02

Изучение колебательных спектров и термического поведения кристаллогидратов $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ и $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$

© Н.А. Диденко, Е.И. Войт¶

Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия

¶e-mail: evoit@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 13.05.2025 г.
В окончательной редакции 26.02.2026 г.
Принята к публикации 13.03.2026 г.

Методами колебательной спектроскопии, термического и рентгенофазового анализа исследованы строение и термическое поведение изоструктурных кристаллогидратов цезия и рубидия состава $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ и $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$. Получены, систематизированы и проанализированы экспериментальные ИК- и КР-спектры кристаллогидратов $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$, $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ и продуктов их термической дегидратации. На основании результатов квантово-химических расчетов проведено отнесение полос в экспериментальных спектрах. Рассмотрены особенности строения обсуждаемых соединений и выявлены различия в организации кристаллических структур.

Ключевые слова: комплексные фториды циркония, кристаллогидраты фторидоцирконатов рубидия и цезия, колебательная спектроскопия.

DOI: 10.61011/OS.2026.03.62771.8161-25

Введение

Рубидий и цезий (наряду с калием) являются *s*-элементами подгруппы калия. По ионному радиусу катион Cs^+ ($r = 1.88$ Å, координационное число (КЧ) 12) ближе всего к иону Rb^+ ($r = 1.72$, КЧ 12) [1], и этим определяется изоморфизм некоторых соединений цезия и рубидия. Так, в семействе гексафторидоцирконатов с общей формулой M_2ZrF_6 ($M = Li^+$, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+) гексасоли Rb^+ и Cs^+ изоструктурны друг другу [2]. При этом гексафторидоцирконаты рубидия и цезия по строению и свойствам отличаются как от аналогичного соединения с калием ($r = 1.64$ Å, КЧ 12), так и с катионом аммония ($r = 1.43$ Å). В отличие от кристаллических структур K_2ZrF_6 [3,4] и $(NH_4)_2ZrF_6$ [5,6], имеющих полимерное цепочечное строение, структуры Rb_2ZrF_6, Cs_2ZrF_6 [2] содержат изолированные октаэдрические комплексные анионы $[ZrF_6]^{2-}$.

В синтезах фторидоцирконатов из водных фторидных растворов при определенных условиях, в случае недостатка атомов фтора для насыщения координационной емкости циркония ($F/Zr < 6$), молекулы H_2O вступают во взаимодействие с центральным атомом с образованием разнолигандных аквафторидных комплексных соединений. Благодаря своему малому размеру, способности образовывать разнонаправленные водородные связи как в качестве донора, так и в качестве акцептора водородных связей молекулы воды играют важную роль в структурной упаковке кристаллических гидратов.

В известных структурах аквафторидоцирконатов, таких как $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ [7], $ZrF_4 \cdot H_2O$ [8], $MZrF_5 \cdot H_2O$ ($M = K^+$, NH_4^+, Cs^+) [9–11], $NH_4ZrF_5 \cdot 0.75H_2O$ [6], $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ [12], $Rb_{9-x}(NH_4)_xZr_6F_{33} \cdot 4H_2O$ [13], вовлечение в координационную сферу атома Zr нейтральных молекулярных лигандов H_2O происходит при отношениях $F/Zr = 4-5.5$.

При взаимодействии RbF(CsF) и $(H_3O)_2ZrF_6$ в водном растворе ранее были синтезированы кристаллогидраты состава $Rb(Cs)_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ ($F/Zr = 5.25$, $H_2O/Zr = 0.75$, $F + H_2O/Zr = 6$). Также был получен аналогичный по составу фторидогафнат рубидия $Rb_5Hf_4F_{21} \cdot 3H_2O$. Приведены рентгенографические параметры полученных соединений [14]. При этом определена лишь кристаллическая структура $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ — одного из представителей изотипного ряда [12].

К структурным особенностям рассматриваемых соединений $Rb(Cs)_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ относится объединение Zr-многогранников в тетрамерный цепочечный комплексный анион $ZrF_7-ZrF_7(H_2O)-ZrF_7(H_2O)-ZrF_6(H_2O)$, содержащий три разных по составу типа полиэдров циркония с различными конфигурациями и разными КЧ Zr 7, 8. Кристаллогидраты состава $M_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ характерны только для рубидия и цезия и не образуются с другими одновалентными катионами K^+ и NH_4^+.

Отметим, что данных колебательной спектроскопии для тригидратов не представлено ни в одном из известных справочников, атласов и баз данных неорганических соединений.

Опубликованные к настоящему моменту отдельные ИК-спектры $M_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ ($M = Rb^+, Cs^+$) приводятся без подробного описания [14,15]. Это не дает цельного представления о закономерностях структурной организации как изучаемых соединений, так и других

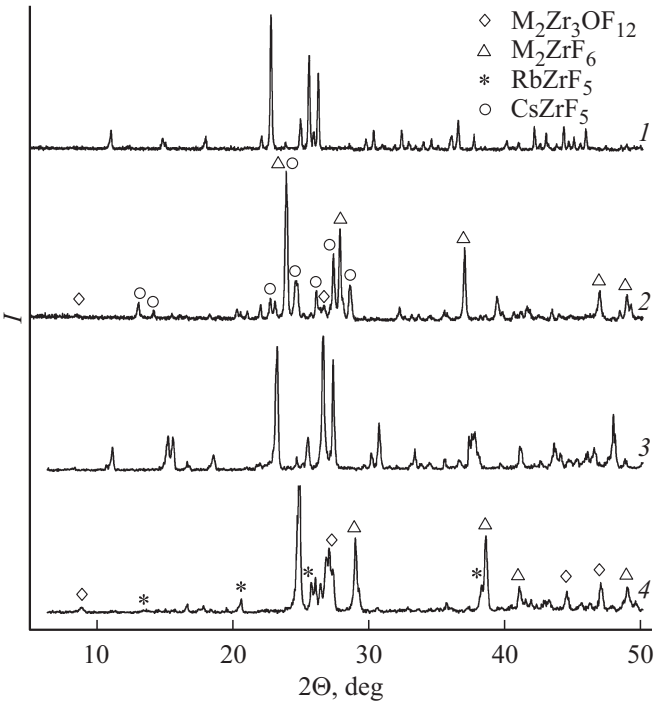


Рис. 1. Рентгенограммы соединений $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ (*1*), $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ (*3*) и соответствующих им продуктов нагревания до 330 °C (*2*), 350 °C (*4*).

фторидоцирконатов, содержащих подобные тетрамерные фрагменты. Необходимо отметить, что приведенные в атласе [16] ИК-спектры и рентгенометрические данные для соединений $RbZrF_5 \cdot H_2O$ и $CsZrF_5 \cdot H_2O$ соответствуют соединениям $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ и $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$.

