

Л. М. АВХУТСКИЙ, Б. В. БУКВЕЦКИЙ,
член-корреспондент АН СССР Ю. В. ГАГАРИНСКИЙ, Г. А. ОКТЯБРЬСКИЙ,
С. А. ПОЛИЩУК

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В ТЕТРАГИДРАТЕ ДИФТОРИДА ЦИНКА

Изучение водородных связей в гидратированных фторидах металлов обычным рентгеноструктурным методом затруднено близостью атомных номеров фтора и кислорода и сложностью локализации легких атомов водорода на фоне других более тяжелых атомов. Однако уже первые успешные примеры применения метода я.м.р. широких линий в структурном анализе (¹⁻⁴) позволяют надеяться на возможность полного завершения исследования структуры гидратированного фторида цинка упомянутым методом (⁵⁻⁷); этому посвящена данная работа. Особый интерес к строению именно этого кристаллогидрата определяется отсутствием в нем «мостиковых» атомов, характерных (^{1, 8, 9}) для данного класса соединений, а также тем, что в этом молекулярном кристалле отдельные несколько деформированные октаэдры $[\text{ZnF}_2(4\text{H}_2\text{O})_4]$, образованные четырьмя молекулами воды и двумя атомами фтора, находящимися в транс-положении друг к другу, объединяются между собой исключительно за счет водородных связей (⁶).

Съемки спектров я.м.р. проводились на спектрометрах JNM-3H-60 и JNM-4H-100 при напряженности магнитного поля соответственно 6,7 и 23,5 кэ при температурах 150 и 290° К. Расчет вторых моментов (S_2) по координатам атомов выполнялся на ЭВМ «Минск-22М».

Спектр протонного резонанса (п.м.р.) (²) представляющий собой при комнатной температуре наложение широкого синглета и слабо разрешенного дублета с расщеплением 4,1 э, отражает наличие в кристаллах $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ двух типов различно связанной воды. При 150° К дублет исчезает и спектр переходит в широкую бесструктурную линию (²).

В случае фторного резонанса дублетная структура не разрешается ни при 150, ни при 290° К, что свидетельствует о том, что появление дублета в спектре п.м.р. обусловлено лишь внутримолекулярными (Н—Н)-, а не F...Н-взаимодействиями.

Если для спектра п.м.р. с выраженной дублетной структурой принять отношение межмолекулярного вклада к внутримолекулярному (β/α) равным, согласно (¹¹), половине, то полученное из экспериментального значения S_2^{H} (32,3 э²) межпротонное расстояние в молекулах воды $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1,56 Å будет строго соответствовать среднему межпротонному расстоянию в молекулах гидратной воды (¹²). Столь близкое совпадение позволяет полагать, что рассматриваемый сорт молекул воды, обуславливающий дублетное расщепление спектра п.м.р., не образует прочных водородных связей с атомами фтора.

Анализ величин расстояний предполагаемых водородных связей Н...F с учетом изотропных температурных факторов позволил авторам (⁶) отобрать из распределения электронной плотности максимумы, которые могли быть отождествлены с атомами водорода, и привести их приближительные координаты. Однако рассчитанные по Ван-Флеку (¹³) согласно этим сведениям вторые моменты как протонного (S_2^{H}), так и фторного (S_2^{F}) резонанса оказались существенно завышенными (соответственно, 61 и 74 э²), что заставило нас провести уточнение и частичный пересмотр координат протонов, предложенных в (⁶).

Общий мотив структуры водородных связей в $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в любом разумном варианте предполагает наличие у каждого атома фтора трех ближайших протонов воды, определяющих главный вклад в величину второго момента я.м.р. ^{19}F в этом соединении. Вычитая из каждого расстояния между ближайшими соседями 1 Å (примерное расстояние O—H в молекуле воды), нетрудно оценить этот вклад в случае локализации атомов фтора как на своем (согласно ⁽⁶⁾) месте, так и в месте расположения O_1 и O_4 . Полагая угол $\angle\text{NOH}=108^\circ$ (¹²⁻¹⁴), расстояние $r(\text{O—H})=0,987$ Å (¹⁴) и сохраняя плоскость молекул воды совпадающей с плоскостью, образуемой соответствующими соседними атомами фтора и кислорода, в первом случае получим для S_2^{F} 26,8 э², во втором — 22,2 э². Совпадение последнего значения с экспериментальной величиной S_2^{F} указывает на необходимость замены атомов O_1 и O_4 в структуре $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (⁶) на атомы фтора.

