

УДК 548.736:546.831'161

**НОВЫЕ ТИПЫ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПОЧЕЧНЫХ АНИОНОВ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ****Р.Л. Давидович¹, В.В. Ткачѳв², В.Б. Логвинова¹, В. Ставила³**¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: davidovich@ich.dvo.ru

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия³Сандийские национальные лаборатории, Ливермор, Калифорния, США

Статья поступила 6 ноября 2013 г.

С доработки — 26 марта 2014 г.

Определены кристаллические структуры впервые синтезированных комплексных фторидов циркония $(C_2H_5N_4)_2Zr_2F_{10} \cdot H_2O$ и $(H_3O)_3(NEt_4)_2Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$, в которых установлено образование новых типов строения полимерных цепочечных комплексных анионов. Две кристаллографически независимые зигзагообразные полимерные цепи $\infty(ZrF_5)^-$, составленные из пентагонально-бипирамидальных полиэдров атомов Zr, связанных общими ребрами F—F, образуют полимерный цепочечный комплексный анион в структуре $(C_2H_5N_4)_2Zr_2F_{10} \cdot H_2O$. Полимерный цепочечный комплексный анион в структуре $(H_3O)_3(NEt_4)_2Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ образован из тетраядерных фрагментов —Zr(1)F₇—Zr(2)F₈—Zr(3)F₈—Zr(4)F₇—, в которых полиэдры Zr(2)F₈ и Zr(3)F₈ объединены между собой общей треугольной гранью, а полиэдры Zr(1)F₇ и Zr(4)F₇ связаны с полиэдрами Zr(2)F₈ и Zr(3)F₈ посредством общих ребер. В полимерной цепи комплексного аниона $[Zr_4F_{21}]^{5-}$ тетраядерные фрагменты соединены друг с другом по общим ребрам. Разветвленной системой водородных связей N—H...O, N—H...F и O—H...F структурные фрагменты соединений объединены в трехмерные образования.

Ключевые слова: комплексный фторид циркония, 4-амино-1,2,4-триазол, гидроксоний, тетраэтиламмоний, кристаллическая структура, полимерная цепь, пентагональная бипирамида, тетраядерный фрагмент.

В кристаллических структурах комплексных фторидов циркония (гафния) реализуются большие координационные числа центрального атома — 6, 7 и 8 и разнообразные структурные мотивы: от мономерных до каркасных [1, 2]. Большая группа кристаллических структур комплексных фторидов циркония имеет полимерное цепочечное строение. Координационные полиэдры атомов циркония в структурах этих соединений преимущественно объединены друг с другом общими ребрами или общими ребрами и общими вершинами [1, 2]. Известен лишь один пример полимерного цепочечного аниона в структурах комплексных фторидов циркония (структура $(NH_2Et_2)ZrF_5$ [3]), в котором полиэдры связаны друг с другом общими треугольными гранями.

В рамках проводимого систематического исследования синтеза и строения комплексных фторидов переходных металлов IV группы Периодической системы, перспективных для применения в качестве катализаторов, сенсоров, магнетиков, для адсорбции и разделения газов, впервые синтезирована и структурно исследована большая группа фторидоцирконатов и фторидогафнатов с протонированными катионами алкиламмониевых оснований [4].

В продолжение этих исследований с целью получения новых данных по стереохимии богатого и интересного в стереохимическом плане класса неорганических комплексных фторидов [1, 2, 5] впервые синтезированы новые комплексные фториды циркония и гафния с протонированными катионами тетраэтиламмония и гетероциклического основания 4-амино-1,2,4-триазола. Исследуется их кристаллическая структура.

В [4] кратко сообщено о кристаллической структуре комплексного фторида циркония с катионом тетраэтиламмония $(\text{NEt}_4)\text{ZrF}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, имеющего цепочечное строение. Полимерный цепочечный комплексный анион $[\text{ZrF}_5]_n^{n-}$ в структуре $(\text{NEt}_4)\text{ZrF}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ образован из пентагонально-бипирамидальных координационных полиэдров атомов циркония, объединенных по общим ребрам. В кристаллической структуре фторида гафната 4-амино-1,2,4-триазолия $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4) \cdot [\text{HfF}_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6] впервые установлено образование нового типа фторидного мономерного пентагонально-бипирамидального комплексного аниона $[\text{HfF}_5(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ с пятью атомами фтора и двумя координированными молекулами воды.

