

Э.В. Ганин, д.х.н., М.Г. Горличенко, к.п.н., М.Г. Васильева, С.В. Шевченко  
Одесский государственный экологический университет

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КРАУН - ЭФИРОВ С ФТОРОКОМПЛЕКСНЫМИ КИСЛОТАМИ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА

*Природа протонодопорных молекул, стабилизированных в кристаллические молекулярные комплексы краун-эфирами из равновесных водных растворов фторидов циркония, гафния, ниобия и тантала, детерминирована строением краун-эфиров. Исследование показало перспективность макроциклических комплексонов для извлечения перечисленных элементов из фторсодержащих водных растворов.*

*Ключевые слова:* краун-эфир, фторокомплексные кислоты, комплексы.

### Введение.

Фторидные комплексы циркония(IV), гафния(IV), ниобия(V) и тантала(V) являются ключевыми соединениями в извлечении, разделении и очистке указанных металлов от примесей. В основе метода лежит процесс экстракции или дробной кристаллизации фторокомплексов из кислых водных растворов [1-3]. Необходимым элементом эффективного осуществления этого процесса являются данные о строении фторокомплексов. К началу настоящих исследований материал по строению комплексов фторидов ниобия и тантала с краун-эфирами (КЭ) отсутствовал, а для Zr/Hf был ограничен одним соединением.

### Материалы и методы их исследования.

Все исходные соединения использовали в виде коммерческих образцов, (фирм: Acros, Aldrich) без дополнительной очистки. ИК спектры зарегистрированы на приборе Specord IR-75 в вазелиновом масле, стекла KRS-5. ТСХ проводили на пластинах Silufol с элюированием смесью метанол–хлороформ, 1:5, проявление нингидрином. Синтез супрамолекулярных комплексов осуществляли взаимодействием метанольных растворов соответствующих КЭ с равновесными водными растворами фторидов циркония, гафния, ниобия и тантала во фтороводородной кислоте, полученными как из соответствующих оксидов Nb, Ta, Zr, Hf, так и из пентафторидов Nb, Ta. Растворы оставляли при 20°C до практически полного испарения растворителей [4-9]. Образовавшиеся кристаллы комплексов отделяли. Выходы комплексов близки к количественным. Строение КЭ отражено на рис. 1. Состав синтезированных комплексов приведен в табл. 1.

### Результаты исследования и их анализ.

Выполнено исследование продуктов взаимодействия оксидов (фторидов) Zr(IV), Hf(IV), Nb(V) и Ta(V) с КЭ в водных растворах фтороводородной кислоты.

Установлено, что 18К6 связывает простейший ион оксония  $[H_3O]^+$  (табл. 1). На основе O-содержащих макроциклов во всех случаях получены оксониевые комплексы с гексафторметаллатами  $[NbF_6]^-$  (комплексы 1, 3, 6, 9, 14, 16) и  $[TaF_6]^-$  (комплексы 2, 4, 5, 7, 8, 10—13, 15, 17). Большинство гексадентатных КЭ образуют классический макроциклический катион  $[H_3O \cdot KЭ]^+$  в котором ион оксония центрирует макроциклическую полость за счет образования трех классических водородных связей. Так ведут себя 18К6 и его аналоги *цис-син-цис*-ДЦГ18К6, Б18К6, ДФ20К6. Общей закономерностью строения этих комплексов является соответствие размеров 18-членной макроциклической полости иону оксония  $[H_3O]^+$ . Связанный с

макроциклическим катионом анион участвует лишь в невалентных взаимодействиях  $\text{CH}\cdots\text{F}$ . На рис. 2 приведен пример организации таких комплексов.

