

УДК 548.736:546.831.4

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КУБИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ  
ГЕКСАФТОРИДОЦИРКОНАТА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$** **А.В. Герасименко, К.А. Гайворонская, Р.Л. Давидович, Н.А. Диденко***Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

E-mail: gerasimenko@ich.dvo.ru

*Статья поступила 25 сентября 2015 г.*

Методами рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа проведено исследование гексафторидоцирконата тетраметиламмония  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ . В интервале температур 96—110 °С кристаллы претерпевают обратимый фазовый переход от низкотемпературной тригональной модификации (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) в высокотемпературную кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Кубическая фаза построена из правильных октаэдров  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$  и тетраэдрических катионов  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ , связанных ионными взаимодействиями и водородными связями  $\text{C}—\text{H}\cdots\text{F}$ .

DOI: 10.15372/JSC20160615

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, комплексный фторид, цирконий, полиморфная модификация, фазовый переход.

В работе [ 1 ] представлены результаты комплексного исследования гексафторидоцирконата тетраметиламмония, сольватированного аддуктом  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$ :  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6\cdot(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF})$  (I) и десольватированного соединения  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$  (II). Соединение II может быть получено в виде поликристаллического образца при термодеструкции I или в виде монокристаллов при перекристаллизации I из водного раствора. При комнатной и низких температурах соединение II имеет псевдокубическую ромбоэдрическую элементарную ячейку (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) и изоструктурно соединениям  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{OsF}_6$  [ 2 ] и  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{TiF}_6$  [ 3 ]. Исходя из изоструктурности этих соединений, мы полагали, что, как и в  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{OsF}_6$  и  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{TiF}_6$ , в II также может существовать высокотемпературный фазовый переход в фазу с более высокой симметрией [ 1 ]. Настоящее сообщение посвящено термогравиметрическому и высокотемпературному структурному исследованию соединения  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ .

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы II были получены перекристаллизацией  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6\cdot(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF})$  из водного раствора.

**Дифференциально-термический анализ II** проведен на дериватографе Q-1000 MOM в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2,5 град./мин и массе навесок 100 мг (в интервале температур 20—560 °С) и 260 мг (в интервале температур 20—200 °С). В качестве эталона сравнения использовали прокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**РСА** монокристаллов  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$  выполнен на дифрактометре BRUKER Карра APEX2 ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор) при температуре 125(1) °С (III). Поглощение рентгеновских лучей в образце учтено по эквивалентным отражениям. Структура определена

## Кристаллографические данные, параметры дифракционного эксперимента и уточнения структуры III

Параметр	Значение
Формула	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$
Молекулярная масса	353,51
Температура, К	398(1)
Пр. группа	$Fm\bar{3}m$
$a$ , Å	11,6690(8)
$V$ , Å <sup>3</sup> ; $Z$	1588,9(2); 4
$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup> ; $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,478; 0,736
$F(000)$	720
Размер кристалл, мм	0,25×0,20×0,15
Диапазон $\theta$ , град.	5,80—30,64
Число измер. отраж. / независ. отраж. / отраж. с $I > 2\sigma(I)$	9291 / 160 / 160 ( $R_{\text{int}} = 0,0157$ )
Число уточняемых параметров; GOOF	12; 1,271
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R1 = 0,0186$ ; $wR2 = 0,0587$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0186$ ; $wR2 = 0,0587$
Коэф. экстинкции	0,007(2)
Остаточная электронная плотность (min / max), е/Å <sup>3</sup>	-0,217 / 0,171
Номер депозита CCDC	1425367

прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении неводородных атомов. Атом водорода локализован из разностного синтеза электронной плотности и уточнен с тепловым параметром, равным  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$ . Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам APEX2 [4]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [5]. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры приведены в таблице; CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Термическое поведение II.** При нагревании поликристаллического образца  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$  на кривой ДТА в области 96—110 °С фиксируется слабый эндотермический эффект (рис. 1, врезка), не связанный с изменением массы и соответствующий полиморфному фазовому переходу. С заметной скоростью термическое разложение данного соединения начинается при 320 °С и характеризуется постепенной убылью массы в температурном интервале 320—390 °С, а выше 390 °С — значительным выходом летучих продуктов. Узкий интенсивный экзоэффект, обусловленный термоокислительной деструкцией

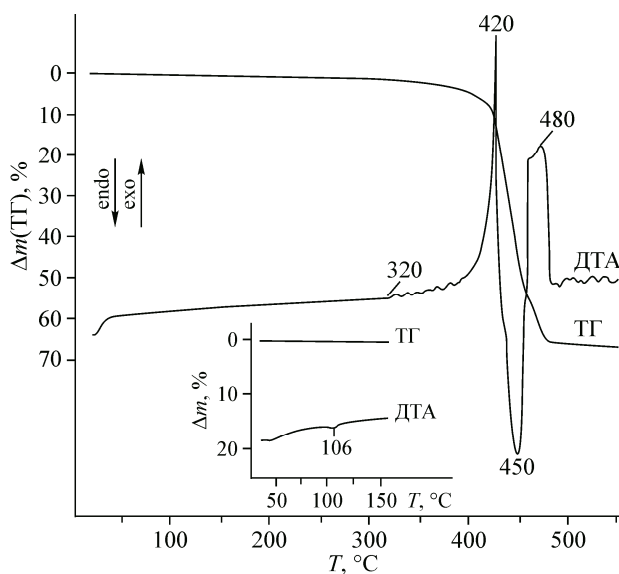


Рис. 1. Кривые нагревания соединения  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$  (на врезке приведены фрагменты кривых ДТА и ТГ в области температур 20—200 °С)