С целью уточнения, дополнения, систематизации и обобщения данных о строении, термической стабильности кристаллогидратов фторидоцирконатов рубидия и цезия состава $M_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ в настоящей работе проведено их комплексное исследование методами колебательной (ИК, КР) спектроскопии и термического анализа. Интерпретация спектров проведена на основе квантово-химических расчетов.

Экспериментальная часть

Синтез соединений $Rb(Cs)_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ проведен из реакционной смеси $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и MF (при мольном отношении 1:1) в водном растворе фтористоводородной кислоты. 5.34 g цирконила азотнокислого 2-водного (чда$\geq$ 99 %, 0.02 mol) растворено в смеси 10 ml H_2O и 4 ml 40 % HF (осч 99.99 %) при комнатной температуре. В полученный раствор добавлен водный раствор фторида рубидия 2.09 g (0.02 mol) или фторида цезия 3.04 g (0.02 mol) в 20 ml H_2O (в присутствии нескольких капель разбавленной кислоты HF). В течение нескольких часов из таких систем выпадают кристаллические осадки состава $Rb(Cs)_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$. Однофазность полученных соединений была подтверждена методом РФА (рис. 1). Рентгенограммы синтезированных кристаллогидратов $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ (карта PDF-2 №01-077-0841(C)) и $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ сходны (рис. 1, кривые *1*, *3*). Соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии с близкими параметрами элементарной ячейки [14].

Рентгендифракционные данные для синтезированных соединений получены на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор). Для получения информации о составе продуктов использован банк порошковых данных PDF-2.

Нагревание синтезированных соединений $Rb(Cs)_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ проведено на дериватографе Q-1000 MOM в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 deg/min. Навески образцов составляли 331 и 241 mg соответственно для солей Cs и Rb. В качестве эталона использован Al_2O_3.

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

Для отнесения полос в спектрах ряда исследуемых кристаллогидратов цезия и рубидия ($Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$, $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$) были проведены квантово-химические расчеты с использованием пакета программ GAMESS [17]. Расчеты выполнены в рамках теории функционала локальной плотности в сочетании с обменно-корреляционным потенциалом B3lyp. Для атомов Zr(IV) и Cs использован базисный набор LANL2dz с остовным потенциалом и набор базисных функций 631-G(dp) для атомов F, O, H. Выбор модельных кластеров проведен с учетом известных структурных данных. Расчет равновесной геометрии и частот нормальных колебаний выполнен в гармоническом приближении. Результаты получены с использованием оборудования ЦКП „Дальневосточный вычислительный ресурс“ ИАПУ ДВО РАН (https://cc.dvo.ru).

Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура, термический анализ

$Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$. По данным РФА соединение $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ изоструктурно Cs-аналогу моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/m$, $Z = 2$). Параметры элементарной ячейки равны соответственно для $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$: $a = 15.088(9)$, $b = 12.614(8)$, $c = 6.798(2)$ Å, $\gamma = 108.08(5)^\circ$ [12] и для $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$: $a = 14.82$, $b = 12.06$, $c = 6.47$ Å, $\gamma = 106.6^\circ$ [14].

Кристаллическая структура $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ построена из катионов Cs^+ и тетрамерных анионов $[Zr_4F_{21}(H_2O)_3]^{5-}$. В тетраядерных фрагментах

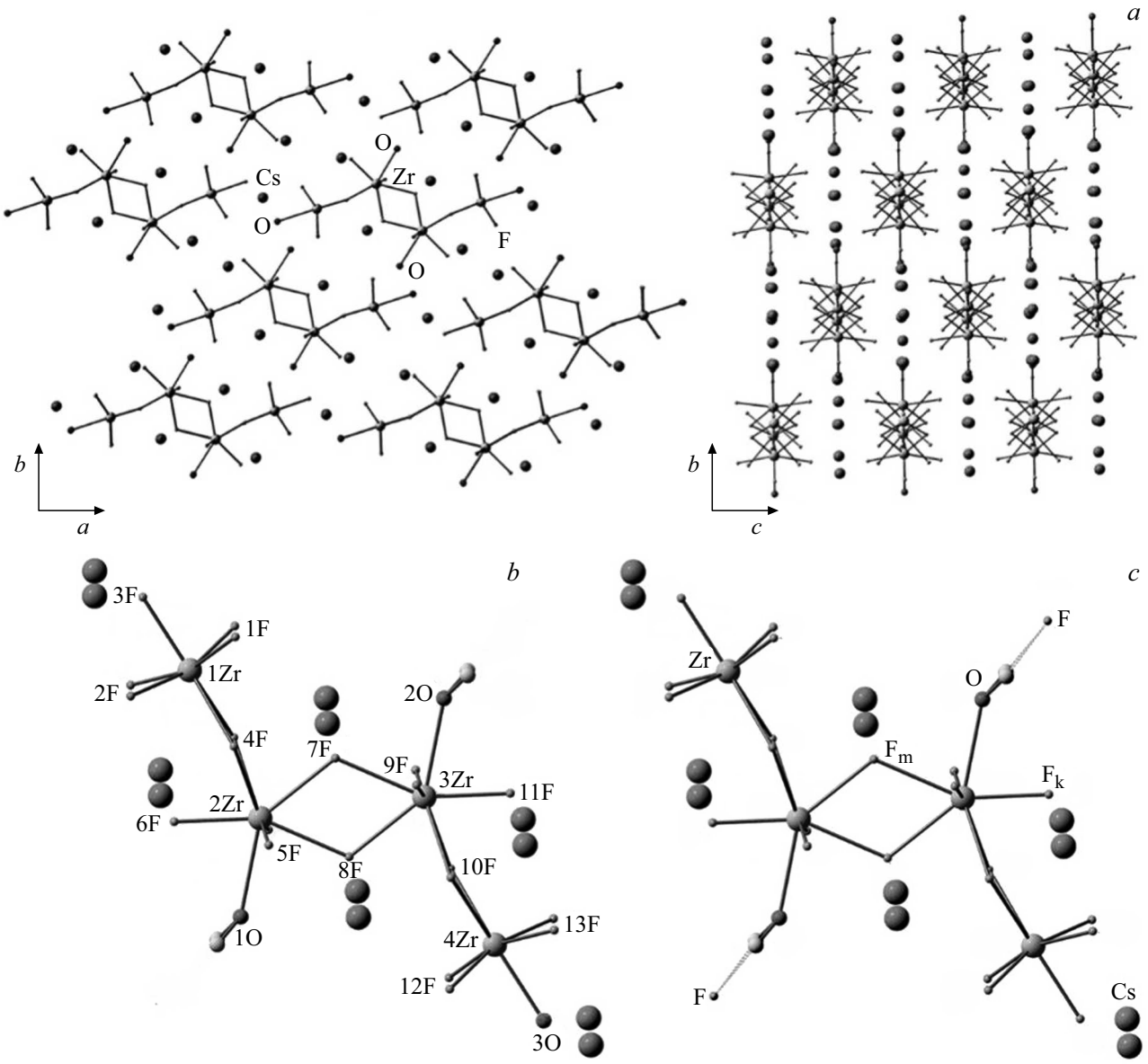


Рис. 2. Проекции кристаллической структуры $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ в плоскостях *ab* и *bc* (*a*). Комплексный анион $[Zr_4F_{21}(H_2O)_3]^{5-}$ в структуре (*b*) и модельный анион $[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]^{6-}$ (C_{2h}) (*c*) в катионном окружении.