Настоящее сообщение посвящено исследованию кристаллической структуры впервые синтезированных комплексных фторидов циркония с катионом 4-амино-1,2,4-триазолия $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)_2\text{Zr}_2\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и со смешанными катионами гидроксония и тетраэтиламмония $(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NEt}_4)_2\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений. Соединения $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)_2\text{Zr}_2\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NEt}_4)_2\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ синтезированы препаративным методом путем взаимодействия 4-амино-1,2,4-триазола $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ с тетраэтиламмония хлоридом $(\text{NEt}_4)\text{Cl}$ и раствором ZrO_2 во фтористо-водородной кислоте при мольном отношении исходных компонентов 1:2. Индивидуальность полученных соединений установлена методами рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурное исследование. Параметры элементарной ячейки исследованных кристаллов и трехмерный набор интенсивностей получены на дифрактометре Xcalibur (Agilent Technologies), укомплектованном CCD-камерой Eos (MoK_α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 200 К (I) и при 150 К (II). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов относительно F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы Н в структурах локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности и уточнены в процедуре модели наездника в изотропном приближении с коэффициентами 1,2 или 1,5. В структуре II атомы Н локализованы лишь в одном кристаллографически независимом катионе NEt_4^+ . В разупорядоченном катионе NEt_4^+ , молекулах воды и H_3O^+ локализовать атомы водорода не удалось. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программе SHELXTL [7].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы для I даны в табл. 2, длины водородных связей в структуре I приведены в табл. 3, а в табл. 4 — сопоставление длины концевых и мостиковых связей $\text{Zr}-\text{F}$ в полиэдрах атомов $\text{Zr}(1)-\text{Zr}(4)$ структуры II. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, были депонированы в CCDC под номерами 948600 (I) и 963514 (II), откуда могут быть свободно получены по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав синтезированных комплексных фторидов циркония $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)_2\text{Zr}_2\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и $(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NEt}_4)_2\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) был установлен методом рентгеноструктурного анализа. Окончательная формула соединения $(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NEt}_4)_2\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ установлена с учетом данных ИК спектроскопии. Наличие ионов H_3O^+ в синтезированном соединении II доказано методом ИК спектроскопии.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	C ₄ H ₁₂ F ₁₀ N ₈ OZr ₂	C ₁₆ H ₅₅ F ₂₁ N ₂ O ₆ Zr ₄
Молекулярная масса	560,66	1132,48
Температура, К	200(1)	150(1)
Длина волны, Å	MoK _α (0,71073)	MoK _α (0,71073)
Сингония	Ромбическая	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a, b, c</i> , Å	29,8929(10), 15,3326(4), 6,6758(2)	23,4159(7), 25,3880(5), 12,7120(3)
<i>V</i> , Å ³	3059,77(16)	7557,0(3)
<i>Z</i>	8	8
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	2,434	1,991
<i>μ</i> , мм ⁻¹	1,490	1,208
<i>F</i> (000)	2160	4472
Форма кристалла, размер, мм	Призма, 0,46×0,17×0,17	Призма, 0,57×0,50×0,45
Область сбора данных по <i>θ</i> , град.	2,99—34,50	2,86—34,3
Интервалы индексов	-47 ≤ <i>h</i> ≤ 47, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -5 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 40, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Измер. / независ. отражений	17677 / 6641	40262 / 16017
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5186	10706
Метод уточнения	УМНК	УМНК
Переменных уточнения	247	487
GOOF	1,173	1,124
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	0,0414, 0,0707	0,0630, 0,1156
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	0,0563, 0,0757	0,1024, 0,1333
Остаточная электронная плотность (min / max), е/Å ³	-2,391 / 1,561	-2,408 / 2,380

Комплексный фторид циркония (C₂H₅N₄)₂Zr₂F₁₀·H₂O имеет полимерную цепочечную структуру, образованную из двух типов зигзагообразных полимерных анионных цепей ∞(ZrF₅)⁻, катионов 4-амино-1,2,4-триазолия (C₂H₅N₄)⁺ и молекул кристаллизационной воды. Два кристаллографически независимых атома циркония в структуре образуют каждый свою отдельную полимерную цепь, ориентированную вдоль оси *c* кристалла.