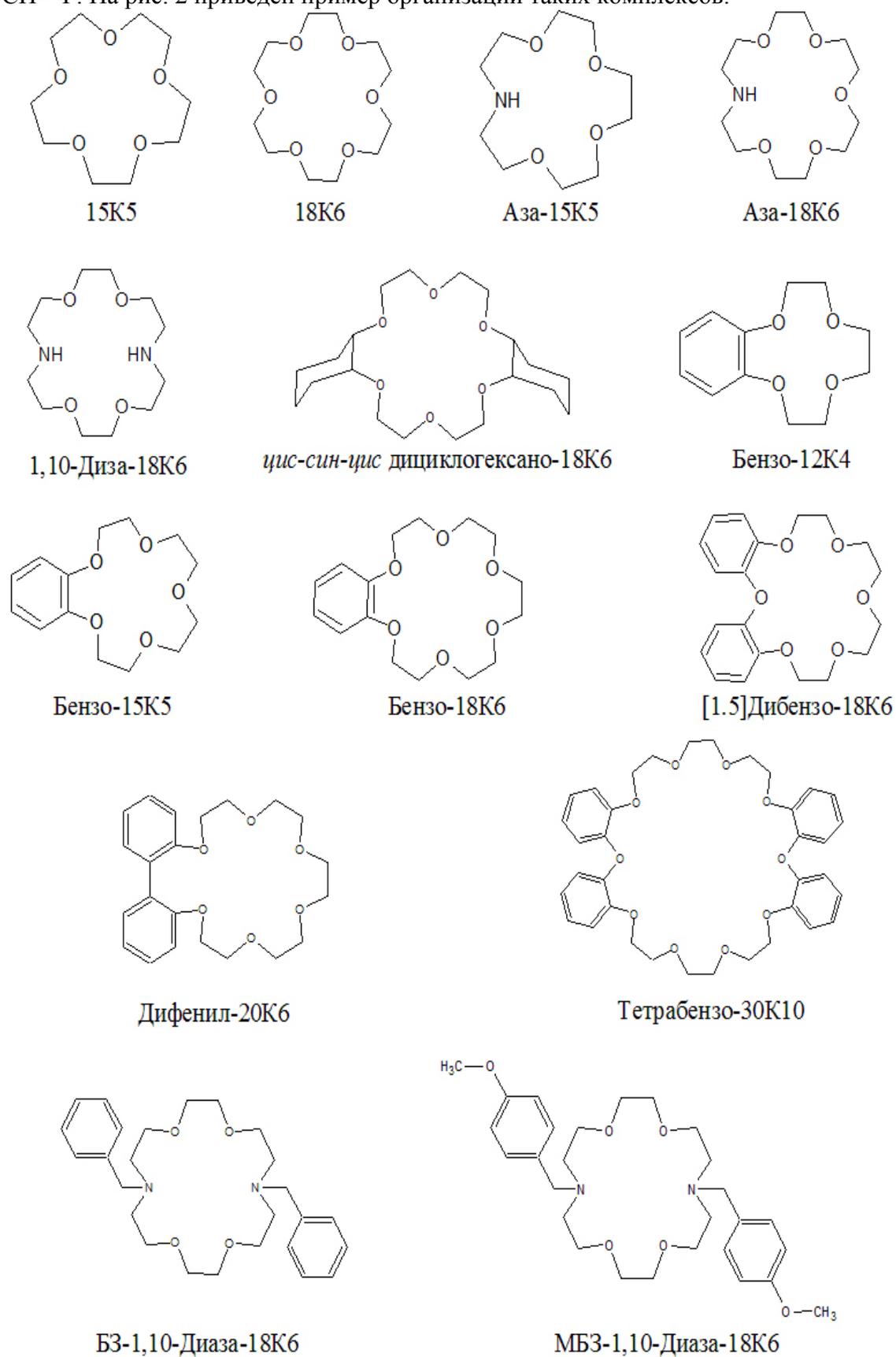
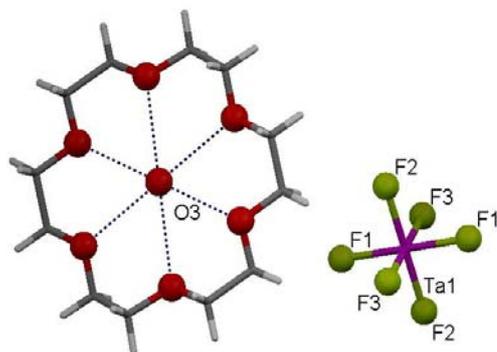


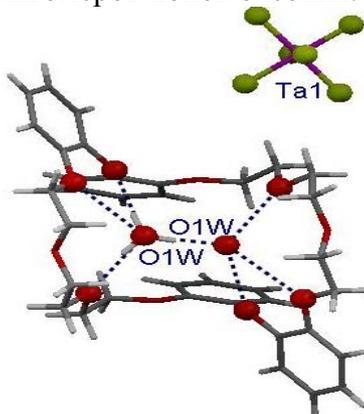
Рис. 1- Структура краун-эфиров.

