

УДК 548.736:546.832'161

МОНОМЕРНЫЙ КОМПЛЕКСНЫЙ АНИОН $[\text{HfF}_5(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ТРИГИДАТА ПЕНТАФТОРОГАФНАТА 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛИЯ: СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**Р.Л. Давидович, М.А. Пушили, В.Б. Логвинова, А.В. Герасименко***Институт химии ДВО РАН, Владивосток*

E-mail: davidovich@ich.dvo.ru, pumalych@ich.dvo.ru

Статья поступила 3 июля 2012 г.

Впервые синтезирован гибридный органический-неорганический фторогафнат 4-амино-1,2,4-триазолия состава $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)[\text{HfF}_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и определена его кристаллическая структура. Установлено образование нового типа фторидного мономерного пентагонально-бипирамидального комплексного аниона $[\text{HfF}_5(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ с пятью атомами F и двумя молекулами H_2O .

Ключевые слова: синтез, пентафторогафнат, 4-амино-1,2,4-триазолий, кристаллическая структура, мономерный комплексный анион.

Гибридные органические-неорганические соединения интенсивно исследуются в последние годы в связи с выявлением у них ценных физических свойств и возможности применения их в качестве перспективных материалов.

В рамках проводимых систематических исследований химии и строения комплексных фторидов циркония и гафния синтезирована и структурно исследована большая группа гибридных органических-неорганических фтороцирконатов и фторогафнатов (более 30 соединений) с катионами алкилзамещенного аммония: (метил-, диметил-, триметил- и тетраметиламмония, диэтил- и тетраэтиламмония), диаммония (этилен-, тетраметил- и гексаметилендиаммония), а также с катионами диэтилен-триаминия, триэтилен-тетраминия, гуанидиния и его производных — аминогуанидиния(1+) и аминогуанидиния(2+) и ряда протонированных аминокислот — глицина, β -аланина и иминодиуксусной кислоты. Состав синтезированных и структурно исследованных гибридных органических-неорганических комплексных фторидов циркония и гафния и краткие сведения об их структурах приведены в работе [1].

Комплексные фториды циркония и гафния проявляют богатую и интересную стереохимию с большими координационными числами — 6, 7 и 8, с различными по конфигурации координационными полиэдрами и разнообразными структурными мотивами.

С целью получения новых данных по стереохимии комплексных фторидов циркония и гафния, поиска новых соединений, перспективных в качестве материалов, и в продолжение работ по химии и строению гибридных органических-неорганических фтороцирконатов и фторогафнатов впервые синтезирован и структурно исследован ряд фторидных комплексных соединений циркония и гафния, содержащих в качестве органического катиона протонированное гетероциклическое соединение 4-амино-1,2,4-триазол. Получены фторидные комплексные соединения циркония и гафния с различным отношением $\text{F}:\text{Zr}(\text{Hf})$ в твердом состоянии, лежащим в интервале 5—6.

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию кристаллической структуры гибридного пентафторогафната 4-амино-1,2,4-триазоля с отношением F:Hf = 5 состава $(C_2H_5N_4)HfF_5 \cdot 3H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения. Синтез исследованного соединения проводили следующим образом. К навеске HfO_2 (5,0 г), помещенной в платиновой чашке, добавляли 30 мл раствора фтористоводородной кислоты (1:1). Смесь при перемешивании нагревали на водяной бане до полного растворения осадка. Полученный раствор упаривали до образования обильного осадка, который некоторое время выдерживали на водяной бане для удаления избытка фтористоводородной кислоты. Затем полученный осадок растворяли при нагревании в 40 мл H_2O и к полученному раствору добавляли навеску 4-амино-1,2,4-триазола (2,0 г), взятую в отношении к HfO_2 1:1.

Далее полученный раствор упаривали примерно до половины первоначального объема и оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько дней кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом, промывали на воронке небольшим количеством ацетона и сушили на воздухе в течение 8—10 ч.

Индивидуальность синтезированного соединения устанавливали методами рентгенофазового и ИК спектроскопического анализов, а также многократным повторением синтеза при различных мольных отношениях исходных компонентов. Состав соединения $(C_2H_5N_4)[HfF_5(H_2O)_2] \cdot H_2O$ установлен при определении его кристаллической структуры.

Рентгеноструктурное исследование выполнено на дифрактометре Bruker KAPPA APEXII CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Сбор данных проведен комбинацией φ - и ω -сканирований в области полусферы обратного пространства при расстоянии кристалл—детектор 45 мм.

Поглощение рентгеновских лучей в образце учтено по индексам граней монокристалла.