$ZrF_7-ZrF_7(H_2O)-ZrF_7(H_2O)-ZrF_6(H_2O)$ полиэдры Zr (КЧ 7 и 8) соединены общими ребрами F-F. Одновременное существование в тетрамере двух разных по составу Zr-полиэдров с КЧ 7 дает возможность для сравнительной оценки их искажений, характеризующихся разбросом расстояний Zr-F, Zr-O и валентных углов. КЧ катионов Cs^+ равно 12. В интервале 4 Å катионы $Cs(1)^+$ окружены восемью атомами F и четырьмя атомами O, катионы $Cs(2)^+$ — одиннадцатью атомами F и одним атомом O, а катионы $Cs(3)^+$, $Cs(4)^+$ и $Cs(5)^+$ — двенадцатью атомами F. Проекции структуры $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ приведены на рис. 2, *a*.

Термическая дегидратация $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ начинается при 95 °C и протекает в одну стадию с максимальной скоростью при 130 °C (рис. 3, *a*). Убыль массы при 200 °C составляет 3.7 % (при отщеплении трех молекул H_2O $\Delta m_{\text{расч}} = 3.64$ %). Согласно данным РФА, ИК- и КР-спектроскопии, в результате дегидратации $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ образуется смесь двух фаз $CsZrF_5$ (карта № 00-011-0082(N)) и Cs_2ZrF_6 (карта № 01-074-0173(C)), что описывается общей реакцией

$$Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O \rightarrow 3CsZrF_5 + Cs_2ZrF_6 + H_2O.$$

Вероятно, ослабление катион-анионных взаимодействий и нарастание динамических процессов в обеих подрешетках структуры $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ с повышением температуры приводят к одновременно протекающим реакциям дегидратации и диспропорционирования по фтору и катиону. В результате образуются два термически более устойчивых соединения $CsZrF_5$ и Cs_2ZrF_6.

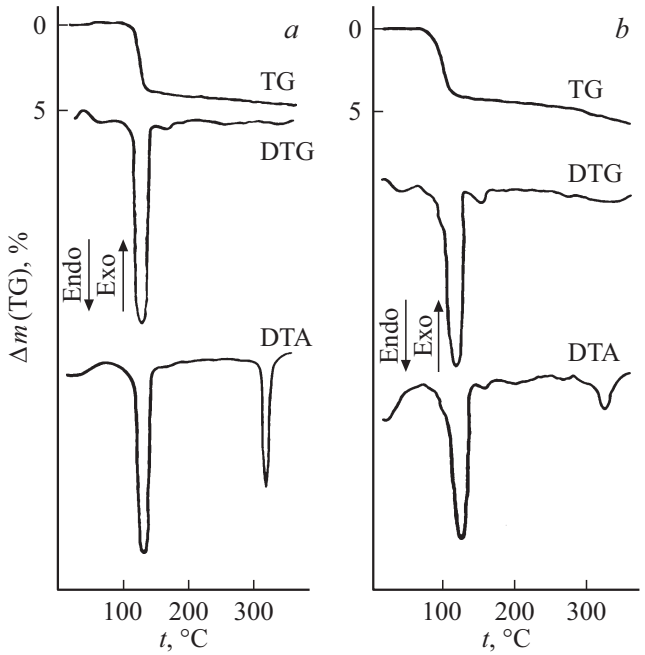


Рис. 3. Термоаналитеческие кривые $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ (*a*) и $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ (*b*).

При дальнейшем нагревании $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ выше 200 °C на кривой дифференциального термического анализа (ДТА) фиксируется узкий интенсивный эндотермический эффект при 320 °C, отвечающий обратимому фазовому превращению (ФП) $CsZrF_5$, что согласуется с данными [18]. Убыль массы немного увеличивается в интервале температур ФП и составляет 4.5 % при 330°, что связано с началом пирогидролиза $CsZrF_5$ влагой воздуха и образованием, согласно данным колебательной спектроскопии, примесной фазы оксофторидоцирконата $Cs_2Zr_3OF_{12}$ (см. далее). Продукт нагревания ($T = 330$ °C) состоит по данным РФА преимущественно из смеси фаз $CsZrF_5$ и Cs_2ZrF_6 (рис. 1, кривая *2*).

$Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$. Дегидратация $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ начинается при 100 °C и протекает в одну стадию с максимальной скоростью при 135 °C. Убыль массы при 200 °C составляет 4.4 % (при отщеплении трех молекул H_2O $\Delta m_{\text{расч}} = 4.34$ %).

Соединение $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ при дегидратации по данным РФА также распадается на смесь фаз $RbZrF_5$ (карта № 00-034-0549(Q)) и Rb_2ZrF_6 (карта № 01-074-0172(C)). При нагревании образца выше 230 °C начинается постепенная убыль массы, связанная с частичным пирогидролизом $RbZrF_5$ влагой из воздуха с образованием фазы $Rb_2Zr_3OF_{12}$ (пр. гр. $R\bar{3}m$) [19], изоструктурной соединениям $M_2Zr_3OF_{12}$ ($M{=}K^+$, Rb^+, Tl^+, NH_4^+) [20]. Эндопик, отвечающий ФП $\alpha \leftrightarrow \beta$ $RbZrF_5$, фиксируется при 330 °C. Убыль массы при 350 °C составляет 5.8 % (рис. 3, *b*). Рентгенограмма продукта нагревания до 350 °C приведена на рис. 1, кривая *4*.

Необходимо отметить, что по данным РФА образующиеся соли рубидия и цезия $MZrF_5$, полученные при разложении $M_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$, оказываются не изоструктурными между собой. Соединение $RbZrF_5$ является триклинной модификацией (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 6$), изоструктурной K-аналогу со слоистой структурой [21]. В этой работе приведены также уточненные параметры элементарной ячейки для $RbZrF_5$, которые отличаются от данных карты №00-034-0549(Q) и публикации [22]. Для низкотемпературной фазы $CsZrF_5$ известны только межплоскостные расстояния без указания кристаллографических характеристик [23]. При сравнении видно определенное сходство рентгенограмм пентафторидоцирконата цезия и $TlZrF_5$ (Tl^+, $r = 1.70$ Å, КЧ 12). Соединение $TlZrF_5$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$) [24] и имеет строение анионного слоя, отличное от такового в структурах $KZrF_5$, $RbZrF_5$.

