) и сопровождается упорядочением позиций атомов водорода и системы Н-связей (рисунок 1). В обеих структурах молекулы H_2O объединены водородными связями $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ в четырехчленный цикл, в котором они выступают одновременно в роли доноров и акцепторов водородных связей. Пятая молекула H_2O (1) является только донором Н-связей (рисунок 2). В структуре I из-за разупорядочения части атомов водорода и близости длин Н-связей $\text{O} \cdots \text{O}$ существует вероятность смены направления водородных связей внутри четырехчленного цикла.

Дегидратация I происходит в два этапа. На первом этапе ($50 \div 130$ °C, с максимумом при 60 °C) происходит удаление одной некоординированной молекулы H_2O и двух молекул из координации магния, что приводит к формированию каркасной структуры $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III).

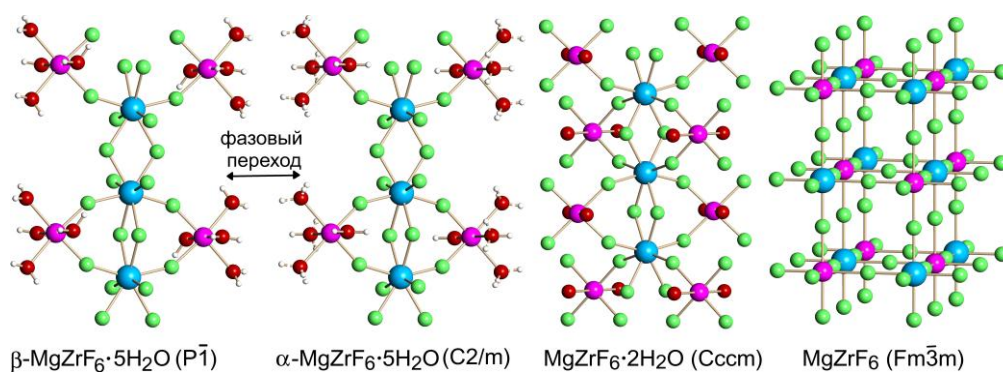


Рисунок 1 – Фрагменты кристаллических структур соединений общей формулы $MgZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 5, 2, 0$)

В структуре **III** сохраняются цепи из реберно связанных ZrF_8 -додекаэдров; атомы Mg достраивают свою координацию до октаэдрической за счет атомов F из координации Zr; $MgF_4(H_2O)_2$ -октаэдры связывают Zr-цепи в трехмерный каркас, объединяя каждое звено Zr-цепи (рисунок 1). Все атомы F являются мостиковыми между атомами Zr и между атомами Zr и Mg. Механизм образования **III** из **I** можно представить следующим образом: из координации $MgF_2(H_2O)_4$ -октаэдров удаляются две экваториальные молекулы H_2O , далее происходит сдвиг Zr-Mg лент относительно друг друга вдоль направления $[0\ 0\ 1]$ на $\frac{1}{4}$ периода c и поворот на угол $\sim 90^\circ$ вокруг оси циркониевых цепей. Рентгенограммы соединения **III**, полученного в результате термодеструкции **I** и при синтезе монокристаллов, совпадают.

Удаление оставшихся двух молекул H_2O из координационной сферы магния на заключительной стадии дегидратации **I** ($150 \div 250^\circ C$, с максимумом при $170^\circ C$), приводит к кардинальной перестройке структуры с образованием соединения $MgZrF_6$ (**IV**): симметрия структуры повышается до кубической, атомы Mg достраивают свою координационную сферу до октаэдра за счет разрывов мостиковых (реберных) связей Zr-F-Zr; координация атомов Zr понижается до октаэдрической. Соединение **IV** относится к типу $NaSbF_6$; построено из правильных ZrF_6 - и MgF_6 -октаэдров, объединенных в трехмерный каркас линейными мостиками Zr-F-Mg (рисунок 1). При комнатной температуре с течением времени при хранении на воздухе $MgZrF_6$ и $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ постепенно переходят в дигидрат в результате процессов гидратации и дегидратации соответственно.

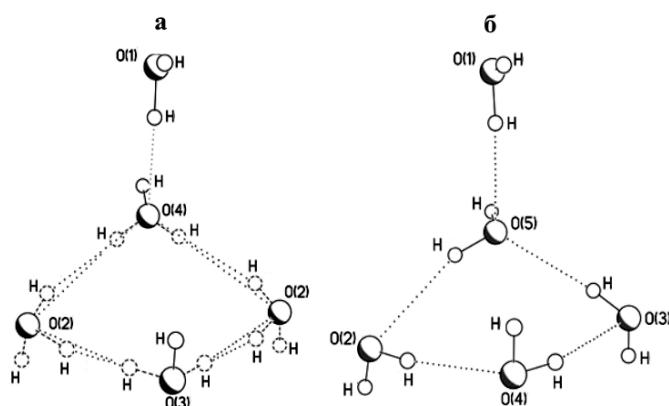


Рисунок 2 – Система H-связей между молекулами H_2O в структуре **I** – а) и в **II** – б)

Гексафторидоцирконаты цинка $ZnZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 6, 5, 4, 0$): строение, фазовые переходы, термическая устойчивость

Соединение $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ (V) изоструктурно $NiZrF_6 \cdot 6H_2O$ [1], построено из изолированных октаэдрических комплексных анионов $[ZrF_6]^{2-}$ и катионов $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, объединенных в трехмерный каркас водородными связями $O-H \cdots F$.

Термодеструкция **V** протекает ступенчато в три стадии (при 110, 125 и 160 °С) с последовательным отщеплением на каждой стадии двух молекул воды и с образованием промежуточных фаз: $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ (**VI**), $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ и $ZnZrF_6$ (**VII**).

Удаление двух молекул H_2O из координации цинка приводит к образованию цепочечной структуры тетрагидрата **VI** (изоструктурно $CuZrF_6 \cdot 4H_2O$ [2]), в которой ZrF_6 - и $ZnF_2(H_2O)_4$ -октаэдров объединены в бесконечные слегка изогнутые цепи по вершинам мостиковыми атомами фтора (рисунок 3). Механизм трансформации кристаллической структуры $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ в $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ можно представить следующим образом: удаляются две молекулы воды, расположенные в трансположениях в аквакатионе $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, далее осуществляются поворот Zr - и Zn -октаэдров вокруг своей оси на углы 50.21 и 53.04° соответственно и сдвиг циркониевых и цинковых полиэдров в направлении $[0\ 1\ 0]$ на $\frac{3}{4}$ периода b (рисунок 4).

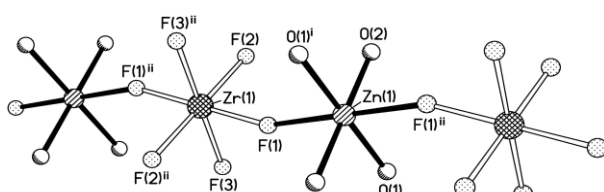


Рисунок 3 – Фрагмент Zr–Zn-цепи в структуре $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ (**VI**)

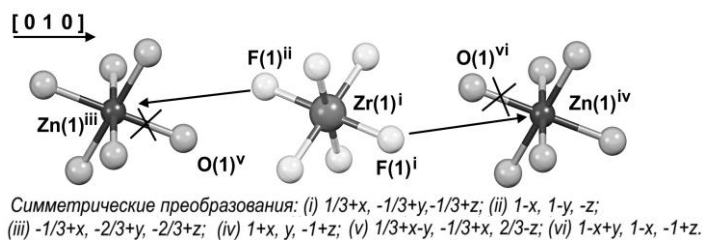


Рисунок 4 – Механизм преобразования структуры **V** в **VI**

На второй стадии дегидратации **V** происходит удаление еще одной пары молекул воды из структуры гексагидрата с образованием поликристаллического осадка состава $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$. Дифрактограмма данного соединения индицируется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 6.908(8)$, $b = 11.683(1)$, $c = 7.424(7)$ Å; пр. гр. $Ccsm$; $Z = 4$, что свидетельствует об изоструктурности $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ с соединением $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$. Отметим, что кристаллогидраты $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ и $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ – неустойчивые соединения, при выдерживании на воздухе с небольшой относительной влажностью 20–30 % они в течение от нескольких часов до суток полностью переходят в пентагидрат и тригидрат соответственно.

