

Исследование строения, ионной, молекулярной подвижности и термических свойств гидратов пентафторидоцирконата аммония

© Е.И. Войт, А.Б. Слободюк, Н.А. Диденко

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022 Владивосток, Россия

e-mail: evoit@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 09.08.2018 г.

Методами ИК, КР, ЯМР (^1H , ^{19}F , включая ВМУ ^{19}F), ТГ-ДТА исследовано влияние гидратного числа на изменение строения, термических свойств и характер ионной (молекулярной) подвижности в кристаллогидратах $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. Данными ИК, КР-спектроскопии подтверждены отличия структур кристаллогидратов: строение анионов, состояние молекул воды, прочность водородных связей $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$. Методом ЯМР ВМУ ^{19}F определены изотропные химические сдвиги магнитно-неэквивалентных позиций и соотнесены с кристаллическими структурами исследованных соединений. Установлено, что с отщеплением молекул воды из $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ происходит трансформация цепочечной или слоистой структур, сопровождающаяся увеличением числа мостиковых связей с сохранением или повышением размерности структурного мотива аниона. По данным ЯМР ^1H диффузия катионов NH_4^+ имеет место только в NH_4ZrF_5 в интервале температур 370–520 К.

DOI: 10.21883/OS.2019.02.47196.233-18

Введение

К числу соединений с высокой ионной подвижностью и проводимостью могут быть отнесены фторидоцирконаты, характеризующиеся как цепочечным, так и островным строением комплексного аниона: $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{M}_x\text{ZrF}_6$ ($\text{M} = \text{K}^+$, Rb^+ , $x \sim 0.5$), $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{M}_x\text{ZrF}_7$ ($\text{M} = \text{Rb}^+$, Cs^+ , $x = 0.3, 0.25$) [1,2]. В качестве внешнесферных катионов предпочтительны крупные высокополярзуемые катионы — такие, например, как аммоний. Дополнительное разупорядочение структуры может быть внесено путем частичного замещения части NH_4^+ другим одновалентным катионом (K^+ , Rb^+ , Cs^+) с сохранением „материнской“ аммонийной структуры.

В аспекте выявления взаимосвязи „состав–структура–свойство“ комплексные фториды циркония с отношением $\text{F}:\text{Zr} = 5$ изучены значительно меньше гепта- и гексафторидоцирконатов с гомо- и гетеровалентной катионной подрешеткой [1–8]. Во фторидоцирконатах при отношении $\text{F}/\text{Zr} = 5$ возможны два пути насыщения координационной емкости Zr ($\text{KЧ} = 8$): либо объединение Zr -полиэдров через мостиковые атомы фтора с формированием слоистых структур, либо образование цепочечных структур вследствие дополнительной координации молекулярного лиганда H_2O . Структуры пентафторидо- и аквапентафторидоцирконатов в значительной мере зависят от природы внешнесферного катиона.

К настоящему времени известны два кристаллогидрата с катионом аммония, имеющие составы $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. Указанные соединения относятся к числу разнолигандных комплексных соединений, в которых центральный атом Zr помимо F -лигандов координирован также молекулой воды.

Ранее моногидраты пентафторидоцирконатов получены также с катионами K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ti^+ [9]. В работах [10–12] приведены результаты исследования термической устойчивости и данные ИК спектров $\text{MZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+). Сравнивая структуры моногидратов $\text{MZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}^+$, NH_4^+) и их безводных аналогов, можно сделать вывод, что при одном и том же отношении $\text{F}/\text{Zr} = 5$ в комплексном анионе дополнительная координация циркония молекулой воды приводит к переходу от бесконечных слоев $[\text{ZrF}_5]_n^{n-}$ к полимерным цепям $[\text{ZrF}_5(\text{H}_2\text{O})]_n^{n-}$. Различаются также конфигурации координационных полиэдров Zr (КП) в слоях и цепях и способы их сочленения.

С целью уточнения, дополнения, систематизации и обобщения данных о строении, термической стабильности гидратов пентафторидоцирконата аммония $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ и определения характера структурной трансформации при переходе от $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{ZrF}_5$ проведено их комплексное исследование методами колебательной спектроскопии, спектроскопии ЯМР (ЯМР ВМУ ^{19}F) и термического анализа. Совокупность полученных данных позволяет провести сравнительную оценку и сопоставить результаты с данными исследований строения, термического поведения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и характера его термического превращения в NH_4ZrF_5 [13].

Экспериментальная часть

Синтез соединений $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ проведен из реакционной смеси $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NH_4F (при мольном отношении 1:2) в водном растворе фтористоводородной кислоты.

Взаимодействие компонентов протекает в соответствии со схемой $ZrO(NO_3)_2 + 2NH_4F + 3HF \rightarrow NH_4ZrF_5 + NH_4NO_3 + HNO_3 + H_2O$. При введении в систему NH_4F в виде насыщенного (либо разбавленного по объему в 5 раз) водного раствора при температуре синтеза осаждаемой фазой является соединение состава $NH_4ZrF_5 \cdot 0.75H_2O$ (либо из разбавленного раствора — состава $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$).

5.34 г циркониила азотнокислого 2-водного (чда $\geq 99\%$) (0.02 mol) растворено в смеси 10 ml H_2O и 3 ml 40% HF (осч 99.99%) при комнатной температуре. В полученный раствор добавлен водный раствор фторида аммония: 1.48 г (0.04 mol) в 4 ml H_2O либо в 20 ml H_2O . При температуре 10–12°C в холодильнике в течение 2 h (либо суток) из реакционной смеси образуется кристаллический осадок. Кристаллы отфильтрованы, промыты небольшим количеством воды со спиртом, высушены при комнатной температуре. Методика синтеза $(NH_4)_2ZrF_6$ описана в работе [13].

NH_4ZrF_5 получен методом термической дегидратации $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ при его нагревании на дериватографе со скоростью 5 deg/min до температуры 200°C. Фазовый состав продуктов синтеза и их термического разложения был подтвержден методом рентгенофазового анализа (РФА), а строение охарактеризовано методами колебательной спектроскопии, спектроскопии ЯМР.

Регистрация КР-спектров исследуемых соединений проведена на спектрометре RFS100/S (лазер Nd:YAG, $\lambda = 1064$ nm) с разрешением 4 cm^{-1} . Инфракрасные спектры получены при комнатной температуре с использованием прибора Vertex 70 с образцов, подготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле на стекле KRS-5, в области 4000 – 400 cm^{-1} .

