

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.682'161

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИГИДРАТОВ ТЕТРАФТОРИДОИНДАТОВ(III) РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Р.Л. Давидович¹, В.Б. Логвинова¹, В.В. Ткачëв², Г.В. Шилов²¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: davidovich@ich.dvo.ru

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Статья поступила 3 июня 2016 г.

Исследованы кристаллические структуры изоструктурных комплексных фторидов индия(III) $M[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$), кристаллизующихся в моноклинной сингонии, пр. гр. $I2/a$. Структуры $M[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) образованы центросимметричными изолированными комплексными анионами $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ с *транс*-расположением координированных молекул H_2O и катионами Rb^+ , соответственно Cs^+ . В комплексном анионе $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ атом In окружен четырьмя атомами F и двумя атомами кислорода координированных молекул H_2O , образуя координационный полиэдр в форме слегка искаженного октаэдра. Системой водородных связей $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ полиэдры атомов In объединяются в трехмерный каркас, в каналах которого расположены катионы.

DOI: 10.15372/JSC20170425

Ключевые слова: индий(III), комплексный фторид, октаэдр, рубидий, цезий, кристаллическая структура, водородная связь.

При исследовании систем $\text{RbF}—\text{InF}_3—\text{H}_2\text{O}$ [1] и $\text{CsF}—\text{InF}_3—\text{H}_2\text{O}$ [2] методом изотермической растворимости установлено образование комплексных фторидов индия $\text{RbInF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Rb_3InF_6 , соответственно $\text{CsInF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Cs_3InF_6 . Соединения Rb_3InF_6 и Cs_3InF_6 получены также методом высокотемпературной твердофазной реакции в системах $\text{MF}—\text{InF}_3$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) [3]. Рентгенографическим и термическим методами установлено, что Rb_3InF_6 образует три полиморфные фазы — ромбическую, тетрагональную и кубическую, а Cs_3InF_6 существует в тетрагональной и кубической фазах [3]. Кубические Rb_3InF_6 и Cs_3InF_6 изоструктурны K_3InF_6 [4]. Сведения о кристаллических структурах $M[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) в литературе отсутствовали. Анализ ИК спектров $\text{RbInF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsInF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показал, что молекулы H_2O в этих соединениях входят в координационную сферу атома In .

С целью определения характера связи молекул H_2O в соединениях $\text{RbInF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsInF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и особенности строения указанных соединений исследованы их кристаллические структуры.

Экспериментальная часть. Синтез тетрафторидоиндат(III) рубидия и цезия проводили препаративным методом в водном растворе путем взаимодействия RbF (CsF) и $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при мольных отношениях исходных компонентов 2—5:1. Полученные растворы упаривали на водяной бане примерно до половины объема и оставляли их для медленного испарения при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько дней кристаллические осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом и сушили на воздухе в течение нескольких часов. Индивидуальность полученных соединений доказывали методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	I	II
Брутто-формула	F ₄ H ₄ InO ₂ Rb	F ₄ H ₄ InO ₂ Cs
Молекулярная масса	312,32	359,76
Температура, К	150(1)	150(1)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>I2/a</i>	<i>I2/a</i>
<i>a, b, c, Å; β, град.</i>	10,2821(2), 6,46419(16), 9,2480(3); 102,443(3)	10,4751(4), 6,80149(17), 9,2553(4); 103,562(4)
<i>V, Å³</i>	600,24(3)	641,02(4)
<i>Z</i>	4	4
<i>d_{выч.}, г/см³</i>	3,456	3,728
<i>μ, мм⁻¹</i>	11,998	9,287
<i>F(000)</i>	568	640
Размер кристалла, мм	0,32×0,30×0,28	0,35×0,23×0,11
Область сбора данных по <i>θ</i> , град.	3,75—39,02	3,60—39,01
Интервалы индексов	-18 < <i>h</i> < 18; -10 < <i>k</i> < 15; -16 < <i>l</i> < 13	-18 < <i>h</i> < 16; -12 < <i>k</i> < 12; -11 < <i>l</i> < 9
Измер. / независ. отражений	4392 / 1739	7449 / 1854
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1623	1643
Переменных уточнения	48	48
GOOF	1,059	1,062
<i>R</i> -фактор по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0,0297, <i>wR</i> ₂ = 0,0669	<i>R</i> ₁ = 0,0275, <i>wR</i> ₂ = 0,0611
<i>R</i> -фактор по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0329, <i>wR</i> ₂ = 0,0682	<i>R</i> ₁ = 0,0338, <i>wR</i> ₂ = 0,0646
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-1,267 / 3,115	-2,086 / 2,291

Рентгеноструктурное исследование. Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений исследованных соединений измерены на автодифрактометре Xcalibur, Eos (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом МНК по *F*² по программе SHELXTL [5] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы на разностных синтесах электронной плотности и уточнены изотропно. Основные кристаллографические данные и детали уточнения исследованных кристаллических структур приведены в таблице. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в неорганической структурной базе ICSD под номерами 431381 (Rb[InF₄(H₂O)₂]), 431380 (Cs[InF₄(H₂O)₂]), откуда могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>.