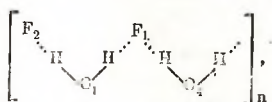
Вычисленные по Ван-Флеку для этой модели структуры $S_2^{\text{H}}=39,87$ и $S_2^{\text{F}}=24,34$ э² находятся в удовлетворительном согласии с найденными экспериментально ($S_2^{\text{H}}=36,9 \pm 1,2$ и $S_2^{\text{F}}=22,8 \pm 1,1$ э²) из спектров я.м.р. ^1H и ^{19}F при 150° К. Интересно, что доля вклада межмолекулярных взаимодействий в S_2^{H} равна почти половине (47%), как мы и предполагали, исходя из формы резонансной линии; причем 13% из них приходится на F—H-взаимодействия, главным образом (10,5%) с молекулами воды H_2O_1 и H_2O_4 , высокая подвижность которых и приводит к уменьшению моментов при 290° К.

Для оптимизации полученных координат протонов в $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по экспериментальным значениям вторых моментов спектров я.м.р. ^{19}F и ^1H разработанная ранее программа (²) вычисления вторых моментов по Ван-Флеку с варьированием параметров была существенно расширена: число варьлируемых координат атомов доведено до шести и предусмотрена возможность определения сходимости рассчитанных и экспериментальных результатов одновременно как по фторному, так и по протонному резонансу. Модификация программы позволила оптимизировать с учетом кристаллохимии гидратной воды (¹²) координаты протонов попарно для каждой из четырех разновидностей кристаллогидратной воды в $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ниже приведены координаты базисных атомов структуры, которые для атомов Zn, F и O заимствованы из работы (⁶) с перестановкой местами двух пар атомов F_1 и O_4 ; F_2 и O_1 . Координаты 6 атомов H из 8 существенно уточнены по сравнению с (⁶), а атомы H_{11} и H_{41} отстоят примерно на $c/2$ от указанных в (⁶) положений.

Структура $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($a=12,630$, $b=5,288$, $c=7,540$ Å; пространственная группа $Pca2_1$; $Z=4$) характеризуется следующими значениями координат:

Zn	0,124 ₂	0,203 ₁	0,250 ₀	H ₁₁	0,221	0,951	0,490
F ₁	0,092 ₃	0,473 ₉	0,438 ₉	H ₁₂	0,123	0,770	0,442
F ₂	0,162 ₁	0,930 ₃	0,016 ₀	H ₂₁	0,327	0,380	0,363
O ₁	0,147 ₄	0,946 ₈	0,446 ₉	H ₂₂	0,326	0,383	0,152
O ₂	0,283 ₇	0,337 ₁	0,257 ₇	H ₃₁	0,422	0,929	0,136
O ₃	0,466 ₀	0,917 ₉	0,243 ₉	H ₃₂	0,420	0,922	0,349
O ₄	0,101 ₇	0,450 ₈	0,041 ₄	H ₄₁	0,027	0,462	0,002
				H ₄₂	0,131	0,623	0,052

Проведенное методом я.м.р. уточнение рентгеновских данных четко проявило структуру водородных связей. Наиболее прочные из них образуют зигзагообразные слегка гофрированные в плоскости (110) ленты



объединяющие «углами зигзагов» попарно то верхние, то нижние вершины $[\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -октаэдров; причем, каждая пара этих «углов»