Таким образом, по данным термического анализа и РФА изоструктурные кристаллогидраты $Cs(Rb)_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ имеют близкие температуры дегидратации, одинаковый состав фаз их термического разложения при обезвоживании (смесь M_2ZrF_6 и $MZrF_5$) и одинаковый характер термического разложения фазы $MZrF_5$ при взаимодействии с парами воды воздуха с образованием оксофторидоцирконата $M_2Zr_3OF_{12}$. При этом склонность к пирогидролизу у пентафторидоцирконата рубидия выражена сильнее, чем у соответствующей фазы с катионом цезия. Наличие в составе продукта прокаливания $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ ($T = 330$ °C) оксофторидоцирконата $Cs_2Zr_3OF_{12}$ установлено впервые.

Колебательная спектроскопия $Cs(Rb)_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$

Колебательные спектры тригидратов $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ (пр. гр. $P2_1/m$, $Z = 2$) и $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ подобны (рис. 4), что подтверждает изоструктурность исследуемых соединений.

В ИК-спектре $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ в области колебаний молекул воды видна широкая валентная полоса νOH с максимумом $\sim 3280\,\text{cm}^{-1}$, составная деформационная полоса δH_2O с максимумами ~ 1685 и $1614\,\text{cm}^{-1}$, а также проявляется полоса либраций $\delta_{\text{lib}}H_2O \sim 740\,\text{cm}^{-1}$ (рис. 4, *a*, кривая *1*). Аналогичные полосы в спектре $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ лежат при 3220, 1708, 1634, $822\,\text{cm}^{-1}$ (рис. 4,*b*, кривая *1*). Дополнительный максимум с частотой при $1549\,\text{cm}^{-1}$ в спектре Rb-тригидрата следует отнести к молекулярной H_2O в виде включений (захват маточного раствора во время образования кристаллов [25]). Интенсивность этой полосы возрастает в спектрах более крупных кристаллов $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$. Такая же полоса присутствует в ИК- спектре $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$, приведённом в работах [15,16].

Таким образом, положение ИК-полос колебаний молекул H_2O свидетельствует об образовании в структуре $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ более прочных H-связей,

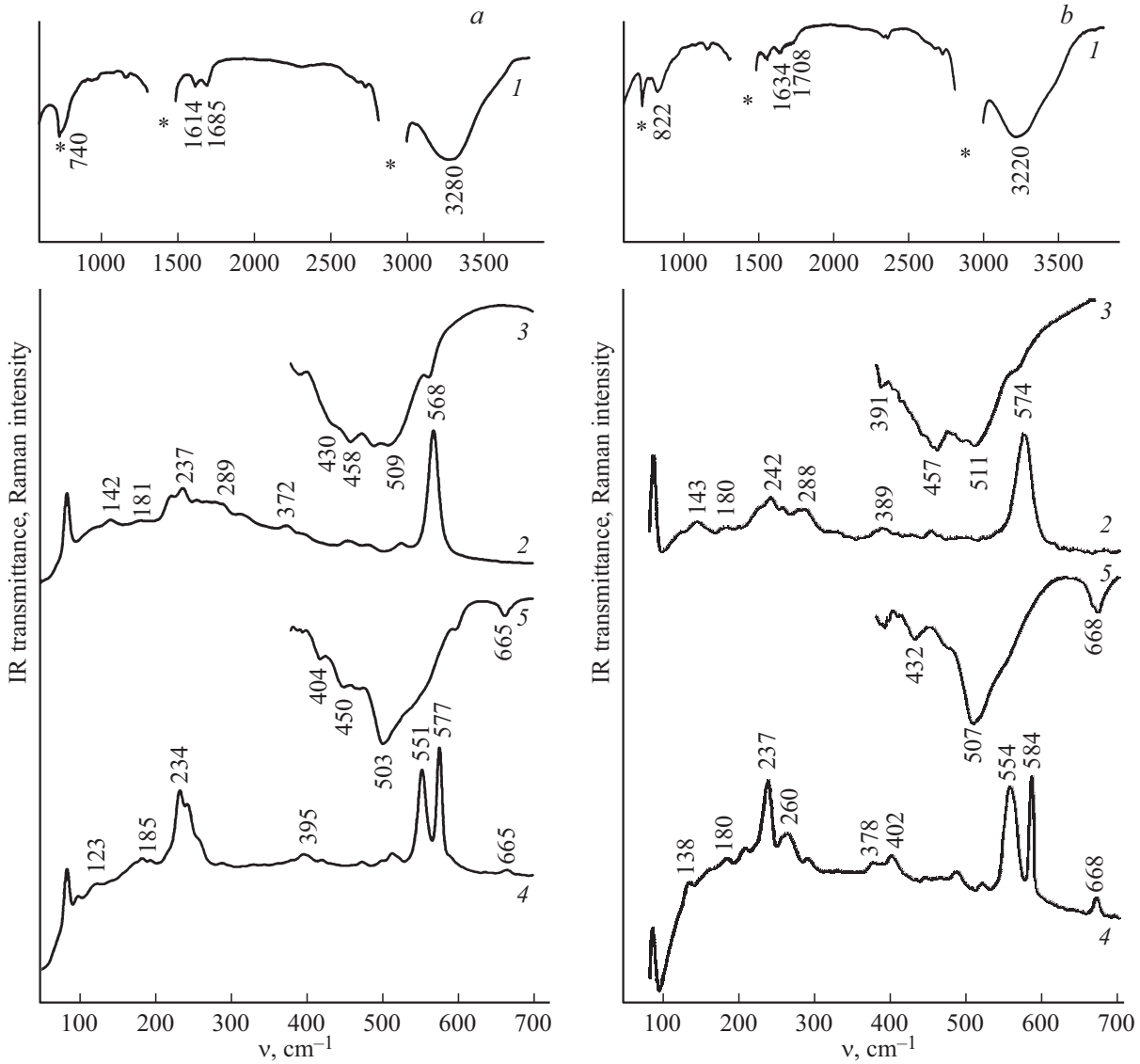


Рис. 4. ИК- (*1*, *3*, *5*) и КР- (*2*, *4*) спектры соединений $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ (*a*), $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ (*b*) и продуктов их термического разложения.

чем в $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$. В кристаллической решетке $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ координированные молекулы H_2O, входящие в состав полиэдров $[ZrF_7(H_2O)]$, участвуют в образовании двух H-связей (с расстояниями $O \cdots F$ 2.62 и 2.67 Å) с формированием слоев анионов. А более длинные H-связи $OH \cdots F$ 2.82 Å реализуются между атомами кислорода и концевыми атомами фтора соседних анионных слоев.

Для отнесения полос анионной подрешетки в экспериментальных спектрах $M_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ ($M = Cs^+$, Rb^+), расположенных по частоте ниже 600 cm^{-1}, были проведены квантово-химические расчеты.

