

УДК 548.736:546.83'161

**СТРОЕНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ
КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ
С КАТИОНОМ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛИЯ ($C_2H_5N_4$)₂MF₆ (M = Zr, Hf, Zr_xHf_{1-x})**

А.В. Герасименко, Р.Л. Давидович, М.А. Пушилин, В.Б. Логвинова

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: gerasimenko@ich.dvo.ru

Статья поступила 13 октября 2014 г.

С доработки — 23 декабря 2014 г.

Впервые синтезированы и структурно исследованы новые гибридные органически-неорганические комплексные фториды циркония и гафния с катионом 4-амино-1,2,4-триазолия ($C_2H_5N_4$)₂MF₆ (M = Zr, Hf, Zr_xHf_{1-x}), кристаллизующиеся в двух полиморфных модификациях: моноклинной ($P2_1/n$, $Z = 4$) и триклинной ($P\bar{1}$, $Z = 2$). Структуры обеих модификаций построены из связанных водородными связями N—H \cdots F и C—H \cdots F катионов 4-амино-1,2,4-триазолия, протонированных по атому азота в положении 1, и комплексных анионов [M₂F₁₂]⁴⁻ – центросимметричных димеров образованных из реберно-связанных пентагональных бипирамид MF₇ (M = Zr, Hf, Zr_xHf_{1-x}). Установлено, что в исследованных структурах катионы 4-амино-1,2,4-триазолия присутствуют одновременно в виде *цис*- и *транс*-конформеров. Обсуждается характер упаковки структурных единиц в элементарных ячейках исследованных кристаллов, а также строение нейтральной и протонированной форм 4-амино-1,2,4-триазола.

DOI: 10.15372/JSC20150820

Ключевые слова: синтез, кристаллическая структура, комплексный фторид, цирконий, гафний, полиморфная модификация, конформер, 4-амино-1,2,4-триазол.

Интерес к комплексным фторидам циркония и гафния обусловлен обнаружением во многих соединениях этого класса ценных функциональных свойств, что позволило предложить их применение в качестве ионных проводников [1–3], сегнетоэлектриков [4], люминофоров [5, 6]. Созданные на основе фторидных соединений циркония фтороцирконатные стекла благодаря их высокой оптической прозрачности нашли применение для создания оптических телекоммуникационных устройств, оптических волокон, оптических усилителей и датчиков [7]. Синтез соединений с протонированными катионами гетероциклических оснований, содержащими большое число связей N—N и C—N, представляет определенный интерес в связи с их потенциальной высокой энергоемкостью.

Образование нового типа фторидного мономерного пентагонально-бипирамидального комплексного аниона [HfF₅(H₂O)₂]⁻ с пятью атомами F и двумя координированными молекулами H₂O установлено в комплексном фториде гафния с катионом 4-амино-1,2,4-триазолия ($C_2H_5N_4$)[HfF₅(H₂O)₂]⁻·H₂O [8]. Новый тип строения полимерного цепочечного комплексного аниона, образованного из двух кристаллографически независимых зигзагообразных полимерных цепей (ZrF₅)_∞⁻, составленных из пентагонально-бипирамидальных полиэдров атомов Zr, связанных общими ребрами F—F, выявлен в кристаллической в структуре комплексного фторида циркония ($C_2H_5N_4$)₂Zr₂F₁₀·H₂O [9].

В настоящей работе описаны синтез и строение пяти новых комплексных фторидов циркония и гафния — гексафторидоцирконата, гексафторидогафната и гексафторидоцирконата-гафната 4-амино-1,2,4-триазоля: $(C_2H_5N_4)_2ZrF_6$ (I, II), $(C_2H_5N_4)_2HfF_6$ (III), $(C_2H_5N_4)_2Zr_{0,79}Hf_{0,21}F_6$ (IV) и $(C_2H_5N_4)_2Zr_{0,82}Hf_{0,18}F_6$ (V), кристаллизующихся в двух полиморфных модификациях: моноклинной (I и IV) и триклинной (II, III и V). В рамках одной модификации исследованные кристаллы изоструктурные, поэтому основное обсуждение строения будет уделено соединениям I и II и справедливо для соединения III и твердых растворов IV и V. Как показали рентгеноструктурные исследования, кристаллы I—V не имеют фазовых переходов в температурном интервале 173–296 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений. Исследованные комплексные фториды циркония и гафния I—III синтезировали препаративным методом путем взаимодействия 4-амино-1,2,4-триазола $C_2H_4N_4$ и раствора ZrO_2 (HfO_2) во фтористоводородной кислоте при различных мольных отношениях исходных компонентов. Навеску ZrO_2 (HfO_2) растворяли при нагревании и перемешивании в 15 мл 40%-го водного раствора HF до их полного растворения. Для удаления избытка HF прозрачный раствор упаривали до образования осадка, который затем растворяли в 20 мл H_2O . К полученному раствору добавляли рассчитанное количество 4-амино-1,2,4-триазола, растворенного в 15 мл H_2O . Раствор упаривали до половины первоначального объема и оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшийся через несколько суток кристаллический осадок отделяли фильтрованием под вакуумом и сушили на воздухе в течение нескольких часов. Индивидуальность полученных соединений устанавливали методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Соединения II и III образуются в интервале мольных отношений 4-амино-1,2,4-триазола: ZrO_2 (HfO_2) 2—5:1, а соединения I при отношении 4-амино-1,2,4-триазола: ZrO_2 12:1. Кристаллы IV и V получены совместной кристаллизацией из водного раствора I и III соответственно II и III, взятых в мольном отношении 0,8:0,2 и 0,85:0,15 соответственно.