Таблица 1 - Состав синтезированных комплексов

№	Краун-эфир	Состав комплекса
1	18К6	$[\text{H}_3\text{O}-18\text{K}6][\text{NbF}_6]$
2	18К6	$[\text{H}_3\text{O}-18\text{K}6][\text{TaF}_6]$
3	<i>цис-син- цис</i> -дициклогексано-18К6	$[\text{H}_3\text{O}-\text{ДЦГ}18\text{K}6][\text{NbF}_6]$ (триклинный полиморф)
4	<i>цис-син- цис</i> -дициклогексано-18К6	$[\text{H}_3\text{O}-\text{ДЦГ}18\text{K}6][\text{TaF}_6]$ (триклинный полиморф)
5	<i>цис-син- цис</i> -дициклогексано-18К6	$[\text{H}_3\text{O}-\text{ДЦГ}18\text{K}6][\text{TaF}_6]$ (моноклинный полиморф)
6	Бензо-18К6	$[\text{H}_3\text{O}-\text{В}18\text{K}6][\text{NbF}_6]$ (ромбичный полиморф)
7	Бензо-18К6	$[\text{H}_3\text{O}-\text{В}18\text{K}6][\text{TaF}_6]$ (ромбичный полиморф)
8	Бензо-18К6	$[\text{H}_3\text{O}-\text{В}18\text{K}6][\text{NbF}_6]$ (моноклинный полиморф)
9	Дифенил-20К6	$[\text{H}_3\text{O}-\text{ДФ}20\text{K}6][\text{NbF}_6]$
10	Дифенил-20К6	$[\text{H}_3\text{O}-\text{ДФ}20\text{K}6][\text{TaF}_6]$
11	Бензо-12К4	$[\text{H}_3\text{O}-\text{Б}12\text{K}4]_2[\text{TaF}_6]$
12	Бензо-15К5	$[\text{H}_3\text{O}-\text{Б}15\text{K}5]_2[\text{H}_5\text{O}_2-\text{Б}15\text{K}5]_2[\text{TaF}_6]_2$
13	15К5	$[\text{H}_5\text{O}_2-15\text{K}5][\text{TaF}_6]$
14	Тетрабензо-30К10	$[\text{H}_5\text{O}_2-\text{ТВ}30\text{K}10][\text{NbF}_6]$
15	Тетрабензо-30К10	$[\text{H}_5\text{O}_2-\text{ТВ}30\text{K}10][\text{TaF}_6]$
16	[1.5]Дибензо-18К6	$[\text{H}_7\text{O}_3-([1.5]\text{ДБ}18\text{K}6)_2][\text{NbF}_6]$
17	[1.5]Дибензо-18К6	$[\text{H}_7\text{O}_3-([1.5]\text{ДБ}18\text{K}6)_2][\text{TaF}_6]$
18	Аза-15К5	$[(\text{НА}15\text{K}5)_2][\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}]$
19	Аза-18К6	$[(\text{НА}18\text{K}6-\text{H}_2\text{O})(\text{А}18\text{K}6-\text{H}_2\text{O})][(\text{H}_2\text{O})\text{Nb}_2\text{F}_9\text{O}]$
20	18К6	$[(18\text{K}6)(\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{Hf}_2\text{F}_{10}-2\text{H}_2\text{O})]$
21	Аза-18К6	$[(\text{НА}18\text{K}6)(\text{Zr}_2\text{F}_{10}-2\text{H}_2\text{O})-(\text{H}_3\text{O})-\text{H}_2\text{O}]$
22	Аза-18К6	$[(\text{НА}18\text{K}6)(\text{Hf}_2\text{F}_{10}-2\text{H}_2\text{O})-(\text{H}_3\text{O})-\text{H}_2\text{O}]$
23	1,10-Диаза-18К6	$[(\text{H}_2\text{ДА}18\text{K}6)(\text{Zr}_2\text{F}_{10}-2\text{H}_2\text{O})-2\text{H}_2\text{O}]$
24	1,10-Диаза-18К6	$[(\text{H}_2\text{ДА}18\text{K}6)(\text{Hf}_2\text{F}_{10}-2\text{H}_2\text{O})-2\text{H}_2\text{O}]$
25	БЗ-1,10-Диаза-18К6	$[(\text{БЗ}-1,10\text{-Диаза}-18\text{K}6)_2(\text{Nb F}_6) \cdot 2(\text{H}_2 \text{O})]$
26	БЗ-1,10-Диаза-18К6	$[(\text{БЗ}-1,10\text{-Диаза}-18\text{K}6)_2(\text{Ta F}_6) \cdot 2(\text{H}_2 \text{O})]$
27	МБЗ-1,10-Диаза-18К6	$[(\text{МБЗ}-1,10\text{-Диаза}-18\text{K}6)_2(\text{Nb F}_6) \cdot 2(\text{H}_2 \text{O})]$
27	МБЗ-1,10-Диаза-18К6	$[(\text{МБЗ}-1,10\text{-Диаза}-18\text{K}6)_2(\text{Ta F}_6) \cdot 2(\text{H}_2 \text{O})]$