Полиэдры обоих независимых атомов циркония в структуре представляют собой пентагональные бипирамиды, в экваториальных плоскостях которых расположены четыре мостиковых и один концевой атомы фтора. Апикальные позиции в полиэдре занимают концевые атомы фтора. Строение фрагментов полимерных цепей, образованных полиэдрами атомов Zr(1), соответственно Zr(2) структуры I, показано на рис. 1.

Полимерные цепи, образованные искаженными пентагональными бипирамидами, связанными общими ребрами F—F, содержатся в структурах (CH₇N₄)ZrF₅ [8, 9] и [Cu(OHMe)₂(μ-L)₂](ZrF₅)₂ (L = 4,4'-бипиридин-*N,N'*-диоксид) [10]. В отличие от I, в структурах (CH₇N₄)ZrF₅ и [Cu(OHMe)₂(μ-L)₂](ZrF₅)₂ атомы циркония эквивалентны и образуют однотипные полимерные цепи. Смешанные кристаллы K_{1,218}(NH₄)_{0,782}ZrF₆ [11], как и соединение I, также содержат полимерные цепи, образованные неэквивалентными атомами циркония. Однако в отличие от I в смешанных кристаллах K_{1,218}(NH₄)_{0,782}ZrF₆ полимерные цепи линейные и образованы из реберносвязанных додекаэдров.

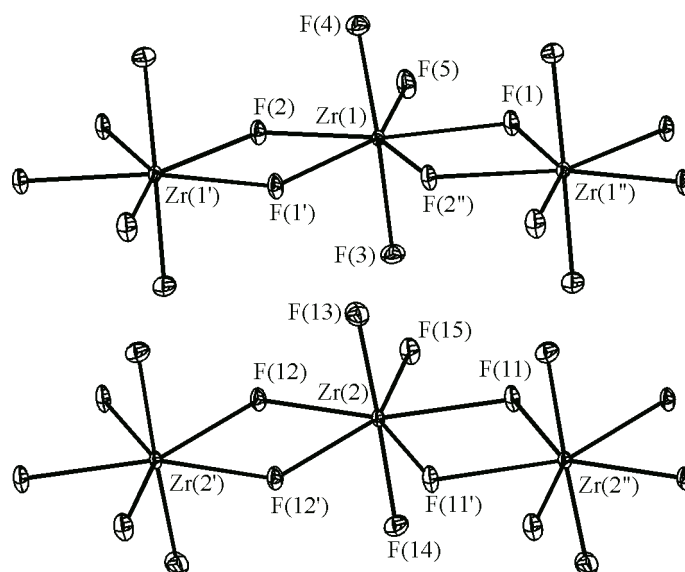


Рис. 1. Строение фрагментов полимерных цепей атомов Zr(1) и Zr(2) в структуре I

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град.) в структуре I

		Zr(1)			
Zr(1)—F(5)	1,969(1)	N(1)—C(2)	1,299(4)	N(11)—C(12)	1,311(5)
Zr(1)—F(4)	1,972(1)	N(1)—N(2)	1,367(5)	N(11)—N(12)	1,368(4)
Zr(1)—F(3)	1,978(1)	N(2)—C(1)	1,304(5)	N(12)—C(11)	1,306(4)
Zr(1)—F(2)	2,123(1)	N(3)—C(2)	1,336(4)	N(13)—C(12)	1,328(4)
Zr(1)—F(1)	2,133(1)	N(3)—C(1)	1,362(4)	N(13)—C(11)	1,358(4)
Zr(1)—F(1') ¹	2,153(1)	N(3)—N(4)	1,408(4)	N(13)—N(14)	1,410(4)
Zr(1)···F(2'') ²	2,160(1)				
Zr(1)···Zr(1') ¹	3,57816(18)				
Zr(1)—Zr(1'') ²	3,57820(18)				
F(4)—Zr(1)—F(3)	175,65(6)				
		Zr(2)			
Zr(2)—F(14)	1,964(1)	N(21)—C(22)	1,309(3)	O(3)—H(31)	0,72(4)
Zr(2)—F(13)	1,972(1)	N(21)—N(22)	1,375(3)	O(3)—H(32)	0,76(4)
Zr(2)—F(15)	1,982(1)	N(22)—C(21)	1,299(3)	O(4)—H(41)	0,75(3)
Zr(2)—F(12)	2,118(1)	N(23)—C(22)	1,334(3)		
Zr(2)—F(11)	2,140(1)	N(23)—C(21)	1,362(3)		
Zr(2)—F(12') ⁴	2,149(1)	N(23)—N(24)	1,408(3)		
Zr(2)—F(11'') ³	2,150(1)				
Zr(2)···Zr(2') ⁴	3,5527(4)				
Zr(2)···Zr(2'') ³	3,5855(4)				
F(14)—Zr(2)—F(13)	176,18(6)				

Симметрические преобразования: ¹ 3/2-x, 1-y, 1/2+z, ² 3/2-x, 1-y, -1/2+z, ³ -x, 1-y, 1-z, ⁴ -x, 1-y, 2-z.