Рентгеноструктурные исследования. Все исследованные кристаллы были прозрачные, бесцветные и хорошо ограненные. Наборы интенсивностей рентгеновских отражений получены на дифрактометре BRUKER Каппа APEX2 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Для всех образцов введено поглощение рентгеновских лучей с учетом огранки монокристаллов. Структуры решены прямым методом и уточнены МНК в анизотропном приближении неводородных атомов. Атомы водорода аминогрупп и пиррольных атомов азота в гетероциклах локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнены с тепловыми параметрами, равными $1,5U_{eq}$ и $1,2U_{eq}$ (N) соответственно. Остальные водородные атомы помещены в геометрически рассчитанные позиции. Атомы циркония и гафния в структурах IV и V уточнены, предполагая равенство их позиционных и тепловых параметров. Уточненные значения коэффициентов заселения атомами циркония собственных позиций равны 0,7923(2) и 0,8168(8) соответственно для кристаллов IV и V. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам APEX2 [10]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [11]. Основные кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей — в табл. 2 и 3. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, были депонированы в CCDC, откуда могут быть свободно получены по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллические структуры моноклинной и триклинной модификаций соединений I—V имеют близкое строение. Асимметрические части элементарных ячеек содержат по одной формульной единице. Соединения построены из объединенных водородными связями комплексных анионов $[M_2F_{12}]^{4-}$ ($M = Zr, Hf, Zr_xHf_{1-x}$) и монопротонированных катионов 4-амино-1,2,4-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры дифракционных экспериментов и уточнения структур I—V

Параметр	I	II	III	IV	V
Формула	(C ₂ H ₅ N ₄) ₂ ZrF ₆	(C ₂ H ₅ N ₄) ₂ ZrF ₆	(C ₂ H ₅ N ₄) ₂ HfF ₆	(C ₂ H ₅ N ₄) ₂ Zr _{0,79} Hf _{0,21} F ₆	(C ₂ H ₅ N ₄) ₂ Zr _{0,82} Hf _{0,12} F ₆
Молекулярная масса	375,42	375,42	462,69	393,55	391,41
Температура, К	173(1)	170(1)	170(1)	173(1)	173(1)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	8,7076(1), 9,0761(2), 15,1466(2)	8,06930(9), 8,5968(1), 9,6411(1)	8,0654(3), 8,5708(3), 9,6167(3)	8,7025(2), 9,0762(2), 15,1367(3)	8,0666(2), 8,5874(2), 9,6368(2)
α , β , γ , град.	100,252(1),	68,812(4), 77,198(4), 74,560(4)	68,929(1), 77,217(1), 74,579(1)	100,278(1),	68,848(1), 77,185(1), 74,560(1)
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	1177,94(3); 4	595,21(1); 2	592,13(4); 2	1176,40(4); 4	594,21(2); 2
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	2,117	2,095	2,595	2,222	2,188
μ , мм ⁻¹	1,015	1,004	8,889	2,664	2,444
<i>F</i> (000)	736	368	432	762,6	379,7
Размер кристалла, мм	0,49×0,37×0,24	0,45×0,30×0,30	0,38×0,26×0,25	0,43×0,33×0,23	0,43×0,30×0,21
Диапазон θ , град.	2,73—52,65	2,29—51,55	2,29—55,55	2,38—52,12	2,86—45,01
Число измер. / независ. отражений	51829 / 13682	30276 / 12450	47156 / 14208	48915 / 13479	17549 / 9538
Число отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	12208 (<i>R</i> _{int} = 0,0147)	11519 (<i>R</i> _{int} = 0,0159)	13368 (<i>R</i> _{int} = 0,0203)	11926 (<i>R</i> _{int} = 0,0163)	9081 (<i>R</i> _{int} = 0,0137)
Число уточняемых параметров / GOOF	191 / 1,036	191 / 1,025	190 / 1,086	192 / 1,011	192 / 1,037
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)	<i>R</i> 1 = 0,0174, <i>wR</i> 2 = 0,0474	<i>R</i> 1 = 0,0192, <i>wR</i> 2 = 0,0478	<i>R</i> 1 = 0,0167, <i>wR</i> 2 = 0,0407	<i>R</i> 1 = 0,0159, <i>wR</i> 2 = 0,0379	<i>R</i> 1 = 0,0146, <i>wR</i> 2 = 0,0372
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> 1 = 0,0209, <i>wR</i> 2 = 0,0489	<i>R</i> 1 = 0,0219, <i>wR</i> 2 = 0,0491	<i>R</i> 1 = 0,0184, <i>wR</i> 2 = 0,0412	<i>R</i> 1 = 0,0200, <i>wR</i> 2 = 0,0390	<i>R</i> 1 = 0,0158, <i>wR</i> 2 = 0,0377
Коэф. экстинкции	0,0033(6)	0,0304(9)	Не уточняли	0,0083(2)	0,126(2)
Остаточная электронная плотность (min / max), е/Å ³	-0,520 / 0,575	-0,589 / 0,757	-2,178 / 3,608	-0,483 / 0,600	-0,565 / 0,592
Номер депозита CCDC	1017492	1017493	1017494	1017495	1017496