органической части соединения, перекрывается с интенсивным эндотермическим эффектом (экстремум при 450 °С) термолитиза образовавшихся продуктов. Экзоэффект при 480 °С, вероятно, связан с выгоранием карбонизованного остатка. Конечным продуктом разложения соединения при 560 °С является  $ZrO_2$  (моноклинный). Общая убыль массы составляет 66,0 % ( $\Delta m_{расч} = 65,16$  %).

**Кристаллическая структура III.** Как отмечалось выше, при комнатной и низких температурах соединение  $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$  имеет ромбоэдрическую элементарную ячейку (пр. гр.  $R\bar{3}$ ), построено из дискретных комплексных анионов  $[ZrF_6]^{2-}$  и катионов тетраметиламмония  $N(CH_3)_4^+$  (ТМА). Атомы Zr и N расположены на поворотных осях третьего порядка и имеют практически правильные координационные полиэдры: октаэдр и тетраэдр соответственно. Наблюдаемый на термограмме фазовый переход при температурах 9—110 °С (см. рис. 1) соответствует фазовому переходу низкотемпературной фазы в высокотемпературную кубическую фазу  $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Фазовый переход является обратимым и происходит без разрушения монокристалла.

В кубической фазе атомы циркония и азота имеют правильные координационные полиэдры: октаэдр  $[ZrF_6]^{2-}$  и тетраэдр  $N(CH_3)_4^+$  соответственно. Длина связи  $Zr(1)-F(1)$  равна 1,974(2) Å и  $N(1)-C(1)$  — 1,484(4) Å. Контакт  $H(1)\cdots F(1)$  длиной 2,51(2) Å отнесен к слабой водородной связи  $C(1)-H(1)\cdots F(1)^i$  [ $^i -y, x, z$ ] { $C(1)-H(1) = 0,92(2)$  Å,  $C(1)\cdots F(1)^i = 3,425(2)$  Å,  $\angle C(1)H(1)F(1)^i = 180(4)^\circ$ } [6], связывающей катионы и анионы в структуре. Комплексные анионы и катионы объединены в трехмерную постройку водородными связями  $C-H\cdots F$  и ионными взаимодействиями (рис. 2). Переход от кубической фазы в ромбоэдрическую сопровождается небольшим удлинением телесной диагонали куба и вращением октаэдра  $[ZrF_6]$  и тетраэдра  $N(CH_3)_4$  вокруг тригональной оси  $c$  на углы  $\varphi_0 = 13,09(5)^\circ$  и  $\varphi_1 = 11,4(1)^\circ$  соответственно ( $T = -100(2)$  °С [1]).

