

02

Строение кристаллогидратов пентафторидоциркониевой кислоты по данным колебательной спектроскопии

© Е.И. Войт, Н.А. Диденко

Институт химии Дальневосточное отделение РАН,

690022 Владивосток, Россия

e-mail: evoit@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 17.12.2021 г.

В окончательной редакции 17.02.2022 г.

Принята к публикации 25.06.2022 г.

Методами колебательной спектроскопии и термогравиметрии исследованы кристаллогидраты пентафторидоциркониевой кислоты состава $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и промежуточный продукт термического разложения кислот состава $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Показано, что кристаллогидраты $\text{HZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$) представляют собой соли с комплексными катионами H_5O_2^+ и H_7O_3^+ . На основе результатов квантово-химических расчетов проведено отнесение полос в ИК и КР-спектрах.

Ключевые слова: комплексные фториды циркония, пентафторидоциркониевые кислоты, колебательная спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2022.09.53295.3042-22

Введение

Синтез большинства фторидных и разнолигандных фторсодержащих комплексных соединений циркония (IV) с одно-, двух- и трехвалентными катионами может быть осуществлен жидкофазным методом из растворов на основе пента- или гексафторидоциркониевых кислот [1,2]. Комплексные кислоты состава HZrF_5 и H_2ZrF_6 не существуют в виде индивидуальных соединений, они образуют ряд гидратных форм. Существенным отличием гидратной сетки кислот от аналогичной сетки солей является наличие в ней протонов и образование специфических протонгидратных структур $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, строение которых зависит от степени гидратации (n) и внешних Н-связей с анионом.

В кристаллических решетках кислот ион гидроксония H_3O^+ существует при условии, когда на один протон молекулы кислоты приходится одна молекула воды. К гидратам кислотного типа, в структурах которых присутствует катион H_3O^+ , относятся фторокислоты состава $\text{H}_2\text{AF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($(\text{H}_3\text{O})_2\text{AF}_6$), $\text{A} = \text{Zr}, \text{Si}, \text{Ti}$ [3–5], H_3OTiF_5 [6], $\text{H}_3\text{OTi}_2\text{F}_9$ [7], H_3OSbF_6 [8], H_3OUF_6 [9]. При увеличении содержания воды происходит не простая гидратация иона H_3O^+ , а взаимодействие между H_3O^+ и молекулами H_2O , что ведет к образованию более сложных ассоциатов. Известно большое число кислот, содержащих ион H_5O_2^+ . Ион H_5O_2^+ был обнаружен в решетке кристаллогидратов комплексных фторокислот $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 6$ и 9.5) [10] и $\text{H}_2\text{TiF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 6$) [11]. В структурном отношении перечисленные кислоты представляют собой оксониевые соли либо их кристаллогидраты. Установлено, что в структурах ряда гидратов фторокислот кремния $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 6$ и 9.5) при увеличении содержания H_2O происходит

трансформация катионной подрешетки: наблюдается переход от изолированных ионов H_5O_2^+ к цепям из H_5O_2^+ , соединенных с молекулами H_2O водородной связью $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$, и далее — к трехмерной сетке с образованием каналов [10].

Известно, что гексафторидоциркониевая кислота $\text{H}_2\text{ZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из систем $\text{HF-ZrF}_4\text{-H}_2\text{O}$ только при концентрации HF больше 33% [12]. Соединение $\text{H}_2\text{ZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой гидроксониевую соль кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2\text{ZrF}_6$. Ее структура состоит из обособленных бесконечных цепей $[\text{ZrF}_6]_n^{2n-}$ и катионов H_3O^+ . Отнесение характеристических полос катиона H_3O^+ в ИК спектре $\text{H}_2\text{ZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [13] согласуется со спектральными данными, полученными для ряда гидроксониевых соединений [14]. Наблюдаемое на воздухе разложение $\text{H}_2\text{ZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с выделением HF обусловлено отщеплением в первую очередь ослабленных сильными Н-связями концевых атомов F (F_k) с образованием пентафторидоциркониевой кислоты [13].

По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) соединения состава $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляют собой кристаллогидраты соли гидроксония $\text{H}_3\text{OZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{OZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно [15]. Их исследование методами колебательной спектроскопии ранее не проводилось. Есть разрозненные спектроскопические данные для других гидратов фторокислот: H_3OTiF_5 , H_3OSbF_6 , H_3OAsF_6 , $\text{H}_5\text{O}_2\text{SbF}_6$ [6,8,16]. Совместное применение методов ИК и КР-спектроскопии при изучении $\text{HZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$) позволит подтвердить одинаковое строение анионов, выявить различия в строении протонгидратной катионной подрешетки и оценить прочность Н-связей.

Цель настоящей работы — исследовать влияние гидратного числа на строение и термическое поведение

кристаллогидратов пентафторидоциркониевой кислоты $\text{HZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$) и продукта их частичной дегидратации и дегидрофторирования $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ методами термического анализа и колебательной спектроскопии (ИК, КР) с привлечением результатов кантово-химических расчетов.

Экспериментальная часть

Синтез

Пентафторидоциркониевая кислота получена путем растворения при нагревании ZrO_2 (3.1 g, 0.0025 M) в 20 ml ~ 30%-й фтористоводородной кислоты с последующей кристаллизацией раствора в накрытом полиэтиленовом стакане при комнатной температуре. Выпавшие тонкие прозрачные кристаллы имеют форму шестиугольных пластинок. Рентгенограмма синтезированного соединения соответствует моноклинной модификации $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (карта № 01-079-0024(C)). Из-за склонности синтезированного соединения к разложению для каждого исследования отделялась от маточного раствора новая порция кристаллов и тщательно высушивалась между листами фильтровальной бумаги.

Ромбическая модификация кристаллогидрата $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (карта № 01-079-0023(C)) получена методом термической дегидратации тригидрата при его нагревании на дериватографе до температуры 70°C после первого эндоэффекта согласно данным ДТА.

Термическое исследование образцов проведено на дериватографе Q-1000 MOM в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 deg/min. Навеска образцов составляла 170 mg. В качестве эталона использован прокаленный Al_2O_3 . Рентгенодифракционные данные для синтезированных образцов были получены на дифрактометре „STOE STADI P“ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, Геммохроматор). Для получения информации о составе продуктов использовали банк порошковых данных PDF-2.

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

Для отнесения полос в спектрах $\text{HZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$) были выполнены квантово-химические расчеты, которые проведены с использованием пакета программ GAMESS [17] в рамках теории функционала локальной плотности в сочетании с гибридным обменно-корреляционным потенциалом B3LYP. Для атомов Zr(IV) использован базисный набор LANL2DZ с основным потенциалом и наборы базисных функций Поппла 6311g(dp) для атомов F, O, H [18]. Выбор модельных кластеров проведен с учетом известных структурных

данных. Рассчитаны равновесная геометрия и частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении. Результаты получены с использованием оборудования ЦКП „Дальневосточный вычислительный ресурс“ ИАПУ ДВО РАН (<https://cc.dvo.ru>).

Результаты и их обсуждение

Данные РСА

Первоначально кристаллы $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ были отнесены к моноклинной сингонии, пр. гр. $C2$ [15]. Позже было показано, что структура соединения лучше описывается в ромбической сингонии с пр. гр. $Fdd2$ [19]. Кристаллы $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ромбические и относятся к пр. гр. $Cmmm$ [15]. Обе структуры содержат бесконечные двумерные идентичные слои состава $[\text{ZrF}_5]_n^{n-}$, ионы H_3O^+ и молекулы кристаллизационной воды. Однако атомы H в структурах указанных кристаллогидратов не были локализованы. А при отсутствии информации об их расположении ион гидрооксония не может быть четко отделен от молекул воды.