триазолия (C₂H₅N₄)⁺ (рис. 1). Координационным полиэдром атомов М является незначительно искаженная пентагональная бипирамида с атомами фтора в вершинах. Комплексные анионы представляют собою centrosymmetric димеры, образованные из объединенных по общему ребру двух пентагональных бипирамид. Геометрические параметры димеров моноклинной и триклинной модификаций очень близки (см. табл. 2). К основным отличиям в моноклинных структурах можно отнести более длинные мостиковые связи Zr—F (2,1729(3), 2,1794(3) Å / 2,1601(3), 2,1633(3) Å) соответственно для структур I/II) и межатомные расстояния Zr...Zr (3,6687(1)/3,6305(1) Å), а также большее искажение Zr-полиэдра в триклинной модификации в направлении одношапочного октаэдра (выход атома F(3) *транс*-расположенного к обобществленному ребру F(1)···F(1)¹ из плоскости F(1)F(1)¹F(4)F(2) равен 0,3010(6) в I и 0,6507(5) Å в II.

Асимметрические части структур содержат по два катиона 4-амино-1,2,4-триазолия, протонированных по атому азота в положении 1. За исключением двух атомов водорода аминогрупп, все остальные атомы в катионах и неподеленные пары электронов атомов N аминогрупп расположены в одной плоскости. Такая конфигурация соответствует наиболее стабильной геометрии как нейтральной молекулы 4-амино-1,2,4-триазола, так и катиона 4-амино-1,2,4-три-

Т а б л и ц а 2

Длины связей М—F (М—Zr, Hf, Zr_xHf_{1-x}) в структурах I—V

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
I				II			
Zr(1)···Zr(1) ⁱ	3,6687(1)	Zr(1)—F(3)	2,0509(3)	Zr(1)···Zr(1) ⁱ	3,6305(1)	Zr(1)—F(3)	2,0626(3)
Zr(1)—F(5)	1,9766(3)	Zr(1)—F(4)	2,0998(3)	Zr(1)—F(5)	1,9973(3)	Zr(1)—F(4)	2,0653(3)
Zr(1)—F(6)	1,9957(3)	Zr(1)—F(1)	2,1729(3)	Zr(1)—F(6)	2,0051(3)	Zr(1)—F(1)	2,1601(3)
Zr(1)—F(2)	2,0161(3)	Zr(1)—F(1) ⁱ	2,1794(3)	Zr(1)—F(2)	2,0073(3)	Zr(1)—F(1) ⁱ	2,1633(3)
III				IV			
Hf(1)···Hf(1) ⁱ	3,6082(1)	Hf(1)—F(3)	2,0484(6)	M(1)···M(1) ⁱ	3,6595(1)	M(1)—F(3)	2,0511(3)
Hf(1)—F(5)	1,9887(6)	Hf(1)—F(4)	2,0551(6)	M(1)—F(5)	1,9762(3)	M(1)—F(4)	2,0964(3)
Hf(1)—F(6)	1,9967(6)	Hf(1)—F(1)	2,1464(6)	M(1)—F(6)	1,9938(3)	M(1)—F(1)	2,1685(3)
Hf(1)—F(2)	2,0030(6)	Hf(1)—F(1) ⁱ	2,1494(5)	M(1)—F(2)	2,0159(3)	M(1)—F(1) ⁱ	2,1736(3)
V							
M(1)···M(1) ⁱ	3,6216(1)	M(1)—F(3)	2,0599(4)	M(1)—F(6)	2,0027(4)	M(1)—F(1)	2,1554(4)
M(1)—F(5)	1,9948(4)	M(1)—F(4)	2,0630(4)	M(1)—F(2)	2,0062(4)	M(1)—F(1) ⁱ	2,1587(4)

Симметрические преобразования: для I и IV: $i-x, -y, 1-z$; для II, III и V: $i-x, -y+2, 1-z$.

азолия [12, 13]. Основное отличие катионов в исследованных структурах заключается в пространственной ориентации атомов водорода аминных групп (см. рис. 1). В одном из катионов (катион A) атомы водорода ориентированы в направлении протонированного атома азота N(1), в другом катионе (катион B) — в противоположном направлении. Таким образом, в исследо-