Водородные связи (Å, град.) в структуре I

D—H...A	D—H	H...A	D...A	∠DNA	D—H...A	D—H	H...A	D...A	∠DNA
N(1)—H(1N)...O(4)	0,86	1,98	2,821	165	O(3)—H(31)...N(14) ⁴	0,72	2,14	2,849	170
N(4)—H(4)...N(22) ¹	0,95	2,47	3,221	135	O(3)—H(32)...N(4) ⁵	0,76	2,09	2,853	179
N(4)—H(4)...F(3) ²	0,95	2,21	2,989	138	O(4)—H(41)...F(15) ⁶	0,76	2,05	2,744	153
N(11)—H(11N)...O(4)	0,86	1,87	2,709	165	N(24)—H(241)...F(2) ⁷	0,96	2,31	3,042	132
N(14)—H(14)...F(13)	0,95	2,26	3,025	136	N(24)—H(241)...F(5) ⁷	0,96	2,40	3,216	142
N(14)—H(14)...N(22) ³	0,95	2,43	3,183	136	N(24)—H(242)...F(11)	0,96	2,37	3,162	139
N(21)—H(21N)...O(3)	0,86	1,96	2,794	162	N(24)—H(242)...F(15)	0,96	2,56	3,368	141

Симметрические преобразования: ¹ 1-x, 1-y, -z; ² 1/2-x, 1-y, z-1/2; ³ -x, 1-y, 1-z; ⁴ -x, 1-y, -z; ⁵ 1/2-x, 1-y, 1/2-z; ⁶ x, y, 1-z; ⁷ x, y, z-1.

В полиэдрах атомов Zr(1) и Zr(2) длины концевых связей Zr—F имеют близкие значения и лежат в интервале 1,969(1)—1,978(1) Å (1,964(1)—1,982(1) Å). Близкие значения имеют также и длины мостиковых связей 2,123(1)—2,160(1) Å (2,118(1)—2,150(1) Å). (В скобках приведены данные для полиэдра атома Zr(2)). Угол между аксиальными атомами фтора F—Zr—F в полиэдрах Zr(1) и Zr(2) составляет 175,65(6) и 176,18(6)° соответственно. В зигзагообразных полимерных цепях атомов Zr(1) и Zr(2) расстояние Zr...Zr между соседними полиэдрами равно 3,5782(2) и 3,5691(2) Å соответственно (см. табл. 2).

Из трех кристаллографически независимых катионов (C₂H₅N₄)⁺ (обозначенных A—C (рис. 2)) катионы A и B расположены в двух частных позициях в зеркальной плоскости (x 0,25 z) и имеют фактор заселенности 0,5 каждый. Катионы C с фактором заселенности 1 расположены в общей позиции. Катионы A, согласно [12], имеют *цис*-конформацию, а B и C — *транс*-конформацию.

Длины связей C—H, C—N, N—H и N—N в катионах A—C имеют характерные для таких типов связей в гетероциклических соединениях значения [13]. Средние значения длин связей N=C, N—N, N—NH₂ и N—C в катионах A—C равны 1,306(4), 1,370(4), 1,409(4) и 1,348(4) Å соответственно.

Две кристаллографически неэквивалентные молекулы воды в структуре I расположены в двух частных позициях с фактором заселенности 0,5 и отличаются тем, что в одной из них атомы водорода расположены в зеркальной плоскости с фактором заселенности 0,5, а в другой независимый атом водорода выходит из зеркальной плоскости в общую позицию.

В исследованной структуре I катионы (C₂H₅N₄)⁺ и молекулы H₂O участвуют в образовании разветвленной системы водородных связей типа N—H...O, O—H...N и O—H...F (см. табл. 3).