По строению анионных слоев структуры кислот $\text{HZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$) близки структурам солей фторидоцирконатов ($\text{F/Zr} = 5$) с протонированными органическими катионами большого размера [2], а также с комплексными октаэдрическими катионами $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [20]. В анионных слоях можно выделить цепи из связанных ребрами Zr-полиэдров, которые между собой сопряжены также по ребрам. Расстояние между слоями анионов зависит от размера и заряда катиона, количества молекул воды и степени разветвленности системы H-связей. В структурах $\text{HZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$) анионные слои объединены посредством H-связей, образуемых протонсодержащими ионами с атомами F, в трехмерное образование (рис. 1).

Исходя из предложенных структурных формул для три- и дигидратов в виде $\text{H}_3\text{OZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{OZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно [15,19], можно заключить, что в этом случае катионы H_3O^+ и молекулы H_2O являются отдельными не взаимодействующими или слабо взаимодействующими между собой элементами структуры, что не соответствует данным РСА. Наличие в катионных подрешетках обсуждаемых кислот сравнительно коротких расстояний O...O позволяет предположить существование в них более сложных катионов, являющихся центрами локализации протонов.

В межслоевом пространстве решетки $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ можно выделить трехчленные ассоциаты, соединенные в цепи. Два коротких расстояния O...O (2.490 и 2.532 Å) соответствуют гидратным единицам ионов H_7O_3^+ (рис. 1, a, b). Внешними H-связями с расстояниями O...O (2.926 Å) соседние ионы H_7O_3^+ объединяются в цепи [19].

В катионной подрешетке соединения $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ определены две структурно неэквивалентные группы

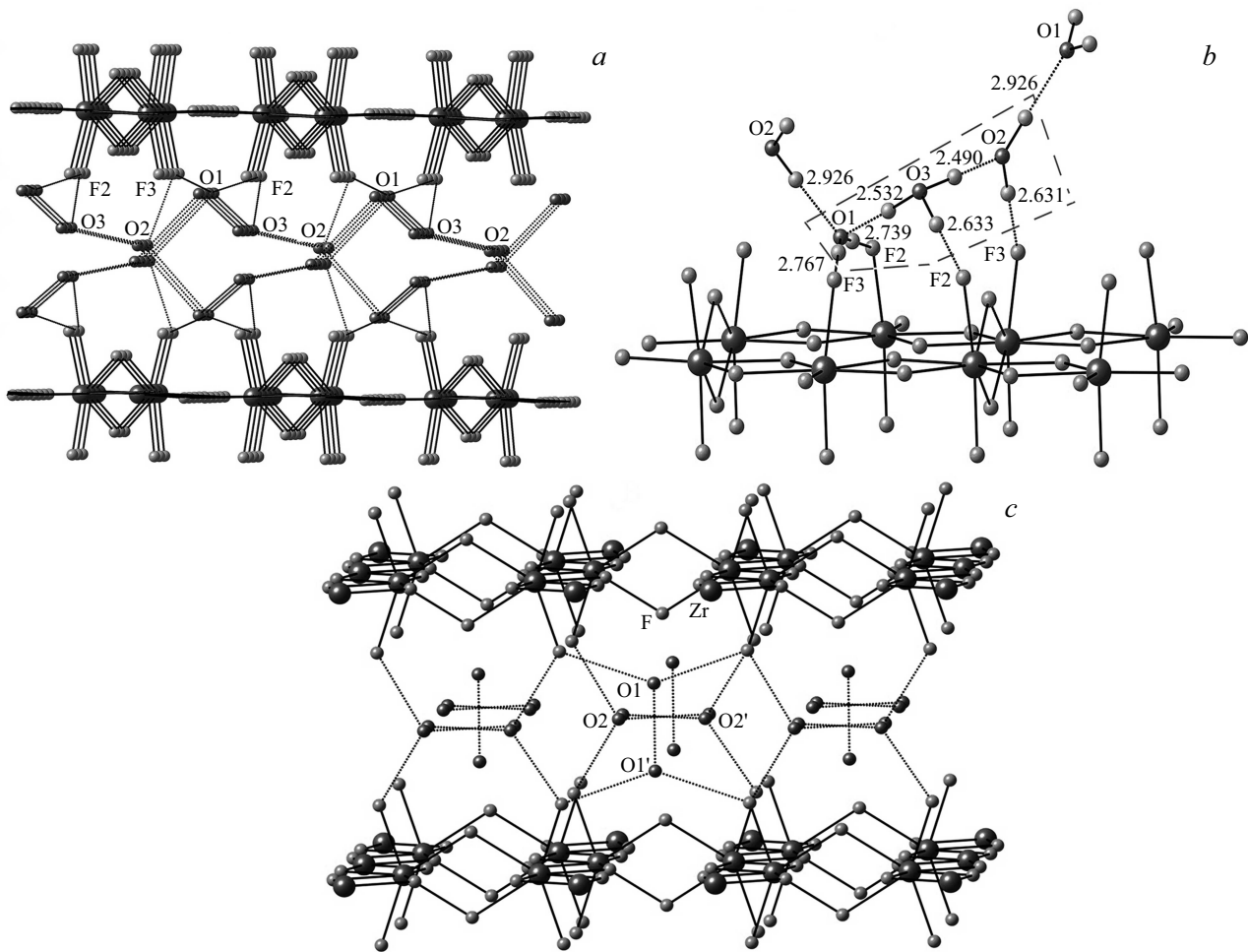


Рис. 1. Фрагменты структур $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a, b), $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c) и возможные Н-связи.

$\text{O1} \dots \text{O1}'$ и $\text{O2} \dots \text{O2}'$ с соответствующими расстояниями 2.42(1) и 2.307–2.693(1) Å, которые, вероятно, являются центрами локализации добавочных протонов. В решетке каждый атом O2 объединяет два разных анионных слоя, в то время как каждый атом O1 связан только с одним (рис. 1, c). Учитывая короткое расстояние $\text{O1} \dots \text{O1}'$, структурную эквивалентность атомов O1 и их симметричное окружение анионами, можно предположить, что протон кислоты занимает centrosymmetric положение в группировке H_5O_2^+ .

По данным РСА есть разупорядоченность позиций атомов O2 и, как следствие, разброс расстояний $\text{O2} \dots \text{O2}'$ (2.307–2.693 Å) при высоком значении изотропного теплового параметра (B_{eq}) [15], вероятно, вследствие динамической или статической разупорядоченности протонгидратного иона.

Колебательная спектроскопия

Согласно опубликованным расчетным данным, изолированный ион H_7O_3^+ имеет симметрию C_5 и представ-

ляет собой симметричный катион H_3O^+ , окруженный с двух сторон молекулами H_2O [21]. Теоретические расчеты изолированного иона H_7O_3^+ приводят к расстоянию $\text{O} \dots \text{O}$ (2.48–2.49 Å). Учет внешнесферного окружения приводит к изменению симметрии иона H_7O_3^+ и небольшому изменению расстояния $\text{O} \dots \text{O}$ [22].