Рис. 2 - Строение комплекса  $[H_3O-18K6][TaF_6]$ .

Уменьшение размера КЭ делает невозможным расположение катиона оксония в полости, что приводит к образованию сэндвича в случае Б12К4 (комплекс 11) и цепочечного мотива с чередованием 15К5 и катионов  $[H_5O_2]^+$  (комплекс 13). КЭ с числом атомов кислорода больше 6 дают возможность для размещения в полости макроциклической молекулы олигомеров ионов оксония.

Рис. 3 - Строение комплекса  $[H_5O_2 \cdot TB30K10][TaF_6]$ .

Так действует изученный нами тетрабензо-30К10 (комплексы 14, 15), полость которого велика для размещения одного катиона  $[H_3O]^+$ , поэтому КЭ капсулирует гидрат гидроксония  $[H_5O_2]^+$  (рисунок 3). В случае бифенильного производного, [1.5]ДБ18К6, в котором близко расположенные фенильные заместители создают стерические препятствия, триподный ион оксония не может разместиться в полости макроцикла из-за уменьшения числа доступных для взаимодействия атомов кислорода КЭ. Это приводит к образованию трехчленного оксониевого кластера  $[H_7O_3]^+$ . Отметим, что кроме комплекса 13, в котором молекула 15К5, выполняет мостиковую функцию между катионами  $[H_5O_2]^+$ , генерируя Н-связанную цепь, в исследованных соединениях макроциклы связывают оксониевые катионы с образованием кластеров 1:1 или 2:1. Во всех комплексах этой группы отсутствуют прямые контакты катион оксония — анион, а противоионы объединены в кристалле за счет множественных взаимодействий  $CH \cdots F$  с чередованием рядов макроциклических катионов и гексафторметаллат-анионов.

На примере комплексов 4—5 и 7—8, установлено, что в зависимости от способа синтеза (исходные металлсодержащие соединения — соответствующие оксиды или фториды) в системе могут быть получены супрамолекулярные изомеры, соединения, имеющие одинаковый состав, но кристаллизующиеся в различных пространственных группах. Если в системе  $[H_3O \cdot B18K6][TaF_6]$  (комплексы 7, 8) различия между

полиморфами проявляются лишь на упаковочном уровне, то в 4, 5 зафиксированы конформационные различия макроциклического остова молекулы ДЦГ18К6.