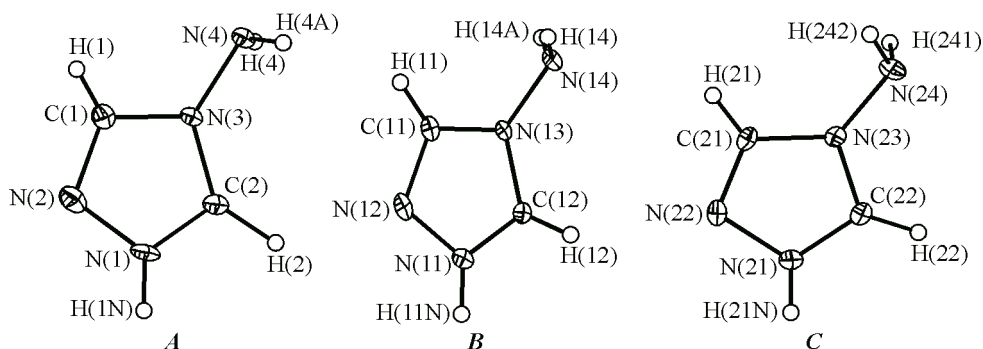


Рис. 2. Строение кристаллографически независимых катионов A—C в структуре I

Т а б л и ц а 4

Сопоставление длин концевых и мостиковых связей Zr—F
в полиэдрах атомов Zr(1)—Zr(4) структуры II

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Zr(1)—F _t		Zr(4)—F _t	
Zr(1)—F(5)	1,995(3)	Zr(4)—F(21)	1,982(3)
Zr(1)—F(6)	1,982(3)	Zr(4)—F(23)	1,984(3)
Zr(1)—F(7)	2,016(2)	Zr(4)—F(22)	2,005(3)
(Zr _{1,4} —F _t) _{ср} = 1,995(3) Å			
Zr—F _b между атомами Zr(1)—Zr(2)		Zr—F _b между атомами Zr(4)—Zr(3)	
Zr(1)—F(1)	2,072(2)	Zr(4)—F(1)	2,069(2)
Zr(1)—F(4)	2,101(2)	Zr(4)—F(2)	2,108(2)
(Zr _{1,4} —F _b) _{ср} = 2,088(2) Å			
Zr—F _b между атомами Zr(1)—Zr(1) ¹		Zr—F _b между атомами Zr(4)—Zr(4) ²	
Zr(1)—F(3)	2,1418(18)	Zr(4)—F(20)	2,1509(19)
Zr(1)—F(2)	2,1488(19)	Zr(4)—F(19)	2,1513(18)
(Zr _{1,4} —F _b) _{ср} = 2,148(2) Å			
Zr(2)—F _t		Zr(3)—F _t	
Zr(2)—F(12)	1,986(2)	Zr(3)—F(16)	1,981(3)
Zr(2)—F(11)	2,014(3)	Zr(3)—F(18)	2,006(3)
Zr(2)—F(13)	2,022(3)	Zr(3)—F(17)	2,021(3)
(Zr _{2,3} —F _t) _{ср} = 2,005(3) Å			
Zr—F _b между атомами Zr(2)—Zr(3)		Zr—F _b между атомами Zr(3)—Zr(2)	
Zr(2)—F(8)	2,153(3)	Zr(3)—F(8)	2,145(2)
Zr(2)—F(10)	2,159(3)	Zr(3)—F(10)	2,175(3)
Zr(2)—F(9)	2,179(3)	Zr(3)—F(9)	2,183(3)
(Zr _{2,3} —F _b) _{ср} = 2,166(3) Å			
Zr—F _b между атомами Zr(2)—Zr(1)		Zr—F _b между атомами Zr(3)—Zr(4)	
Zr(2)—F(4)	2,175(2)	Zr(3)—F(15)	2,162(2)
Zr(2)—F(1)	2,245(2)	Zr(3)—F(14)	2,269(2)
(Zr _{2,3} —F _b) _{ср} = 2,213(3) Å			
Расстояние Zr···Zr		Расстояние Zr···Zr	
Zr(1)···Zr(2)	3,5639(5)	Zr(3)···Zr(4)	3,5802(5)
Zr(1)···Zr(1) ¹	3,5861(7)	Zr(4)···Zr(4) ²	3,6062(7)
(Zr···Zr) _{ср} = 3,5841(6) Å			
Расстояние Zr(2)···Zr(3)			
Zr(2)···Zr(3)	3,3316(5)		

Сокращения: *t* — концевой, *b* — мостиковый; ^{1,2} — симметрично-эквивалентные атомы.