Спектры ЯМР (^{19}F , 1H) записаны на спектрометре Bruker Avance AV-300 в магнитном поле 7.05 Тл. Для регистрации спектров высокого разрешения использовано вращение образца под магическим углом (ВМУ) в роторе диаметром 4 mm с частотой 12–18 kHz и методика спинового эха Хана, синхронизированного с периодом вращения образца. Изотропные сигналы ЯМР ^{19}F выделяли сопоставлением спектров, полученных при различных частотах вращения. В качестве эталона химического сдвига (ХС) ^{19}F использовали $CFCl_3$, 1H — тетраметилсилан.

Термические исследования образцов проведены на дериватографе Q-1000 MOM при скорости нагревания 5 deg/min. Навески составляли 100 mg. В качестве эталона использован прокаленный Al_2O_3 .

Результаты и их обсуждение

$(NH_4)_2ZrF_6$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 13.398(8)$, $b = 7.739(3)$, $c = 11.680(4)$ Å, пространственная группа $Pca2_1$, $Z = 8$. Кристаллическая структура $(NH_4)_2ZrF_6$ образована из бесконечных цепей и катионов аммония,

распределенных вокруг этих цепей [14,15]. В данном сообщении для наглядности представлен фрагмент его структуры (рис. 1, а).

$NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 10.723(2)$, $b = 7.529(1)$, $c = 6.761(1)$ Å, $\beta = 78.24(2)^\circ$, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$. Согласно структурным данным, кристаллическая структура $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ [16] состоит из полимерных анионных цепей $[ZrF_5(H_2O)]_n^{n-}$ и расположенных между ними катионов NH_4^+ (рис. 1, б). Полимерные цепи образованы из объединенных общими ребрами $Zr(2F)Zr$ полиэдров $[ZrF_7(H_2O)]$. В КП Zr длины концевых связей Zr–F равны 2.010(4), 2.033(4) и 2.059(4) Å, а длины мостиковых связей лежат в интервале 2.088(4)–2.249(4) Å. Расстояние Zr–O до атома кислорода координированной H_2O равно 2.261(6) Å. Координированная молекула воды участвует в образовании двух сравнительно прочных водородных связей (ВС) типа $O-H \cdots F$ ($O \cdots F$ 2.609 и 2.631 Å). Образованные катионом аммония ВС $N-H \cdots F$ более слабые (расстояние $N \cdots F$ 2.839–3.129 Å).

В полимерных структурах фторидоцирконатов присутствуют два типа атомов фтора — концевые (F_K) и мостиковые (F_M). Сравнивая цепочечные структуры $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ и $(NH_4)_2ZrF_6$, формально фрагменты $[ZrF_7(H_2O)]$ в комплексном анионе кристаллогидрата можно получить заменой концевого F-лиганда в полиэдре $[ZrF_8]$ структуры $(NH_4)_2ZrF_6$ на терминальную молекулу H_2O при сохранении КЧ Zr = 8. Однако описанная замена влечет за собой изменение в характере ассоциации структурных фрагментов: в решетке $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ цепи формируются сочленением полиэдров $[ZrF_7(H_2O)]$ посредством общих ребер, в итоге в Zr-полиэдре имеются $4F_M$, $3F_K$ и $1H_2O$. А в структуре $(NH_4)_2ZrF_6$ КП Zr объединяются попеременно общей треугольной гранью и общей вершиной ($4F_M$ и $4F_K$) (рис. 1, а)[15].

Присутствие в анионе кристаллогидрата $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ дополнительного протонодонорного лиганда H_2O вызывает сшивание Zr-полиэдров из соседних полимерных цепей посредством сравнительно прочных ВС $O-H \cdots F$ (полимерный „псевдослой“). Строение $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ можно рассматривать как структуру переходного состояния от $(NH_4)_2ZrF_6$, в котором цепь Zr-полиэдров („анионный канал“) окружена со всех сторон внешнесферными катионами NH_4^+ , к структуре NH_4ZrF_5 — с чередованием слоев из Zr-полиэдров и прослоек катионов.

ИК, КР-спектроскопия, ТГ-ДТА

Указанные отличия строения соединений $(NH_4)_2ZrF_6$, $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ находят отражение в колебательных спектрах (рис. 2).

$(NH_4)_2ZrF_6$. Известно, что полосы валентных колебаний катионов NH_4^+ (симметрии Td) находятся в области