Ранее методом ИК спектроскопии исследованы катионы гидратированных протонов в растворах кислот с различным мольным соотношением вода/кислота и выявлены условия образования катиона H_7O_3^+ [23]. Показано, что катионы $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ при $n = 3-5.2$ существуют в виде катиона H_7O_3^+ как в растворах, так и в твердых фазах. Установлено, что в ИК спектрах в области колебаний катионов H_7O_3^+ , помимо характерных колебаний молекул H_2O , обнаруживается непрерывное поглощение с широкими полосами в области $\sim 2600-2800$, ~ 2200 и $\sim 1700-1800 \text{ cm}^{-1}$, отвечающими колебаниям сопряженной группы $[\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H} \dots \text{O}]^+$ [23]. Полосы граничных молекул H_2O (валентные колебания νOH при $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$ и деформационные δOH при $1700-1500 \text{ cm}^{-1}$) перекрываются контуром непрерывного фонового поглощения фрагмента $[\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H} \dots \text{O}]^+$,

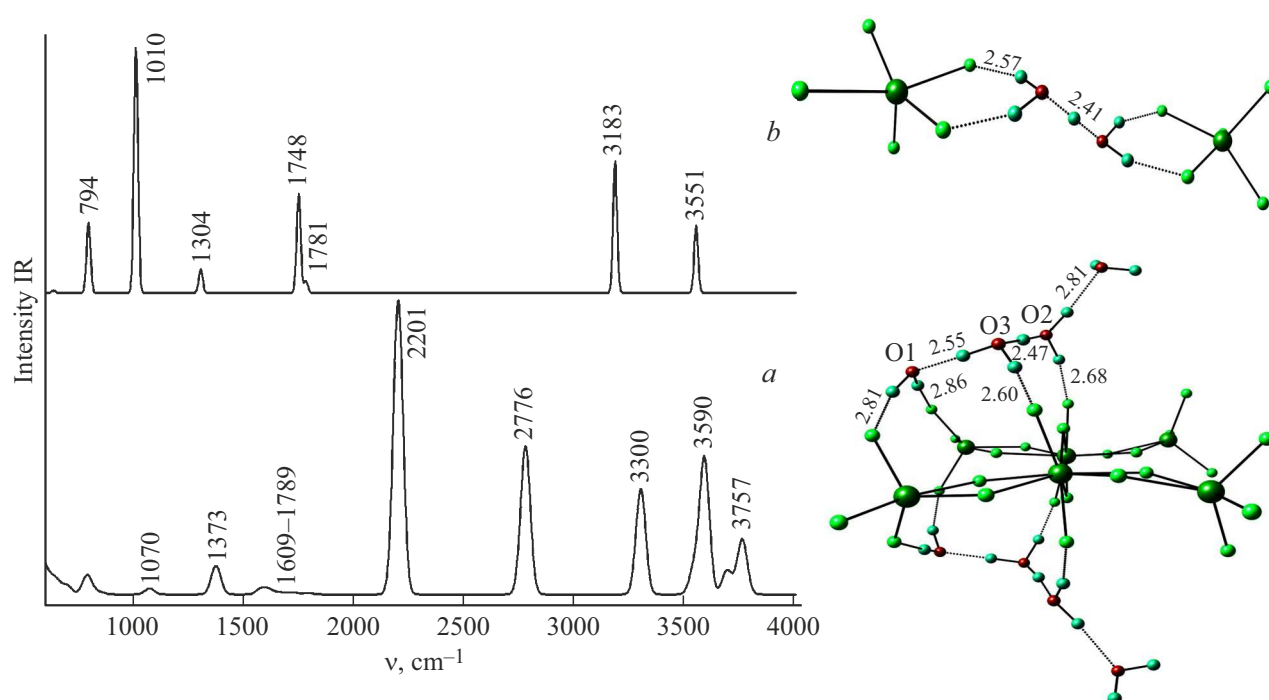


Рис. 2. Рассчитанные ИК спектры кластеров $[2(\text{H}_7\text{O}_3^+) \cdot \text{Zr}_6\text{F}_{26}^{2-}]$ (a), $[\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot 2(\text{ZrF}_5^-)]$ (b) в области колебаний катионов H_7O_3^+ и H_5O_2^+ и расстояния (Å) в равновесной геометрии.

Таблица 1. Рассчитанные колебательные частоты катионов H_7O_3^+ в кластере $[2(\text{H}_7\text{O}_3^+) \cdot \text{Zr}_6\text{F}_{26}^{2-}]$ и H_5O_2^+ в кластере $[\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot 2(\text{ZrF}_5^-)]$ и их отнесение

$[2(\text{H}_7\text{O}_3^+) \cdot \text{Zr}_6\text{F}_{26}^{2-}]$, C_2 , ν , cm^{-1}	Отнесение*	$[\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot 2(\text{ZrF}_5^-)]$, D_2 , ν , cm^{-1}	Отнесение *
3757, 3749	ν_{as} OH (H_2O , O1)	3563	ν_s OH (H_2O)
3691, 3689	ν_{ns} OH (H_2O , O1)	3551	
3590, 3589	ν_{as} OH (H_2O , O2)	3197	ν_{as} OH (H_2O)
3542, 3541	ν_s OH (H_2O , O2)	3183	
3300, 3300	ν OH...F (O3)		
2776, 2770	ν OH...O (O3,O1)		
2201, 2197	ν OH...O (O3,O2)		
1789, 1789	$\delta//$ OH...O (O3,O1) или δ_{as} H_3O	1781	$\delta//$ O...H...O
1721, 1721	$\delta//$ OH...O (O3,O2) или δ_{as} H_3O	1748	$\delta//$ H_2O
1669, 1666	$\delta//$ H_2O (O1) (sciss)	1727	
1610, 1609	$\delta//$ H_2O (O2) (sciss)	1304	$\delta \perp$ O...H...O
1374, 1373	sc $\delta \perp$ OH...O (O3) или γ H_3O	1010	ν O...H...O
1071, 1070	ac $\delta \perp$ OH...O (O3)	988, 794	ω H_2O
846, 845	ρ H_3O (O3)	852, 635	tw H_2O
789, 788, 772–744	ω , tw H_3O	525, 520	ρ H_2O
697-616	ω , tw, ρ H_2O или $\delta \perp$ OH...F		

Примечание. *Отнесение полос: ν_s , ν_{as} — валентное симметричное и асимметричное, δ — деформационное, sciss — ножничное, γ — зонтичное, ω — верное, ρ — маятниковое, tw — твист. $\delta_{//}$ — деформационное в плоскости, δ_{\perp} — из плоскости молекул H_2O . sc — симметричная, ac — асимметричная комбинации. OH...F, OH...O — водородные связи.

их положение в спектре зависит от окружения катиона H_7O_3^+ .