Иминные атомы азота гетероциклического кольца катионов *A*—C N(1), N(11) и N(21), на которых сосредоточен положительный заряд, образуют водородные связи с атомами кислорода молекул H₂O, причем эти связи N—H···O достаточно прочные (2,708(4)—2,820(4) Å). Молекулы H₂O, будучи акцептором водородных связей по отношению к группам N—H катионов, одновременно являются и донором H-связей. Молекула H₂O(3) образует две сравнительно прочные водородные связи с аминными атомами азота N(14) и N(4) катионов (2,847(4) и 2,852(4) Å),

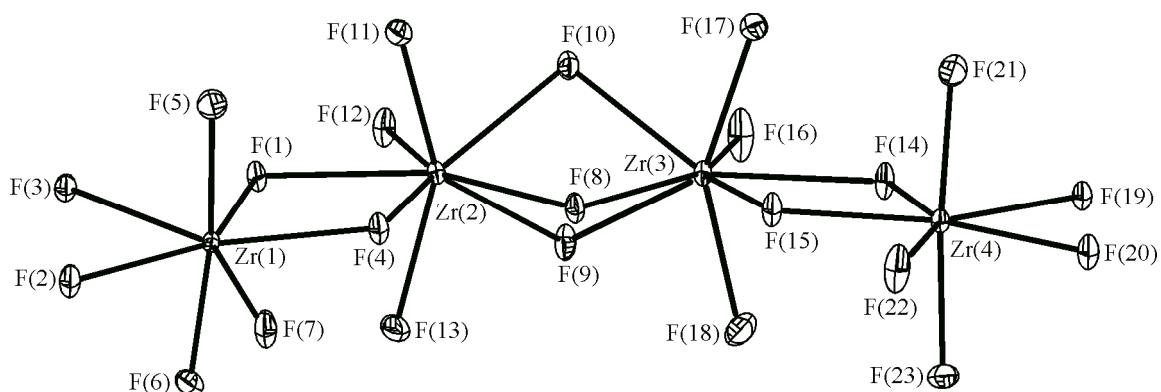


Рис. 3. Строение тетраэдрной группировки полимерного цепочечного комплексного аниона $[\text{Zr}_4\text{F}_{21}]_n^{5n-}$ в структуре **II**

а молекула $\text{H}_2\text{O}(4)$ образует лишь одну прочную водородную связь с атомом F(15) ($\text{O}(4) \cdots \text{F}(15)$ 2,744 (4) Å).

Кристаллическая структура $(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NEt}_4)_2\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**II**), как и структура $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)_2\text{Zr}_2\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**I**), также содержит полимерные цепочечные комплексные анионы. Однако строение полимерного цепочечного аниона в структуре **II** существенно отличается от строения полимерного комплексного аниона в структуре **I**.

Структура $(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NEt}_4)_2\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образована из полимерных комплексных анионов $[\text{Zr}_4\text{F}_{21}]_n^{5n-}$, катионов тетраэтиламония NEt_4^+ и гидроксония H_3O^+ и молекул кристаллизационной H_2O . В структуре $(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NEt}_4)_2\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ содержатся четыре кристаллографически независимых атома циркония: Zr(1), Zr(2), Zr(3) и Zr(4). Атомы Zr(1) и Zr(4) 7-координированные и образуют пентагонально-бипирамидальные координационные полиэдры. Атомы Zr(2) и Zr(3) 8-координированные. Координационные полиэдры атомов Zr(2) и Zr(3) представляют собой искаженные додекаэдры. Посредством общей треугольной грани полиэдры атомов Zr(2) и Zr(3) объединяются в биполиэдр $\text{Zr}_2\text{F}_{13}\text{F}_{3/2}$. В свою очередь биполиэдр $\text{Zr}_2\text{F}_{13}\text{F}_{3/2}$ посредством общих ребер соединяется с пентагонально-бипирамидальными полиэдрами атомов Zr(1) и Zr(4) с образованием 4-ядерной группировки $-\text{Zr}(1)\text{F}_7-\text{Zr}(2)\text{F}_8-\text{Zr}(3)\text{F}_8-\text{Zr}(4)\text{F}_7-$ (рис. 3). Посредством зеркальной плоскости скользящего отражения две тетраэдрные группировки объединяются в 8-членную цепочечную группу, которую можно представить как фрагмент строения полимерного цепочечного комплексного аниона $[\text{Zr}_4\text{F}_{21}]_n^{5n-}$ (см. рис. 3).

