

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  $[ZnF_2(4H_2O)_4]$ , 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  $ZnF_2 \cdot 4H_2O$  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 ( $\beta/\alpha$ ) равным, согласно (11), половине, то полученное из экспериментального значения  $S_2^H$  (32,3 э<sup>2</sup>) межпротонное расстояние в молекулах воды  $ZnF_2 \cdot 4H_2O$  1,56 Å будет строго соответствовать среднему межпротонному расстоянию в молекулах гидратной воды (12). Столь близкое совпадение позволяет полагать, что рассматриваемый сорт молекул воды, обусловливающий 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 приближенные 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 э<sup>2</sup>), что заставило нас провести уточнение и частичный пересмотр координат протонов, предложенных в (6).

Общий мотив структуры водородных связей в  $ZnF_2 \cdot 4H_2O$  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 <sup>(6)</sup>) месте, так и в месте расположения O<sub>1</sub> и O<sub>4</sub>. Полагая угол  $\angle HOH = 108^\circ$  <sup>(12-14)</sup>, расстояние  $r(O-H) = 0,987$  Å <sup>(14)</sup> 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 э<sup>2</sup>, во втором — 22,2 э<sup>2</sup>. Совпадение последнего значения с экспериментальной величиной  $S_2^F$  указывает на необходимость замены атомов O<sub>1</sub> и O<sub>4</sub> в структуре  $ZnF_2 \cdot 4H_2O$  <sup>(6)</sup> на атомы фтора.

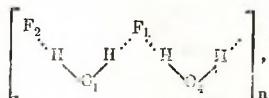
Вычисленные по Ван-Флеку для этой модели структуры  $S_2^H = 39,87$  и  $S_2^F = 24,34$  э<sup>2</sup> находятся в удовлетворительном согласии с найденными экспериментально ( $S_2^H = 36,9 \pm 1,2$  и  $S_2^F = 22,8 \pm 1,1$  э<sup>2</sup>) из спектров я.м.р. <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F при 150° К. 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<sub>2</sub>O<sub>1</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, высокая подвижность которых и приводит к уменьшению моментов при 290° К.

Для оптимизации полученных координат протонов в  $ZnF_2 \cdot 4H_2O$  по экспериментальным значениям вторых моментов спектров я.м.р. <sup>19</sup>F и <sup>1</sup>H разработанная ранее программа <sup>(2)</sup> вычисления вторых моментов по Ван-Флеку с варьированием параметров была существенно расширена: число варьируемых 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 <sup>(12)</sup> координаты протонов попарно для каждой из четырех разновидностей кристаллогидратной воды в  $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ . Ниже приведены координаты базисных атомов структуры, которые для атомов Zn, F и O заимствованы из работы <sup>(6)</sup> с перестановкой местами двух пар атомов F<sub>1</sub> и O<sub>4</sub>; F<sub>2</sub> и O<sub>1</sub>. Координаты 6 атомов H из 8 существенно уточнены по сравнению с <sup>(6)</sup>, а атомы H<sub>11</sub> и H<sub>41</sub> отстоят примерно на c/2 от указанных в <sup>(6)</sup> положений.

Структура  $ZnF_2 \cdot 4H_2O$  ( $a=12,630$ ,  $b=5,288$ ,  $c=7,540$  Å; пространственная группа  $Pca2_1$ ;  $Z=4$ ) характеризуется следующими значениями координат:

Zn	0,124 <sub>2</sub>	0,203 <sub>1</sub>	0,250 <sub>0</sub>	H <sub>11</sub>	0,221	0,951	0,490
F <sub>1</sub>	0,092 <sub>3</sub>	0,473 <sub>9</sub>	0,438 <sub>9</sub>	H <sub>12</sub>	0,123	0,770	0,442
F <sub>2</sub>	0,162 <sub>4</sub>	0,930 <sub>3</sub>	0,016 <sub>0</sub>	H <sub>21</sub>	0,327	0,380	0,363
O <sub>1</sub>	0,147 <sub>4</sub>	0,946 <sub>8</sub>	0,446 <sub>9</sub>	H <sub>22</sub>	0,326	0,383	0,152
O <sub>2</sub>	0,283 <sub>7</sub>	0,337 <sub>1</sub>	0,257 <sub>7</sub>	H <sub>31</sub>	0,422	0,929	0,136
O <sub>3</sub>	0,466 <sub>0</sub>	0,917 <sub>9</sub>	0,243 <sub>9</sub>	H <sub>32</sub>	0,420	0,922	0,349
O <sub>4</sub>	0,101 <sub>7</sub>	0,450 <sub>8</sub>	0,041 <sub>4</sub>	H <sub>41</sub>	0,027	0,462	0,002
				H <sub>42</sub>	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  $[ZnF_2(H_2O)_4]$ -октаэдров; причем, каждая пара этих «углов»