В результате удаления оставшихся двух молекул H_2O из структуры исходного соединения **V** кристаллизуется гексафторидоцирконат состава $ZnZrF_6$ (**VII**), характеризующийся тригональной симметрией. Обнаружено, что **VII** при 38 °С переходит в высокотемпературную кубическую фазу $ZnZrF_6$ (**VIII**), которая изоструктурна с соединениями $MgZrF_6$ (**IV**) и $FeZrF_6$ [3]. Фазовый переход является обратимым. Обе структуры каркасные и построены из $[ZrF_6]$ - и $[ZnF_6]$ -октаэдров, которые объединены между собой общими вершинами.

Фторидоцирконаты α - $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ (**IX**), β - $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ (**X**), α - $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ (**I**) и β - $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ (**II**) являются попарно изоструктурными, и в результате фазового перехода они претерпевают одинаковые изменения. В целом полиморфный переход происходит без существенной перестройки структуры и разрывов химических связей (цепи реберно связанных ZrF_8 -додекаэдров, армированные $ZnF_2(H_2O)_4$ -октаэдрами), наблюдаются упорядочение системы H-связей в β -фазах и изменение симметрии кристаллов (от моноклинной α -фазы к триклинной β -фазе).

Несмотря на изоструктурность $\alpha\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, термическое разложение **IX** отличается от такового для **I** и в зависимости от условий проведения эксперимента может идти по двум направлениям. В первом случае (эксперимент проводили с открытым тиглем) термодеструкция **IX** протекает ступенчато с образованием промежуточных фаз: $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**VI**), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ZnZrF_6 (**VII**).

Во втором случае (с закрытым тиглем) на первом этапе разложения **IX** удаляется внешнесфер-

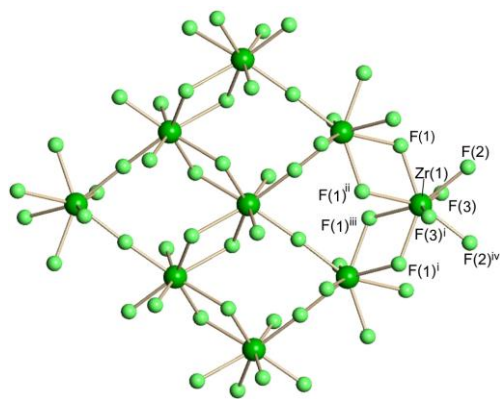


Рисунок 5 – Фрагмент Zr-слоя в структуре **XI**

ная молекула воды (при 105 °С), в результате чего кристаллизуется соединение **VI**. При дальнейшем нагревании тетрагидрат **VI** подвергается температурному гидролизу с образованием $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XI**) (при 140 °С). Основу его структуры составляют бесконечные плоские сетчатые анионные слои состава ${}^2_\infty[\text{ZrF}_5]$, в которых ZrF_8 -квадратные антипризмы формируют тетрадерные циклы и делят шесть своих вершин с четырьмя соседними Zr-полиэдрами по закону «...–ребро–ребро–вершина–вершина–...»; Zr-слои объединены между собой в каркас

$\text{ZnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -октаэдрами (рисунок 5).

Насколько нам известно, строение слоя в структуре **XI** является уникальным, до настоящего времени среди изученных фторидоцирконатов не найдено сведений о структурах, в которых бы реализовался такой способ соединения полиэдров друг с другом в слое.

Удаление оставшихся молекул H_2O из соединения **XI** (при 260 °С) перекрывается с процессом его пирогиридолиза, что приводит к образованию оксофторидной фазы состава ZnZr_2OF_8 . Исходя из рассчитанных параметров эл. ячейки ($a = 7.964(1)$ Å; пр.гр. $Fm\bar{3}m$; $Z=4$) эта фаза изоструктурна соединению нестехиометрического состава MgZr_2OF_8 [4], в структуре которого позиции F частично замещены на O, а часть октаэдрических позиций Zr – на Mg.

Фторидоцирконаты со смешанными гетеровалентными катионами общей формулой $\text{M}'\text{M}''(\text{ZrF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{NH}_4, \text{Cs}$; $\text{M}'' = \text{Mg}, \text{Zn}$; $n = 6, 4, 2$): строение и термическая устойчивость

Замена в $(\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ одного катиона магния на два катиона лития приводит к образованию структуры $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**XII**). По характеру объединения Zr-многогранников друг с другом и строению комплексного аниона данная структура имеет сходство со структурой соединения $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: цепи реберносвязанных ZrF_8 -додекаэдров объединены друг с другом $\text{MgF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -октаэдрами в слое. Координационным полиэдром атома Li является искаженная тетрагональная пирамида (КЧ 5), в основании которой расположены четыре атома F из двух соседних цирконий-магниевых слоев, а вершина занята разупорядоченным атомом O(2) молекулы H_2O . Li-пирамиды объединены в димер общим ребром, середина которого совпадает с центром

симметрии структуры. Дополнительная стабилизация структуры осуществляется Н-связями $O-H \cdots F$ и $O-H \cdots O$ (рисунок 6).

Дегидратация соединения **XII** происходит в одну стадию в температурном интервале 105–200 °С с максимальной скоростью при 150–155 °С. Поэтапный нагрев исходного соединения и рентгенографическое исследование с интервалом 25–30 °С показали, что начиная со 105 °С происходит уменьшение относительной интенсивности рефлексов фазы **XII** до полного ее исчезновения при 200 °С и увеличение интенсивности рефлексов безводной фазы $Li_2Mg(ZrF_6)_2$. При 365 °С безводное соединение распадается на смесь фаз $MgZrF_6$ (куб.) и Li_2ZrF_6 (гекс.). Сопоставление спектров ЯМР ВМУ ^{19}F соединений $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$ и $Li_2Mg(ZrF_6)_2$ позволило сделать вывод, что в результате дегидратации кристаллогидрата $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$ до безводного соединения $Li_2Mg(ZrF_6)_2$ существенных изменений в кристаллических постройках не наблюдается, фторидоцирконатные цепочки с КЧ $Zr = 8$ сохраняются.

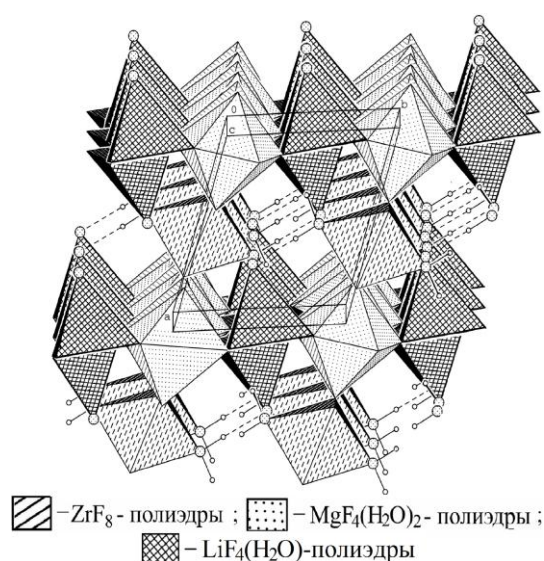


Рисунок 6 – Трехмерный каркас XII

Замена в **III** ($MgZrF_6 \cdot 2H_2O$) одного катиона магния на два катиона аммония приводит к образованию фторидоцирконата состава $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ (**XIII**). Она построена из полимерных практически плоских цирконий-магниевых слоев ${}^2_{\infty} [Mg(ZrF_6)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (рисунок 7), схожих по своему строению со слоями в **XII** и по способу сочленения Zr- и Mg-полиэдров с $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, и катионов аммония, расположенных между такими слоями. Молекулы воды и катионы аммония участвуют в образовании разных по длине водородных связей $O-H \cdots F$ и $N-H \cdots F$, которые связывают цирконий-магниевые слои в каркас.