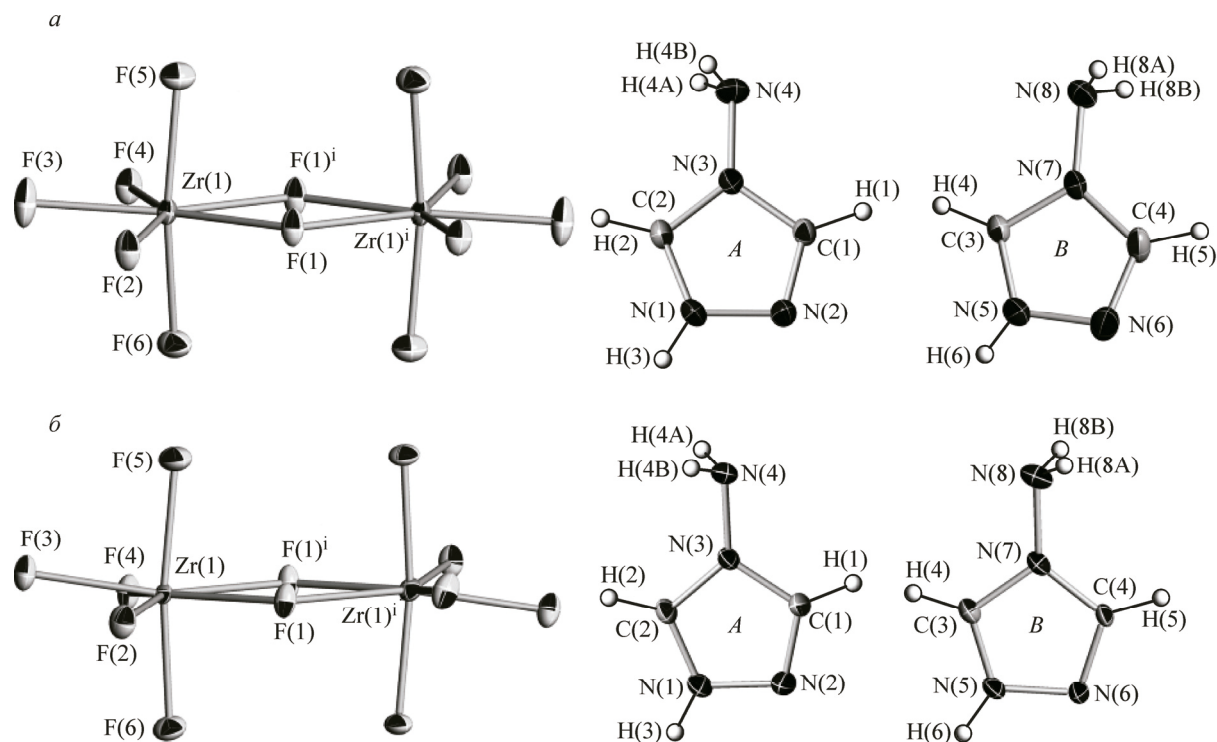
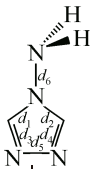
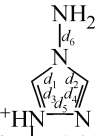


Рис. 1. Структура димерного комплексного аниона $[Zr_2F_{12}]^{4-}$ и катионов $C_2H_5N_4^+$ в I (а) и II (б)

Длины связей в молекуле и монопротонированном катионе 4-амино-1,2,4-триазола по литературным и нашим данным

Соединение (конформация катиона)	$d, \text{Å}$						Код в CCDC [ссылка]
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
							
$(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH})$	1,347	1,356	1,307	1,309	1,388	1,409	CIRXAD [17]
$(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH})$	1,346	1,345	1,302	1,301	1,387	1,408	CIRXIL [17]
$(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CN})$	1,348	1,349	1,308	1,304	1,396	1,413	IHAYAS [18]
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$	1,343	1,353	1,302	1,301	1,397	1,410	KUTHAI02 [13]
	1,345	1,350	1,300	1,301	1,399	1,413	
$(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,345	1,345	1,300	1,304	1,392	1,408	MUYVOS [19]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)(\text{C}_2\text{HN}_6\text{O}_4)(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,349	1,356	1,302	1,310	1,395	1,407	NILQEF [20]
	1,358	1,357	1,305	1,305	1,393	1,409	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)\text{B}_{12}\text{F}_{12}$	1,342	1,352	1,314	1,303	1,382	1,411	OYUZE0 [15]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)(\text{CN}_3\text{O}_6)$	1,344	1,351	1,312	1,306	1,393	1,410	RIDKIZ [21]
\bar{r}	1,347	1,351	1,305	1,304	1,392	1,410	
							