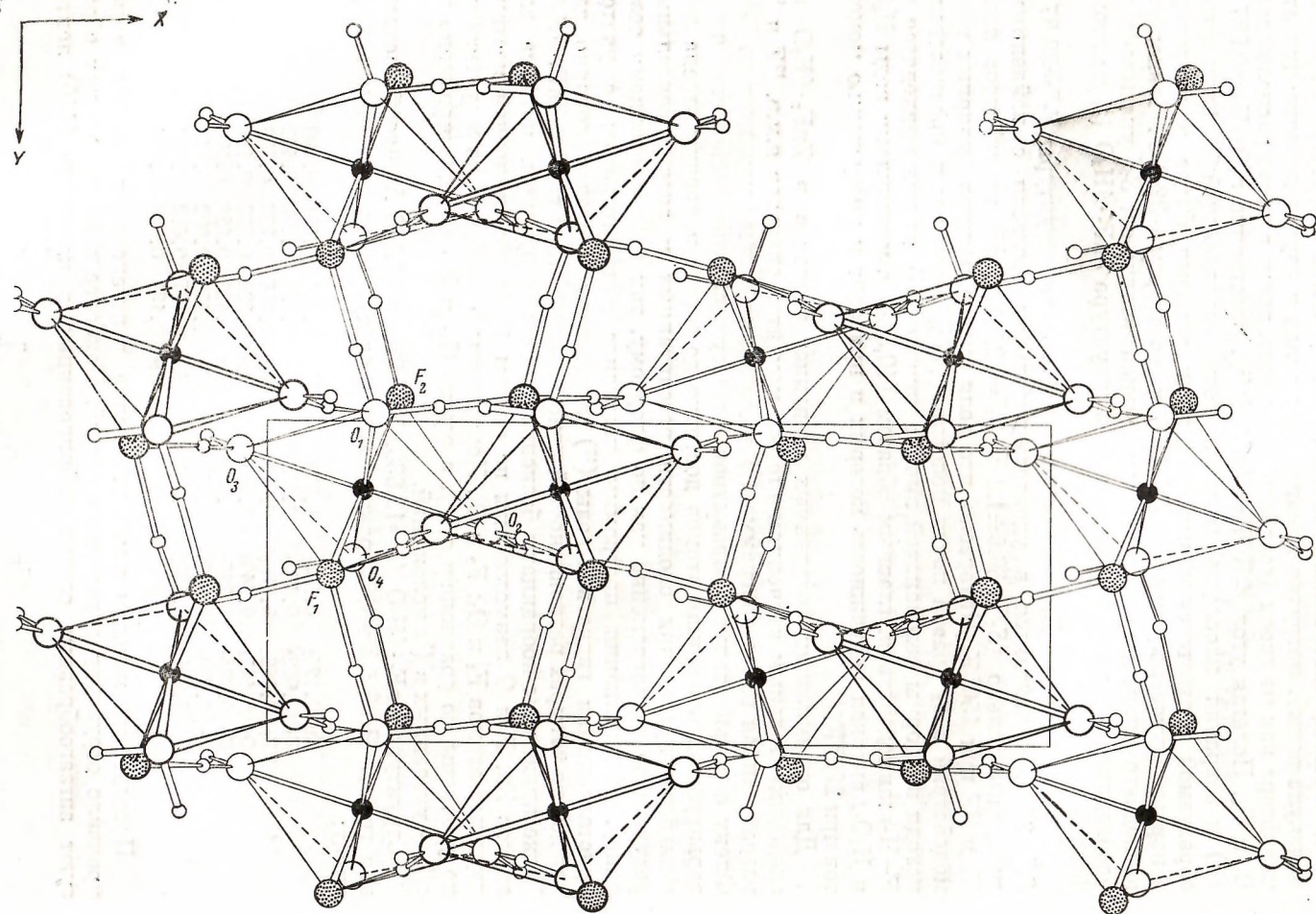


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, проекция ab

фиксируется вдоль (001)-направления менее прочными водородными связями с молекулами воды H_2O_2 и H_2O_3 (рис. 1).