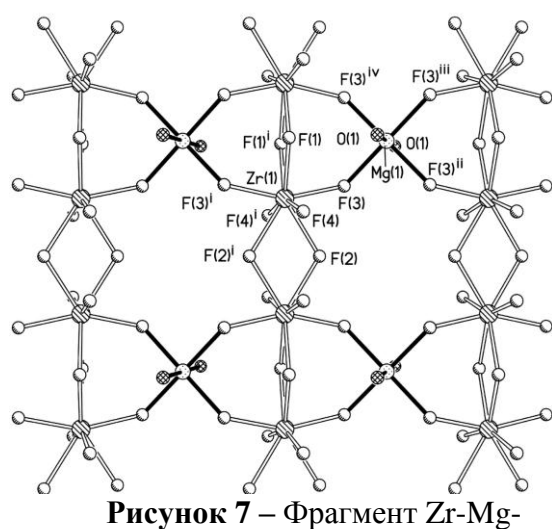


Рисунок 7 – Фрагмент Zr-Mg-слоя в структуре XIII

Дегидратация **XIII** протекает в одну стадию (120–210 °С) и происходит с максимальной скоростью при 180 °С. Анализируя экспериментальные данные по ДТА, ТГ и РФА, можно предположить, что процесс дегидратации перекрывается с началом разложения безводной фазы – с удалением в качестве летучих продуктов NH_3 и HF . В результате образуется фаза нестехиометрического состава $(NH_4)_{2-x}MgZr_2F_{12-x}$ ($0 < x < 0.5$), ее рентгенограмма индицируется с параметрами моноклинной элементарной ячейки ($a = 11.869(4)$, $b = 6.644(2)$, $c = 7.547(2)$ Å; $\beta = 91.29(2)$ °; $Z = 2$), которые близки к параметрам ячейки исходного соединения. Можно полагать, что структура нестехиометрической фазы, как и исходное соединение, имеет полимерное строение

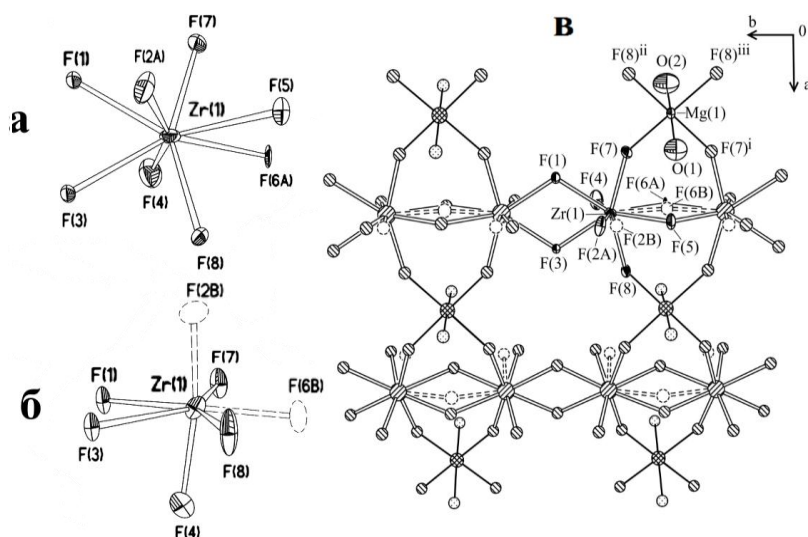


Рисунок 8 – Координационные полиэдры в структуре XIV: Zr-додекаэдр – а), Zr-пентагональная бипирамида – б) и фрагмент Zr-Mg-слоя в XIII – в)

молекулы H_2O . Статистическое распределение атомов фтора приводит к формированию вокруг атомов циркония координационных полиэдров двух типов: додекаэдра Хорда (КЧ 8) и пентагональной бипирамиды (КЧ 7) (рисунок 8 а,б), а также к двум способам объединения Zr-полиэдров в цепи (рисунок 8 в): объединение Zr-восьмивершинников только по общим ребрам $\text{F}(1)\cdots\text{F}(3)$ и $\text{F}(5)\cdots\text{F}(6\text{A})$ (~73% случаев) и объединение Zr-семивершинников и Zr-восьмивершинников (либо только Zr-семивершинников) по общему ребру $\text{F}(1)\cdots\text{F}(3)$ и общей вершине $\text{F}(6\text{B})$ (~27% случаев). Бесконечные Zr-цепи соединяются друг с другом через $\text{MgF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -октаэдры, образуя слои, параллельные плоскости (001), схожие по своему строению со слоями в XII и XIII и по способу сочленения Zr- и Mg-полиэдров с $\text{MgZrF}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (если принимать во внимание, что КЧ Zr = 8). Между Zr-Mg слоями располагаются катионы цезия и молекулы H_2O , статистически замещающие часть катионов цезия. В зависимости от модели структуры катионы Cs характеризуются разными координационными числами: КЧ Cs(2) равно 10, КЧ Cs(1) – 9 и 8 для додекаэдрической и пентагонально-пирамидальной конфигурации полиэдра циркония соответственно.

Дегидратация XIV протекает в широком интервале температур с максимальной скоростью при 240 °С и осложняется процессом его частичного дегидрофторирования. В результате кристаллизуется фаза валового состава $\text{Cs}_{1.73}\text{MgZr}_2\text{F}_{9.73}\text{O}$, ее рентгенограмма индицируется с параметрами гексагональной эл. ячейки ($a = 7.4363(15)$, $b = 7.4363(15)$, $c = 24.8488(4)$ Å; пр. гр. $P6/mcc$), которые близки к параметрам соединения состава $\text{Gd}_2\text{Ti}_{0.78}\text{W}_{0.56}\text{O}_{6.22}$ ($=\text{Gd}_{18}\text{Ti}_7\text{W}_5\text{O}_{56}$) [5]. Структура $\text{Gd}_2\text{Ti}_{0.78}\text{W}_{0.56}\text{O}_{6.22}$ каркасная, построена из кислородсодержащих полиэдров Gd с КЧ 6, 7, 8 и (Ti/W)O₆-октаэдров. Основные элементы структуры $\text{Gd}_2\text{Ti}_{0.78}\text{W}_{0.56}\text{O}_{6.22}$ находятся в тесном родстве со структурами В-Gd₂O₃ и пироклора. Исходя из близости параметров эл. ячейки $\text{Cs}_{1.73}\text{MgZr}_2\text{F}_{9.73}\text{O}$ с параметрами соединения $\text{Gd}_2\text{Ti}_{0.78}\text{W}_{0.56}\text{O}_{6.22}$ мы полагаем, что полученная нами оксофторидная фаза также имеет каркасное строение.

Замена в III ($\text{MgZrF}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) одного катиона магния на два катиона цезия, меньшего по заряду, но большего по размеру ионного радиуса в сравнении с магнием, приводит к образованию структуры фторидоцирконата состава $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XIV). В данной структуре часть позиций атомов фтора (рисунок 8а,б) расщеплена на две, а цезиевая позиция Cs(2) статистически замещена более легким атомом, который мы идентифицировали как атом O(3)

При дальнейшем нагревании образца в результате фазового перехода (430 °С) и более интенсивного процесса пирогиридолиза образуется продукт валового состава $Cs_{1.73}MgZr_2F_{8.73}O_{1.5}$ (при 550 °С), состоящий из трех фаз, в котором основной является кубическая фаза ($a = 10.5629(9) \text{ \AA}$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$). Мы не можем указать точный состав каждой фазы, однако близкие параметры с кубической фазой имеют соединения общей формулы $CsM^{II}M^{III}F_6$ ($M^{II}=Mg, Mn, Zn, Cu$; $M^{III}=Ga, V, Fe$) со структурой пирохлора [6]. Основываясь на близости параметров элементарных ячеек и сходстве общего вида рентгенограмм, мы полагаем, что основная кубическая фаза (при 550 °С) так же, как и соединения $CsM^{II}M^{III}F_6$, имеет каркасную структуру.