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)_2\text{SnCl}_6$ (<i>транс</i>)	1,324	1,366	1,298	1,291	1,360	1,409	BATGEK [13]
	1,320	1,357	1,294	1,292	1,359	1,410	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)(\text{HC}_2\text{O}_4)$ (<i>транс</i>)	1,336	1,361	1,311	1,309	1,366	1,414	CIRXEH [17]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)$ (<i>транс</i>)	1,327	1,354	1,299	1,297	1,356	1,402	HAVBAI [22]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)(\text{C}_4\text{HO}_4)$ (<i>транс</i>)	1,327	1,353	1,301	1,301	1,359	1,409	HIVMOP [23]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)(\text{C}_2\text{HN}_6\text{O}_4)(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (<i>транс</i>)	1,330	1,372	1,310	1,304	1,369	1,410	NILQEF [20]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ (<i>цис</i>)	1,334	1,361	1,303	1,298	1,354	1,409	OYUZE0 [15]
	1,330	1,361	1,307	1,296	1,359	1,407	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4) \cdot \text{NO}_3$ (<i>транс</i>)	1,327	1,355	1,309	1,304	1,359	1,411	QAJLOE [24]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_4)$ (<i>цис</i>)	1,338	1,346	1,293	1,298	1,372	1,413	QAMSUU [16]
	1,322	1,350	1,294	1,297	1,361	1,405	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)(\text{CN}_3\text{O}_6)$ (<i>транс</i>)	1,335	1,359	1,311	1,304	1,370	1,412	RIDKIZ [21]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)(\text{C}_4\text{HN}_{10}\text{O}_2)$ (<i>транс</i>)	1,344	1,365	1,306	1,304	1,367	1,412	TAYVIA [25]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)_2\text{Zr}_2\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (<i>цис</i>)	1,336	1,362	1,299	1,304	1,367	1,408	
	1,328	1,358	1,306	1,311	1,368	1,410	[9]
	1,334	1,362	1,299	1,309	1,375	1,408	
I (<i>цис</i>)	1,3404(6)	1,3591(6)	1,3121(7)	1,3057(6)	1,3613(6)	1,4028(5)	[Наст. работа]
	1,3338(5)	1,3633(6)	1,3099(6)	1,3055(8)	1,3675(7)	1,4035(6)	
II (<i>цис</i>)	1,3407(5)	1,3619(5)	1,3138(6)	1,3117(6)	1,3605(6)	1,4054(5)	[Наст. работа]
	1,3342(5)	1,3665(6)	1,3126(6)	1,3068(6)	1,3683(6)	1,4014(6)	
III (<i>цис</i>)	1,340(1)	1,361(1)	1,313(1)	1,310(1)	1,361(1)	1,403(1)	[Наст. работа]
	1,334(1)	1,364(1)	1,311(1)	1,307(1)	1,371(1)	1,401(1)	
IV (<i>цис</i>)	1,3387(6)	1,3587(5)	1,3118(6)	1,3058(6)	1,3624(6)	1,4027(5)	[Наст. работа]
	1,3339(5)	1,3637(6)	1,3079(6)	1,3056(8)	1,3696(6)	1,4025(6)	
V (<i>цис</i>)	1,3379(7)	1,3610(8)	1,3106(9)	1,3073(9)	1,3630(8)	1,4047(7)	[Наст. работа]
	1,3316(7)	1,3661(9)	1,3119(8)	1,3063(9)	1,3670(8)	1,4002(8)	
\bar{r}	1,333	1,360	1,306	1,304	1,364	1,407	

ванных структурах катионы 4-амино-1,2,4-триазолия относятся как конформационные изомеры (*цис*- и *транс*-конформеры соответственно). Согласно проведенным расчетам [13], *транс*-конформер имеет несколько более энергетически выгодную конфигурацию, чем *цис*. В CSD [14] имеются три соединения $(C_2H_5N_4)_2(C_2H_4N_4)B_{12}F_{12}$ [15], $(C_2H_5N_4)_2(C_3H_2N_6O_4)$ [16] и $(CH_5N_4)_2Zr_2F_{10} \cdot H_2O$ [9], в которых, как и в исследованных нами соединениях, *цис*- и *транс*-конформеры существуют одновременно. Во всех остальных случаях соединения содержат только *транс*-конформеры 4-амино-1,2,4-триазолия (см. табл. 3).

Сравнивая геометрические характеристики катионов *A* и *B* в **I**—**V**, можно отметить их практически полное совпадение как в рамках одной структуры и одной модификации, так и в сравнении с другой модификацией (см. табл. 3).

Анализ длин связей и валентных углов в молекулах 4-амино-1,2,4-триазола и катионах 4-амино-1,2,4-триазолия показывает, что при протонировании наблюдается некоторое перераспределение длин связей в гетероциклах (см. табл. 3). Так, в молекулах 4-амино-1,2,4-триазола связи d_3 и d_4 (см. табл. 3) имеют длины, практически совпадающие с классической длиной двойной связи $C=N$ ($\bar{r} = 1,305$ и $1,304 \text{ \AA}$ соответственно). Формально одинарные связи d_1 , d_2 и d_5 имеют промежуточные значения между соответствующими длинами двойных и одинарных связей $C=N$, $C-N$ и $N-N$ ($\bar{r} = 1,347$, $1,351$ и $1,392 \text{ \AA}$ соответственно). При протонировании молекулы 4-амино-1,2,4-триазола происходит заметное увеличение длины связи d_2 ($\bar{r} = 1,360 \text{ \AA}$) и сокращение связей d_1 и d_5 ($\bar{r} = 1,333$ и $1,364 \text{ \AA}$ соответственно). Связи d_3 , d_4 и d_6 остаются практически без изменения. Наиболее наглядно перераспределение связей представлено в структурах $(C_2H_5N_4)(C_2HN_6O_4)(C_2H_4N_4) \cdot H_2O$ [20], $(C_2H_5N_4)_2(C_2H_4N_4)B_{12}F_{12}$ [15] и $(C_2H_5N_4) \times (C_2H_4N_4)(CN_3O_6)$ [21], в которых 4-амино-1,2,4-триазол содержится одновременно в нейтральной и протонированной формах (см. табл. 3).

В пространственной ориентации комплексных анионов и катионов в моноклинной и триклинной модификациях структур **I** и **II** наблюдаются определенные отличия. Для количественной характеристики отличий использовали углы между нормальными экваториальной плоскости димера (т.е. плоскостью $Zr(1)F(1)F(2)F(3)F(4)Zr(1)^iF(1)^iF(2)^iF(3)^iF(4)^i$) и плоскостями гетероциклов катионов (атомы H в вычислениях не учитывали). Каждый димер в обеих модификациях окружен двенадцатью катионами 4-амино-1,2,4-триазолия (рис. 2). В структуре **I** катионы *A* ориентированы к плоскости димеров под углами $1,11(2)$ и $55,13(1)^\circ$, а катионы *B* под углами $24,33(3)$ и $77,76(1)^\circ$. В **II** катионы *A* и *B* ориентированы к плоскости димеров под значительно большими углами: $38,65(1)$ и $86,97(1)^\circ$ соответственно.