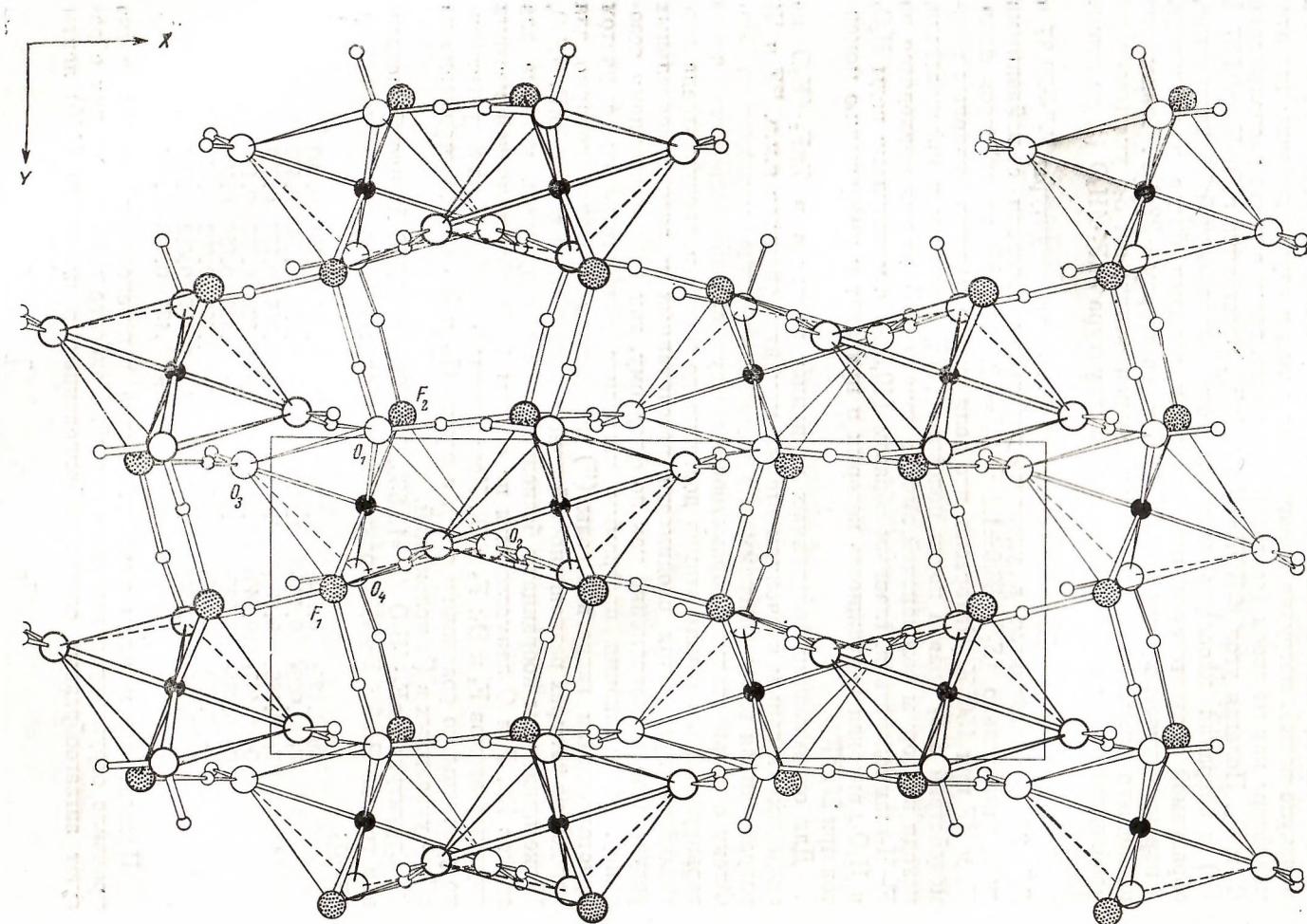


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , проекция  $ab$

фиксируется вдоль (001)-направления менее прочными водородными связями с молекулами воды  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_3$  (рис. 1).

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

Таблица 1

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

Вещество	$H^0$ , э	$T$ , $^{\circ}\text{К}$	$S_2^{\text{F}}$ , э <sup>2</sup>	$S_2^{\text{H}}$ , э <sup>2</sup>	Хим. сдвиг, м.д.	Эталон	Хим. сдвиг (отн. $\text{F}_2$ ), 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	$22,8 \pm 1,1$		$137 \pm 10$	$\text{CCl}_2\text{F}_2$	569
	23,5	290	$20,4 \pm 1,2$				
$\text{ZnF}_2$	23,5	150	$7,5 \pm 0,2$		$212 \pm 8$	$\text{CCl}_2\text{F}_2$	644
	23,5	290	$7,4 \pm 0,3$		$55 \pm 8$	$\text{C}_6\text{F}_6$	

том же полиэдре реализуют обе возможности: две молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_3$  являются  $\pi$ -связывающими, а две другие,  $\text{H}_2\text{O}_1$  и  $\text{H}_2\text{O}_4$ , —  $\sigma$ -связывающими лигандами. При этом обе молекулы воды первого типа ( $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_3$ ) 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.  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  предположением <sup>(2)</sup> 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  $45^{\circ}$  к связи  $\text{Zn}-\text{O}_{1(4)}$  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 обусловливают столь резкое увеличение парамагнитной составляющей магнитного экранирования ядер фтора, которое наблюдается в смещении я.м.р.  $^{19}\text{F}$  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

- <sup>1</sup> С. П. Габуда, С. А. Полящук и др., ЖСХ, т. 10, 240 (1969). <sup>2</sup> Л. М. Авхутский, Кандидатская диссертация, Владивосток, 1970. <sup>3</sup> С. П. Габуда, Ю. В. Гагаринский, ДАН, т. 202, 1065 (1972). <sup>4</sup> L. M. Avkhutsky, Yu. V. Gagarinsky et al., J. Mag. Res., v. 8, 194 (1972). <sup>5</sup> K. R. K. Easwaran, R. Srinivasan, Indian J. Pure Appl. Phys., v. 220 (1967). <sup>6</sup> Б. В. Буквецкий, С. А. Полящук, В. И. Симонов, Кристаллография, т. 18, 956 (1973). <sup>7</sup> M. Nierlich, P. Charpin, P. Herpin, C. R., v. 272, 948 (1971). <sup>8</sup> G. Beurskens, G. A. Fesfrey, J. Chem. Phys., v. 41, 947 (1964). <sup>9</sup> S. C. Abrahams, E. Prince, J. Chem. Phys., v. 36, 50, 56 (1962). <sup>10</sup> S. A. Polyshchuk, M. G. Khmeliova et al., J. Less-Common Metals., v. 21, 63 (1970). <sup>11</sup> B. Pedersen, Acta chem. scand., v. 22, 444 (1968). <sup>12</sup> G. Ferraris, M. Franchini-Angela, Acta crystallogr., v. B28, 3572 (1972). <sup>13</sup> J. F. Van Vleck, Phys. Rev., v. 74, 1168 (1948). <sup>14</sup> Z. M. El Saffar, J. Chem. Phys., v. 45, 4643 (1966).