Общие закономерности в строении генетически родственных соединений

$MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ и $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$

Структурные исследования соединений составов $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ и $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ показали, что их можно рассматривать как генетически родственные соединения, в которых при изменении катионного состава остается практически неизменным общий фрагмент кристаллической постройки: полимерные слои состава $Mg(ZrF_6)_2(H_2O)_2$. При переходе от **III** к **XII** сохраняется каркасный структурный мотив, половина октаэдров магния занята центросимметричными димерами $Li_2F_8(H_2O)_2$. Это обусловлено близостью ионных радиусов катионов Li^+ и Mg^{2+} (0.76 и 0.72 Å соответственно [7]) и гибкой структурной функцией Li^+ , что позволяет ему замещать Mg^{2+} в различных структурах [8,9]. Элементарная ячейка **XII** может быть получена из **III** следующими преобразованиями: $a \approx [-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, $b \approx [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, $c \approx [0 0 1]$. С учетом трансформаций осей эл. ячейки и преобразований координат базисных атомов можно отметить, что центр симметрии Li-димеров в структуре **XII** практически совпадает с координатами центра замещенного Mg-октаэдра в структуре **III**.

Замена части катионов магния в **III** на катионы NH_4^+ и Cs^+ в соединениях **XIII** и **XIV** приводит к изменению структурного мотива от каркасного к слоистому. Изменение мотива обусловлено значительной разницей между ионными радиусами катионов NH_4^+ , Cs^+ и Mg^{2+} (1.48, 1.81 и 0.72 Å соответственно [7]). Трансформацию элементарных ячеек при переходе от **III** к **XIII** можно записать следующим образом: $a \approx [3/2 -\frac{1}{2} 0]$, $b \approx [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, $c \approx [0 0 1]$. А трансформацию элементарной ячейки при переходе от **III** к **XIV** – $a \approx [1 -1 0]$, $b \approx [0 0 1]$, $c \approx [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0] \times 2$. Катионы NH_4 и Cs занимают позиции, близкие к позициям, в которых ранее находились молекулы H_2O из координационного окружения Mg^{2+} .

Кроме того, катионный состав соединений влияет не только на структурную организацию, но и на их термическую устойчивость: температура дегидратации соединений уменьшается в ряду: **XIV** (240 °С) > **XIII** (180 °С) \approx **III** (175 °С) > **XII** (150 °С).

Кристаллическая структура $(NH_4)_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ (**XV**) ионного типа и образована из дискретных димерных комплексных анионов $[Zr_2F_{12}]^{4-}$, в которых две ZrF_7 -пентагональные бипирамиды объединены по ребру, катионов $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ и NH_4^+ . Комплексные ионы $[Zr_2F_{12}]^{4-}$ и $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ уложены в шахматном порядке в слои, между которыми находятся катионы NH_4^+ , и объединены в трехмерный каркас разными по длинам Н-связями $O-H \cdots F$, $N-H \cdots F$ и $N-H \cdots O$.

два обратимых (285 и 305 °С) фазовых перехода и один необратимый (340 °С) фазовый переход, после которого исследуемое соединение подвергается пиролизу.

Гибридные органические-неорганические фторидоцирконаты $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot (H_2O \cdot HF)$ и $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$: строение, фазовые переходы, термическая устойчивость

Соединение $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot (H_2O \cdot HF)$ (**XVII**) является впервые синтезированным новым типом комплексного фторида циркония, сольватированного аддуктом $(H_2O \cdot HF)$. Кристаллическая структура **XVII** образована из катионов $N(CH_3)_4^+$, сольватных аддуктов $(H_2O \cdot HF)$ и искаженных октаэдрических комплексных анионов $[ZrF_6]^{2-}$. Молекулы H_2O и HF связаны друг с другом в аддукт короткой водородной связью $F-H \cdots O$ 2.4327(9) Å. Аддукты $(H_2O \cdot HF)$ объединены с двумя соседними Zr-октаэдрами сильными водородными связями $O-H \cdots F$ (2.6340(8) и 2.6379(7) Å), формируя супрамолекулярные ассоциаты (рисунок 10а). В структуре **XVII** все структурные единицы связаны друг с другом ионными взаимодействиями и разветвленной системой водородных связей $O-H \cdots F$ и $C-H \cdots F$ (рисунок 10б).

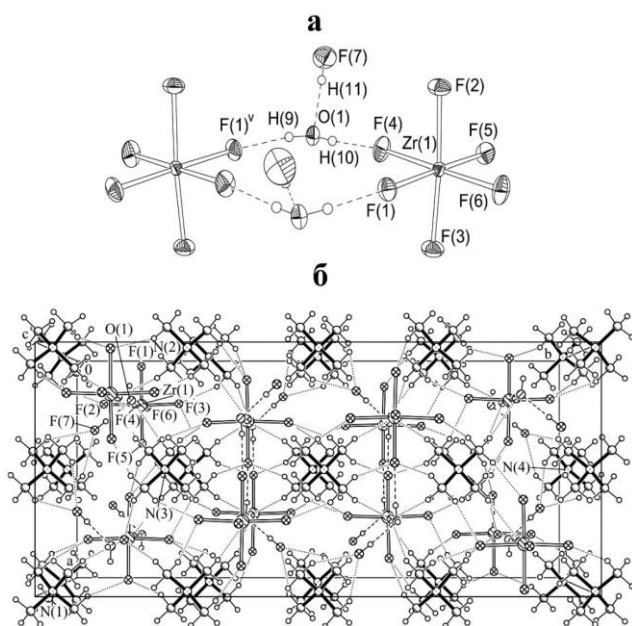


Рисунок 10 – Супрамолекулярный ассоциат в структуре **XVII** – а), кристаллическая структура **XVII** – б)

Десольватация соединения **XVII** происходит в интервале температур 115-215 °С с образованием тригональной фазы соединения $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$ (**XVIII**). Структура **XVIII** (рисунок 11а) образована из практически идеальных октаэдров $[ZrF_6]^{2-}$ и тетраэдров $N(CH_3)_4^+$. В интервале температур 96-110 °С кристаллы **XVIII** претерпевают обратимый фазовый переход от низкотемпературной тригональной α -фазы в высокотемпературную кубическую β -фазу (**XIX**), структурный тип K_2PtCl_6 .

Кубическая фаза построена из правильных $[ZrF_6]^{2-}$ октаэдров и $N(CH_3)_4^+$ тетраэдров, связанных ионными взаимодействиями и водородными связями $C-H \cdots F$ (рисунок 11б). Переход

от кубической фазы в тригональную сопровождается небольшим удлинением телесной диагонали куба и вращением ZrF_6 -октаэдра и $N(CH_3)_4$ тетраэдра вокруг тригональной c -оси на углы $\varphi_o = 13.09(5)^\circ$ и $\varphi_t = 11.4(1)^\circ$ соответственно ($T=173(2)$ К).

Одной из особенностей структурных упаковок соединений **XVIII** и **XIX** является наличие в их ячейках полостей. В кристаллах **XVIII** объем такой полости составляет 32 \AA^3 (с координатами центра полости $x = 0.0, y = 0.0, z = 0.5$), а кубическая структура **XIX** содержит полость большего объема, равного 43 \AA^3 (с координатами центра $x = 0.5, y = 0.0, z = 0.5$). В структуре

XVIII центры Zr-октаэдров, катионов $[N(CH_3)_4]^+$ и пустот расположены вдоль координатной оси c и как бы «нанизаны» на поворотные оси третьего порядка (рисунок 12а). А в структуре **XIX** центр Zr-октаэдров, $[N(CH_3)_4]$ -катионов, и полостей расположены вдоль телесной диагонали F-центрированной элементарной ячейки (рисунок 12б). Таким образом, чередование катионов и анионов в структурах **XVIII** и **XIX** соответственно происходит вдоль осей $[0\ 0\ 1]$ и $[1\ 1\ 1]$ по следующему закону: $\cdots N(CH_3)_4 \cdots ZrF_6 \cdots N(CH_3)_4 \cdots \text{void} \cdots N(CH_3)_4 \cdots ZrF_6 \cdots N(CH_3)_4 \cdots \text{void} \cdots$.