Для более точного отнесения полос в ИК спектре $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ дополнительно были проведены *ab initio*

расчеты частот колебаний катиона H_7O_3^+ (табл. 1), окруженного фторидоцирконатными анионами (рис. 2), проведены их отнесения. Предварительно получена равновесная геометрия кластера $[2(\text{H}_7\text{O}_3^+) \cdot \text{Zr}_6\text{F}_{26}^{2-}]$ (C_2), в

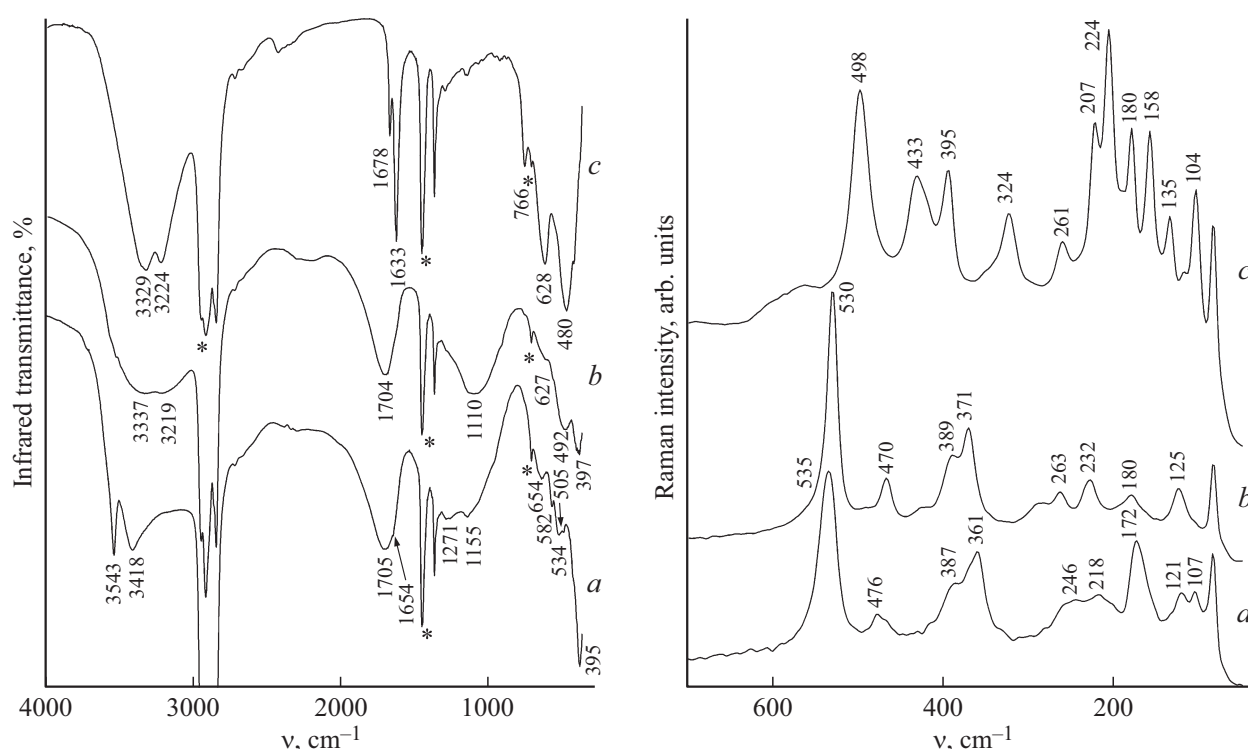


Рис. 3. ИК, КР-спектры $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (с). * — вазелиновое масло.

котором граничные атомы Zr анионной подрешетки и атом O дополнительной молекулы H_2O были заморожены в кристаллографических позициях. Добавочная молекула H_2O является акцептором протонов и ее учет важен для оценки правильной геометрии катиона H_7O_3^+ в решетке $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Предполагаемые отнесения полос в экспериментальных колебательных спектрах соединения $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2) проведены с учетом расчетных данных.

$\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

В экспериментальном ИК спектре $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в области валентных колебаний νOH (рис. 3, а) на фоне широкого континуума наблюдаются две полосы разной полуширины с максимумами ~ 3543 и $\sim 3418 \text{ cm}^{-1}$, что свидетельствует о разной прочности Н-связей, образованных молекулами H_2O катиона. Полоса с максимумом при $\sim 1705 \text{ cm}^{-1}$ и слабым плечом при 1654 cm^{-1} представляет собой суперпозицию плоскостных деформационных колебаний ($\delta\text{H}_3\text{O}$, $\delta\text{H}_2\text{O}$). Широкая затянута полоса со слаборазрешенными максимумами ~ 1271 и $\sim 1155 \text{ cm}^{-1}$ сложносоставная: она включает в основном симметричные и асимметричные комбинации внеплоскостных деформационных мод фрагмента $[\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}]^+$, обусловленных движением протонов [21]. В низкочастотной области этой полосы также есть вклад либраций молекул H_2O [24], которые можно рассматривать как внеплоскостные деформационные колебания

$\delta\text{OH} \cdots \text{F}$. Ниже по частоте отчетливо заметна только лишь одна либрационная полоса при $\sim 654 \text{ cm}^{-1}$.

Разложение ИК спектра $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на составляющие позволяет выделить отдельные полосы в области непрерывного поглощения связанных протонов (рис. 4, а). Широкие компоненты с максимумами при 2815 , 2155 и 1783 cm^{-1} предположительно можно отнести в соответствии с результатами расчета (табл. 1) и согласно выводам [23] к характеристическим колебаниям сопряженной группы $[\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}]^+$. К ним же можно добавить полосы при 1314 и 1055 cm^{-1} , относящиеся к поперечным деформационным колебаниям протонов в группе $[\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}]^+$, которые зачастую в спектрах имеют низкую интенсивность. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о наличии в структуре $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ катионов H_7O_3^+ .

$\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Авторы работы [15] представили структурную формулу кислоты $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ как $\text{H}_3\text{O} \cdot \text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, однако ее ИК спектр отличается от спектра соединений, содержащих ион H_3O^+ или ассоциат $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Сделанное предположение о существовании катиона H_5O_2^+ в структуре $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ подтверждается данными ИК спектроскопии. Условиями образования иона H_5O_2^+ являются эквивалентность двух атомов O, короткое расстояние $\text{O} \cdots \text{O}$ ($2.40\text{--}2.44 \text{ \AA}$) и потенциальная яма с плоским дном для мостикового протона. Ранее в

Таблица 2. Положение полос в спектрах $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и их отнесение

$\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Отнесение* H_7O_3^+ , Zr-слой	$\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Отнесение* H_5O_2^+ , Zr-слой	$\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Отнесение* Zr-каркас
ИК	КР ν, cm^{-1}		ИК	КР ν, cm^{-1}		ИК	КР ν, cm^{-1}	
3540	3565	$\nu_{as}\text{OH}\cdots\text{F}$ (H_2O) (O1)						
	3540	$\nu_s\text{OH}\cdots\text{F}$ (H_2O) (O1)						
3418	3425	$\nu_{as}\text{OH}\cdots\text{F}$ (H_2O) (O2)	3337	3469	$\nu\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ (H_2O)	3329		$\nu_{as}\text{OH}\cdots\text{F}$
	3409	$\nu_s\text{OH}\cdots\text{F}$ (H_2O) (O2)	3219	3151		3224	3224	$\nu_s\text{OH}\cdots\text{F}$
	3220	$\nu_{as}\text{OH}\cdots\text{F}$ (H_2O) (O3)						
	2815	$\nu_{as}\text{OH}\cdots\text{O}$ (O3,O1)						
	2155	$\nu_{as}\text{OH}\cdots\text{O}$ (O3,O2)						
1705	1783	$\delta//[\text{O}\cdots\text{HOH}\cdots]^+$	1704	1793	$\delta//[\text{O}\cdots\text{H}^-\cdots\text{O}]$	1678	1678	
1654	1690	$\delta//\text{H}_2\text{O}$			1698	$\delta//\text{H}_2\text{O}$	1633	$\delta\text{H}_2\text{O}$
1271	1314	$sc\ \delta\perp[\text{O}\cdots\text{HOH}\cdots\text{O}]^+$			1308	$\delta\perp[\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}]$	1369	$\delta\perp\text{OH}\cdots\text{F}$
1155	1055	$ac\ \delta\perp[\text{O}\cdots\text{HOH}\cdots\text{O}]^+$	1100	1108	$\nu_{as}[\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}]$			
				970	$\omega\text{H}_2\text{O}$			
654		$\nu_{\text{libr}}\text{H}_2\text{O}$	627		$\nu_{\text{libr}}\text{H}_2\text{O}$	766		$\nu\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$
534	535	$\nu_s\text{ZrF}_k$		530	$\nu_s\text{ZrF}_k$	628		$\nu_{\text{libr}}\text{H}_2\text{O}$
505		$\nu_{as}\text{ZrF}_k$	492		$\nu_{as}\text{ZrF}_k$	480	498	$\nu_s\text{ZrF}_k$
	476			470				$\nu_{as}\text{ZrF}_k$
						433	433	$\nu_s\text{Zr}-\text{F}_m-\text{Zr}$
395	387	$\nu_{as}\text{Zr}-\text{F}_m-\text{Zr}$	397	389	$\nu_{as}\text{Zr}-\text{F}_m-\text{Zr}$	395		
	361	$\nu_s\text{Zr}-\text{F}_m-\text{Zr}$		371	$\nu_s\text{Zr}-\text{F}_m-\text{Zr}$			
	260	δZrF_m		280	δZrF_m		324	$\delta\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$
				263			261	δZrF_m
	246							
	218	δZrF_m		232	δZrF_k		224	δZrF_k
							207	
	172	Решеточные		180	Решеточные		180	Решеточные
							158	
	121			125			135	
	107			105			104	