Несмотря на то, что кристаллическая структура $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ образована комплексными анионами $[Zr_4F_{21}(H_2O)_3]^{5-}$, которые можно считать „естественным“ объектом для моделирования, в настоящей работе при расчете колебательных частот был выбран центросимметричный тетрамерный анион состава $[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]^{6-}$ (рис. 2, *b*, *c*). При таком выборе кластер обладает точечной симметрией C_{2h}, и замена одной молекулы H_2O атомом F приводит к незначительным отличиям полученных расчетных данных в сравнении со структурными (табл. 1). Повышение локальной симметрии аниона дает возможность сократить время расчетов, упростить, унифицировать и наглядно представить отнесения полос, в которых каждая из мод симметризована (табл. 2).

Первоначально была найдена оптимальная геометрия кластера $[Cs_{12}Zr_4F_{24}(H_2O_2)]^{4+}$ (C_{2h}) при замороженных в кристаллографических позициях внешнесферных катионах Cs^+ и двух „внешних“ атомов F (рис. 2, *c*). Оптимизированные геометрические параметры тетраядерного фрагмента состава $[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]$ в окружении катионов удовлетворительно согласуются со структурными

Таблица 1. Геометрические параметры анионов в структуре $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ и в равновесной геометрии модельного кластера $[Cs_{12}Zr_4F_{24}(H_2O_2)]^{4+}$ (C_{2h})

Структурные данные $[Zr_4F_{21}(H_2O)_3]^{5-}$		Расчетные данные $[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]^{6-}$ (C_{2h})
Расстояния	Zr-F, Å	Zr-F, Å
Zr1-Zr2, Zr3-Zr4	3.668 (1), 3.601(1)	3.791
Zr2-Zr3	3.662(1)	3.790
Zr1-F4, Zr4-F10	2.150(5), 2.093(5)	2.280
Zr1-F3	2.043(8)	2.007
Zr2-F7, Zr3-F8	2.118(0), 2.107(9)	2.222
Zr3-F7, Zr2-F8	2.255(9), 2.243(9)	2.240
Zr2-F5, Zr3-F9	1.993(5), 1.999(5)	2.078
Zr2-F6, Zr3-F11	1.970(9), 1.982(9)	1.984
Zr2-F4, Zr3-F10	2.212(4), 2.227(9)	2.212
Zr2-O1, Zr3-O2	2.332(9), 2.270(9)	2.301
Zr4-O3	2.316(9)	–
Zr1-F2, Zr4-F13	2.053(6), 1.992(7)	2.024
Zr1-F1, Zr4-F12	2.019(6), 2.033(6)	2.075
Углы	ω, °	ω, °
F1-Zr1-F2, F12-Zr4-F13	94.5(4), 91.9(3)	89.939
F1-Zr1-F4, F10-Zr4-F12	75.8(3), 77.9(3)	74.116
F2-Zr1-F4, F10-Zr4-F13	75.6(3). 78.7(2)	76.675
F4-Zr2-F5, F9-Zr3-F10	139.0(4), 137.8(3)	136.445
F4-Zr2-F6, F10-Zr3-F11	77.1(3), 75.3(3)	78.047
F4-Zr2-F8, F7-Zr3-F10	127.6(4), 128.6(3)	122.814
F5-Zr2-F6, F9-Zr3-F11	92.8(3), 95.2(3)	94.797
F5-Zr2-F8, F7-Zr3-F9	78.9(3), 77.9(4)	80.139
F6-Zr2-F7, F8-Zr3-F11	145.3(3), 144.2(3)	143.680
F6-Zr2-O1, F11-Zr3-O2	77.4(5), 76.7(4)	76.459
F6-Zr2-F8, F7-Zr3-F11	149.1(4), 149.8(3)	153.947
F5-Zr2-F7, F8-Zr3-F9	97.1(3), 94.4(3)	93.570
F5-Zr2-O1, F9-Zr3-O2	74.2(4), 76.6(5)	78.859
F4-Zr2-O1, F10-Zr3-O2	138.6(5), 136.9(4)	136.852
F3-Zr1-F4, F10-Zr4-O3	146.8(4), 145.7(5)	148.604
F1-Zr1-F3, F12-Zr4-O3	80.0(3), 77.8(4)	84.609
F2-Zr1-F3, F13-Zr4-O3	84.0(3), 78.2(4)	80.686
F8-Zr2-O1, F7-Zr3-O2	71.7(4), 73.1(4)	74.825
F4-Zr2-F7, F8-Zr3-F10	73.5(3), 74.4(3)	72.898
F5-Zr2-F7, F8-Zr3-F9	97.1(3), 94.4(3)	93.722
F7-Zr2-F8, F7-Zr3-F8	65.5(3), 65.8(4)	63.710
F7-Zr2-O1, F8-Zr3-O2	138.9(4), 137.2(4)	138.535
Zr2-Zr3-Zr4	108.452	107.984

данными (табл. 1). В равновесной геометрии рассчитаны колебательные частоты тетрамерной группировки $[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]^{6-}$ (табл. 2).

Исходя из полученных данных колебательный спектр тетрамерного аниона $[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]^{6-}$ (C_{2h}) без учета колебаний протонов описывается неприводимым представлением

$$\Gamma_{C2h} = 23\text{Ag(КР)} + 22\text{Bu(ИК)} + 17\text{Au(ИК)} + 16\text{Bg(КР)}.$$

Рассчитанные частоты колебаний сгруппированы по преимущественным вкладам в каждое колебание (табл. 2). Видно, что близкие по значению частоты представляют собой набор (группу) возможных симметричных и асимметричных комбинаций характеристических колебаний Zr-полиэдров. Изображения основных наиболее активных ИК-, КР-колебаний представлены на рис. 5.

По результатам расчета в КР-спектре модельного тетрамера наиболее интенсивны симметричные (Ag) комбинации колебаний. В экспериментальном КР-спектре $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ наиболее интенсивный и уширенный пик $\sim 568\,\text{cm}^{-1}$ можно отнести к полносимметричным растяжениям связей Zr-F полиэдров с разными КЧ Zr 8 и 7 (рассчитанные частоты 581 и $577\,\text{cm}^{-1}$ симметрии Ag, рис. 5, *a*, *b*), наибольший вклад в это колебание вносят растяжения концевых связей (обозначение $\nu_s ZrF_k$). Здесь важно отметить, что в структуре $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$

Таблица 2. Экспериментальное положение полос в спектрах $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ и $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ и рассчитанные частоты колебаний аниона $[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]^{6-}$ в кластере $[Cs_{12}Zr_4F_{24}(H_2O_2)]^{4+}$ и отнесение