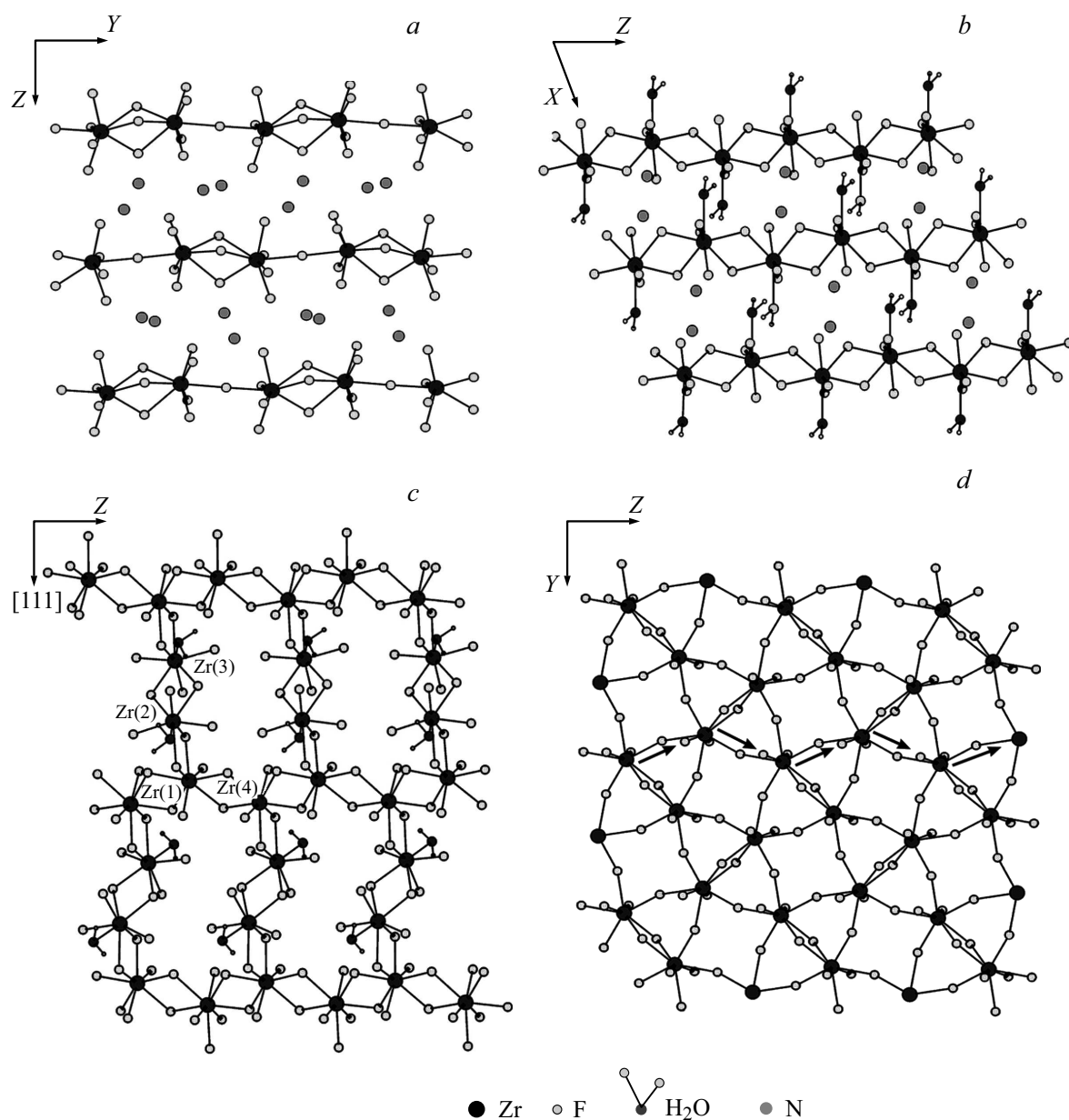


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур соединений: (а) $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, (б) $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (с) $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, (д) NH_4ZrF_5 .

$3000\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ (ν_3 , ν_1 , $\nu_2 + \nu_4$), деформационных колебаний — в области 1700 и 1400 cm^{-1} (ν_2 , $\nu_4 + \nu_6$, ν_4). В структуре гексафторидоцирконата аммония катионы NH_4^+ занимают две позиции, кроме того, их симметрия снижена вследствие взаимодействия с анионом. И уже при комнатной температуре наблюдаются реориентации и изотропное вращение катионов NH_4^+ [1]. В связи с этим в ИК спектре $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ не проявляется расщепление валентных колебаний ν_3 , ν_1 на отдельные компоненты. Полосы 3220 и 3088 cm^{-1} можно отнести к колебаниям ν_3 , $\nu_2 + \nu_4$, а полосу деформационных колебаний 1423 cm^{-1} — к ν_4 (рис. 2, а). Вследствие динамических движений катионов и переключения ВС составные колебания, зависящие от сил ВС $\nu_4 + \nu_6$

(1779 , 1669 cm^{-1}) и $\nu_2 + \nu_6$ (2049 cm^{-1}), мало интенсивны [13].

Анализ спектров ниже 600 cm^{-1} может дать дополнительную информацию о изменении строения фторидоцирконатного аниона. В КР-спектре $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ в области колебаний фторидоцирконатного аниона наблюдаются широкие полосы с максимумами 537 , 472 , $360\text{--}330$ и 221 cm^{-1} (рис. 2, а). Учитывая стехиометрию $\text{F}/\text{Zr} = 6$, наиболее интенсивную полосу при 537 cm^{-1} следует отнести к полностью симметричному колебанию $\nu_s\text{Zr-F}_k$ димерной группы $\text{Zr}_2\text{F}_{12}^{4-}$ симметрии C_{2v} . Слабая по интенсивности полоса при 472 cm^{-1} относится к близким по частотам и перекрывающимся симметричным комбинациям валентных колебаний $\nu_{as}\text{Zr-F}_k$, а асим-

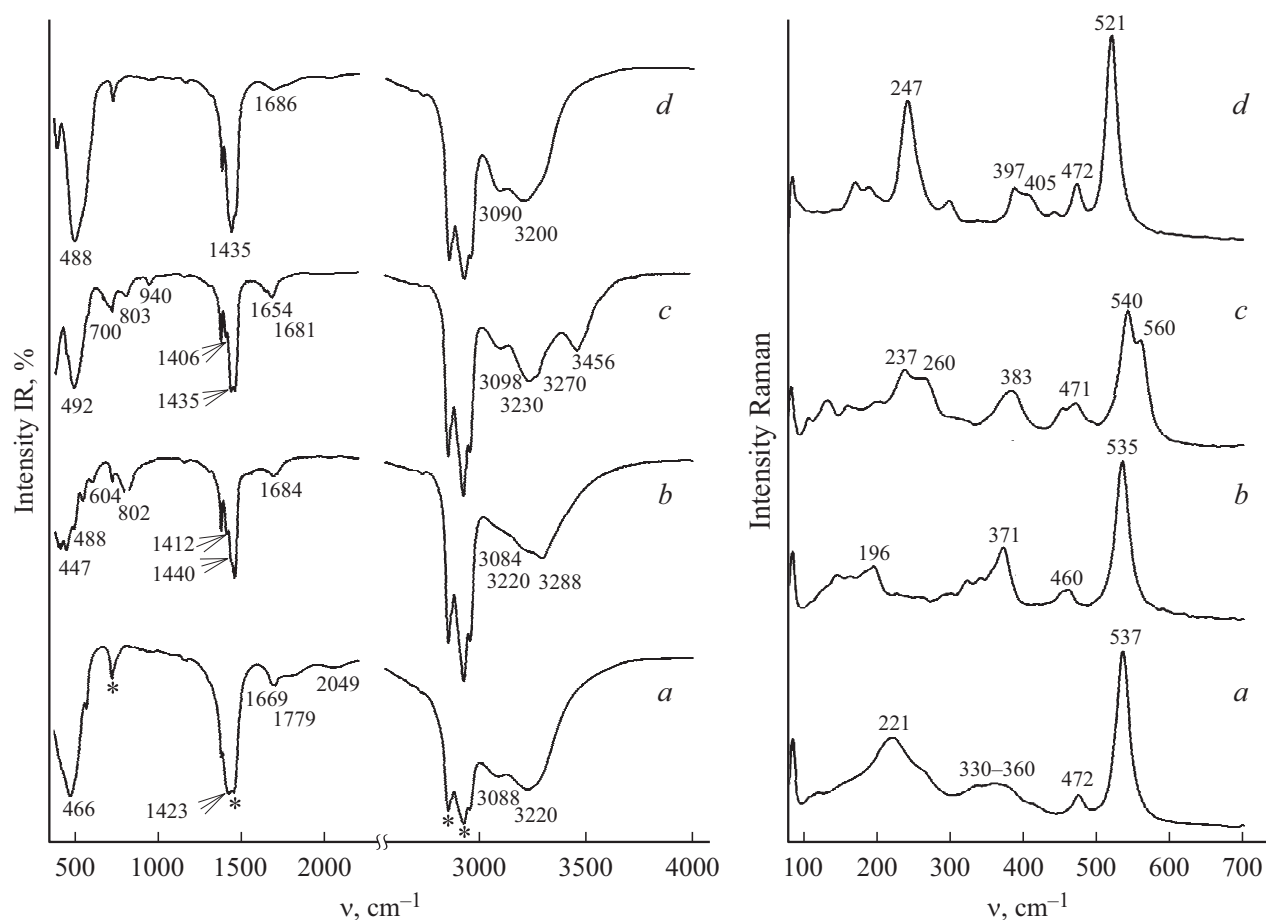


Рис. 2. ИК, КР-спектры соединений: (а) $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, (б) $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (с) $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, (д) $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$.