* Отнесение колебаний: ν_s , ν_{as} — валентное симметричное и асимметричное, δ_{\parallel} — изгиб в плоскости, δ_{\perp} — из плоскости, ω — веерные, ν_{libr} — либрационные, sc — симметричная, as — асимметричная комбинация. F_k , F_m — концевой и мостиковый атомы фтора. $\text{OH}\cdots\text{F}$, $\text{OH}\cdots\text{O}$ — водородные связи. ** Полосы, полученные разложением экспериментального спектра.

спектрах соединений с катионом H_5O_2^+ был обнаружен набор из трех интенсивных полос при 3500–3200, 1700–1672, 1150–1045 cm^{-1} , сопровождаемых слабыми полосами в области 1400, 1300 и 900 cm^{-1} [23,25]. Согласно выводам [25], полосы, связанные с центральным мостиком $\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}$ в ионе H_5O_2^+ , не особенно чувствительны к анионному окружению. Колебаниям двух концевых молекул H_2O в ИК спектре иона H_5O_2^+ отвечают валентные моды растяжения pOH (ν_s , ν_{as} выше 3000 cm^{-1}), два деформационных колебания dOH (плоскостное и внеплоскостное) и также моды связанного протона в группе $\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}$ вносят вклад в поглощение ниже 1700 cm^{-1} .

Предполагаемое отнесение полос катиона H_5O_2^+ в экспериментальных ИК, КР-спектрах $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2) выполнено исходя из результатов расчета кластера $[\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot 2(\text{ZrF}_5^-)]$ (D_2) (табл. 1), в котором граничные атомы Zr были заморожены. Предварительно получена его равновесная геометрия (рис. 2, b).

В ИК спектре кислоты $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, b) видна одна широкая, симметричная полоса со слаборазрешенными максимумами при 3337, 3219 cm^{-1} (валентное колебание pOH концевых молекул H_2O). Полуширина полосы при $\sim 1704 \text{cm}^{-1}$ уменьшается по сравнению с аналогичной полосой $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, она становится более симметричной. Это подтверждает меньший разброс длин связей $\text{OH}\cdots\text{F}$ в структуре и их общее упрочнение (2.556, 2.666 Å). Интенсивное поглощение, характерное для спектра H_5O_2^+ , присутствует в диапазоне 1200–800 cm^{-1} [25,26]. Обращает на себя внимание изменение контура и увеличенная интегральная интенсивность полос ниже 2000 cm^{-1} (рис. 3, b), что характерно для спектров соединений с катионом H_5O_2^+ [23,25]. В целом спектр $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний катиона H_5O_2^+ аналогичен спектру соединения $\text{H}_5\text{O}_2^+ \text{ClO}_4^-$ [27].

Принимая во внимание разупорядоченность атомов O2 и O1 в структуре $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15], в настоящей работе рассматривалось также состояние катионов H_5O_2^+

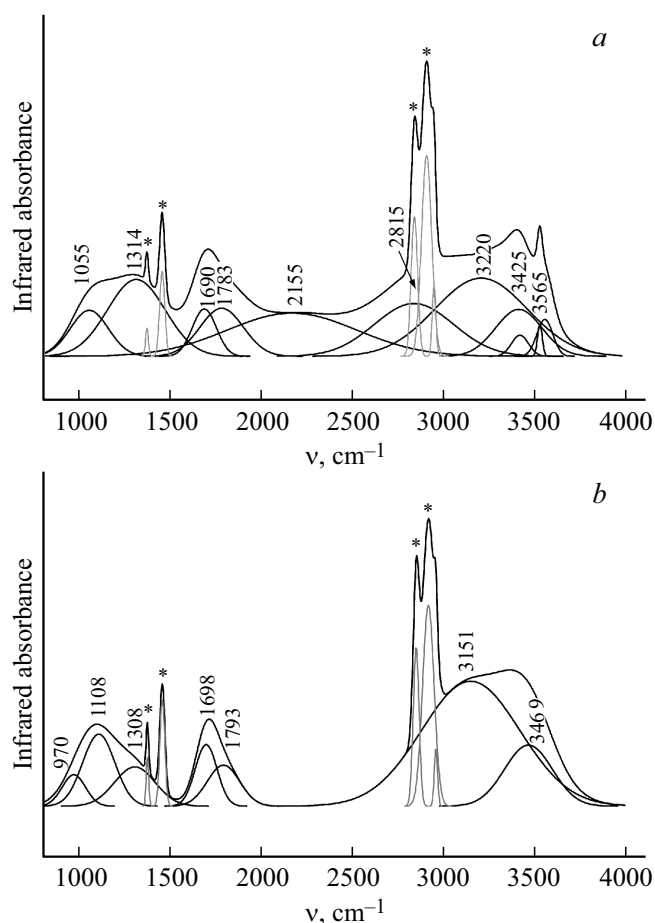


Рис. 4. Разложение ИК спектров $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) на составляющие. * — вазелиновое масло.

как альтернативное в виде асимметричного комплекса $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$. Например, асимметричному ассоциату $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ с расстоянием $\text{O} \cdots \text{O}$ около 2.58 \AA в ИК спектре гидратированного $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [28] были отнесены полосы при 3380 , 2900 и 2540 cm^{-1} . В этом случае полоса 2540 cm^{-1} соответствует самой короткой Н-связи, объединяющей группу О-Н иона H_3O^+ с атомом О молекулы H_2O . В экспериментальном ИК спектре $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нет дополнительных полос, характерных для $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кроме того, отсутствует фоновое поглощение в области $3000\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$, которое возникает от динамически искаженных конфигураций гидроксония [29].