Обнаружено существенное отличие комплексов аза-КЭ от комплексов классических КЭ. В кислой среде, создаваемой фтороводородной кислотой, использование аза-КЭ А15К5 и А18К6 приводит к протонированию аза-групп макроцикла и извлечению редких металлосодержащих анионов. Так, в системе  $Ta_2O_5-HF-H_2O-A15K5$  получен ионный комплекс 18 состава  $[(HA15K5)_2][Ta_2F_{10}O]$  (рис. 4).

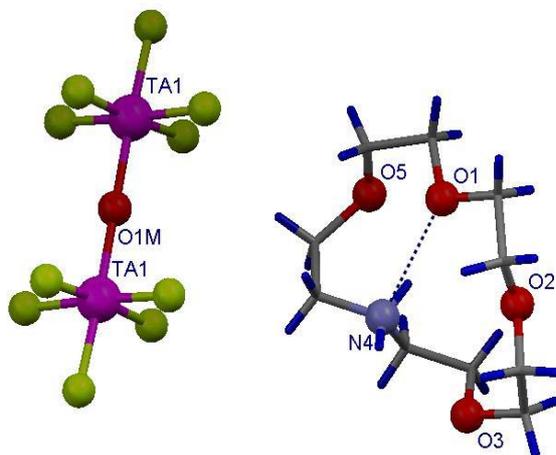


Рис. 4 -Строение фрагмента комплекса  $[(HA15K5)_2][Ta_2F_{10}O]$ .

Дианион  $[Ta_2F_{10}O]^{2-}$  и два монокатиона  $[HA15K5]^+$  связаны в комплекс водородной связью  $NH---F$ ,  $N---F$  2,886 Å. Взаимодействие в системе  $Nb_2O_5-HF-H_2O-A18K6$  привело к получению соединения состава  $[(HA18K6-H_2O)(A18K6-H_2O)][(H_2O)Nb_2F_9O]$  (комплекс 19).

Интерес к фторокомплексам Zr(IV) и Hf(IV), связан с их использованием во фторидной металлургии [1-3]. Известно, что в кислых водных растворах фторокомплексов гафния с отношением  $HF:Hf > 1$  в качестве доминирующей формы выступает анион  $[HfF_6]^{2-}$ . В то же время, стереохимия кристаллических фторокомплексов гафния характеризуется значениями координационных чисел (КЧ) от 6 до 8, причем для таких комплексов наблюдается тенденция к реализации  $КЧ > 6$  и разнообразных по геометрии координационных полиэдров. Определенное дифференцирующее влияние на состав и строение кристаллизующихся из водных растворов фторокомплексов гафния могут оказывать способные к Н-связыванию КЭ, выступая в качестве внешнесферных лигандов, однако сведения о продуктах взаимодействия в таких системах в литературе отсутствовали. В системе  $HfO_2-HF-H_2O-КЭ$  в зависимости от использованного макроцикла (18К6, А18К6, ДА18К6) получены 5 кристаллических комплексов (20—24, см. таблицу). Комплексы в парах Zr—Hf изоструктурны, поэтому описание приведено только для одного из них (рис. 5).

Как видно из приведенных брутто-формул, все комплексы имеют один общий структурный фрагмент — неорганический анион состава  $[M_2F_{10}(H_2O)_2]^{2-}$ . Во всех структурах строение этого аниона сходно независимо от металла. Двухядерный комплексный анион  $[Zr_2F_{10}(H_2O)_2]^{2-}$  построен из двух бипирамид, соединенных общим ребром F—F. В одной из вершин бипирамиды на продолжении линии Zr---Zr расположены координированные молекулы воды. Во всех пяти комплексах анионы единообразно объединены в неорганический слой. В комплексах 21 и 22 с А18К6 макроцикл протонирован по атому азота. В комплексах с ДА18К6 положительный

заряд макроцикла оказывается достаточным, что проявляется в отсутствии ионов оксония в 23 и 24.