Структура определена прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода углеродных атомов рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели "наездника". Положения остальных атомов водорода выявлены из синтеза разностной электронной плотности и уточнены с тепловыми параметрами, равными $1,5U_{eq}(O,N)$ молекул H_2O и аминогрупп, и $1,2U_{eq}$ атомов N триазольного цикла.

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены в пакете программ APEX2 [2]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [3]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы приведены в табл. 2, параметры водородных связей — в табл. 3. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 888107, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение $(C_2H_5N_4)[HfF_5(H_2O)_2] \cdot H_2O$ выделяется из раствора в виде хорошо ограненных средних по размеру кристаллов в интервале мольных отношений исходных компонентов 0,5—1:1. В обычных условиях кристаллы на воздухе устойчивы и могут храниться без изменения длительное время. Соединение умеренно растворимо в воде и может быть перекристаллизовано из водного раствора без изменения состава.

В асимметрической части структуры $(C_2H_5N_4)[HfF_5(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (I) содержатся две кристаллографически неэквивалентные формульные единицы (рис. 1). Структура построена из мономерных комплексных анионов $[HfF_5(H_2O)_2]^-$, катионов $(C_2H_5N_4)^+$ и кристаллизационных молекул H_2O . Пять атомов F и две молекулы H_2O , координированные атомом Hf, образуют вместе с центральным атомом координационный полиэдр, имеющий слегка искаженную пентагонально-бипирамидальную конфигурацию. В аксиальных позициях бипирамид атомов Hf(1) и Hf(2)

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Брутто-формула	$C_2H_{11}F_5HfN_4O_3$
Молекулярная масса	412,64
Температура, К	170(1)
Длина волны	MoK_{α} (0,71073 Å)
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$Pna2_1$
$a, b, c, \text{Å}$	15,2198(3), 6,7814(1), 19,0062(4)
$V, \text{Å}^3$	1961,66(6)
Z	8
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2,794
$\mu, \text{мм}^{-1}$	10,794
$F(000)$	1536
Форма кристалла	Призма (0,35×0,25×0,20 мм)
Область сбора данных по θ , град.	2,14—58,54
Интервалы индексов отражений	$-26 \leq h \leq 36, -16 \leq k \leq 15, -42 \leq l \leq 85$
Измерено отражений	49675
Независимых отражений	21477 ($R_{\text{int}} = 0,0244$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	18574
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Переменных уточнения	326
GOOF	1,018
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R1 = 0,0224, wR2 = 0,0467$
R -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0291, wR2 = 0,0485$
Коэффициент экстинкции	0,00412(4)
Остаточная электронная плотность (min / max), $e/\text{Å}^3$	-1,804 / 2,562

расположены атомы F(4) и F(5), F(9) и F(10) соответственно. Аксиальные углы F(4)—Hf(1)—F(5) и F(9)—Hf(2)—F(10) незначительно отличаются от 180° и равны $175,43(4)$ и $174,48(4)^\circ$ соответственно, что указывает на небольшое отклонение конфигурации бипирамид атомов Hf(1) и Hf(2) от идеальной. Экваториальные плоскости каждой из бипирамид образуют три атома фтора и две координированные молекулы воды.

Длины связей Hf—F с аксиальными атомами F бипирамид составляют $1,9700(10)$ и $2,0204(11)$ Å для атома Hf(1), $1,9721(10)$ и $2,0147(11)$ Å для атома Hf(2). Эти расстояния несколько меньше среднего значения длин связей Hf—F ($2,035(1)$, соответственно $2,034(1)$ Å) в экваториальной плоскости бипирамидальных комплексов атомов Hf(1) и Hf(2) (см. табл. 2).

В полиэдрах атомов Hf(1) и Hf(2) координированные молекулы H_2O отстоят от центрального атома на большем расстоянии, чем базальные атомы F. Длины связей атома Hf(1) с атомами O координированных молекул H_2O составляют $2,2129(13)$ и $2,2286(11)$ Å. Соответствующие длины связей Hf(2)—O равны $2,1957(14)$ и $2,2317(12)$ Å. Близкие значения ($2,178(3)$ и $2,199(3)$ Å) найдены в кристаллической структуре $HfF_4 \cdot 3H_2O$ [4] для длин связей атома Hf с координированными молекулами H_2O .

Строение катионов $(C_2H_5N_4)^+$ в структуре I представлено на рис. 1. В катионах $(C_2H_5N_4)^+$ протонирован гетероциклический атом азота N(3), соответственно N(7), и на них сосредоточен положительный заряд. Длины связей C—N и N—N в катионах имеют характерные для соответствующего типа связей значения (см. табл. 2) и хорошо согласуются с соответствующими длинами связей в катионе $(C_2H_5N_4)^+$ кристаллических структур $(C_2H_5N_4)(HC_2O_4)$ [5] и $(C_2H_5N_4) \times (HC_4O_4)$ [6].