Разложение экспериментального ИК спектра $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне $4000\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4, b) показывает, что полоса при 1704 cm^{-1} имеет две компоненты с максимумами при 1793 , 1698 cm^{-1} , характерные для конденсированных соединений с катионом H_5O_2^+ [25,27]. Их можно отнести к плоскостным деформационным колебаниям мостикового протона и молекул H_2O . Под полосой с максимумом 1110 cm^{-1} скрываются как внеплоскостное деформационное колебание протона в фрагменте

$\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$ ($\sim 1308 \text{ cm}^{-1}$), так и соответствующее валентное колебание ($\sim 1108 \text{ cm}^{-1}$). Полоса ν_{OH} концевых молекул H_2O состоит, по крайней мере, из двух составляющих большой полуширины с максимумами при 3469 и 3151 cm^{-1} , что является подтверждением динамики в решетке $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ концевых молекул H_2O диакваводородного иона H_5O_2^+ . Выделить колебания $\nu_s \text{OH}$, $\nu_{as} \text{OH}$ затруднительно, поскольку в структуре присутствуют два типа атомов O1 и O2 . Образованные ими катионы имеют различающиеся симметрию и окружение. Дополнительным свидетельством беспорядка служит рассчитанное авторами [15] значение изотропного теплового параметра (B_{eq}) для атомов O1 , обусловленное, вероятно, большим углом F3-O1-F3 (140.67°), при котором каждая молекула H_2O не может образовать две эквивалентные связи $\text{OH} \cdots \text{F}$.

Возникающие вопросы могут быть решены с привлечением новых данных о локализации атомов водорода в структуре, полученных методами нейтронографии и ЯМР-спектроскопии.

В области частот ниже 600 cm^{-1} проявляются характеристические колебания комплексного аниона [20]. В ИК спектре $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ниже 600 cm^{-1} присутствует три полосы ~ 534 , 505 (сл), 395 cm^{-1} (рис. 3, a). Большая доля мостиковых атомов фтора (F_M) в структуре и влияние на них молекул воды (присутствие контактов $\text{O} \cdots \text{F}_M$) приводит к росту интенсивности полосы валентного колебания $\nu_{as} \text{ZrF}_M$ реберных связей Zr-2F-Zr ($\sim 395 \text{ cm}^{-1}$). Полоса $\nu_{as} \text{ZrF}_K$ ($\sim 505 \text{ cm}^{-1}$) перекрывается с $\nu_s \text{ZrF}_K$, $\nu_{as} \text{ZrF}_M$ (~ 534 , 395 cm^{-1}). Проявление в ИК спектре $\nu_s \text{ZrF}_K$ ($\sim 534 \text{ cm}^{-1}$) указывает на снижение симметрии аниона вследствие его взаимодействия с несимметричной протонгидратной катионной подрешеткой.

В ИК спектре $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, b) проявляются две полосы асимметричных растяжений связей Zr-F при 492 и 397 cm^{-1} . Однотипность Н-связей $\text{O-H} \cdots \text{F}_K$, упрощенное строение гидратной катионной подрешетки и повышение симметрии аниона (меньший разброс длин связей в Zr -многогранниках) в структуре приводят к упрощению спектра.

Аналогичное слоистое строение фторидоцирконатных слоев $[\text{ZrF}_5]_n^{n-}$ кислот $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ подтверждает схожесть их КР-спектров (рис. 3, a, b). Сдвиг полос валентных колебаний $\nu_s \text{ZrF}_K$ ($535 \rightarrow 530 \text{ cm}^{-1}$) и $\nu_s \text{ZrF}_M$ (387 , $361 \rightarrow 389$, 371 cm^{-1}) по направлению к друг другу в спектре $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ указывает на ослабление концевых связей и соответственно упрочение мостиковых связей в анионном слое двухводного соединения. Общие изменения в КР-спектре $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ согласуются со структурными перестройками: уменьшением межплоскостного расстояния в решетке и действием упроченных связей $\text{O-H} \cdots \text{F}$.

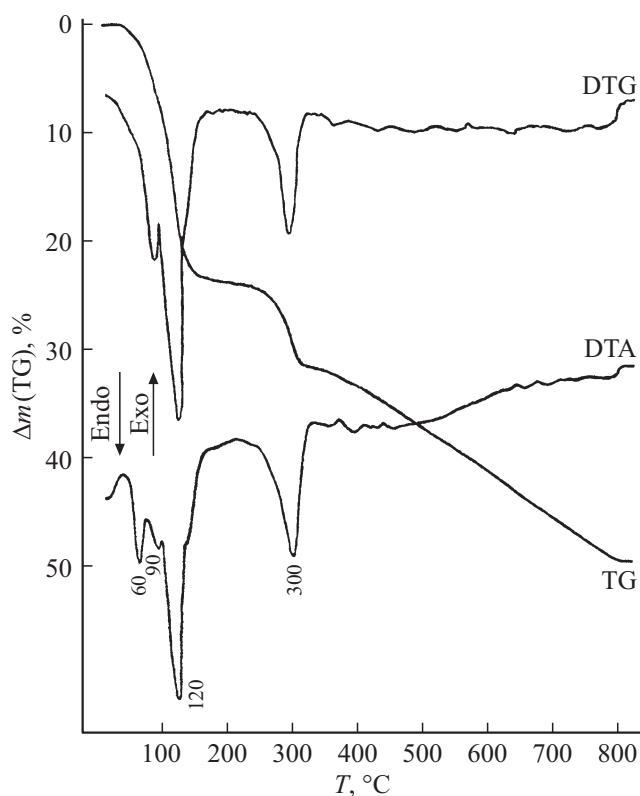
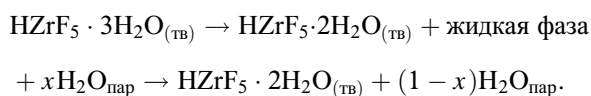


Рис. 5. Термоаналитические кривые соединения $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Термический анализ

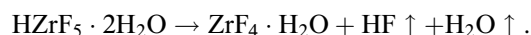
Перечисленные отличия в строении гидратов кислоты $\text{HZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 2$) находят отражение в характере их термического поведения.

Термическое разложение соединения $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ описывается рядом последовательных эндотермических эффектов при температурах 60, 90, 120 и 300 °C (рис. 5). Сопоставляя положение максимума при 60 °C с кривой потери массы (убыль массы в интервале 40–60 °C составляет 1.8%, при этом отсутствует ступенька на кривой TG), можно сказать, что первый эндозффект соответствует инконгруэнтному плавлению тригидрата. Последующий эндозффект при 90 °C связан с испарением выделившейся влаги в процессе инконгруэнтного плавления. Убыль массы при 100 °C составляет 7.1%, что примерно соответствует удалению одной молекулы воды из соединения ($\Delta m_{\text{расч}} = 7.47\%$). Исходя из структурных данных $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, можно полагать, что при нагревании первыми удаляются молекулы воды O(2), и разложение можно описать схемой



При нагревании выше 100 °C на кривой дифференциально-термического анализа (DTA) регистрируется интенсивный эндозффект с суммарной убылью массы

при 180 °C, равной 23.5% (рис. 5). Продуктом разложения по данным рентгенофазового анализа РФА является $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta m_{\text{расч}} = 23.24\%$). Из этого следует, что процесс дегидратации $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обусловленный распадом диакваводородных ионов H_5O_2^+ на H_3O^+ и молекулы H_2O , перекрывается с процессом термической диссоциации кислоты и описывается суммарным уравнением



Таким образом, уменьшение степени гидратации катиона пентафторидоциркониевой кислоты ($n = 1 \text{H}_3\text{OZrF}_5$) приводит при повышенной температуре к поляризации катиона H_3O^+ и, как следствие, к перескоку протона к аниону и отщеплению HF. В итоге происходит переход от фторидного в H_3OZrF_5 ($F/\text{Zr} = 5$) к аквафторидному окружению атомов Zr в $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($F + \text{H}_2\text{O}/\text{Zr} = 5$) и перестройка слоистой анионной подрешетки в каркасную с сохранением координационного числа (КЧ) Zr равным 8 [30]. Соединение $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать как продукт кислотного гидролиза аниона ZrF_5^- .