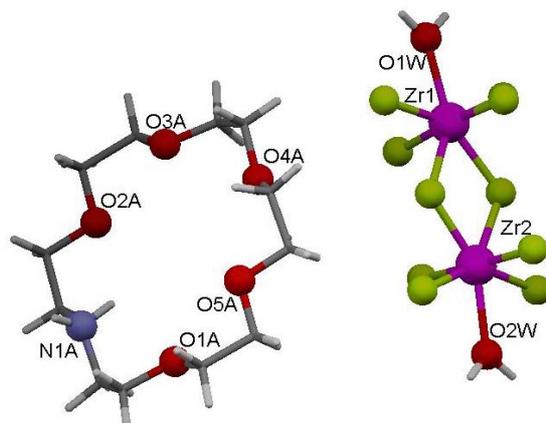


Рис. 5 - Структура комплекса  $[(\text{HA}18\text{K}6)(\text{Zr}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O})\cdot (\text{H}_3\text{O})\cdot \text{H}_2\text{O}]$ .

Синтез на основе аза-КЭ комплексов 25—27 стабилизирующих, аналогично КЭ, гексафторметаллаты  $[\text{NbF}_6]^-$  и  $[\text{TaF}_6]^-$ , подчеркивает детерминирующую роль архитектуры макроцикла при фиксации фторметаллатов из соответствующих равновесных водных растворов фторокомплексных кислот (рис. 6).

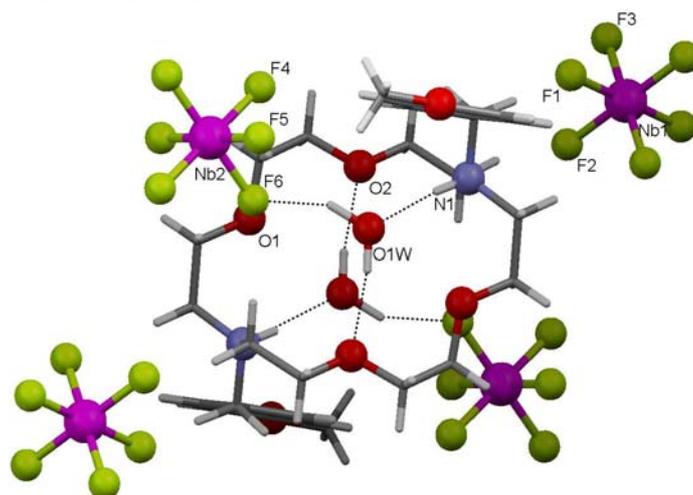


Рис. 6 - Структура комплекса  $[(\text{MБ}3\text{-}1,10\text{-Диаза-}18\text{K}6)_2(\text{Nb F}_6)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ .

### Выводы

Показано, что кислородсодержащие КЭ образуют оксониевые комплексы с гексафторметаллат-анионами  $[\text{NbF}_6]^-$  и  $[\text{TaF}_6]^-$ . В зависимости от путей синтеза, в двух системах,  $[\text{цис-син-цис-ДЦГ}18\text{K}6\cdot \text{H}_3\text{O}][\text{TaF}_6]$  и  $[\text{Б}18\text{K}6\cdot \text{H}_3\text{O}][\text{TaF}_6]$ , обнаружено явление супрамолекулярной изомерии, заключающееся в изменении конформации КЭ либо частичном перераспределении межмолекулярных водородных связей. Использование в качестве экстрагентов аза-КЭ позволило извлечь в виде кристаллических комплексов состава  $[(\text{H}\cdot\text{A}15\text{K}5)_2][\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}]^-$  и  $[(\text{H}\cdot\text{A}18\text{K}6\cdot \text{H}_2\text{O})(\text{A}18\text{K}6\cdot \text{H}_2\text{O})]^-$   $[(\text{H}_2\text{O})\text{Nb}_2\text{F}_9\text{O}]^-$  уникальные гидролитически нестойкие анионы, продукты неполного замещения атомов кислорода атомами фтора в исходных оксидах. В комплексах  $[(18\text{K}6)(\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{Hf}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[(\text{H}\cdot\text{A}18\text{K}6)(\text{M}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O})\cdot (\text{H}_3\text{O})\cdot \text{H}_2\text{O}]$  и  $[(\text{H}_2\cdot\text{ДА}18\text{K}6)_x(\text{M}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) металлы извлекаются в виде одинаковых

анионов  $(M_2F_{10} \cdot 2H_2O)^{2-}$  со сходной топологией. Высокие выходы комплексов позволяют отметить потенциальную перспективность К-Э для извлечения Zr(IV), Hf(IV), Nb(V) и Ta(V) из фторсодержащих водных растворов. Видно, что КЭ и аза-КЭ являются перспективными темплатами или направляющими структуру агентами при синтезе органическо-неорганических супрамолекулярных соединений, в построении которых размер и геометрия макроцикла имеют решающее значение.