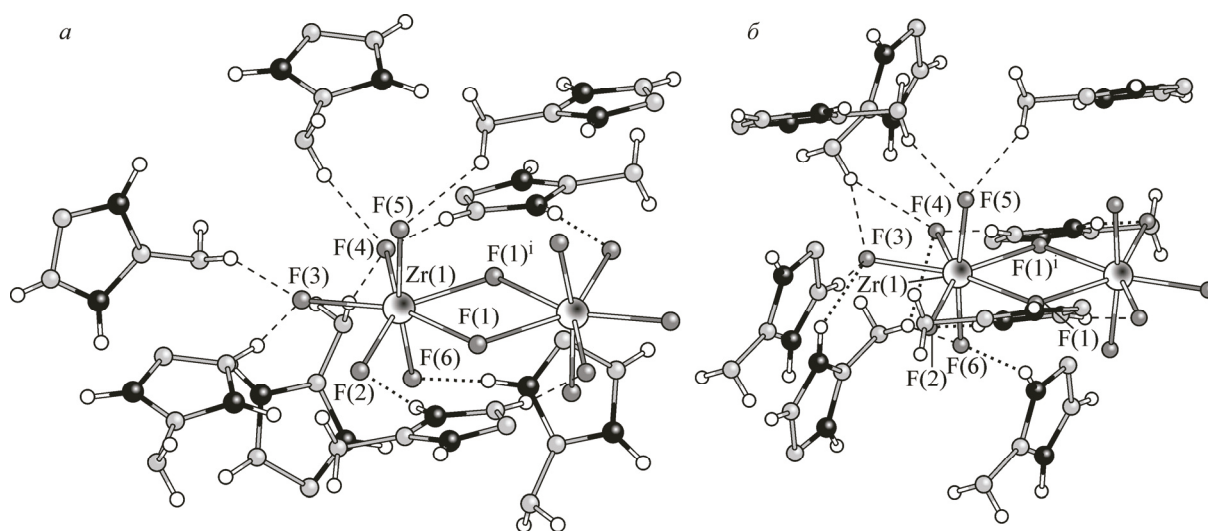


Рис. 2. Фрагменты окружения анионов $[Zr_2F_{12}]^{4-}$ катионами в структурах **I** (а) и **II** (б). Водородные связи $N-H \cdots F$ показаны штриховыми линиями, слабые H -связи $C-H \cdots F$ и $N-H \cdots F$ — точками

Т а б л и ц а 4

Геометрия водородных связей в структурах I—V

Связь D—H...F	Расстояние, Å			Угол DHF, град.
	D—H	H...F	D...F	
1	2	3	4	5
I				
N(1)—H(3)···F(3) ^v	0,85(1)	1,84(1)	2,6650(5)	162(1)
N(4)—H(4A)···F(4) ^{vi}	0,87(1)	2,18(1)	3,0098(6)	160(1)
N(4)—H(4B)···F(4) ⁱⁱ	0,88(1)	2,15(1)	3,0130(6)	167(1)
N(5)—H(6)···F(4) ^{iv}	0,79(1)	1,83(1)	2,6103(5)	169(1)
N(8)—H(8A)···F(3) ^v	0,90(1)	2,04(1)	2,8679(5)	152(1)
N(8)—H(8B)···F(5) ⁱ	0,86(1)	2,28(1)	2,9691(5)	137(1)
C(1)—H(1)···F(6) ^{iv}	0,95	2,13	3,0520(5)	164
C(3)—H(4)···F(2) ⁱⁱⁱ	0,95	2,01	2,9284(5)	162
II				
N(1)—H(3)···F(3)	0,864(9)	1,86(1)	2,7147(5)	168(1)
N(4)—H(4A)···F(4) ⁱⁱ	0,84(1)	2,39(1)	3,0807(6)	139,4(9)
N(4)—H(4A)···F(3) ⁱⁱ	0,84(1)	2,15(1)	2,9265(5)	153,3(9)
N(4)—H(4B)···F(4) ⁱⁱⁱ	0,84(1)	2,59(1)	3,2048(5)	131,1(9)
N(4)—H(4B)···F(6) ⁱⁱⁱ	0,84(1)	2,24(1)	2,9875(5)	149(1)
N(5)—H(6)···F(4) ⁱ	0,859(9)	1,813(9)	2,6678(4)	173,2(9)
N(8)—H(8A)···F(5) ⁱⁱ	0,85(1)	2,19(1)	2,9749(6)	153(1)
N(8)—H(8B)···F(5) ^{iv}	0,85(1)	2,12(1)	2,9289(5)	158(1)
C(1)—H(1)···F(6) ^v	0,95	2,19	3,0639(5)	152,9
C(2)—H(2)···F(3) ⁱⁱⁱ	0,95	2,18	3,0708(5)	154,8
C(3)—H(4)···F(2)	0,95	2,02	2,9678(5)	174,7
III				
N(1)—H(3)···F(3)	0,87(2)	1,88(2)	2,726(1)	167(2)
N(4)—H(4A)···F(4) ⁱⁱ	0,83(2)	2,39(2)	3,078(1)	141(2)
N(4)—H(4A)···F(3) ⁱⁱ	0,83(2)	2,17(3)	2,930(1)	153(2)
N(4)—H(4B)···F(4) ⁱⁱⁱ	0,82(2)	2,63(2)	3,212(1)	129(2)
N(4)—H(4B)···F(6) ⁱⁱⁱ	0,82(2)	2,27(2)	2,983(1)	145(2)
N(5)—H(6)···F(4) ⁱ	0,79(2)	1,87(2)	2,6611(9)	177(2)
N(8)—H(8A)···F(5) ⁱⁱ	0,93(3)	2,14(2)	2,972(1)	148(2)
N(8)—H(8B)···F(5) ^{iv}	0,89(2)	2,09(2)	2,921(1)	155(2)
C(1)—H(1)···F(6) ^v	0,95	2,19	3,064(1)	153,1
C(2)—H(2)···F(3) ⁱⁱⁱ	0,95	2,18	3,060(1)	154,3
C(3)—H(4)···F(2)	0,95	2,01	2,956(1)	174,5
IV				
N(1)—H(3)···F(3) ^v	0,84(1)	1,85(1)	2,6651(5)	162,7(9)
N(4)—H(4A)···F(4) ^{vi}	0,83(1)	2,20(1)	3,0100(5)	164(1)
N(4)—H(4B)···F(4) ⁱⁱ	0,86(1)	2,18(1)	3,0135(6)	163(1)
N(5)—H(6)···F(4) ^{iv}	0,82(1)	1,79(1)	2,6101(5)	175,4(9)
N(8)—H(8A)···F(3) ^v	0,85(1)	2,081(9)	2,8673(5)	152,9(9)
N(8)—H(8B)···F(5) ⁱ	0,874(9)	2,26(1)	2,9668(5)	138,6(8)
C(1)—H(1)···F(6) ^{iv}	0,95	2,13	3,0514(5)	164
C(3)—H(4)···F(2) ⁱⁱⁱ	0,95	2,01	2,9272(5)	161