Длины концевых и мостиковых связей $\text{Zr}-\text{F}$ в полиэдрах атомов Zr(1)—Zr(4) сопоставлены в табл. 4. Анализ табл. 4 показывает, что в одинаковых по строению координационных полиэдрах атомов циркония соответствующие длины как концевых, так и мостиковых связей $\text{Zr}-\text{F}$ имеют весьма близкие значения. Среднее расстояние между атомами $\text{Zr} \cdots \text{Zr}$, связанными общим ребром, равно 3,584 Å, а расстояние между атомами Zr(2) \cdots Zr(3), объединенными общей треугольной гранью, составляет 3,332 Å (см. табл. 4).

Заряд полимерных анионных цепей $[\text{Zr}_4\text{F}_{21}]_n^{5n-}$ в структуре **II** компенсируется катионами NEt_4^+ и H_3O^+ . Один из катионов NEt_4^+ кристаллографически независимый. Второй разупорядоченный катион занимает позиции с фактором заселенности 0,5. Разделение ионов H_3O^+ и молекул H_2O в структуре проведено на основании анализа расстояний $\text{O} \cdots \text{O}$ и $\text{O} \cdots \text{F}$ возможных водородных связей, а также исходя из электронейтральности соединения.

Структуры комплексных фторидов циркония, содержащие полимерные цепочечные анионы, условно можно разделить на две группы. К первой группе отнесены структуры, в которых атомы циркония имеют одинаковое координационное число (КЧ) и соответственно одинаковые по конфигурации полиэдры. В кристаллических структурах комплексных фторидов циркония

с КЧ атома циркония 7 полимерные цепи составлены из пентагональных бипирамид, соединенных по общим ребрам, аналогично структуре $(\text{NEt}_4)\text{ZrF}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [4]. В полимерных цепочечных структурах комплексных фторидов циркония с КЧ атома $\text{Zr} = 8$ додекаэдрические полиэдры делят в цепи общие ребра [1, 2].

Ко второй группе комплексных фторидов циркония с полимерными цепочечными анионами отнесены кристаллические структуры с атомами циркония, имеющими КЧ 7 и 8 и образующими различные по конфигурации координационные полиэдры [1, 2]. В полимерной цепи комплексного аниона $[\text{Zr}_4\text{F}_{23}]^{7-}$ кристаллической структуры $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ [14] можно выделить 4-ядерный фрагмент $-(\text{Zr}(2)\text{F}_7-\text{Zr}(1)\text{F}_8-\text{Zr}(1)\text{F}_8-\text{Zr}(2)\text{F}_7)-$, строение которого отличается от строения аналогичного фрагмента в структуре **II**. Внутри фрагмента координационные полиэдры атомов циркония связаны друг с другом по общим ребрам. Общие вершины объединяют фрагменты в полимерную цепь.

В структурах комплексных фторидов циркония и гафния общей формулы $\text{MM}'_4\text{A}_3\text{F}_{17} \cdot 2\text{HF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{M}' = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{A} = \text{Zr}, \text{Hf}$) [15] содержатся полимерные цепи, образованные из 3-ядерных фрагментов $\text{A}(1)\text{F}_7-\text{A}(2)\text{F}_8-\text{A}(3)\text{F}_7$ ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Hf}$). Полиэдр $\text{A}(2)\text{F}_8$ объединяется с полиэдрами $\text{A}(1)\text{F}_7$ и $\text{A}(3)\text{F}_7$ по общим ребрам. Между собой 3-ядерные фрагменты объединяются в полимерную цепь, как и в структуре $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$, по общим вершинам. Сходную с $\text{MM}'_4\text{A}_3\text{F}_{17} \cdot 2\text{HF}$ полимерную цепочечную структуру имеет соединение $\text{LiCs}_4\text{Zr}_3\text{F}_{17} \cdot \text{HF}$ [16].