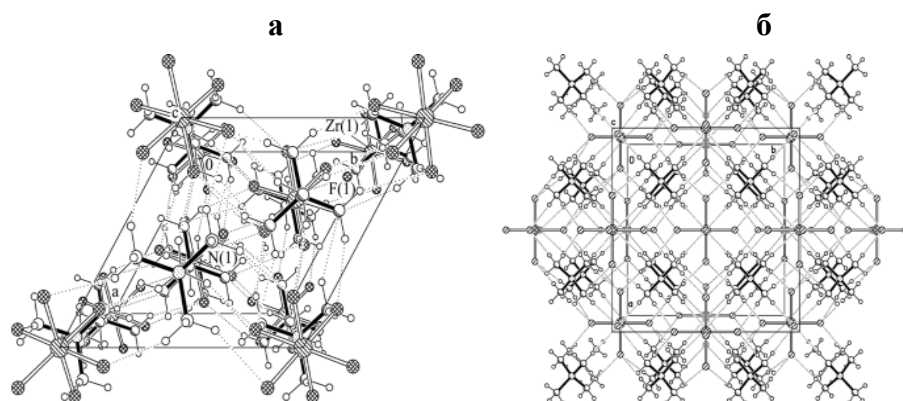


Рисунок 11 – Кристаллическая структура: XVIII – а) и XIX – б)

Практически идентичная картина в расположении структурных единиц наблюдается в **XVII** вдоль направления $[2\ 1\ 2]$ с той лишь разницей, что место полости занимает аддукт $H_2O \cdot HF$ ($\cdots N(CH_3)_4 \cdots ZrF_6 \cdots N(CH_3)_4 \cdots \text{adduct} \cdots N(CH_3)_4 \cdots ZrF_6 \cdots N(CH_3)_4 \cdots \text{adduct} \cdots$ (рисунок 12 в)). Кроме того, период повторяемости вдоль направления $[2\ 1\ 2]$ равен $40.876\ \text{\AA}$, что примерно соответствует удвоенному значению оси c структуры **XVIII**, а два других периода элементарной ячейки **XVIII** могут быть получены из **XVII** преобразованиями: $a \approx [1\ 0\ -1] \times 1/2$; $b \approx [0\ -1\ 2] \times 1/4$. Если из структуры **XVII** исключить молекулы аддукта, то образуется полость объемом $46\ \text{\AA}^3$ с координатами центра полости $x = 0.229$, $y = 0.388$, $z = -0.013$, которые, учитывая приведенные выше преобразования осей элементарных ячеек, практически совпадают с координатами центра полости в структуре **XVIII**.

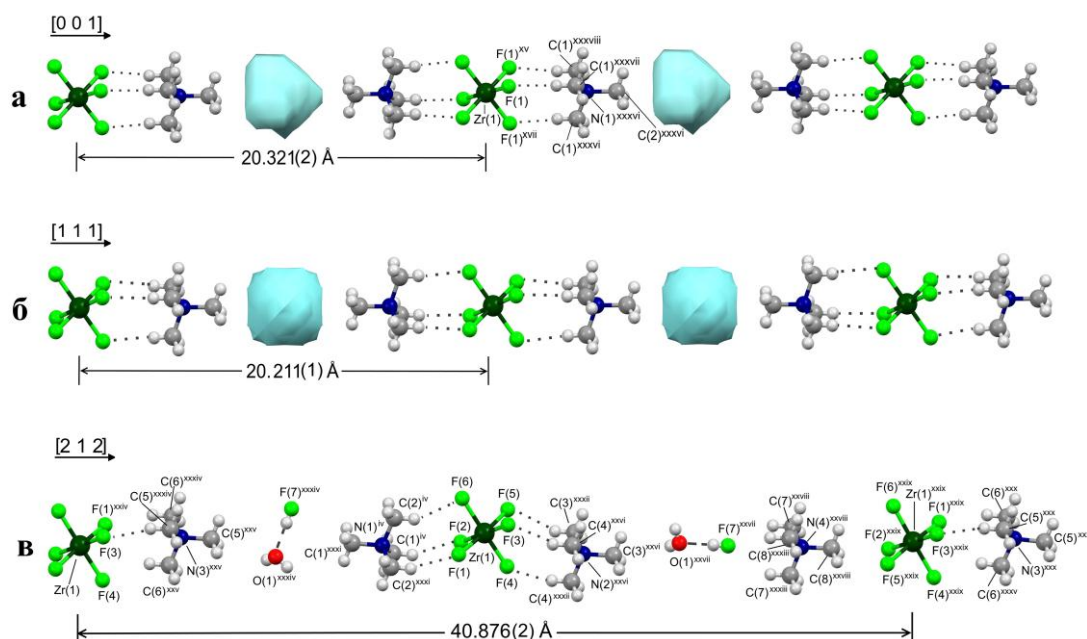


Рисунок 12 – Упаковка структурных единиц в кристаллах α - $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$ (XVIII) – а), β - $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$ (XIX) – б) и $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot (H_2O \cdot HF)$ (XVII) – в) вдоль направлений $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 1]$ и $[2\ 1\ 2]$ соответственно

Гептагидрат октафторидоиндат-цирконат аммония состава $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: строение и термическая устойчивость

Структура $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**XX**) построена из бесконечных цепей реберно связанных ZrF_8 - и $\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ -додекаэдров (рисунок 13а), соединенных друг с другом короткими водородными связями $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ в слое ${}^2_\infty [\text{ZrF}_8\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4]^{1-}$. В сравнении с известными структурами фторидогидратов индия в **XX** впервые установлено не типичное для атомов In координационное число, равное 8. Полученные слои чередуются с другими слоями, состоящими из статистически расположенных катионов аммония и кристаллизационных молекул H_2O состава ${}^2_\infty [\text{NH}_4^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (рисунок 13б). Строение гидратно-аммониевых слоев можно описать как ячеистые сетки, по структуре напоминающие соты с полыми каналами. Аналогичные сетки наблюдаются в структуре одного из агрегатов гидроксония – водородно-связанного кластерного катиона состава $(\text{H}_{14}\text{O}_6)^{2+}$ [14]. Чередующиеся в направлении $[0\ 1\ 0]$ слои ${}^2_\infty [\text{ZrF}_8\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4]^{1-}$ и ${}^2_\infty [\text{NH}_4^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ объединены в трехмерный каркас водородными связями $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ и $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$.

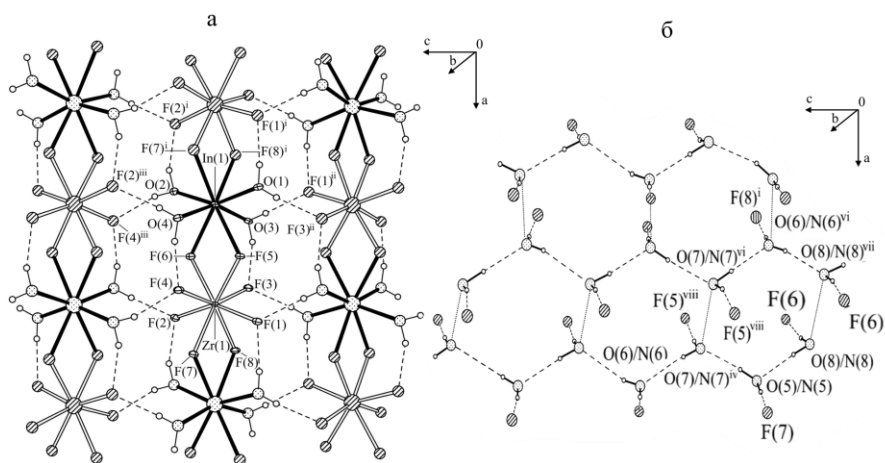


Рисунок 13 – Фрагменты полимерных слоев

${}^2_\infty [\text{ZrF}_8\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4]^{1-}$ – **а**) и ${}^2_\infty [\text{NH}_4^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ – **б**) в структуре **XX**

которого наряду со связями $\text{Zr}-\text{F}_k$ появляются связи $\text{In}-\text{F}_k$, отсутствующие в структуре исходного соединения **XX**.