Экспериментальный спектр				Расчет		Отнесение*
$Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$		$Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$		$[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]^{6-}$		
ИК	КР	ИК	КР		Симметрия	
ν, cm^{-1}				ν, cm^{-1}	C_{2h}	
565 ср	568 с	571	574	581, 562	Ag, Bu	$\nu_s ZrF_k$ (КЧ 8) ax
				581, 577	Bu, Ag	$\nu_s ZrF_k$ (КЧ 7) ax, eq
509 с	525 сл	511 с	538	529, 528	Au, Bg	$\nu_{as} ZrF_k$ (КЧ 7) eq
				506, 505	Bu, Ag	$\nu_{as} ZrF_k$ (КЧ 7) ax, eq
490 ср пл	484 сл	493 ср пл	502–490 сл	488, 485	Bu, Ag	$\nu_s ZrF_k$-Fm (КЧ 8)
				480, 460	Au, Bg	$\nu_{as} ZrF_k$ (КЧ 8) (eq)
		460 с	461	466	Ag	$\delta Zr(F_m+F_m)$ (КЧ 8)
458 с	455 ср	453 сл	457 ср	443, 440	Bu, Ag	$\delta Zr(F_m+F_m)$ (КЧ 7–8)
				458, 451	Bu, Ag	$\nu_{as} ZrF_k$ (КЧ 7) ax,eq
				429, 429	Au, Bg	$\nu_s Zr(F_k\text{-}F_k)$ (eq, КЧ 7)
430 ш ср	400		406	420, 416	Bu, Ag	$\nu_{as} Zr(O\text{-}2F_m)$ (КЧ 8)
392 сл	372 ш сл	386 сл	387 ш сл	373, 370	Bu, Ag	$\nu_{as} Zr(2F_m+O)$ (КЧ 7–8)
				355	Bu	$\nu_{as} Zr2F_m$(КЧ 8–8)
			344 сл	370, 370	Au, Bg	$\nu_{as} Zr(F_m\text{-}F_m)$ (КЧ 7–8)
				340	Ag	
			330 сл	320, 321	Au, Bg	δ//$Zr2F_m$ (КЧ 7–8)
				341	Bu	δ//$Zr2F_m$ (КЧ 8)
	315 сл		320 сл	320, 315	Ag, Bu	δ//$ZrOF_k$ (КЧ 8)
	289 ш ср		288 ш ср	300, 280	Au, Bg	ωZrF_kO (КЧ 8)
				293, 279	Ag, Bu	$\delta_{sc} ZrF_kO$ (КЧ 8)
				278, 277	Au, Bg	$twZrF_m$ (КЧ 7–8)
				268	Bg	$twZrF_mF$ (КЧ 8)
	280 пл			276, 275	Bu, Ag	ωZrF_k (КЧ 7, 8) ax, eq
	268 сл			277, 276	Ag, Bu	ωZrF_k (КЧ 7, 8) ax, eq
	256 сл		256 сл	258, 255	Bu, Ag	ωZrF_k (КЧ 7) ax, eq
				245, 243	Bg, Au	ωZrF_k (КЧ 7) ax
				235, 228	Bg, Au	$\delta \perp ZrOF_k$
	237 с		242 с	232, 230	Bu, Ag	$\delta_{sc} ZrF_k$ (КЧ 7)
	223 ср		225 сл	226, 221	Ag, Bu	γZrF_k (КЧ 8)
				209–20	4Ag, 5Bu	ρ, tw, решеточные
					6Bg, 8Au	
	181, 142		183, 143	193, 142	Ag, Ag	$\nu ZrF_7(H_2O)-ZrF_7(H_2O)$
						$\nu ZrF_7(H_2O)-ZrF_7$

Примечание: Относительные интенсивности: с — сильный, ср — средний, сл — слабый, ш — широкий. *ν — валентные, δ — деформационные: δ_{sc} — ножничные, ω — веерные, γ — зонтичное, tw — твист, ρ — маятниковые. //, $\perp$ — вдоль и поперек плоскости симметрии тетрамера.

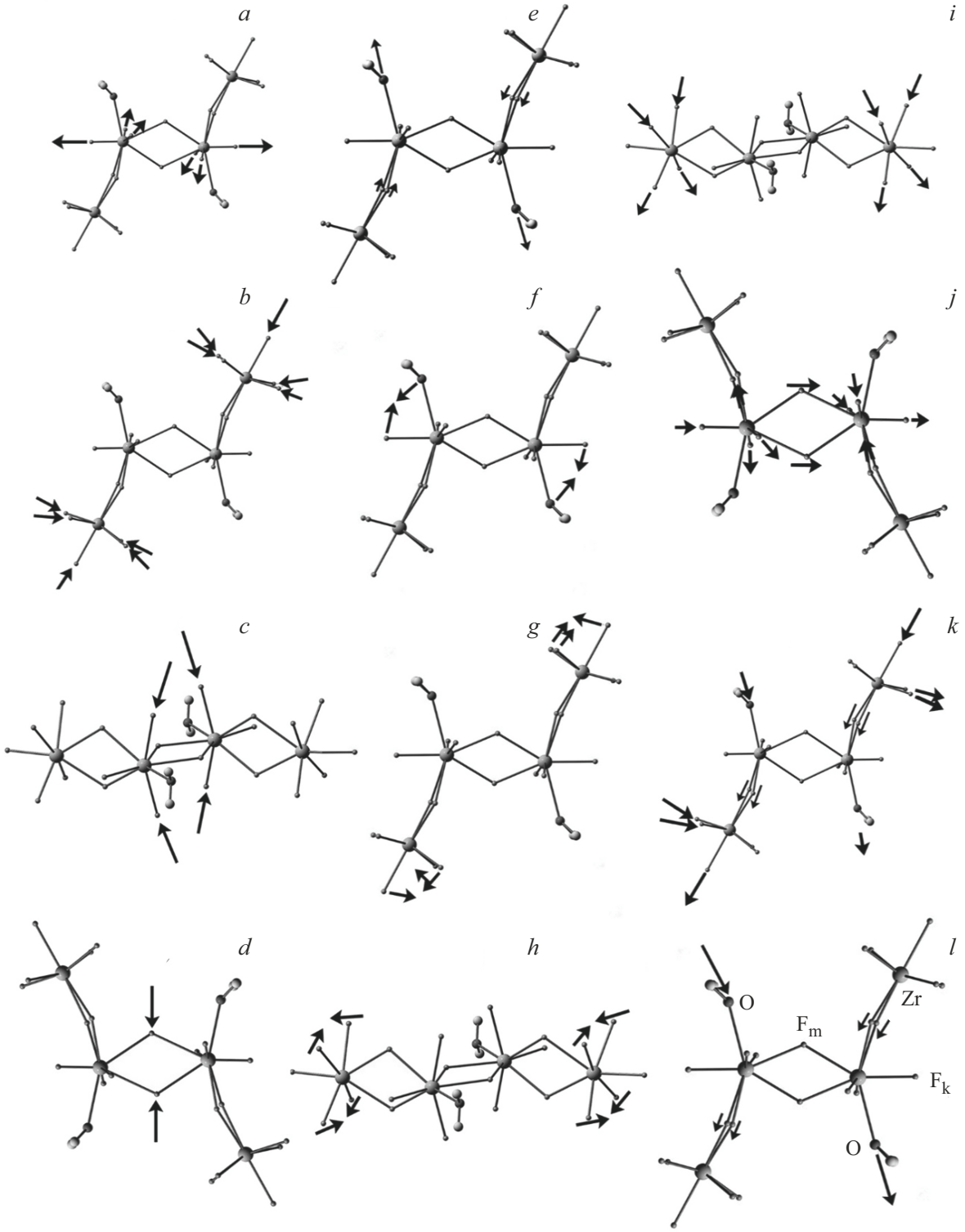


Рис. 5. Рассчитанные интенсивные КР- (581 (*a*), 577 (*b*), 480 (*c*), 466 (*d*), 416 (*e*), 293 (*f*), 275 (*g*), 230 (*h*) cm^{-1}) и ИК- (529 (*i*), 488 (*j*), 458 (*k*), 420 (*l*) cm^{-1}) колебания аниона $[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]^{6-}$ (C_{2h}).