### Список литературы

1. Гибало И.М. Аналитическая химия ниобия и тантала. – М.: Изд. Наука, 1967. – 352 с.
2. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. – Л.: Изд. Наука, 1971. – 285 с.
3. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: Изд. МХТИ, 1990. – 161 с.
4. Fonari M.S., Simonov Yu.A., Wang W.-J. et al. Structure of oxonium hexafluoroniobate and hexafluorotantalate complexes with crown ethers of different dimensionality // Polyhedron – 2007. – V. 26. – P.5193-5202.
5. Фонарь М.С., Алексеева О.А., Фурманова Н.Г. и др. Кристаллические структуры комплексов цис-син-цис изомера дициклогексано-18-краун-6 с гексафтортанталатом оксония и с гексафторниобатом оксония // Кристаллография. 2007. – Т.52, № 2. – С. 271-276.
6. Fonari M. S., Furmanova N.G., Wang W.-J. et al. Crystal Structures of Benzo-18-Crown-6 Complexes with Oxonium Hexafluorotantalate and Oxonium Hexafluoroniobate // Crystallography Reports. 2006. – V. 51, No. 5. – P. 804-810.
7. Ganin E. V., Gelmboldt V.O., Koroeva L V. et al. Structure of Dibenzocrown Ethers and Their H-Bonded Adducts. 3. Isolation of Oxonium Ions by Biphenyl-20-crown-6 and [1.5]Dibenzo-18-Crown-6 in Complexes with  $[NbF_6]$  and  $[TaF_6]$  // J. Inclusion Phenomena. 2006. – V. 56. – P. 345-354.
8. Furmanova N. G., Rabadanov M. Kh., Chernaya T. S. et al. Crystal structures of dioxonium hexafluorotantalate and dioxonium hexafluoroniobate complexes with tetrabenzo-30-crown-10 // Crystallography Reports. 2008. – V. 53, No. 2. – P. 246-252.
9. Fonari M. S., Kravtsov V.Ch., Simonov Yu. A. et al. Crown-templated assembling of the inorganic binuclearfluoro-containing anions in the system  $ZrO_2/HfO_2$  ( $Nb_2O_5/Ta_2O_5$ )-HF-H<sub>2</sub>O-azacrown ether // Polyhedron. 2008. – V. 27. – P. 2049-2058.

**Супрамолекулярні комплекси краун-етерів із флуорокомплексними кислотами цирконію, гафнію, ніобію й танталу. Ганін Е.В., Горліченко М.Г., Васильєва М.Г., Шевченко С.В.**

*Природа протонодонорних молекул, стабілізованих у кристалічні молекулярні комплекси краун-етерами з рівноважних водяних розчинів флуоридів цирконію, гафнію, ніобію й танталу, детерміновано будовою краун-эфиров. Дослідження показало перспективність макроциклічних комплексонів для витягу перерахованих елементів із флуорутримуючих водяних розчинів.*

**Ключові слова:** краун-етери, флуорокомплексні кислоти, комплекси.

**Supramolecular complexes of crown-ethers with fluorinecomplexes acids of zirconium, hafnium, niobium and tantalum. Ganin E.V., Gorlichenko M.G., Vasileva M.G., Shevchenko S.V.**

*The nature of protondonor's molecules which stabilized in crystal molecular complexes by crown-ethers from equilibrium water solutions of fluorides of zirconium, hafnium, niobium and tantalum is determined by a structure of crown-ethers. The investigation has shown perspective position macrocyclic complexes for extraction of titled compounds from fluorine containing water solutions.*

**Key words:** crown-ethers, fluorine complexes of acids, complexes.