Полимерный комплексный анион в кристаллической структуре $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2](\text{Zr}_2\text{F}_{10}) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [17] также составлен из полиэдров ZrF_7 и ZrF_8 . Однако характер объединения этих полиэдров в структуре иной, чем в рассмотренных выше структурах. Два полиэдра $\text{Zr}(2)\text{F}_8$, обобществляя ребро $\text{F}-\text{F}$, образуют димер $\text{Zr}_2\text{F}_{14}\text{F}_{2/2}$. Посредством общих ребер два последовательных димера соединяются с двумя полиэдрами $\text{Zr}(1)\text{F}_7$, что приводит к образованию сдвоенных полимерных цепей $[\text{Zr}_2\text{F}_{10}]_n^{2n-}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование кристаллических структур **I** и **II** выявило новые типы строения полимерных цепочечных комплексных анионов в кристаллических структурах комплексных фторидов циркония: две кристаллографически независимые зигзагообразные полимерные анионные цепи $\infty(\text{ZrF}_5)^-$, образованные из пентагонально-бипирамидальных полиэдров атомов циркония, связанных общими ребрами $\text{F}-\text{F}$ в структуре **I**, и полимерные анионные цепи $[\text{Zr}_4\text{F}_{21}]_n^{5n-}$, образованные из тетраядерных фрагментов $-\text{Zr}(1)\text{F}_7-\text{Zr}(2)\text{F}_8-\text{Zr}(3)\text{F}_8-\text{Zr}(4)\text{F}_7-$, в которых полиэдры $\text{Zr}(2)\text{F}_8$ и $\text{Zr}(3)\text{F}_8$ объединяются между собой общей треугольной гранью, а пентагонально-бипирамидальные полиэдры $\text{Zr}(1)\text{F}_7$ и $\text{Zr}(4)\text{F}_7$ соединяются с полиэдрами $\text{Zr}(2)\text{F}_8$ и $\text{Zr}(3)\text{F}_8$ посредством общих ребер в структуре **II**. Между собой тетраядерные фрагменты в **II** объединяются общими ребрами. Соединение **II** является единственным известным к настоящему времени комплексным фторидом циркония, в структуре которого координационные полиэдры связаны друг с другом посредством общей грани и общими ребрами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давидович Р.Л. // Координац. химия. – 1998. – **24**, № 11. – С. 803 – 821. (Russ. J. Coord. Chem. – 1998. – **24**, N 11. – P. 751 – 758).
2. Davidovich R.L., Marinin D.V., Stavila V., Whitmire K.H. // Coord. Chem. Rev. – 2013. – **257**, N 21-22. – P. 3074 – 3088.
3. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Координац. химия. – 1990. – **16**, № 10. – С. 1340 – 1342.
4. Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Вестн. ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 17 – 27.
5. Давидович Р.Л. // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 4. – С. 243 – 255. (Russ. J. Coord. Chem. – 1999. – **25**, N 4. – P. 225 – 236).
6. Давидович Р.Л., Пушилин М.А., Логвинова В.Б., Герасименко А.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 4. – С. 696 – 701. (J. Struct. Chem. – 2013. – **54**, N 4. – P. 741 – 746).

7. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
8. *Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л.* // Координац. химия. – 1992. – **18**, № 6. – С. 576 – 579.
9. *Ross II C.R., Bauer M.R., Nielson R.M., Abrahams S.C.* // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**, N 5. – P. 841 – 848.
10. *Jia J., Blake A.J., Champness N.R. et al.* // Inorg. Chem. – 2008. – **47**, N 19. – P. 8652 – 8664.
11. *Герасименко А.В., Ткаченко И.А., Кавун В.Я. и др.* // Журн. неорганической химии. – 2006. – **51**, № 1. – С. 15 – 28.
12. *Daszkiewicz M., Marchewka M.K.* // J. Mol. Struct. – 2012. – **1017**. – P. 90 – 97.
13. *Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л. и др.* // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 1. – С. 110 – 116. (J. Struct. Chem. – 2013. – **53**, N 1. – P. 105 – 111).
14. *Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф.* // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 8. – С. 604 – 610. (Russ. J. Coord. Chem. – 1999. – **25**, N 8. – P. 562 – 568).
15. *Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Кавун В.Я. и др.* // Журн. неорганической химии. – 2004. – **49**, № 2. – С. 293 – 303. (Russ. J. Inorg. Chem. – 2004. – **49**, N 2. – P. 252 – 262).
16. *Герасименко А.В., Антохина Т.Ф., Сергиенко С.С.* // Координац. химия. – 1998. – **24**, № 11. – С. 822 – 824.
17. *Saada M.A., Maisonneuve V., Leblanc M., Hémon-Ribaud A.* // Solid State Sciences. – 2006. – **8**, N 1. – P. 104 – 108.