метричные комбинации колебаний $\nu_{\text{as}}\text{Zr}-\text{F}_{\text{к}}$ наиболее интенсивны в ИК спектре, им соответствует полоса с максимумом при 466 cm^{-1} . Наибольший вклад в КР-полосу при $360\text{--}330\text{ cm}^{-1}$ вносит полностью симметричное валентное колебание $\nu_{\text{s}}\text{Zr}-\text{F}_{\text{м}}$ (A1), включающее движение мостиковых атомов F. В область $330\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ попадают также всевозможные деформационные колебания δZrF_n (где $n = \text{КЧ Zr}$) с участием мостиковых связей в КП $[\text{ZrF}_8]$. Наличие двух типов мостиковых связей в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ приводит к дополнительному уширению деформационной полосы. Наиболее интенсивная полоса с максимумом при 221 cm^{-1} соответствует ножничному колебанию с участием концевых связей $\delta_{\text{sc}}\text{ZrF}_n$ (A1).

$\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В ИК спектре $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, б) в области валентных колебаний катионов NH_4^+ появляется заметный максимум, сдвинутый в область высоких частот до 3288 cm^{-1} , который, вероятно, относится к колебаниям νOH , включенных в систему относительно прочных ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ (расстояние $\text{O}\cdots\text{F}$ 2.609 и 2.631 \AA). В области деформационных колебаний молекул H_2O на фоне составных аммонийных колебаний растет интенсивность полосы с максимумом при 1683 cm^{-1} , что также связано

с присутствием молекул H_2O в структуре. Колебания ν_4 катионов NH_4^+ проявляются двумя максимумами (1412 с плечом 1440 cm^{-1}), что подтверждает снижение симметрии аммонийных групп под действием ВС ($\text{N}\cdots\text{F}$ $2.839\text{--}3.129\text{ \AA}$). В области либрационных колебаний молекул H_2O присутствуют две полосы с максимумами ~ 802 и 604 cm^{-1} , которые характерны веерным и маятниковым колебаниям молекул H_2O и проявляются в спектре лишь при образовании сильных ВС.

В КР-спектре $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ полоса $\nu_{\text{s}}\text{Zr}-\text{F}_{\text{к}}$ практически не меняет своего положения, подтверждая сохранение КЧ Zr и строение анионного мотива. В то же время полоса колебаний $\nu_{\text{s}}\text{Zr}-\text{F}_{\text{м}}$ становится более интенсивной и имеет выраженный максимум при 371 cm^{-1} , что согласуется с образованием односортовых реберных мостиковых связей в анионной подрешетке. Слабая интенсивность деформационных полос δZrF_n , вероятно, обусловлена влиянием относительно сильных ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ на атомы F.

Усложненный характер (ряд максимумов 543 , 488 , 447 , 412 cm^{-1}) широкой интенсивной валентной полосы в ИК спектре $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ связан с влиянием протон-донорного лиганда H_2O на анион и соответственно

с изменением дипольного момента его структурной единицы.

Разное строение рассматриваемых соединений $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ должно отразиться на их устойчивости при повышении температуры. Как было установлено ранее [13], нагревание гексафторидоцирконата аммония приводит к фазовому переходу ($T = 140^\circ\text{C}$) с образованием термически лабильной фазы, в которой наблюдается диффузия ионов аммония и фтора. Процесс разложения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (орторомбический) до NH_4ZrF_5 (моноклинный) является двухстадийным. На первой стадии разложения ($T = 140\text{--}240^\circ\text{C}$), начало которой инициировано фазовым переходом $\alpha \rightarrow \beta$, происходит образование фаз нестехиометрического состава $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$, в которых значение x стремится к значению 0.25. Можно предположить, что указанные фазы имеют цепочечную структуру, в которой реализуется два способа объединения Zr-полиэдров: \dots -ребро-ребро- \dots и \dots -ребро-вершина-ребро- \dots . То есть в цепочечной структуре наряду с восьмикоординационными присутствуют и семикоординационные полиэдры Zr. Подобное строение полимерных Zr-цепей найдено в кристаллической структуре фторидоцирконата нестехиометрического состава $\text{Cs}_{1+x}(\text{H}_2\text{O})_{1-x}\text{MgZr}_2\text{F}_{11+x} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.73$) [17], а также в структуре $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ [18]. На второй стадии при образовании NH_4ZrF_5 из фазы $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$ ($x = 0.25$) ($T = 240\text{--}310^\circ\text{C}$) происходит трансформация цепочечной структуры в слоистую. Таким образом, в процессе термической диссоциации $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ при температуре выше 140°C уменьшается отношение F/Zr, NH_4/Zr и КЧ Zr, что приводит в итоге к трансформации цепочечной структуры в слоистую с образованием $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$.

Термическое разложение $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на первой стадии связано с дегидратацией соединения. Процесс начинается при 80°C , протекает в одну стадию с максимальной скоростью при 90°C и характеризуется на кривой ДТА узким интенсивным эндотермическим эффектом, что согласуется с данными [11]. Убыль массы при 160°C составляет 8.0% ($\Delta m_{\text{расч}} = 8.11\%$). Продуктом разложения по данным РФА является $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$. Таким образом, в случае $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ переход цепочечной структуры в слоистую протекает при более низких температурах.