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния и валентные углы в структуре I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Hf(1)—F(4)	1,9700(10)	Hf(2)—F(8)	2,0158(10)	N(3)—N(4)	1,367(2)
Hf(1)—F(3)	2,0187(10)	Hf(2)—F(7)	2,0399(10)	N(4)—C(1)	1,301(2)
Hf(1)—F(5)	2,0204(11)	Hf(2)—F(6)	2,0450(10)	N(5)—N(6)	1,4053(16)
Hf(1)—F(2)	2,0416(9)	Hf(2)—O(3)	2,1957(14)	N(6)—C(3)	1,3312(19)
Hf(1)—F(1)	2,0458(9)	Hf(2)—O(4)	2,2317(12)	N(6)—C(4)	1,363(2)
Hf(1)—O(2)	2,2129(13)	N(1)—N(2)	1,4035(17)	N(7)—C(3)	1,308(2)
Hf(1)—O(1)	2,2286(11)	N(2)—C(2)	1,3324(19)	N(7)—N(8)	1,357(2)
Hf(2)—F(9)	1,9721(10)	N(2)—C(1)	1,373(2)	N(8)—C(4)	1,302(2)
Hf(2)—F(10)	2,0147(11)	N(3)—C(2)	1,308(2)		
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
F(4)—Hf(1)—F(3)	88,07(5)	F(9)—Hf(2)—F(8)	87,40(5)	C(2)—N(2)—C(1)	106,98(13)
F(3)—Hf(1)—F(5)	89,19(5)	F(10)—Hf(2)—F(8)	90,40(5)	C(2)—N(2)—N(1)	123,89(14)
F(4)—Hf(1)—F(2)	95,90(5)	F(9)—Hf(2)—F(7)	99,86(5)	C(1)—N(2)—N(1)	129,13(13)
F(3)—Hf(1)—F(2)	76,62(4)	F(10)—Hf(2)—F(7)	84,54(5)	C(2)—N(3)—N(4)	111,61(13)
F(5)—Hf(1)—F(2)	87,02(5)	F(8)—Hf(2)—F(7)	76,84(4)	C(1)—N(4)—N(3)	104,49(15)
F(4)—Hf(1)—F(1)	93,02(5)	F(9)—Hf(2)—F(6)	92,07(5)	C(3)—N(6)—C(4)	106,60(13)
F(5)—Hf(1)—F(1)	86,89(5)	F(10)—Hf(2)—F(6)	86,59(5)	C(3)—N(6)—N(5)	124,67(13)
F(4)—Hf(1)—O(2)	91,39(5)	F(9)—Hf(2)—O(3)	85,68(7)	C(4)—N(6)—N(5)	128,72(13)
F(5)—Hf(1)—O(2)	92,88(5)	F(10)—Hf(2)—O(3)	98,93(7)	C(3)—N(7)—N(8)	111,77(13)
F(2)—Hf(1)—O(2)	71,31(4)	F(7)—Hf(2)—O(3)	71,69(4)	C(4)—N(8)—N(7)	104,10(16)
F(1)—Hf(1)—O(2)	70,43(4)	F(6)—Hf(2)—O(3)	71,02(5)	N(4)—C(1)—N(2)	110,25(16)
F(4)—Hf(1)—O(1)	88,81(5)	F(9)—Hf(2)—O(4)	87,99(5)	N(3)—C(2)—N(2)	106,67(14)
F(3)—Hf(1)—O(1)	71,67(4)	F(10)—Hf(2)—O(4)	86,51(5)	N(7)—C(3)—N(6)	106,70(14)
F(5)—Hf(1)—O(1)	86,86(5)	F(8)—Hf(2)—O(4)	72,07(4)	N(8)—C(4)—N(6)	110,81(18)
F(1)—Hf(1)—O(1)	70,24(4)	F(6)—Hf(2)—O(4)	70,47(4)		