Полная дегидратация **XX** (при 230 °С) осложняется процессом частичного дегидрофторирования безводного соединения. По данным ИК-спектроскопии в структуре образовавшегося фторидоцирконата часть атомов фтора замещена на OH -группу. Безводное соединение и моногидрат характеризуются способностью к обратному поглощению воды из воздуха.

Структурные превращения в исследуемых фторидоцирконатах

На основании полученных данных о структурах и термическом поведении фторидоцирконатов выявлены кристаллохимические закономерности в их строении, изучены структурные переходы в таких фторидоцирконатах. В зависимости от изменяющегося фактора при переходе от

Дегидратация соединения **XX** происходит ступенчато, на первом этапе удаляется шесть молекул H_2O из соединения (при 130 °С) с образованием моногидрата состава $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Методом ЯМР ВМУ ^{19}F установлено, что после первого этапа дегидратации образуется соединение $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в структуре

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

Структурные превращения, связанные с изменением гидратного числа в исследуемых гексафторидоцирконатах, как правило, протекают с кардинальным изменением структурного мотива и изменением КЧ атомов Zr. Исключением являются соединения составов $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2$, $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{MgZr}_2\text{F}_{12-x}$, $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ и $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученные дегидратацией соответствующих кристаллогидратов; их структуры близки к структурам исходных соединений.

Структурные превращения, связанные с заменой одного внешнесферного катиона на другой катион, отличный по заряду или размеру (на катион другой природы), характерны для гексафторидоцирконатов общей формулой $\text{M}^I\text{MgZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^I - \text{Li}, \text{NH}_4, \text{Cs}$; $n = 4$ и 2), матричной структурой которых является $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Данные соединения являются генетически родственными, они образованы из одинаковых Zr–Mg-слоев. При переходе от структуры $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сохраняется каркасный мотив, но происходит понижение симметрии кристаллов в целом (переход от ромбической к триклинной: $C_{ccm} \rightarrow P\bar{1}$), что, по видимому, осуществляется из-за понижения симметрии координационных полиэдров Li в $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в сравнении с симметрией полиэдров Mg в $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При переходе от $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит изменение структурного мотива от каркасного к слоистому и меняется симметрия кристаллов ($C_{ccm} \rightarrow Pbam$ и $Pnma$ соответственно).

Структурные превращения при полиморфных фазовых переходах исследованы в соединениях $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ZnZrF_6 и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$.

Фторидоцирконаты $\alpha\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ являются попарно изоструктурными, и в результате фазового перехода они претерпевают одинаковые изменения: переход происходит без существенной перестройки структуры и разрывов химических связей, наблюдаются упорядочение системы H-связей и изменение симметрии кристаллов (от моноклинной к триклинной). Структурные превращения в рядах $\alpha\text{-ZnZrF}_6 - \beta\text{-ZnZrF}_6$ и $\alpha\text{-}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 - \beta\text{-}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ имеют одинаковый характер: переход из искаженной ромбоэдрической фазы $\alpha\text{-ZnZrF}_6$ ($\alpha\text{-}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$) в упорядоченную кубическую $\beta\text{-ZnZrF}_6$ ($\beta\text{-}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$) сопровождается поворотом Zr- и Zn-октаэдров (либо Zr-октаэдров и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -тетраэдров) вокруг c_h -оси, сжатием элементарной ячейки вдоль c_h -оси и растяжением вдоль перпендикулярной к ней оси.

Ионные движения в исследуемых комплексных соединениях циркония(IV)

Установлено, что в кристаллогидратах основными видами движений ионов фтора являются изотропные реориентации либо Zr-полиэдров (в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), либо отдельных ионов F^- в них (в $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$), исклю-

чение составляет $K_{10}LiZr_6F_{35} \cdot 2H_2O$, в котором наблюдаются трансляционные диффузионные движения F. Для молекул H_2O и катионов NH_4^+ также характерны преимущественно реориентационные движения (в $LiK_{10}Zr_6F_{35} \cdot 2H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$, $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$, $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$, $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$). Однако в $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$ наблюдаются трансляционные диффузионные движения ионов аммония и молекул воды, эти движения связаны с изменением направления межпротонного вектора без диссоциации молекул H_2O .

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

В структурах кристаллогидратов фторидоцирконатов, которые характеризуются наличием двухвалентного внешнесферного катиона, молекулы воды находятся в координации M^{2+} , т.е. являются компенсаторами его координационной ёмкости. Исключение составляют соединения $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ и $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$, в структурах которых наряду с координированными молекулами H_2O содержится по одной кристаллизационной молекуле H_2O . Роль кристаллизационных молекул воды в данных соединениях заключается в стабилизации комплексного аниона прочными водородными связями $O-H \cdots F$, $O-H \cdots O$.

В структурах кристаллогидратов фторидоцирконатов со смешанными одно- и двухвалентными внешнесферными катионами (общая формула $M^I M^{II}(ZrF_6)_2 \cdot nH_2O$, где $M^I - Li, NH_4, Cs$; $M^{II} - Mg, Zn$; $n = 6, 4, 2$) молекулы H_2O также координированы только катионами M^{2+} , за исключением соединений $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$ и $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$. В структуре $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$ молекулы H_2O выполняют две функции: 1) являются компенсаторами координационной ёмкости катионов Mg и Li; 2) являются стабилизаторами кристаллической структуры. А в структуре $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ молекула $H_2O(3)$ – кристаллизационная, она необходима для устойчивости комплексного аниона, в котором Zr-полиэдр имеет гептакоординацию.

В соединении $LiK_{10}Zr_6F_{35} \cdot 2H_2O$ молекулы H_2O находятся только в кристаллизационном состоянии, совместно с катионами K они заполняют полости в структуре, укрепляя трехмерную постройку.

Из всех исследованных в данной работе кристаллогидратов только в структуре $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$ молекулы H_2O и выполняют роль компенсатора координационной емкости металла – комплексообразователя (In^{3+}), и являются стабилизаторами кристаллической структуры.