Процесс удаления оставшейся молекулы воды из $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает в широком температурном интервале 210–350 °C и сопровождается частичным пиролизом. Суммарная убыль массы при 350 °C составляет 31.8% (при образовании ZrF_4 $\Delta m_{\text{расч}} = 30.71\%$). Продуктами разложения по данным РФА является преимущественно смесь $\beta\text{-ZrF}_4$, Zr_2OF_6 .

Соединение $\beta\text{-ZrF}_4$, как и $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, имеет каркасную структуру (КЧ Zr 8), а при переходе $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrF}_4$ все восемь атомов F Zr-полиэдра становятся вершинными мостиковыми [31]. Хотя структура Zr_2OF_6 неизвестна, можно предположить, что процесс гидролиза по схеме $2\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zr}_2\text{OF}_6 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HF} \uparrow$ сопровождается перестройкой структуры с образованием в решетке

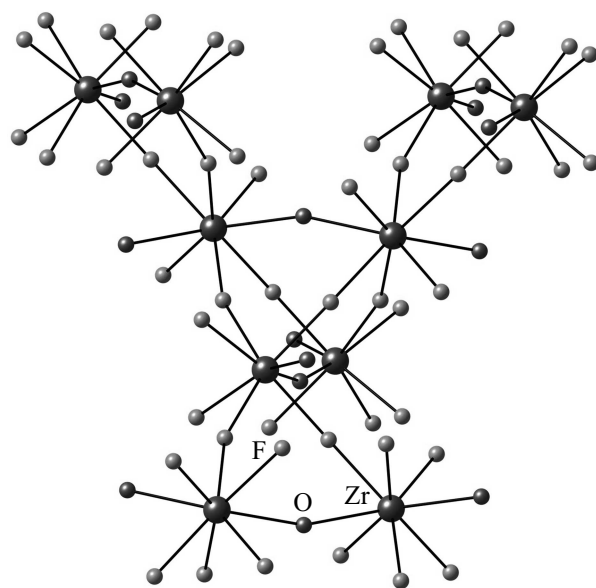


Рис. 6. Фрагмент каркаса структуры $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

оксофторида мостиковых связей типа -O-Zr-O-Zr-O- и -F-Zr-F-Zr-F-.

Степень пирогидролиза (влажной воздуха) образовавшихся β -ZrF₄ и Zr₂O₆F₆ заметно возрастает при нагревании выше 350°C. Промежуточным продуктом разложения при 500°C является оксофторид Zr₇O₉F₁₀, а конечным при 800°C — моноклинный ZrO₂.

Термическое разложение HZrF₅ · 2H₂O начинается при 80°C. Термограмма двухводной кислоты близка дериватограмме HZrF₅ · 3H₂O (рис. 5), за исключением двух первых эндоэффектов при 60 и 90°C. Убыль массы при частичной дегидратации с образованием ZrF₄ · H₂O составляет 17.3% ($\Delta m_{\text{расч}} = 17.04\%$), а при полном обезвоживании, осложненном частичным гидролизом, 26.2% при 350°C (при образовании ZrF₄ $\Delta m_{\text{расч}} = 25.11\%$).

ZrF₄ · H₂O

Практически во всех структурах фторидоцирконатов со смешанными лигандами (O_w и F) молекулы H₂O являются концевыми, за исключением структуры ZrF₄ · H₂O (пр. гр. *I-42d*) [30]. В ней атом O является мостиковым при объединении Zr-полиэдров.

Сравнивая структуры HZrF₅ · 2H₂O [15] и ZrF₄ · H₂O [30], можно заметить, что фрагменты O1...O1' и O2...O2' в решетке кислоты расположены между анионными слоями поперек и вдоль анионных слоев, что предопределяет перпендикулярные направления мостиковых связей -O_w-Zr-O_w- в каркасе ZrF₄ · H₂O (рис. 6). Трансформация слоя в каркас при переходе HZrF₅ · 2H₂O → ZrF₄ · H₂O сопровождается организацией мостиковых связей через молекулу H₂O, а реберные мостиковые связи раскрываются до вершинных, при этом значение (F+H₂O)_M/F_K остается равным F_M/F_K в структуре HZrF₅ · 2H₂O.

ИК спектр ZrF₄ · H₂O характерен для жесткой кристаллической решетки: полосы с четко выраженными максимумами имеют небольшую полуширину (рис. 3). На полосе валентных колебаний νOH зарегистрированы два максимума 3329 и 3224 см⁻¹ (ν_{ас}, ν_с). Проявление полосы 3224 см⁻¹ в КР-спектре позволяет однозначно ее идентифицировать. Таким образом, в структуре ZrF₄ · H₂O при осуществлении мостиковой функции молекула H₂O начинает проявлять свои протолитические свойства под действием двух высокозарядных ионов Zr⁴⁺. Это приводит к образованию прочных Н-связей O-H...F (2.479–2.595 Å). В области колебаний δH₂O также проявляются две полосы ~ 1678, 1633 см⁻¹, которые можно отнести к симметричной и асимметричной комбинациям колебаний δH₂O в решетке ZrF₄ · H₂O, что подтверждается проявлением пика в КР-спектре при 1678 см⁻¹ (табл. 2). Либрационная мода молекул воды проявляется при ~ 628 см⁻¹.

В ИК спектре в области внутренних колебаний аниона происходят заметные изменения. К ν_{ас}ZrF_к полиэдра

[ZrF₆(H₂O)₂] следует отнести полосу ~ 480 см⁻¹. Заметная полоса средней интенсивности 766 см⁻¹, вероятно, соответствует валентным колебаниям связей Zr-H₂O-Zr, характеризующимся коротким расстоянием Zr-O_w (2.132 Å).

В КР-спектре ZrF₄ · H₂O наиболее интенсивная полоса при 498 см⁻¹ соответствует колебаниям ν_сZrF_к удлинённых связей Zr-F (2.100 Å), участвующих в сильных Н-связях (2.576 Å). Максимумы при 433 и 395 см⁻¹ относятся соответственно к колебаниям ν_сZrF_м сильных (2.058 Å) и более слабых (2.170 Å) связей Zr-F-Zr. Если полосу 324 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям связей Zr-H₂O-Zr, то полосы 261, 224, 207 см⁻¹ — к деформационным колебаниям δZrF_м и δZrF_к. Отметим, что положение полос, относящихся к валентным колебаниям мостиковых связей Zr-F-Zr, близко к таковым в спектре β-ZrF₄ [32].

Выводы

Термическое разложение HZrF₅ · nH₂O (n = 3, 2) на воздухе в интервале 20–800°C описывается последовательностью превращений (исключая первую стадию для n = 2): HZrF₅ · 3H₂O → HZrF₅ · 2H₂O → ZrF₄ · H₂O → ZrF₄ + Zr₂O₆F₆ → ZrO₂.