О к о н ч а н и е т а б л . 4

1	2	3	4	5
V				
N(1)—H(3)···F(3)	0,89(1)	1,84(1)	2,7183(7)	168(1)
N(4)—H(4A)···F(4) ⁱⁱ	0,84(1)	2,40(1)	3,0803(7)	138(1)
N(4)—H(4A)···F(3) ⁱⁱ	0,84(1)	2,15(1)	2,9269(7)	155(1)
N(4)—H(4B)···F(4) ⁱⁱⁱ	0,86(1)	2,55(1)	3,2056(8)	134(1)
N(4)—H(4B)···F(6) ⁱⁱⁱ	0,86(1)	2,21(1)	2,9869(8)	150(1)
N(5)—H(6)···F(4) ⁱ	0,88(1)	1,79(1)	2,6648(6)	177(1)
N(8)—H(8A)···F(5) ⁱⁱ	0,91(2)	2,16(2)	2,9718(8)	149(1)
N(8)—H(8B)···F(5) ^{iv}	0,85(3)	2,13(2)	2,9268(7)	156(1)
C(1)—H(1)···F(6) ^{iv}	0,95	2,19	3,0653(7)	153
C(2)—H(2)···F(3) ⁱⁱⁱ	0,95	2,18	3,0700(8)	155
C(3)—H(4)···F(2)	0,95	2,02	2,9667(7)	175

Симметрические преобразования: для **I** и **IV**: ⁱ $-x, -y, -z+1$; ⁱⁱ $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; ⁱⁱⁱ $x+3/2, -y+1/2, z+1/2$; ^{iv} $x+1, y, z$; ^v $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$; ^{vi} $-x+1, -y, -z+1$; для **II**, **III** и **V**: ⁱ $-x, -y+2, -z+1$; ⁱⁱ $x+1, y-1, z$; ⁱⁱⁱ $-x+1, -y+2, -z$; ^{iv} $-x+1, -y+1, -z+1$; ^v $x+1, y, z$; ^{vi} $-x+2, -y+1, -z+1$.

Основная структурообразующая роль в формировании трехмерной кристаллической постройки структур **I—V** принадлежит водородным связям (табл. 4, см. рис. 2, 3). Во всех рассматриваемых структурах протонированные атомы азота катионов 4-амино-1,2,4-триазолия образуют наиболее короткие Н-связи с атомами фтора Zr-димеров. При этом *транс*-конформеры образуют соответствующие связи N(5)—H(6)···F(4)' заметно короче, чем *цис*-конформеры N(1)—H(3)···F(3)'. Часть контактов Н···F с длинами, меньшими суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н и F (2,67 Å) [26], отнесена к слабым водородным связям С—Н···F и N(4)—H(4B)···F(4)', связывающим катионы и анионы. Атомы азота аминогрупп формируют водородные связи N—H···F средней длины. Отметим, что в Zr(Hf)-димерах наиболее длинными являются терминальные связи М—F с атомами F(3) и F(4), на которые приходится как наибольшее количество водородных связей, так и наиболее короткие из них.