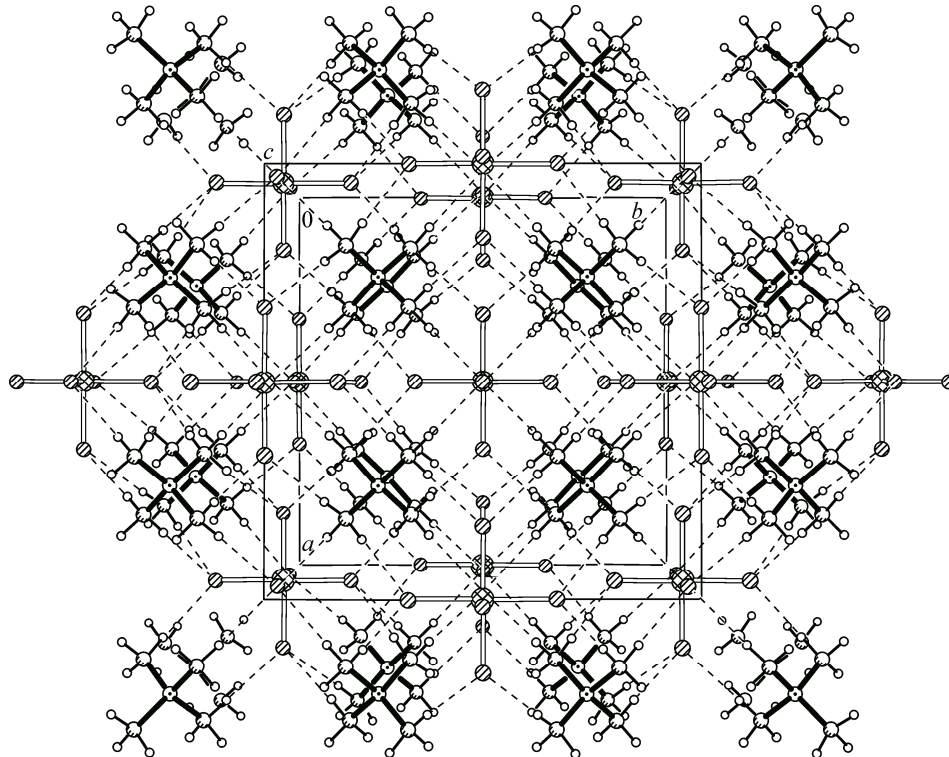


Рис. 2. Строение кубической фазы соединения  $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$  ( $C-H\cdots F$ -связи показаны штриховыми линиями)

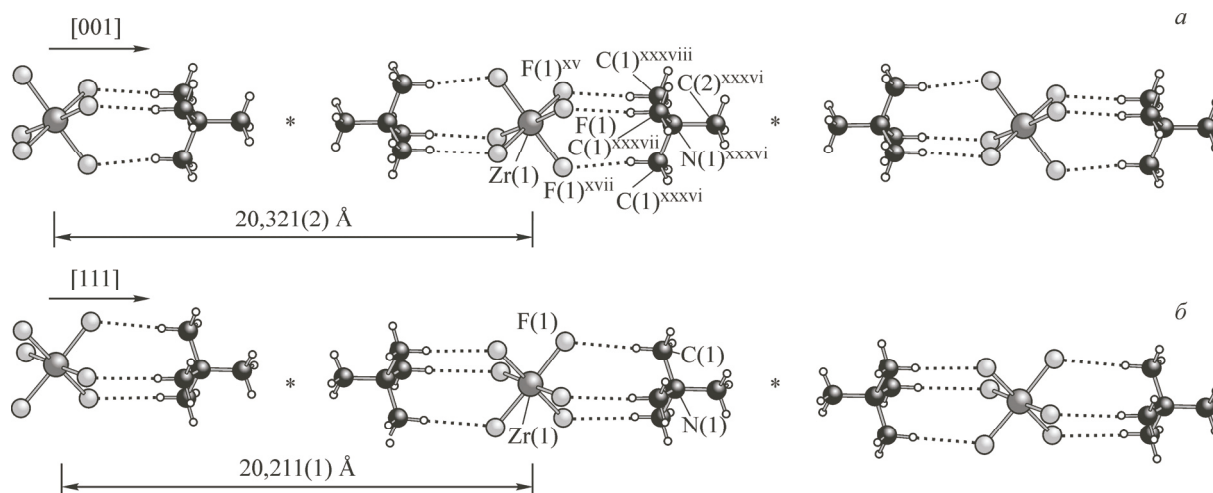


Рис. 3. Упаковка структурных единиц вдоль направлений  $[0\ 0\ 1]$  и  $[1\ 1\ 1]$  соответственно в тригональной (а)  $[1\ 1]$  и кубической (б) модификациях соединения  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$ . (Звездочками отмечены позиции центров полостей; связи  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$  показаны точечными линиями)

Одной из особенностей структурной упаковки низкотемпературной фазы соединения **II** является наличие в ячейке полостей объемом  $32\ \text{\AA}^3$  [ 1, 7 ], образовавшихся на месте удаленных из **I** молекул аддукта ( $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$ ). Полости расположены таким образом, что вдоль оси  $c$  они чередуются с катионами и анионами по закону: ...ТМА... $\text{ZrF}_6$ ...ТМА...void...ТМА... $\text{ZrF}_6$ ...ТМА...void... (рис. 3). Практически идентичная картина в расположении структурных единиц наблюдается в исследованной кубической структуре **III**, в которой чередование катионов, анионов и полостей наблюдается вдоль направления  $[1\ 1\ 1]$ , а объем соответствующей полости равен  $43\ \text{\AA}^3$  с центром в начале координат. Можно отметить, что в кубической модификации соединения  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{TiF}_6$  [ 8 ] при температуре  $160\ ^\circ\text{C}$  объем аналогичной полости равен  $36\ \text{\AA}^3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Дальневосточного отделения Российской академии наук (грант № 15-I-3-026).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Logvinova V.B. et al. // J. Fluor. Chem. – 2013. – **149**. – P. 42.
2. Küppers H., Göbel O., Bruhn C., Schmahl W.W. // Z. Kristallogr. – 2001. – **216**. – P. 354.
3. Göbel O.F., van Hummel G.J., ten Elshof J.E. // Z. Kristallogr. – 2011. – **226**. – P. 78.
4. APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2010.
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.
6. D'Oria E., Novoa J.J. // CrystEngComm. – 2008. – **10**. – P. 423.
7. Spek A.L. // Acta Crystallogr. – 2009. – **D65**. – P. 148.
8. Göbel O.F., ten Elshof J.E., Schreurs A.M.M. // Z. Kristallogr. – 2011. – **226**. – P. 748.