Структура фторидоцирконата $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot (H_2O \cdot HF)$ является молекулярной архитектурой типа «гость-хозяин», в которой аддукт ($HF \cdot H_2O$) – это гостевой нейтральный комплекс, существенно не влияющий на строение комплексного аниона и катиона в структуре соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы двадцать комплексных фторидов циркония(IV): α - и β - $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, MgZrF_6 , α - и β - $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, α - и β - ZnZrF_6 , $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^*$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})^*$, α - и β - $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6^*$, $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^*$, из которых 9 соединений получены впервые (отмечены *). Проведено комплексное исследование их состава, строения, термических, ЯМР- и ИК- спектроскопических характеристик. На основе монокристалльных и порошковых рентгенодифракционных данных впервые определено строение синтезированных фторидоцирконатов, в трех структурах установлены новые структурные мотивы:
 - а) в $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – бесконечные цепи ${}^1_\infty[\text{Zr}_6\text{F}_{35}]^{11-}$, образованные из соединенных по вершинам звеньев двух типов: $-\text{ZrF}_7-\text{ZrF}_7-\text{ZrF}_7-$ (Zr-полиэдры связаны общими вершинами) и $-\text{ZrF}_7-\text{ZrF}_8-\text{ZrF}_7-$ (Zr-полиэдры связаны общими ребрами);
 - б) в $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – бесконечные плоские сетчатые анионные слои состава ${}^2_\infty[\text{ZrF}_5]^-$, в которых ZrF_8 -квадратные антипризмы формируют тетрадерные циклы и делят 6 своих вершин с 4 соседними Zr-многогранниками по закону «...–ребро–ребро–вершина–вершина–...»;
 - в) в $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – бесконечные цепи ${}^1_\infty[\text{ZrF}_8\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4]^{1-}$, построенные из соединенных по общим ребрам Zr- и In-додекаэдров; впервые для структур фторидогидратов индия установлено координационное число атомов In 8.
2. Проведено комплексное исследование (методами РСА, РФА, ДТА-ТГА и ИК-спектроскопии) нового типа фторидоцирконата $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$, сольватированного аддуктом $(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$, а также десольватированной формы соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$. Впервые доказан факт существования в твердой фазе изолированных молекул H_2O и HF , связанных сильной водородной связью в аддукт $(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$. Десольватированное соединение имеет в структуре полость, объем которой практически равен объему аддукта в структуре кристаллосольвата; соединение $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ имеет обратимый фазовый переход и при 106°C переходит из тригональной фазы (пр. гр. $R\bar{3}$) в кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с сохранением в структуре полости.
3. Изучены и охарактеризованы структурные переходы в рядах рассматриваемых фторидоцирконатов, которые разделяются:
 - на трансформации, связанные с изменением гидратного (сольватного) числа при нагревании (в рядах: $\text{MgZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 2, 0$), $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4, 2, 0$), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZr}_2\text{OF}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZnZr}_2\text{F}_{12-x} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}) \rightarrow [\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$, $\text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{InZrF}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$); они характеризуются увеличением степени полимеризации структур при уменьшении гидратного числа);
 - трансформации, связанные с заменой одного внешнесферного катиона на другой катион, отличный по заряду или размеру (в кристаллогидратах с общей формулой $\text{M}^I_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

- (M^I – Li, Cs, NH_4 ; $n = 4, 2$) с матричной структурой – $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$; показано, что замена части катионов Mg^{2+} в $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ на катион M^I меньшего заряда и большего ионного радиуса приводит к уменьшению степени полимеризации структур от каркасной структуры к слоистой);
- обратимые полиморфные фазовые переходы при изменении температуры в соединениях составов $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$, $ZnZrF_6$ и $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$.
4. Установлено, что изменение состава внешнесферных катионов в структурах фторидоцирконатов влияет на их термическую стабильность. Температура дегидратации соединений циркония со смешанными однозарядными катионами (Li, NH_4 , Cs) и катионом Mg^{2+} уменьшается в ряду: $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ (240 °C) > $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ (180 °C) \approx $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ (175 °C) > $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$ (150 °C).
 5. Выявлена роль молекул H_2O в исследованных кристаллогидратах комплексных фторидов циркония. В структурах $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$, $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$, $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$, $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ и $(NH_4)_2Zn(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ координированные молекулы H_2O являются компенсаторами координационной ёмкости двухвалентного катиона, а в структуре $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$ и катиона Li^+ . В структурах $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$ и $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ молекулы H_2O относятся к двум типам: компенсаторы координационной ёмкости M^{2+} и стабилизаторы кристаллической решетки. В структуре $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$ молекулы H_2O и выполняют роль компенсатора координационной ёмкости металла – комплексообразователя (In^{3+}), и являются стабилизаторами кристаллической решетки. В структуре $LiK_{10}Zr_6F_{35} \cdot 2H_2O$ молекулы H_2O кристаллизационные, дополнительно сшивающие структуру. В структуре $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot (H_2O \cdot HF)$ аддукт ($HF \cdot H_2O$) – это гостевой нейтральный комплекс, который существенно не влияет на строение комплексного аниона и катиона в структуре соединения.
 6. С помощью данных ЯМР ВМУ ^{19}F уточнены некоторые особенности строения соединений $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 2, 4$) и $NH_4InZrF_8 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 7$). Проведен анализ результатов ЯМР (1H , 7Li , ^{19}F , ^{133}Cs)-исследований, на основании которого определены виды ионной и молекулярной подвижности в рассмотренных фторидоцирконатах в области температур 150 – 570 К и предложены механизмы ее появления. Установлено, что в зависимости от состава и строения комплексов основными видами ионных движений во фторидной подрешетке изученных соединений являются: а) реориентации Zr-полиэдров в цепях и/или кольцевая диффузия ионов фтора, б) внутримолекулярный обмен между атомами фтора в разных структурных позициях в Zr-полиэдре, в) реориентации фторидных фрагментов и диффузия ионов фтора, г) «жесткая решетка». Для молекул H_2O и катионов NH_4^+ в комплексах характерны преимущественно реориентационные движения, хотя в $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$ наблюдается трансляционная диффузия ионов аммония и молекул воды. В $Li_2Mg(ZrF_6)_2$ присутствует диффузия ионов в литиевой подрешетке, которая по данным ЯМР ^{133}Cs отсутствует в цезиевой подрешетке $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Войт Е.И., Герасименко А.В., Кавун В.Я. Синтез и исследование гексафтороцирконатов магния составов $MgZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n=5, 2, 0$) // ЖНХ. – 2010. – Т. 55, №9. – С. 1420–1428.
2. Gayvoronskaya K.A., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Kavun V.Ya. Synthesis, crystal structure, NMR data and thermogravimetric properties of novel zirconium fluoride $LiK_{10}Zr_6F_{35} \cdot 2H_2O$ // J. Fluor. Chem. – 2011. – V. 132, Is.12. – P. 1159–1164.
3. Гайворонская К.А., Герасименко А.В., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Кавун В.Я. $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$: Синтез, рентгеноструктурное, термическое и MAS ЯМР исследование // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 226–233.
4. Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Logvinova V.B., Gaivoronskaya K.A., Voit E.I., Merkulov E.B. Synthesis and study of tetramethylammonium hexafluoridozirconate and hexafluoridohafnate solvated by $H_2O \cdot HF$ adducts and $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$ // J. Fluor. Chem. – 2013. – V. 149, – P. 42–52.
5. Gayvoronskaya K.A., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Kavun V.Ya. Synthesis and investigation of a new coordination compound: ammonium octafluoridoindate-zirconate heptahydrate $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$ // J. Fluor. Chem. – 2015. – V. 180, Is. 4. – P. 144–151.
6. Войт Е.И., Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Герасименко А.В. Структура кристаллогидратов состава $ZnZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n=6-2$) и $ZnZrF_6$ по данным колебательной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 121, № 2. – С. 248–249.
7. Voit E.I., Didenko N.A., Gayvoronskaya K.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V. Synthesis and Complex Study of the Crystal Hydrate $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ // Z. anorg. allg. Chem. – 2016. – V. 642, Is. 9–10. – P. 643–651.
8. Герасименко А.В., Гайворонская К.А., Давидович Р.Л., Диденко Н.А. Высокотемпературная кубическая модификация гексафторидоцирконата тетраметиламмония $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$ // ЖСХ. – 2016. – Т. 57, №6. – С. 1226–1229.
9. Gerasimenko A.V., Gaivoronskaya K.A., Slobodyuk A.B., Didenko N.A. Magnesium Hexafluoridozirconates $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$, $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, and $MgZrF_6$: Structures, Phase Transitions, and Internal Mobility of Water Molecules // Z. anorg. allg. Chem. – 2017. – V. 643, Is. 22. – P. 1785–1792.
10. Войт Е.И., Диденко Н.А., Гайворонская К.А. Структура промежуточных продуктов термического разложения $(NH_4)_2ZrF_6$ до ZrO_2 по данным колебательной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 124, вып. 3. – С. 333–340.
11. Гайворонская К.А., Герасименко А.В., Диденко Н.А. Новый фторидоцирконат нестехиометрического состава $Cs_{1+x}(H_2O)_{1-x}MgZr_2F_{11+x} \cdot 2H_2O$ ($x \approx 0,73$): структура и термические свойства // ЖСХ. – 2018. – Т.59, № 3. – С. 640–648.
12. Гайворонская К.А., Диденко Н.А., Герасименко А.В. Кристаллическая структура $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ и особенности структурообразования генетически родственных кристаллогидратов составов $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, $Li_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 4H_2O$, $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ и $(NH_4)_2Mg(ZrF_6)_2 \cdot 2H_2O$ // Вестник ДВО РАН. – 2018. № 5. – С 18–24.