$\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. В состав другого структурно исследованного соединения, аквапентафторидоцирконата аммония $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, входит необычное количество молекул H_2O . В отличие от $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в структуре $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ имеется два сорта молекул H_2O : кристаллизационные и координационные, что более наглядно отображается общей формулой $((\text{NH}_4)_4[\text{Zr}_4\text{F}_{20}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O})$. Другой структурной особенностью соединения $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ является то, что в комплексном анионе только в 1/2 части КП Zr содержатся молекулы H_2O . Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметра-

ми элементарной ячейки $a = 23.013(3)$, $b = 15.158(3)$, $c = 6.721(1)$ Å, $\gamma = 118.76(2)^\circ$, пространственная группа Bb , $Z = 16$ [19]. Основу кристаллической структуры кристаллогидрата $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ составляют бесконечные слои $[\text{Zr}_4\text{F}_{20}(\text{H}_2\text{O})_2]_n^{4n-}$ (рис. 1, *c*). Слои в структуре стоят из вытянутых вдоль оси z цепей реберно-связанных КП $[\text{ZrF}_8]$. Полимерные цепи связаны друг с другом димерными группами $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$ через общее ребро с образованием десятичленных металлоциклов. Полимерные цепи связаны друг с другом димерными группами $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$ в слои через общее ребро. Полиэдры $[\text{ZrF}_8]$ и $[\text{ZrF}_7\text{OH}_2]$ содержат соответственно по два или три концевых атома фтора, расположенных на расстояниях около 2 Å. Каждый атом Zr биполиэдра включает координированную молекулу H_2O (расстояние Zr–O равно 2.35 и 2.36 Å). Между слоями анионов $[\text{Zr}_4\text{F}_{20}(\text{H}_2\text{O})_2]_n^{4n-}$ расположены катионы NH_4^+ и молекулы кристаллизационной воды, которые связывают соседние слои ВС N–H \dots F и O–H \dots F наряду с электростатическим взаимодействием.

По сравнению со спектрами $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ИК спектре $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ в области валентных колебаний NH_4^+ видны значительные изменения (рис. 2, *c*). Проявляется полоса 3456 cm^{-1} с плечом при 3270 cm^{-1} , которые можно отнести к $\nu\text{OH}\dots\text{F}$ кристаллизационной и координационной H_2O соответственно. Неэквивалентность молекул воды в структуре $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ также подтверждается наличием двух деформационных полос $\delta\text{H}_2\text{O}$ (1681 и 1654 cm^{-1}). Появление полос либрационных колебаний (940 , 803 , 700 cm^{-1}) доказывает участие молекул H_2O в сильных ВС. Перемещение полосы ν_4 до 1435 cm^{-1} , относящейся к колебанию δNH_4 , говорит об упрочнении ВС.

В КР-спектре (рис. 2, *c*) образование более полимеризованной слоистой аквафторидной структуры в $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ проявляется возникновением двух максимумов у валентной $\nu_s\text{Zr-F}_k$ (540 и 560 cm^{-1}) и деформационной полосы δFZrF (260 и 237 cm^{-1}), что согласуется с наличием в структуре двух заметно отличающихся типов локального окружения Zr. К первому можно отнести КП атомов Zr(1) и Zr(4), образующих фтороцирконатные цепи, а ко второму — КП атомов Zr(2) и Zr(3), связанных в димерную группу (4F_m , 3F_k и H_2O) (рис. 1, *c*). Уширенный контур полосы колебания $\nu_s\text{Zr-F}_m$ с максимумом при 383 cm^{-1} отвечает разбросу длин реберных мостиковых связей Zr– F_m в структуре $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$.

В ИК спектре $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ присутствует широкая полоса 492 cm^{-1} , соответствующая колебаниям $\nu_{as}\text{Zr-F}_k$ в анионе, ее положение по сравнению с положением в спектре $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ свидетельствует об общем снижении заряда аниона.

Термическая дегидратация $(\text{NH}_4)\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ протекает также в одну стадию в температурном интервале $90\text{--}170^\circ\text{C}$ (с максимальной скоростью при 110°C) и характеризуется уширенным эндотермическим эффектом на кривой ДТА. Принимая во внимание структуру

$\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, можно полагать, что при нагревании этого соединения первой должна удаляться кристаллизационная молекула воды. Разрушение системы ВС приводит к структурной перестройке с удалением еще двух молекул H_2O из координационной сферы циркония. Убыль массы при температуре 160°C составляет 6.5% ($\Delta m_{\text{расч}} = 6.21\%$). Продуктом разложения по данным РФА является $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$, кристаллизующийся в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 7.973(9)$, $b = 7.923(7)$, $c = 7.911(7)$ Å, $\gamma = 121.68^\circ$, пространственная группа $P2_1/b$, $Z = 4$. Структура моноклинной модификации $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$ слоистая [20]. Двумерная сетчатая структура состоит из бесконечных связанных вершинами биполиэдров $[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]$. В биполиэдре КП $[\text{ZrF}_8]$ связаны реберной связью (рис. 1, *d*). Аналогичный способ соединения полиэдров встречается также в структурах $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и TlZrF_5 [21,22].

По сравнению с гекса- и аквапентафторидоцирконатом ВС $\text{NH} \cdots \text{F}$ в $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$ упрочнены, так как в его ИК спектре ν_3 и ν_4 (3200 cm^{-1} , 1435 cm^{-1}) сдвинуты в низко- и высокочастотную область соответственно (рис. 2, *d*). Также уменьшение содержания аммонийных групп в $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$ сказывается на снижении интенсивности составных полос $\nu_4 + \nu_6$, $\nu_2 + \nu_6$.

В КР-спектре $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$ в области колебаний фторидоцирконатного аниона заметен сдвиг полосы $\nu_s \text{Zr}-\text{F}_k$ до 521 cm^{-1} и $\nu_s \text{Zr}-\text{F}_m$ до 405 и 397 cm^{-1} вследствие возрастания степени полимеризации и упрочнения мостиковых связей в сравнении с гидратами (рис. 2, *d*). Максимальное различие расстояний в КП Zr, характеризующее степень их искажения, убывает при переходе от $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ к NH_4ZrF_5 . Упорядочивание аниона и повышение локальной симметрии окружения атомов Zr в структуре пентафторидоцирконата приводит к сужению полосы деформационных колебаний и образованию четко выраженного максимума $\delta_{sc} \text{ZrF}_n$ при 247 cm^{-1} . Указанные изменения в спектрах находятся в соответствии со структурными данными [20].

Термическое разложение на воздухе безводной фазы $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$, полученной при дегидратации кристаллогидратов пентафторидоцирконата, начинается с заметной скоростью уже при 240°C с последовательным образованием продуктов состава $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12} \rightarrow (\text{NH}_4)\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9 \rightarrow \text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10} \rightarrow \text{ZrO}_2$, исследованных ранее в работе [13].