В отличие от тригидрата трифторида индия ⁽¹⁾, в котором молекулы воды координационного полиэдра проявляют себя лишь в качестве π -связывающих лигандов, в структуре $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ молекулы воды в одном и

Таблица 1

Экспериментальные значения S_2^{H} , S_2^{F} и химического сдвига ^{19}F в $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и ZnF_2

Вещество	H° , э	T , °К	S_2^{F} , э ²	S_2^{H} , э ²	Хим. сдвиг, м.д.	Эталон	Хим. сдвиг (отн. F_2), м.д.
$\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,7	150		$36,9 \pm 1,2$			569
	23,5	290		$36,3 \pm 1,1$			
	23,5	150	$22,8 \pm 1,1$		137 ± 10	CCl_2F_2	569
	23,5	290	$20,4 \pm 1,2$				
ZnF_2	23,5	150	$7,5 \pm 0,2$		212 ± 8	CCl_2F_2	644
	23,5	290	$7,4 \pm 0,3$		55 ± 8	C_6F_6	

том же полиэдре реализуют обе возможности: две молекулы H_2O_2 и H_2O_3 являются π -связывающими, а две другие, H_2O_1 и H_2O_4 , — σ -связывающими лигандами. При этом обе молекулы воды первого типа (H_2O_2 и H_2O_3) располагаются примерно в одной плоскости и образуют более прочные водородные связи с атомами кислорода соседней молекулы воды (2,652 и 2,662 Å) нежели с соседними атомами фтора (2,884 и 2,954 Å), что согласуется с выдвинутым на основании анализа формы спектра я.м.р. ^1H и ^{19}F предположением ⁽²⁾ о наличии в структуре $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ молекул воды, практически не связанных с фтором. Молекулы другого типа гидратной воды ориентируют свою плоскость примерно под 45° к связи $\text{Zn}-\text{O}_{(1)}$, таким образом, чтобы несвязывающая sp^3 -орбиталь кислорода могла принять участие в образовании третьей водородной связи с одной из молекул воды первого типа.

Атомы фтора оказываются в еще более искаженной тетраэдрической координации, чем молекулы воды второго типа. Эти искажения и обуславливают столь резкое увеличение парамагнитной составляющей магнитного экранирования ядер фтора, которое наблюдается в смещении я.м.р. ^{19}F в $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в сторону меньшего магнитного поля (табл. 1) относительно безводного фторида.

Институт химии
Дальневосточного научного центра Академии наук СССР
Владивосток

Поступило
11 XII 1973

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. П. Габуда, С. А. Полищук и др., ЖСХ, т. 10, 240 (1969). ² Л. М. Авхутский, Кандидатская диссертация, Владивосток, 1970. ³ С. П. Габуда, Ю. В. Гагаринский, ДАН, т. 202, 1065 (1972). ⁴ L. M. Avkhutsky, Yu. V. Gagarinsky et al., J. Mag. Res., v. 8, 194 (1972). ⁵ K. R. K. Easwaran, R. Srinivasan, Indian J. Pure Appl. Phys., v. 5, 220 (1967). ⁶ Б. В. Буквецкий, С. А. Полищук, В. И. Симонов, Кристаллография, т. 18, 956 (1973). ⁷ M. Nierlich, P. Charpin, P. Herpin, C. R., v. 272, 948 (1971). ⁸ G. Beurskens, G. A. Fesfey, J. Chem. Phys., v. 41, 917 (1964). ⁹ S. C. Abrahams, E. Prince, J. Chem. Phys., v. 36, 50, 56 (1962). ¹⁰ S. A. Polyshchuk, M. G. Khmeliova et al., J. Less-Common Metals., v. 21, 63 (1970). ¹¹ B. Pedersen, Acta chem. scand., v. 22, 444 (1968). ¹² G. Ferraris, M. Franchini-Angela, Acta crystallogr., v. B28, 3572 (1972). ¹³ J. F. Van Vleck, Phys. Rev., v. 74, 1168 (1948). ¹⁴ Z. M. El Saffar, J. Chem. Phys., v. 45, 4643 (1966).