в полиэдрах $[ZrF_7(H_2O)]$ определены самые короткие концевые связи Zr-F_k (1.982, 1970 Å), как и в рассчитанной равновесной геометрии тетрамера (табл. 1). Эти связи Zr-F_k не принимают участия в образовании Н-связей. Ниже по частоте в КР-спектре лежат симметричные комбинации валентных колебаний концевых связей $\nu_s ZrF_k$ (451 cm^{-1}, Ag) и деформационное колебание мостиковых связей δZr_2F_m (466 cm^{-1}, Ag) (рис. 5, *d*).

В экспериментальном КР-спектре и по результатам расчета они мало интенсивны.

Согласно данным (табл. 2), основной вклад растяжения связей Zr-O присутствует в двух наборах мод (420, 416 cm^{-1} Bu, Ag) и (373, 363 cm^{-1} Bu, Ag), представляющих комбинации $\nu Zr(O \pm 2F_m)$. Эти колебания относятся к характеристическим колебаниям полиэдра с КЧ Zr 8. В первой группе частот $\nu Zr(O\text{-}2F_m)$ увеличен вклад растяжения связей Zr-O, во второй $\nu Zr(O+2F_m)$ — растяжения мостиковых связей Zr-$2F_m$. Таким образом, составная полоса небольшой интенсивности экспериментального КР-спектра в области 400–370 cm^{-1} соответствует симметричным комбинациям растяжений связей Zr-O (расчетная 416 cm^{-1}, Ag) (рис. 5, *e*) и Zr-F_m (363 cm^{-1}, Ag). Соответствующие им компоненты симметрии Bu активны в ИК-спектре.

Основные рассчитанные частоты деформационных колебаний тетрамерной единицы находятся ниже 330 cm^{-1} (табл. 2). В области 320–270 cm^{-1} лежат деформационные моды с участием атомов O, а в диапазоне 280–220 cm^{-1} — наиболее интенсивные деформационные колебания (ω, sciss, γ), обусловленные изменением углов между концевыми связями F_k-Zr-F_k тетрамера (рис. 5, *f*–*h*). Все эти колебания (от полиэдров КЧ 7, 8) в значительной мере смешиваются. Таким образом, в экспериментальном КР-спектре $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ наиболее интенсивная деформационная полоса со сложным контуром и несколькими максимумами ($\sim$ 289, 280, 268, 256, 237, 223 cm^{-1}) относится к деформационным колебаниям с участием связей Zr-F_k.

Ниже 200 cm^{-1} лежат рассчитанные маятниковые, крутильные, трансляционные и решеточные колебания аниона. Из них в КР-спектре наиболее интенсивны моды (расчетные 193, 142 cm^{-1}), определяющие в тетрамере трансляционные движения Zr-полиэдров навстречу друг к другу в плоскости симметрии. В КР-эксперименте к ним можно отнести две полосы при 181 (КЧ 8) и 142 cm^{-1} (КЧ 7) (рис. 4, *a*, спектр *2*).

Одну из наиболее интенсивных и широких полос в экспериментальном ИК-спектре $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ с максимумом при 509 cm^{-1} (расчетная 529 cm^{-1}, Au) можно отнести к валентным асимметричным колебаниям $\nu_{as}ZrF_k$ с преимущественным вкладом растяжения концевых связей в полиэдрах Zr с КЧ 7 (рис. 5, *i*). Другой максимум при 490 cm^{-1} (488 cm^{-1}, Bu) определяется асимметричной комбинацией симметричных растяжений всех связей в полиэдре с КЧ 8 с противофазным движением короткой концевой связи Zr-F_k (рис. 5, *j*). Проявление асимметричной компоненты в экспериментальном ИК-спектре вызвано вынужденным движением мостиковых атомов F_m между полиэдрами с КЧ 8.

ИК-полоса $\sim$ 458 cm^{-1} является наложением нескольких близких мод (табл. 2), из которых наиболее интенсивная расчетная при 458 cm^{-1}(Bu). Она представлена комбинацией сонаправленного растяжения как концевых связей полиэдров с КЧ 7, так и в меньшей мере связей Zr-O полиэдров с КЧ 8 (рис. 5, *k*). Эти синхронные асимметричные сонаправленные растяжения концевых связей тетрамера вызывают растяжения мостиковых связей между полиэдрами с КЧ 7 и 8. Кроме того, можно предположить, что в плече экспериментального ИК-спектра $\sim$ 430 cm^{-1} находится основной вклад валентного колебания νZrO (расчетная 420 cm^{-1}, Bu, рис. 5, *l*).

Сравнивая очень близкие экспериментальные спектры тригидратов $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ и $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ (рис. 4, спектры *2*, *3*), можно заметить небольшой низкочастотный сдвиг ряда полос аниона в спектрах Cs-соединения, что свидетельствует о менее прочном связывании анионного комплекса с катионами Cs^+.

Термическая дегидратация трехводных Rb- и Cs-кристаллогидратов (при 200 °C) не приводит к образованию безводных соединений $M_5Zr_4F_{21}$ ($M = Rb^+$, Cs^+). В ИК- и КР-спектрах продуктов нагрева проявляются полосы от смеси двух фаз $MZrF_5$ и M_2ZrF_6. В КР проявляются характеристические полосы 584, 237 cm^{-1} (Rb), 576, 234 cm^{-1} (Cs) от M_2ZrF_6 [27–29] и 557, 400, 264, 205, 182 cm^{-1} (Rb) и 553, 397, 257, 244, 195, 184 cm^{-1} (Cs) от $MZrF_5$.

При нагревании кристаллогидратов до температур выше ФП (330, 350 °C) на фоне заметных полос колебаний пента- и гексафторидов в ИК-, КР-спектрах возникают дополнительные полосы небольшой интенсивности с максимумами при 665 и 668 cm^{-1} для Cs и Rb соответственно, относящиеся к растяжению связей νZrO фрагмента $Zr_3(\mu_3\text{-}O)$ оксофторидоцирконата $M_2Zr_3OF_{12}$ [20] (рис. 4, спектры *4*, *5*). Появление указанных полос в спектрах определяется началом пирогидролиза фаз $MZrF_5$ влагой воздуха. Необходимо отметить, в спектре нагретого до 270 °C (до ФП) образца $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ уже заметна очень слабая полоса при 668 cm^{-1} от оксофторидной фазы, т. е. гидролитическое разложение $RbZrF_5$ начинается при более низких температурах, чем соединения $CsZrF_5$.