ЯМР исследование

Наряду с типом координации фтора (мостиковый или концевой) положения сигналов в ЯМР ^{19}F спектрах комплексных фторидоцирконатов будут коррелировать с длинами образующихся связей Zr–F. В целом можно ожидать, что сигналы ЯМР ^{19}F фтора, связанного мостиковой связью, будут расположены в относительно сильном магнитном поле, и будут характеризоваться слабой

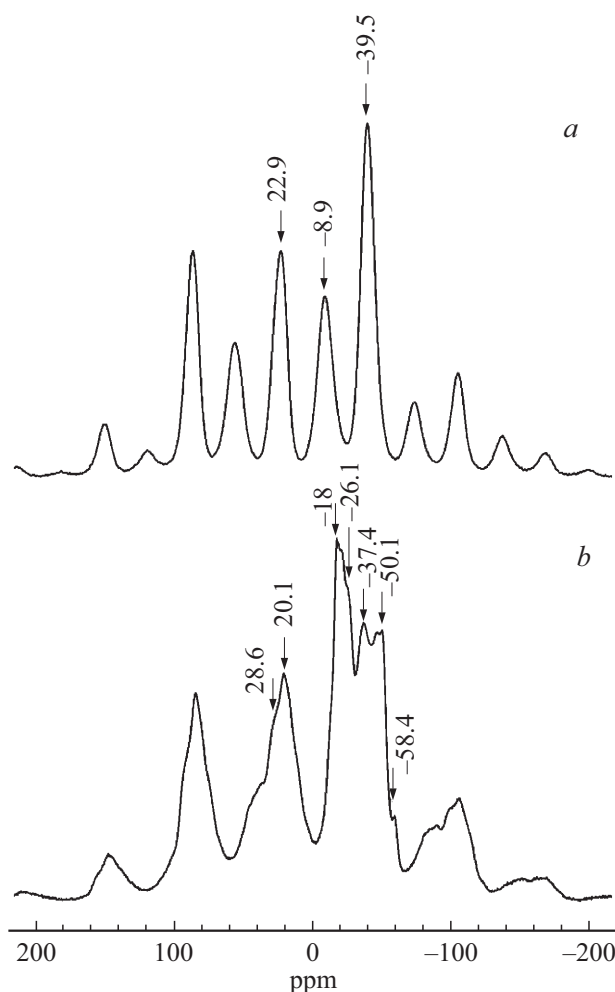


Рис. 3. Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F : (а) $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$ и (б) $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$.

анизотропией магнитного экранирования, а сдвиги сигналов концевых атомов фтора — в более слабом поле, и будут иметь высокую анизотропию экранирования [23].

В спектре ЯМР ВМУ ^{19}F $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$ содержатся сигналы с ХС 22.9, -8.9 и -39.5 ppm, интегральные интенсивности которых, определенные с учетом боковых линий от вращения, относятся как 50:32:18 (рис. 3, *a*). Первые два сигнала соответствуют позициям атомов фтора со значительной анизотропией экранирования. Третий сигнал (ХС -39.5 ppm) отвечает фтору с небольшими значениями анизотропии экранирования и константы диполь-дипольного взаимодействия, благодаря чему он выглядит более интенсивным. На каждый атом циркония в структуре NH_4ZrF_5 приходится два концевых атома фтора на коротком (~ 2.0 Å) расстоянии (F_a), два атома фтора, связывающие атомы циркония по вершине (F_b) несимметричной мостиковой связью (более короткая связь имеет длину 2.06–2.07 Å), один атом фтора (F_c), участвующий в объединении полиэдров циркония по ребру через связи не короче 2.17 Å. Принимая во внимание наложение боковых линий и возможную ошиб-

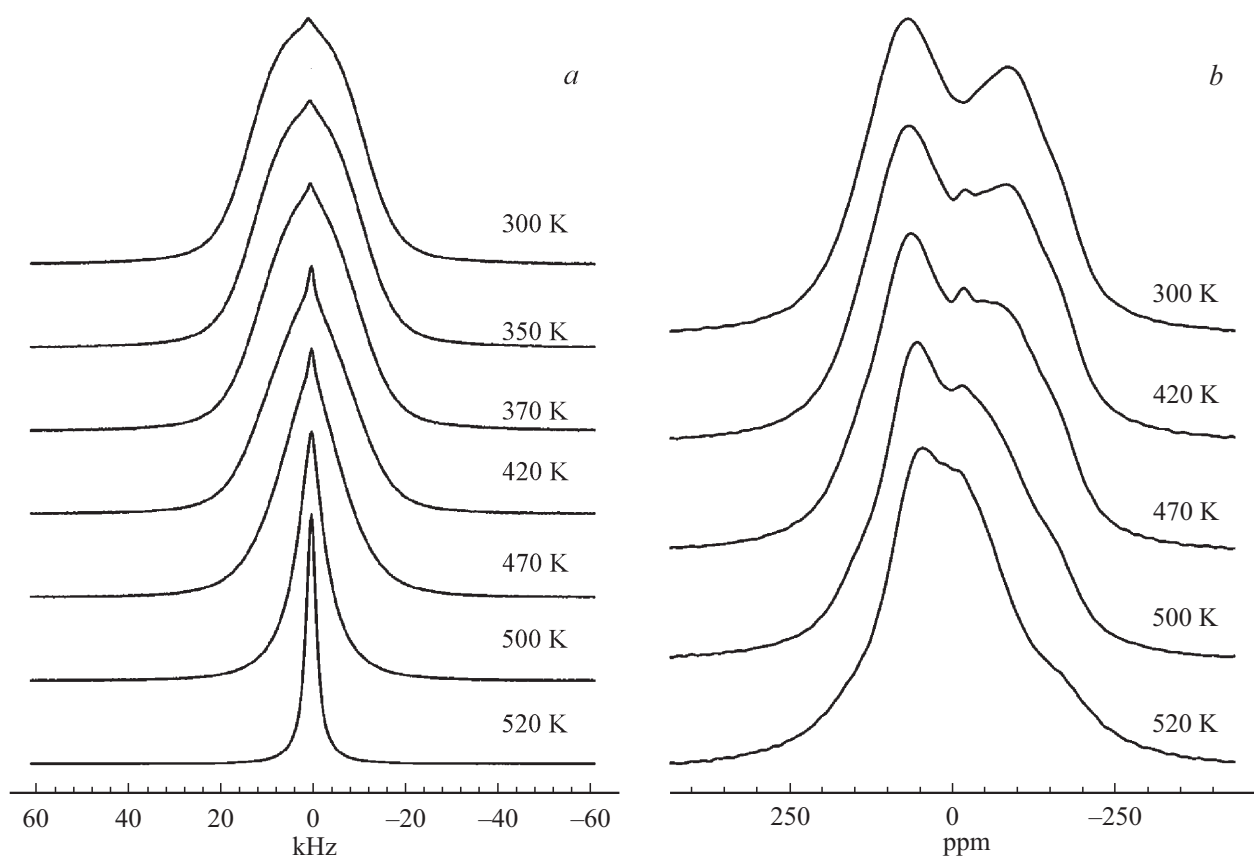


Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H (а) и ^{19}F (б) соединения $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$.

ку определения интегральных интенсивностей в 10%, можно отнести сигналы, наблюдаемые в направлении возрастания магнитного поля, к атомам фтора F_a , F_b и F_c соответственно.

Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ содержат не менее семи сигналов, объединенных в две группы (рис. 3, б). С учетом структурных данных можно предположить, что сигналы концевых атомов расположены в области слабого магнитного поля (ХС 28.6–20.1 ppm), а сигналы от мостиковых атомов типа $\text{Zr}\langle 2\text{F}\rangle\text{Zr}$, связывающих полиэдры $[\text{ZrF}_8]$ и $[\text{ZrF}_7\text{OH}_2]$ между собой, — в области сильного поля. Значительный разброс длин мостиковых связей приводит к набору сигналов в спектре соединения, а большая суммарная интенсивность сигналов в сильном поле (ХС –18.0– –58.4 ppm) соответствует тому, что длинные связи $\text{Zr}-\text{F}_m$ преобладают в структуре соединения.

Спектры ЯМР ^1H NH_4ZrF_5 при температуре ниже 370 К имеют форму функции Абрагама, характерную для реориентирующихся ионов аммония (рис. 4, а). Спектры содержат также узкую компоненту, площадь которой не превышает одного процента. Полуширина спектров составляет 25 kHz. Выше 370 К спектры испытывают сужение вследствие начала локальных движений ионов аммония. Трансформация спектров продолжается до максимально достигнутой в эксперименте темпера-

туры 520 К. Параметры спектра при этой температуре ($\Delta\nu_{1/2} = 3$ kHz, лоренцева форма) указывают на наличие трансляционной диффузии ионов аммония. С учетом строения соединения катионная диффузия является ожидаемой, однако широкий температурный диапазон сужения линии ЯМР (более 100 К) свидетельствует о том, что развитие диффузии включает несколько этапов.

Спектры ЯМР ^1H гидратов могут быть разложены на компоненту пейковской формы, соответствующую молекулам воды, и центральную компоненту, относящуюся к ионам аммония. Трансляционные движения ионов аммония, реориентационные движения молекул воды или протонная диффузия, согласно данным ЯМР, в температурном интервале 150–320 К отсутствуют.

Статические спектры ЯМР ^{19}F $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0.75, 1$) (рис. 5, а, б) асимметричны и имеют достаточно большую полуширину (80–100 kHz). Форма спектров определяется анизотропией магнитного экранирования, диполь-дипольными взаимодействиями ядер фтора между собой и с протонами ионов аммония и молекул воды, неэквивалентностью позиций атомов фтора. Положение центра тяжести спектров в зависимости от n несколько изменяется и составляет 0, –8 и –14 ppm для $n = 0, 0.75$ и 1 соответственно. Тенденция к сдвигу сигналов ЯМР гидратов в сильное поле находится в соответствии с тем, что при координации цирконием

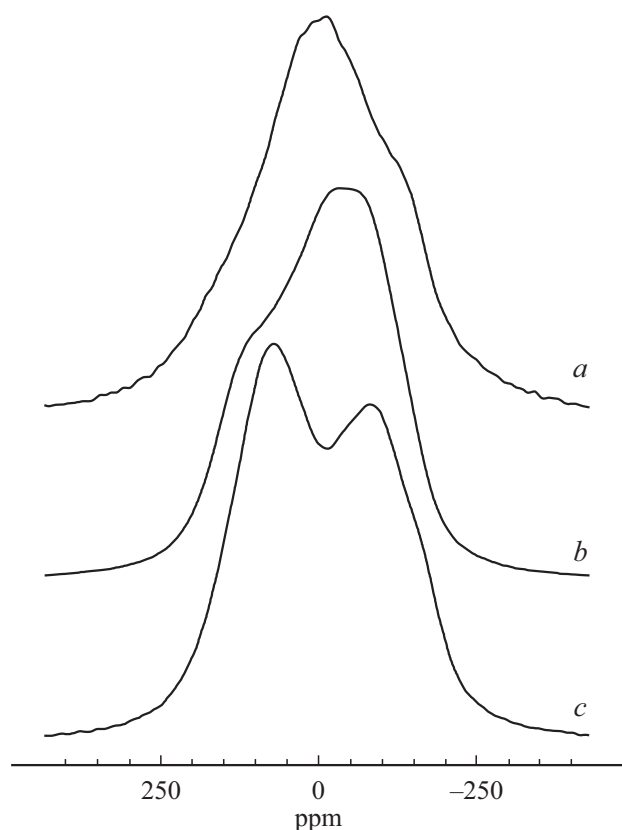


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{19}F : (a) $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, (c) $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$ при температуре 300 К.

молекулы воды связь $\text{Zr}-\text{F}$, находящаяся в *транс*-положении, становится более длинной. В форме статических спектров рассматриваемых гидратов имеются заметные различия. Можно отметить „перевернутую“ форму спектра $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (более интенсивное плечо находится в сильном магнитном поле), нехарактерную для фторидоцирконатов. Дублетная форма статических спектров NH_4ZrF_5 (рис. 5, c), вероятно, объясняется особенностями строения соединения, при котором величина диполь-дипольных взаимодействий атомов фтора соседних слоев ($r(\text{F}-\text{F}) = 2.978 \text{ \AA}$) друг с другом и с протонами ионов аммония ($r(\text{F}-\text{N}) = 2.772 \text{ \AA}$) находятся в определенном соотношении со сдвигом, обусловленным анизотропией химического экранирования (кросс-сингулярные эффекты [24]).

При нагревании NH_4ZrF_5 выше 420 К начинается сужение линии ЯМР ^{19}F , которое, вероятно, главным образом связано с усреднением диполь-дипольных взаимодействий $^{19}\text{F}-^1\text{H}$ вследствие начала диффузии ионов аммония, но может быть частично обусловленным и локальными движениями ионов фтора. В ходе трансформации спектра дублетная форма линии становится однокомпонентной (рис. 4, b). Форма и ширина спектров ЯМР ^{19}F $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ практи-

чески не меняются с температурой до начала разложения соединений (360 и 350 К соответственно).