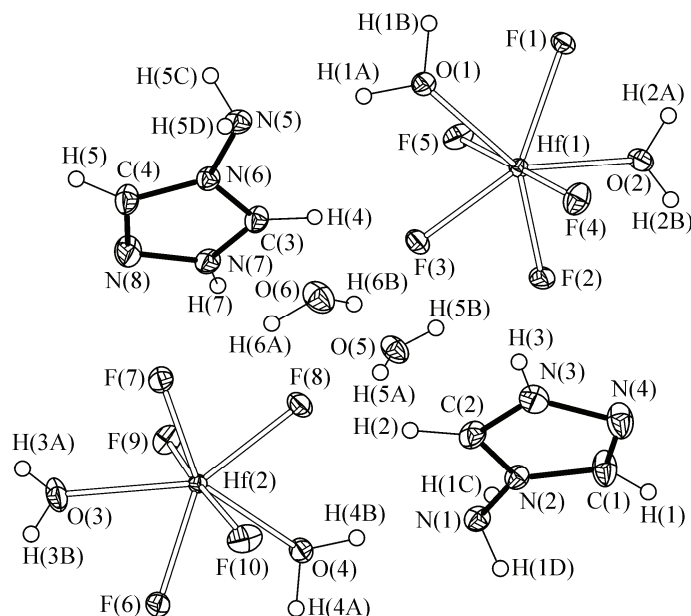


Рис. 1. Асимметрическая часть структуры I

Т а б л и ц а 3

Водородные связи в структуре I

Связь	Расстояние, Å			Угол DHA, град.
	D—H	H···A	D···A	
O(1)—H(1A)···N(5)	0,93(1)	1,96(2)	2,873(2)	166(3)
O(1)—H(1B)···O(5) ⁱ	0,94(1)	1,85(2)	2,697(2)	150(3)
O(2)—H(2A)···F(7) ⁱⁱ	0,83(2)	1,88(2)	2,684(2)	161(3)
O(2)—H(2B)···F(6) ⁱⁱⁱ	0,83(2)	1,77(2)	2,582(2)	167(4)
O(3)—H(3A)···F(1) ⁱⁱⁱ	0,84(2)	1,73(2)	2,551(2)	165(4)
O(3)—H(3B)···F(2) ^{iv}	0,83(2)	1,85(2)	2,646(2)	161(3)
O(4)—H(4A)···O(6) ^v	0,92(2)	1,80(2)	2,705(2)	165(3)
O(4)—H(4B)···N(1)	0,93(2)	1,96(2)	2,879(2)	173(3)
O(5)—H(5A)···F(8)	0,80(2)	1,96(2)	2,706(2)	156(4)
O(5)—H(5B)···F(2)	0,81(2)	2,07(2)	2,872(2)	171(4)
O(6)—H(6A)···F(7)	0,82(2)	2,07(2)	2,888(2)	171(4)
O(6)—H(6B)···F(3)	0,82(2)	1,98(2)	2,683(2)	144(3)
N(1)—H(1C)···F(1) ^{vi}	0,87(2)	2,13(2)	2,997(2)	172(3)
N(1)—H(1D)···F(4) ^v	0,88(2)	1,98(2)	2,837(2)	166(3)
N(3)—H(3)···F(5) ^{vii}	0,94(2)	1,73(2)	2,633(2)	159(3)
N(5)—H(5C)···F(9) ⁱ	0,87(2)	1,96(2)	2,819(2)	171(3)
N(5)—H(5D)···F(6) ^{viii}	0,84(2)	2,16(2)	2,980(2)	163(3)
N(5)—H(5D)···F(10) ^{viii}	0,84(2)	2,28(3)	2,765(2)	116(2)
N(7)—H(7)···F(10) ^{ix}	0,97(2)	1,68(2)	2,642(2)	171(3)
C(1)—H(1)···F(9) ^x	0,95	2,33	2,990(2)	126,2
C(2)—H(2)···F(8)	0,95	2,19	2,988(2)	140,7
C(3)—H(4)···F(3)	0,95	2,27	2,954(2)	128,4

Симметрические преобразования: ⁱ $x+1/2, -y+1/2, z$; ⁱⁱ $-x+3/2, y-1/2, z+1/2$;
ⁱⁱⁱ $-x+3/2, y+1/2, z-1/2$; ^{iv} $-x+1, -y+1, z-1/2$; ^v $x-1/2, -y+3/2, z$; ^{vi} $x-1/2,$
 $-y+1/2, z$; ^{vii} $x, y+1, z$; ^{viii} $x+1/2, -y+3/2, z$; ^{ix} $x, y-1, z$; ^x $-x+1, -y+1, z+1/2$.

Наличие в структуре I большого числа молекул H₂O и протонированных атомов азота способствует образованию разветвленной системы водородных связей (см. табл. 3, рис. 2).