Согласно структурным и ИК спектроскопическим данным, в кристаллической решетке HZrF₅ · 3H₂O две молекулы воды связаны с ионом гидроксония в несимметричный комплексный катион H₇O₃⁺. В структуре HZrF₅ · 2H₂O обе молекулы воды имеют близкую природу и образуют катионы H₅O₂⁺. В решетке HZrF₅ · 3H₂O протонгидратные катионы H₇O₃⁺ связаны в цепи, в HZrF₅ · 2H₂O ионы H₅O₂⁺ образуют обособленные группы, в ZrF₄ · H₂O молекулы H₂O входят в координацию атома Zr и изолированы друг от друга.

Показано, что в структурах соединений HZrF₅ · 3H₂O и HZrF₅ · 2H₂O гидратированный протон непосредственно не связан с анионом, а взаимодействует с анионом через молекулу воды по механизму Н-связи (мостиковый протон), повышая симметрию и устойчивость аниона. И наоборот, присоединение протона к аниону посредством Н-связи в соединении H₃OZrF₅ (или для сравнения в (H₃O)₂ZrF₆) существенно снижает его устойчивость в процессах термической диссоциации, приводящей к изменению отношения F/Zr.

В ZrF₄ · H₂O молекулы воды меняют свою структурную функцию. Они входят в координационную сферу атомов Zr (КЧ Zr 8) и становятся мостиковыми в каркасе. Молекула воды под действием двух высокозарядных ионов Zr⁴⁺ проявляет свои кислотные свойства, образуя прочные водородные связи O-H...F.

Финансирование работы

Работа была выполнена в рамках государственного задания No 0265-2021-0001 Института химии ДВО РАН

при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00279).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.М. Годнева, Д.Л. Мотов. *Химия фтористых соединений циркония и гафния* (Наука, Л., 1971). https://www.studmed.ru/godneva-mm-motov-dl-himiya-ftoristyh-soedineniy-cirkoniya-i-gafniya_334beafc550.html
- [2] Р.Л. Давидович, В.И. Сергиенко. *Структурная химия комплексных фторидов титана (IV), циркония (IV) и гафния (IV)* (Дальнаука, Владивосток, 2016).
- [3] Р.Л. Давидович, А.В. Герасименко, Б.В. Буквецкий, В.Б. Логвинова, Ю.А. Буслаев. *Координац. химия*, **13** (5), 706 (1987).
- [4] В.О. Гельмбольт, Э.В. Ганин, Л.Х. Миначева, В.С. Сергиенко. *Журн. неорган. химии*, **50** (2), 181 (2005).
- [5] В.Г. Ягодин, В.Э. Мистрюков, В.И. Пахомов, Ю.Н. Михайлов, Е.Г. Ильин, Ю.А. Буслаев. *Журн. неорган. химии*, **32** (10), 2589 (1987).
- [6] S. Cohen, H. Selig, R. Gut. *J. Fluor. Chem.*, **20** (3), 349 (1982). DOI: 10.1016/S0022-1139(00)82227-7
- [7] Z. Mazej, E. Goresnik. *Inorg. Chem.*, **48** (14), 6918 (2009). DOI: 10.1021/ic9009338
- [8] K.O. Christe, C.J. Schack, R.D. Wilson. *Inorg. Chem.*, **14** (9), 2224 (1975). DOI: 10.1021/ic50151a039
- [9] J.P. Masson, J.P. Desmoulin, P. Charpin, R. Bougon. *Inorg. Chem.*, **15** (10), 2529 (1976). DOI: 10.1021/ic50164a042
- [10] D. Mootz, E.J. Oellers. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **559** (1), 27 (1988). DOI: 10.1002/zaac.19885590103
- [11] D. Mootz, E.J. Oellers. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **564** (1), 17 (1988). DOI: 10.1002/zaac.19885640103
- [12] Н.С. Николаев, Ю.А. Буслаев, М.П. Густякова. *Журн. неорган. химии*, **7**, 1685 (1962).
- [13] Р.Л. Давидович. *Стереохимия и закономерность образования комплексных фторидов переходных металлов IV-V групп и урана*. Автореф. докт. дис. (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, 1992). URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01002245108>
- [14] K. Nakamoto. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 5th Edition, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry* (New York by Wiley-Interscience, 1997).
- [15] P. Charpin, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, J. Lambard. *Acta Crystallogr.*, **C44** (10), 1698 (1988). DOI: 1107/S0108270188005797
- [16] B. Bonnet, J. Roziere, R. Fourcade, G. Mascherpa. *Can. J. Chem.*, **52** (11), 2077 (1974). DOI: 10.1139/v74-301
- [17] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.*, **14** (11), 1347 (1993). DOI: 10.1002/jcc.540141112
- [18] B.P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T.D. Gibson, T.L. Windus. *J. Chem. Inf. Model.*, **59** (11), 4814 (2019). DOI: 10.1021/acs.jcim.9b00725
- [19] R.E. Marsh, A.A. Noyes. *Acta Cryst.*, **C45**, 980 (1989). DOI: 10.1107/S0108270188014672
- [20] E.I. Voit, N.A. Didenko, A.V. Gerasimenko, A.B. Slobodyuk. *J. Fluor. Chem.*, **232**, 109475 (2020). DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109475
- [21] Q. Yu, J.M. Bowman. *J. Chem. Phys.*, **146** (12), 121102 (2017). DOI: 10.1063/1.4979601
- [22] O. Vendrell, F. Gatti, H.D. Meyer. *J. Chem. Phys.*, **27** (18), 184303 (2007). DOI: 10.1063/1.2787596
- [23] E.S. Stoyanov, I.V. Stoyanova, F.S. Tham, C.A. Reed. *Am. Chem. Soc.*, **130** (36), 12128 (2008). DOI: 10.1021/ja803535s
- [24] V.P. Tayal, B.K. Srivastava, D.P. Khandelwal, H.D. Bist. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **16** (1), 43 (1980). DOI: 10.1080/05704928008081709
- [25] E.S. Stoyanov, C.A. Reed. *J. Phys. Chem. (A)*, **110** (48), 12992 (2006). DOI: 10.1021/jp062879w
- [26] T.D. Fridgen, T.B. McMahon, L. MacAleese, J. Lemaire, Ph. Maitre. *J. Phys. Chem. (A)*, **108** (42), 9008 (2004). DOI: 10.1021/JP040486W
- [27] М.В. Вернер, И. Зауэр. *Физ. хим. Хим. физ.*, **7** (2), 258 (2005). [M.V. Vener, J. Sauer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 258 (2005). DOI: 10.1039/B412795A].
- [28] Ph. Colomban, G. Lucazeau, R. Mercier, A. Novak. *J. Chem. Phys.*, **67** (11), 5244 (1977). DOI: 10.1063/1.434701
- [29] J. Xu, Y. Zhang, G.A. Voth. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2** (2), 81 (2011). DOI: 10.1021/jz101536b
- [30] B. Kojic-Prodic, F. Gabela, Z. Ruzic-Toros, M. Sljukic. *Acta Crystallogr.*, **B37** (11), 1963 (1981 Burbank). DOI: 10.1107/S0567740881007772
- [31] R.D. Burbank, F.N. Bensey. *U.S. Atomic Energy Comm.*, K-1280, 11 (1956).
- [32] M. Goldstein, R.J. Hughes, W.D. Unsworth. *Spectrochimica Acta (A)*, **31** (5,6), 621 (1975). DOI: 10.1016/0584-8539(75)80055-9