Перестройка структуры при переходе $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в NH_4ZrF_5

В результате дегидратации $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при удалении молекул H_2O из полиэдров $[\text{ZrF}_7\text{H}_2\text{O}]$ можно предположить переходное состояние анионного комплекса, состоящее из цепи семикоординированных КП Zr , объединенных реберной связью. Примеры кристаллических структур пентафторидоцирконатов с подобным цепочечным строением комплексного аниона в настоящее время известны. Они характерны для соединений, в которых внешнесферными являются протонированные органические катионы [25] либо алкиламмоний-катионы [26,27]. В пентафторидоцирконате аммония в отличие от перечисленных соединений катион оказывает большее поляризующее действие на анион, что сказывается на мотиве строения последнего. Вследствие энергетической неустойчивости цепочечной структуры с КЧ Zr 7 [28] логично предположить ее переход в слоистую с повышением КЧ Zr и образованием F-мостиковой реберной связи между Zr -полиэдрами соседних цепей, соединенных в кристаллогидрате ВС. Объединение Zr -цепей происходит с образованием слоев, параллельных плоскости (110). В слое биполиэдры поочередно объединяются реберной связью с Zr -полиэдром из нижележащей цепи и с Zr -полиэдром из вышележащей цепи. Реберная связь между Zr -полиэдрами исходной структуры преобразуется в структуре NH_4ZrF_5 в вершинную (рис. 1, d, стрелка). Угол $\text{Zr}-\text{Zr}-\text{Zr}$ вдоль этих вершинных связей (142.10°) близок к углу в цепочечной структуре кристаллогидрата (139.10°). В итоге формируются слои из гексаэдрических фрагментов, в которых можно выделить один четырехчленный и два трехчленных металлоциклов. Таким образом, в результате трансформации организуется новая поперечная реберная связь, сшивающая цепи в единый слой, так что каждый КП Zr связан с пятью другими КП Zr одной реберной и четырьмя вершинными мостиковыми связями.

Трансформация слоистой структуры $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ при переходе в NH_4ZrF_5 также обусловлена снижением КЧ Zr в части КП, образующихся при удалении координированных молекул воды. Среди исследованных кристаллических структур пентафторидоцирконатов существует пример структуры, в которой полимерные слои образованы из КП $[\text{ZrF}_7]$ и $[\text{ZrF}_8]$, связанных посредством общих ребер. Это кристаллическая структура гидрата с протонированным органическим катионом состава $[\text{dapH}_2(\text{Zr}_2\text{F}_{10}) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{dap-бис-(1-3)-диаминопропан})]$ [29]. Структура стабилизируется атомами водорода групп NH_3 и молекул H_2O . В отсутствие молекул H_2O стабилизация образующейся структуры при переходе от $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ к NH_4ZrF_5 достигается путем увеличения КЧ Zr и перераспределения мостиковых

связей. В исходной структуре $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ можно выделить участки уже готовых для будущей структуры фрагментов в виде цепей, состоящих из КП $[\text{ZrF}_8]$.

Таким образом, в реакциях дегидратации (гидратации) $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{ZrF}_5$ проявляется конкуренция мостиковых атомов фтора и молекул воды за координационную сферу центрального атома, так как указанные лиганды близки по электронодонорным свойствам.

Из совокупности полученных данных следует, что структурные трансформации при термических превращениях $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ в NH_4ZrF_5 определяются степенью „структурной подготовленности“ исходной и новообразованной фаз и связаны со стабилизацией структуры, которая реализуется за счет повышения КЧ Zr в слоистой структуре пентафторидоцирконата аммония.

Выводы

Методами ИК, КР, ЯМР (^1H , ^{19}F , включая ВМУ ^{19}F), ТГ-ДТА исследовано влияние гидратного числа на изменение строения, термических свойств и характер ионной (молекулярной) подвижности в кристаллогидратах $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ и NH_4ZrF_5 . Данными ИК, КР-спектроскопии подтверждены отличительные структурные особенности кристаллогидратов: строение анионов, состояние молекул воды, прочность ВС $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$. Методом ЯМР ВМУ ^{19}F определены изотропные ХС магнитно-неэквивалентных позиций и соотнесены с кристаллическими структурами исследованных соединений. Установлено, что с отщеплением молекул воды из $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ происходит трансформация цепочечной или слоистой структур с повышением степени полимеризации, сопровождающаяся увеличением числа мостиковых связей. По данным ЯМР ^1H диффузия катионов NH_4^+ имеет место только в NH_4ZrF_5 в интервале температур 370–520 К.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Федеральное агентство научных организаций, проект № 0265-2018-0001).

Список литературы

- [1] Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы (III). Владивосток: Дальнаука, 2004. 298 с.
- [2] Кавун В.Я., Ткаченко И.А., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Сергиенко В.И. // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55. № 8. С. 1253.
- [3] Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Чернышов Б.Н., Диденко Н.А., Бакеева Н.Г., Игнатьева Л.Н. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. № 4. С. 1004.
- [4] Gaument V., Latouche C., Avignand D., Dupuis J. // Solid State Ionics. 1994. V. 74. P. 29.
- [5] Gerasimenko A.V., Gaivoronskaya K.A., Slobodyuk A.B., Didenko N.A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. B. 643. S. 1785.
- [6] Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Войт Е.И., Герасименко А.В., Кавун В.Я. // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1420.
- [7] Войт Е.И., Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Герасименко А.В. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. № 1. С. 72.
- [8] Гайворонская К.А., Герасименко А.В., Диденко Н.А., Слободюк А.В., Кавун В.Я. // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 226.
- [9] Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторосульфаты из неводных сред. М.: Наука, 2006. 302 с.
- [10] Тананаев И.В., Гузеева Л.С., Петров К.И. // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. 1968. Т. 1. № 2. С. 103.
- [11] Hull H., Turnbull A.G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 2903.
- [12] Smith P.W., Stoessiger R., Turnbull A.G. // J. Chem. Soc. (A). 1968. P. 3013.
- [13] Войт Е.И., Диденко Н.В., Гайворонская К.А. // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 3. С. 333.
- [14] Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 1. С. 35.
- [15] Zalkin A., Eimerl D., Velsko S.P. // Acta Crystallogr. 1988. V. C44. N 12. P. 2050.
- [16] Ткачев В.В., Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 12. С. 1635.
- [17] Гайворонская К.А., Герасименко А.В., Диденко Н.А. // Журн. структ. химии. 2018. Т. 59. № 3. С. 634.
- [18] Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 8. С. 604.
- [19] Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 1. С. 35.
- [20] Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 11. С. 1485.
- [21] Gao Y., Guery J., Le Bail A., Jacoboni C. // J. Sol. St. Chem. 1992. V. 98. N 1. P. 11.
- [22] Avignand D., Mansouri I., Chevalier R., Cousseins J.C. // J. Sol. St. Chem. 1981. V. 38. N 1. P. 121.
- [23] Youngman R.E., Sen S. // Sol. St. NMR. 2005. V. 27. P. 77.
- [24] Зеер Э.П., Зобов В.Е., Фалалеев О.В. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1991. 184 с.
- [25] Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 6. С. 576.
- [26] Ross II C.R., Bauer M.R., Nielson R.M., Abrahams S.C. // Acta Crystallogr. 2002. B. 58. N 5. P. 841.
- [27] Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Вестник ДВО РАН. 2006. № 5. С. 17.
- [28] Войт Е.И., Войт А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. // Журн. структ. химии. 2000. Т. 41. № 2. С. 255.
- [29] Ben Ali A., Body M., Leblanc M., Maisonneuve V. // Sol. St. Sci. 2011. V. 13. N 2. P. 394.