13. 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 // Вестник ДВО РАН. – 2020. – № 6. – С. 61–69.
14. Диденко Н.А., Войт Е.И., Саянкина К.А. Слободюк А.Б., Герасименко А.В. Влияние гидратного числа на строение, термические свойства и характер ионной подвижности в кристаллогидратах фторидоцирконатов с катионами цинка // Вестник ДВО РАН. – 2021. – № 5, – С. 107–122.
15. Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Герасименко А.В., Кавун В.Я. Синтез и исследование гексафтороцирконатов магния составов $\text{MgZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=5, 2, 0$) // 8-я Всероссийская конференция «Химия фтора» 22–25 ноября 2009 г. Черноголовка, Россия. – С. 109.
16. Гайворонская К.А., Диденко Н.А., Герасименко А.В., Кавун В.Я. Синтез и строение гексафтороцирконатов магния составов $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и MgZrF_6 // V Национальная кристаллохимическая конференция 29 ноября – 4 декабря 2009 г., Казань, Россия. – С. 71.
17. Гайворонская К.А., Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Диденко Н.А. Синтез и строение гидрофторида-гидрата гексафтороцирконата тетраметиламмония // Вторая школа-конференция молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам» 28 июня – 2 июля 2010 г. Черноголовка, Россия. – С. 47.
18. Гайворонская К.А., Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Диденко Н.А. Синтез и строение гибридных органических - неорганических фтороцирконатов // XIII Всероссийская молодежная школа-конференция по актуальным проблемам химии и биологии, «МЭС ТИБОХ» 7 – 14 сентября 2010 г. Владивосток, Россия. – С. 87.
19. Герасименко А.В., Гайворонская К.А., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Кавун В.Я. Синтез, строение и физико-химическое исследование нового литий – калиевого фтороцирконата состава $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Сборник научных трудов 5-го Международного симпозиума «Химия и химическое образование» 12 – 18 сентября 2011 г. Владивосток, Россия. – С. 62–63.
20. Гайворонская К.А., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Герасименко А.В., Кавун В.Я. Уникальная структурная организация комплексных фторидов циркония с гомо- и гетеровалентными катионами // Тезисы докладов Второй всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» 23 – 27 апреля 2012 г. Москва, Россия. – С. 19.
21. Gayvoronskaya K.A., Gerasimenko A.V., Didenko N.A., and Kavun V.Ya. Peculiarities of structure formation in genetically related crystal hydrates of compositions $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // 12th Conference of the Asian Crystallographic Association 7 – 10 december 2013. Hong Kong, China. – P. 109.
22. Гайворонская К.А., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Герасименко А.В., Кавун В.Я. Новое координационное соединение: гептагидрат октафтороцирконат-индат аммония $\text{NH}_4\text{ZrInF}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // Тезисы доклада XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии 6 – 10 октября 2014 г. Казань, Россия. – С. 236.

Список цитируемой литературы

1. Halasyamani P., Willis M.J., Stern C.L., Poepelmeier K.R. Crystal growth in aqueous hydrofluoric acid and $(\text{HF})_x$ -pyridine solutions: syntheses and crystal structures of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{MF}_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) and $\text{Ni}_3(\text{py})_{12}\text{F}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // *Inorganica Chim. Acta.* – 1995. – Vol.240, N 1–2. – P.109–115.
2. Fischer J., Weiss R. Stéréochimies du zirconium et du cuivre dans les fluorozirconates de cuivre hydratés. I. Structure cristalline de $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallogr.* – 1973. – Vol. B29. – P. 1955–1957.
3. Köhl P., Reinen D., Decher G. Weiss B. Strukturelle Modifikationen von FeZrF_6 // *Zeitschrift für Krist.* – 1980. – Vol. 153, N 3–4. – P. 211–220.
4. 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.
5. Tiedemann P., Müller-Buschbaum Hk. Ein neuer Strukturtyp an $\text{Gd}_2\text{Ti}_{0.78}\text{W}_{0.56}\text{O}_{6.22}$ ($= \text{Gd}_{18}\text{Ti}_7\text{W}_5\text{O}_{56}$) // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1985. – Vol. 526, N 7. – P. 67–72.
6. Baum E., Dahlke P., Kaiser V., Molinier M., Schmidt R.E., Pebler J., Massa W., Babel D. Zur kristallstruktur von pyrochloren: Mössbauer-spektrum von orthorhombischem CsFe_2F_6 und röntgenographische einkristall-untersuchungen an den kubischen verbindungen CsMgGaF_6 , $\text{CsM}^{\text{II}}\text{V}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Zn}$), $\text{CsM}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$) und $\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_2\text{F}_{19}$ // *Z. anorg. allg. Chem.* – 2006. – Vol. 632, N 14. – P. 2244–2250.
7. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767.
8. Wang Z., Zhang M., Pan S., Wang Y., Zhang H., Chen Z. $\text{Li}_{(0.8)}\text{Mg}_{(2.1)}\text{B}_2\text{O}_5\text{F}$: the first borate fluoride with magnesium-oxygen-fluorine octahedral chains // *Dalton Trans.* – 2014. – Vol. 43, N 7. – P. 2828–2834.
9. Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г. Солодовникова З.А. Стабилизирующая роль лития в структурах сложнооксидных соединений как инструмент кристаллохимического дизайна // *ЖСХ.* – 2009. – Т. 50. – С. 85–92.
10. Fischer J., Weiss R. Stéréochimies du zirconium et du cuivre dans les fluorozirconates de cuivre hydratés. II. Etude de l'ion complexe binucléaire $[\text{ZrF}_6]_{24}^-$ dans $\text{K}_2\text{Cu}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Cryst.* – 1973. – Vol. B29. – P. 1958–1962.
11. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А. Теплухина Л.В. Кристаллическая структура гексагидрата гексафторцирконата калия и цинка // *Коорд. химия.* – 1993. – Т. 19, № 7. – С. 526–528.
12. Hitchman M.A., Yablokov Y.W., Petrashen V.E., Augustyniak-Jablokov M.A., Stratemeier H., Riley M.J., Łukaszewicz K., Tomaszewski P.E., Pietraszko A. Dynamic behavior of the Jahn-Teller distorted $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ion in Cu^{2+} doped $\text{Cs}_2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ZrF}_6)_2$ and the crystal structure of the host lattice // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41, N 2. – P. 229–238.
13. Oudahmane A., Mnaouer N., El-Ghozzi M., Avignant D. Dipotassium hexaaquanickel(II) bis[hexafluoridozirconate(IV)] // *Acta Crystallogr.* – 2011. – Vol. E67, N 1. – P. i6–i7.

14. Bernal I., Watkins S.F. Molecular and supramolecular ionic aggregates H_xO_{yz} in organic and organometallic crystalline hydrates // Acta Crystallogr. – 2014. – Vol. C70, N 6. – P. 566–574.

Благодарности

Автор считает приятным долгом выразить благодарность своему научному руководителю Андрею Владимировичу Герасименко за предложенную тему диссертационной работы, помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов, за ценные советы и конструктивную критику в процессе выполнения и оформления работы.

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

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

Автор выражает свою искреннюю благодарность д.х.н., профессору Р.Л. Давидовичу и к.х.н. В.Б. Логвиновой за синтез соединений XVII и XVIII.

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

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