Кристаллизационные молекулы H₂O(5) и H₂O(6) образуют с атомами F комплексного аниона одну среднюю по силе водородную связь (2,706(2), соответственно 2,683(2) Å), а вторую более слабую (2,872(2), соответственно 2,888(2) Å). Координированные молекулы H₂O участвуют в образовании водородных связей с различными акцепторами. Молекулы H₂O(2) и H₂O(3) образуют весьма прочные водородные связи 2,582(2), 2,684(2) Å, соответственно 2,551(2), 2,646(2) Å только с атомами F. Координированные молекулы H₂O(1) и H₂O(4) образуют одну водородную связь с аминным атомом азота (O(1)—H(1A)···N(5) 2,873(2), O(4)—H(4B)···N(1) 2,879(2) Å), а вторую более прочную водородную связь (O(1)—H(1B)···O(5)ⁱ 2,697(2), O(4)—H(4A)···O(6)^v 2,705(2) Å) с атомами O(5)ⁱ и O(6)^v кристаллизационных молекул воды, которые в данном случае выступают в качестве акцепторов.

Группы NH₂ и NH катиона наряду с молекулами H₂O участвуют в образовании водородных связей с атомами F аниона. Весьма прочные водородные связи (N(3)—H(3)···F(5)^{vii} 2,633(2) и N(7)—H(7)···F(10)^{ix} 2,642(2) Å) образуются с участием иминных атомов N(3) и N(7), на которых сосредоточен положительный заряд катиона. Водородные связи, образованные аминными

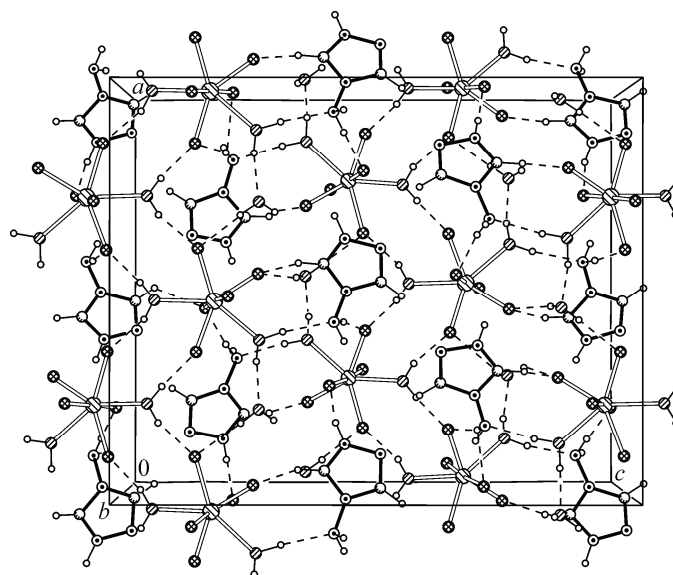


Рис. 2. Упаковка структурных единиц в I: вид вдоль оси *b*.
Водородные связи показаны штриховыми линиями

группами N(1)H₂ и N(5)H₂ с атомами F, более слабые (2,837(2) и 2,997(2), соответственно 2,819(2) и 2,980(2) Å) (см. табл. 3).

Дополнительное взаимодействие анионных и катионных единиц в структуре осуществляется за счет слабых водородных связей C—H...F [7] с длинами 2,990(2), 2,988(2) и 2,954(2) Å (см. табл. 3).

В исследованной кристаллической структуре гибридного фторогафната 4-амино-1,2,4-триазолия (C₂H₅N₄)[HfF₅(H₂O)₂]·H₂O впервые установлено образование мономерного пентагонально-бипирамидального комплексного аниона [HfF₅(H₂O)₂]⁻, содержащего две координированные молекулы H₂O. Мономерные комплексные анионы фторидных соединений Zr и Hf, содержащие координированные молекулы H₂O, ранее не были известны. Известно лишь единственное мономерное пентагонально-бипирамидальное фторидное комплексное соединение циркония [ZrF₄(dmsO)(H₂O)₂]·2H₂O [8], содержащее две координированные молекулы H₂O. Однако этот комплекс не анионный, а нейтральный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 17.
2. Bruker. APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2005.
3. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. – 2008. – **A64**. – P. 112.
4. Давидович Р.Л., Пушилин М.А., Логвинова В.Б., Герасименко А.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 3. – С. 488.
5. Matulková I., Němec I., Teubner K., Němec P., Mička Z. // J. Mol. Struct. – 2008. – **873**, N 1-3. – P. 46.
6. Yeşilel O.Z., Odabaşoğlu M., Büyükgüngör O. // J. Mol. Struct. – 2008. – **874**, N 1-3. – P. 151.
7. D'Orta E., Novoa J.J. // CrystEngComm. – 2008. – **10**, N 4. – P. 423.
8. Gao Y., Guery J., Jacoboni C. // Acta Crystallogr. – 1993. – **C49**, N 5. – P. 963.