Результаты и их обсуждение. Рентгеноструктурное исследование RbInF₄·2H₂O и CsInF₄×2H₂O подтвердило сделанное на основании ИК спектроскопии заключение об образовании молекулами воды в исследованных соединениях координационных связей с атомом индия. Изоструктурные соединения Rb[InF₄(H₂O)₂] (I) и Cs[InF₄(H₂O)₂] (II) кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. *I2/a* (см. таблицу).

Структуры M[InF₄(H₂O)₂] (M = Rb, Cs) образованы центросимметричными изолированными комплексными анионами [InF₄(H₂O)₂]⁻ и катионами Rb⁺, соответственно Cs⁺. В комплексном анионе [InF₄(H₂O)₂]⁻ атом In, окруженный четырьмя атомами F и двумя атомами кислорода координированных молекул H₂O, формирует координационный полиэдр в форме слегка искаженного октаэдра, в котором атомы O находятся в *транс*-положении. Четыре атома F образуют экваториальную плоскость октаэдра, а его аксиальные вершины заняты атомами кислорода координированных молекул H₂O.

Фрагмент упаковки комплексных анионов
 $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ в структурах **I** и **II**

В исследованных структурах **I** и **II** атомы In расположены в центре симметрии, вследствие чего длины связей In—F и In—O в полиэдрах попарно равны. В структуре **I** длины связей In—F практически равные и составляют $2,054(1) \times 2$ и $2,059(1) \times 2$ Å, а в структуре **II** они несколько различаются ($2,054(1) \times 2$ и $2,064(1) \times 2$ Å). В обеих структурах атомы O координированных молекул H_2O отстоят от центрального атома на одинаковом расстоянии $2,155(2) \times 2$ Å.

В октаэдрических полиэдрах InF_4O_2 кристаллических структур **I** и **II** *цис*-углы F—In—F отличаются от 90° примерно на 1° , а *цис*-углы O—In—F лежат в интервале $87,32(6)–92,69(6)^\circ$ (в **I**) и $87,54(6)–92,46(6)^\circ$ (в **II**). В обеих структурах *транс*-углы F—In—F и O—In—O равны 180° .

Координированные молекулы H_2O образуют с атомами F весьма прочные водородные связи. Двойными водородными связями O(3)—H(31)···F(1) (расстояние O(3)···F(1) $2,532(2)$ ($2,554(2)$) Å, угол OHF $170(3)$ ($168(5)$)°, код симметрии F(1) $-1/2+x, 1-y, z$, в скобках приведены данные для **II**) полиэдры атомов In объединяются в полимерные цепи, простирающиеся параллельно оси *a* элементарной ячейки. Вторые водородные связи O(3)—H(32)···F(2) (расстояние O(3)···F(2) $2,518(2)$ ($2,533(2)$) Å, угол OHF $177(3)$ ($174(4)$)°, код симметрии F(2) $2-x, 1/2+y, 3/2-z$, в скобках приведены данные для **II**), образуемые молекулами H_2O , объединяют полимерные цепи в трехмерный каркас. Фрагмент упаковки комплексных анионов $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ в структурах **I** и **II** приведен на рисунке.

В структурах **I** и **II** катионы Rb^+ и Cs^+ , связанные с восемью атомами F на расстоянии $2,870(1) \times 2–3,211(1) \times 2$ Å, соответственно $3,024(1) \times 2–3,242(1) \times 2$ Å и двумя атомами O на расстоянии $3,137(2) \times 2$, соответственно $3,349(2) \times 2$ Å, расположены в сквозных каналах каркаса.

Выполненное рентгеноструктурное исследование установило присутствие в соединениях $\text{RbInF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsInF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ centrosимметричных октаэдрических комплексных анионов $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ и принадлежность $\text{M}[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) к изотипному классу соединений $\text{Rb}[\text{VF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [6], $\text{Cs}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [7–9], $\text{Cs}[\text{AlF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [9], $\text{Cs}[\text{CrF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [9] и $\text{Cs}[\text{FeF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дейчман Э.Н., Ярцева Р.Д. // Журн. неорган. химии. – 1969. – **14**, № 8. – С. 2204 – 2207.
2. Дейчман Э.Н., Крысина Л.С. // Журн. неорган. химии. – 1965. – **10**, № 2. – С. 476 – 479.
3. Champarnaud-Mesjard J.-C., Frit B., Gaudreau B. // Rev. Chim. Miner. – 1978. – **15**, N 4. – P. 328 – 339.
4. Bode H., Voss E. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1957. – **29**, N 1-2. – P. 1 – 16.
5. Sheldrick G.M. SHELXTL. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2000.
6. Буквецкий Б.В., Мурьян Л.А., Давидович Р.Л., Симонов В.И. // Координац. химия. – 1976. – **2**, № 8. – С. 1129 – 1134.
7. Dubler E., Linowsky L., Matthieu J.-P., Oswald H.-R. // Helv. Chim. Acta. – 1977. – **60**, N 5. – P. 1589 – 1600.
8. Bukovec P., Kaučič V. // J. Chem. Soc. Dalton. – 1977. – P. 945 – 947.
9. Bentrup U., Massa W. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1991. – **593**, N 1. – P. 207 – 216.