Выводы

На основе близости рентгенограмм и подобия колебательных (ИК, КР) спектров подтверждена изоструктурность кристаллогидратов $M5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ ($M = Rb^+$, Cs^+). Установлено, что в структуре $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ координированные молекулы H_2O участвуют в образовании более прочных H-связей типа $OH \cdots F$, чем в $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$. На основе результатов квантово-химических расчетов модельного кластера $[Cs_{12}Zr_4F_{24}(H_2O_2)]^{4+}$ рассчитаны колебательные частоты аниона $[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]^{6-}$ (C_{2h}) и сделаны отнесения полос в экспериментальных спектрах. Полученные результаты полезны при сравнительной оценке колебательных спектров в рядах кристаллогидратов фторидометаллатов при вариациях мольных отношений F/M(IV) и H_2O/M(IV) и материалов на их основе.

Установлено, что термическая дегидратация $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ и $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ протекает в одну стадию. Процесс дегидратации сопряжен по температуре с термолизом и образованием двух термически более устойчивых соединений $MZrF_5$ и M_2ZrF_6. Пентафторидоцирконаты рубидия и цезия $MZrF_5$, полученные при разложении $M_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$, не являются изоструктурными фазами.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (государственное задание FWFN-2025-0005).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] R.D. Shannon. Acta Crystallogr., Sect. A., **32**, 751 (1976). DOI: 10.1107/S0567739476001551
[2] H. Bode, G. Teufer. Z. anorg. allg. Chem., **283** (1–6), 18 (1956). DOI: 10.1002/zaac.19562830105
[3] V.R. Hoppe, D. Mehlhorn. Z. anorg. allg. Chem., **425** (3), 200 (1976). DOI: 10.1002/zaac.19764250303
[4] А.В. Герасименко, И.А. Ткаченко, В.Я. Кавун, Н.А. Диденко, В.И. Сергиенко. Журн. неорг. химии, **51** (1), 15 (2006). [A.V. Gerasimenko, I.A. Tkachenko, V.Ya. Kavun, N.A. Didenko, V.I. Sergienko. Russ. J. Inorg. Chem., **51** (1), 9 (2006). DOI: 10.1134/S0036023606010037].
[5] A. Zalkin, D. Eimerl, S.P. Velsko. Acta Cryst., **44C** (12), 2050 (1988). DOI: 10.1107/S0108270188008303
[6] Б.В. Буквецкий, А.В. Герасименко, Р.Л. Давидович. Коорд. химия, **17** (1), 35 (1991).
[7] F. Gabela, B. Kojić-Prodić, M. Šljukić, Ž. Ružic-Toroš. Acta Cryst., **B33** (12), 3733 (1977). DOI: 10.1107/S0567740877011960
[8] B. Kojić-Prodić, F. Gabela, Ž. Ružić-Toroš, M. Šljukić. Acta Cryst., **B37**, 1963 (1981). DOI: 10.1107/S0567740881007772
[9] Chr. Neumann, H. Saalfeld. Z. Kristallogr., **175** (3), 177 (1986). DOI: 10.1524/zkri.1986.175.14.177
[10] В.В. Ткачев, А.А. Удовенко, Р.Л. Давидович, Л.О. Атовмян. Коорд. химия, **17** (12), 1635 (1991).
[11] В.В. Ткачев, Р.Л. Давидович, Л.О. Автомян. Коорд. химия, **18** (1), 38 (1992).
[12] В.В. Ткачев, Р.Л. Давидович, Л.О. Автомян. Коорд. химия, **18** (1), 42 (1992).
[13] А.В. Герасименко, И.А. Ткаченко, В.Я. Кавун, Н.А. Диденко. В сб.: *Сборник трудов III Международного сибирского семинара ISIF–2008 по химии и технологии современных неорганических фторидов*, под ред. В.Я. Кавуна, Ю.Л. Хромовой (Рея, Владивосток, 2008). С. 158.
[14] Р.Л. Давидович., В.Б. Логвинова, Л.В. Теплухина. Коорд. химия, **18** (1), 48 (1992).
[15] М.М. Годнева, Д.Л. Мотов. *Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред* (Наука, М., 2006). 302 с.
[16] Р.Л. Давидович, Т.А. Кайдалова, Т.Ф. Левчишина, В.И. Сергиенко. *Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп* (Наука, М., 1972). 252 с.
[17] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, 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**, 1347 (1993). DOI: 10.1002/jcc.540141112
[18] И.В. Тананаев, Л.С. Гузеева, К.И. Петров. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, **1** (2), 103 (1968).
[19] D. Köller, B.D. Müller. Z. Anorg. Allg. Chem., **628**, 575 (2002). DOI: 10.1002/1521-3749(200203)628:3%3C575::AID-ZAAC575%3E3.0.CO;2-L
[20] Е.И. Войт, Н.А. Диденко Журн. неорг. химии, **69** (12), 69 (2024). DOI: 10.31857/S0044457X24120063
[21] V. Gaumet, M. El-Ghozzi, D. Avignant. Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **34** (3), 283 (1997). DOI: 10.1002/CHIN.199738010
[22] Ю.М. Коренев, В.В. Говоров, А.А. Косоруков, Р. Риязур, А.В. Новоселова. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, **1** (2), 10 (1968).
[23] G.D. Robbins, R.E. Thoma, H. Insley. J. Inorg. Nucl Chem., **27**, 559 (1965). DOI: 10.1016/0022-1902(65)80261-5
[24] D. Avignant, I. Mansouri, R. Chevalier, J. Cousseins J. Solid State Chem., **38** (1), 121 (1981). DOI: 10.1016/0022-4596(81)90481-3
[25] Э.Ю. Янсон, Я.К. Путнин. *Теоретические основы аналитической химии* (Высшая школа, М., 1980). 260 с.
[26] Н.А. Диденко, Е.И. Войт, К.А. Саянкина, А.В. Герасименко, А.Б. Слободюк. Вестник ДВО РАН, **5**, 107 (2021). DOI: 10.37102/0869-7698_2021_219_05_09
[27] I.W. Forrest, A.P. Lane. Inorganic Chemistry, **15** (2), 265 (1976). DOI: 10.1021/ic50156a004
[28] A.P. Lane, D.W.A. Sharp. J. Chem. Soc. A, **2942** (1969). DOI: 10.1039/J19690002942
[29] L.M. Toth, J.B. Bates. Specrochim. Acta, **30A**, 1095 (1974). DOI: 10.1016/0584-8539(74)80025-5