Таким образом, синтезированы и структурно исследованы моноклинная и триклинная модификации комплексных фторидов циркония и гафния с катионом 4-амино-1,2,4-триазолия

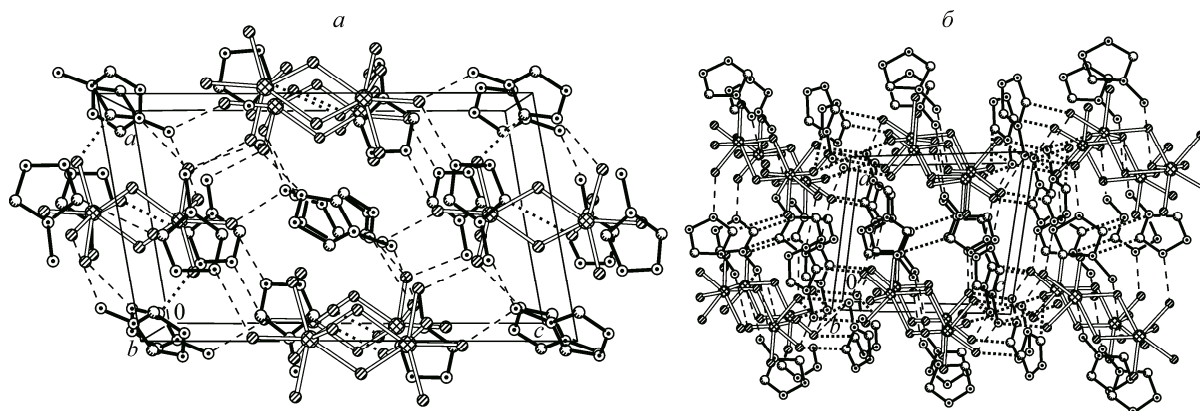


Рис. 3. Упаковки структурных единиц в структурах **I** (а) и **II** (б).

Водородные связи N—H···F показаны штриховыми линиями, слабые Н-связи С—Н···F и N—H···F — точками.

Атомы водорода не указаны

общей формулы $(C_2H_5N_4)_2MF_6$ ($M = Zr, Hf, Zr_xHf_{1-x}$). Обе полиморфные модификации стабильны в области температур 173—296 К. Моноклинная модификация (циркониевые соединения) имеет несколько более высокую плотность и теоретически является более стабильной. В исследованных структурах катионы 4-амино-1,2,4-триазаолия протонированы по атому азота в положении 1 и находятся в *цис*- и *транс*-конформерных формах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Герасименко А.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**, № 4. – С. 565. (Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – **51**, N 4. – P. 513.)
2. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. и др. // Журн. прикл. химии. – 2000. – **75**, № 6. – С. 966. (Russ. J. Appl. Chem. – 2000. – **75**, N 6. – P. 1025.)
3. Mallikarjunaiah K.J., Ramesh K.P., Damle R. // Appl. Magn. Res. – 2009. – **35**. – P. 449.
4. Bauer M.R., Pugmire D.L., Paulsen B.L. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2001. – **34**, N 1. – P. 47.
5. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Борозновская Н.Н., Клишкин В.Н. // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 5. – С. 725. (Russ. J. Inorg. Chem. – 2007. – **52**, N 5. – P. 661.)
6. Underwood C.C., McMillen C.D., Chen H. et al. // Inorg. Chem. – 2013. – **52**, N 1. – P. 237.
7. Nazabal V., Poulain M., Olivier M.M. et al. // J. Fluor. Chem. – 2012. – **134**. – P. 18.
8. 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.)
9. Давидович Р.Л., Ткачев В.В., Логвинова В.Б., Ставила В. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 6. – С. 1140 – 1148. (J. Struct. Chem. – 2014. – **55**, N 6. – P. 1083.)
10. Bruker. APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2010.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.
12. Palmer M.H., Christen D. // J. Mol. Struct. – 2004. – **705**, N 1-3. – P. 177.
13. Daszkiewicz M., Marchewka M.K. // J. Mol. Struct. – 2012. – **1017**. – P. 90.
14. Alen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**, N 3. – P. 380.
15. Belletire J.L., Schneider S., Shackelford S.A. et al. // J. Fluorine Chem. – 2011. – **132**, N 11. – P. 925.
16. Joo Y.-H., Gao H., Parrish D.A., Cho S.G. et al. // J. Mater. Chem. – 2012. – **22**, N 13. – P. 6123.
17. Matulková I., Němec I., Teubner K. et al. // J. Mol. Struct. – 2008. – **873**, N 1-3. – P. 46.
18. Gronde I., Mitzel N.W. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2009. – **635**, N 9/10. – P. 1313.
19. Ivanova B.B., Spiteller M. // Cryst. Growth Des. – 2010. – **10**, N 6. – P. 2470 – 2474.
20. Zeng Z., Gao H., Twamley B., Shreeve J.M. // J. Mater. Chem. – 2007. – **17**, N 36. – P. 3819.
21. Huang Y., Gao H., Twamley B., Shreeve J.M. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – **2007**, N 14. – P. 2025.
22. Jin C.-M., Ye C., Piekarski C. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – **2005**, N 18. – P. 3760.
23. Yesilel O.Z., Odabasoglu M., Buyukgungor O. // J. Mol. Struct. – 2008. – **874**, N 1-3. – P. 151.
24. Matulková I., Cisarová I., Nemeč I. // Acta Crystallogr. – 2011. – **E67**, N 1. – P. o18.
25. Huang H., Zhou Z., Liang L. et al. // Chem. Asian J. – 2012. – **7**, N 4. – P. 707.
26. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1964 – **68**, N 3. – P. 441.