

УДК 548.736:546.682'161

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СУЛЬФАТОФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИНДИЯ(III) $M_2[InF_3(SO_4)H_2O]$ ($M = K, NH_4$)**Р.Л. Давидович¹, В.Б. Логвинова¹, В.В. Ткачѳв², Г.В. Шилов²**¹*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

E-mail: davidovich@ich.dvo.ru

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия**Статья поступила 19 марта 2016 г.*

Определены кристаллические структуры изоструктурных разнолигандных сульфатофторидных комплексных соединений индия(III) $M_2[InF_3(SO_4)H_2O]$ ($M = K, NH_4$), образованные катионами K^+ , соответственно NH_4^+ , и комплексными анионами $[InF_3(SO_4)H_2O]^{2-}$. Атом индия в комплексном анионе, окруженный тремя атомами F, атомом кислорода координированной молекулы H_2O и двумя атомами кислорода мостиковой сульфатогруппы, образует слегка искаженный октаэдр (КЧ 6). Посредством чередующихся мостиковых SO_4 -групп полиэдры атомов In(III) объединяются в полимерные цепи. Водородные связи $O-H \cdots F$ объединяют цепи в трехмерную сетку. Катионы K^+ и NH_4^+ расположены в каркасе структуры и дополнительно цементируют ее.

DOI: 10.15372/JSC20170114

Ключевые слова: индий(III), смешанные лиганды, комплекс, сульфатофторидное соединение, полимерная цепь, кристаллическая структура.

Индий(III) образует с ионами фтора многочисленные комплексные фториды с одно- и двухвалентными катионами как с неорганическими, так и с органическими [1]. Наряду с ионами F^- In(III) способен одновременно присоединять как нейтральные, так и ацидолиганды, образуя разнолигандные комплексные соединения. Сведения о разнолигандных фторацидокомплексных соединениях In(III) немногочисленны, а кристаллические структуры их практически не исследованы.

Синтезированы и определены кристаллические структуры ряда разнолигандных аквафторидных комплексных соединений индия(III), в анионах которых наряду с фтор-лигандами содержатся нейтральные молекулы H_2O : $N_2H_5[InF_4H_2O]$ [2], $N_2H_6[InF_4H_2O]_2$ [3], $(enH_2)[InF_4(H_2O)]_2 \cdot H_2O$ [4] и $(C_{13}H_{26}N_2H_2)[InF_5(H_2O)] \cdot HF$ ($C_{13}H_{26}N_2H_2^{2+}$ — протонированный двухзарядный катион 4,4'-триметилендипиперидина) [5].

Из водного раствора получены разнолигандные сульфатофторидные $M_2[InF_3(SO_4)H_2O]$ ($M = Rb, NH_4$) [6], ($M = K, Rb, Cs$) [7, 8] ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$) [9] и селенатофторидные $M_2[InF_3(SeO_4)H_2O]$ ($M = K, NH_4$) комплексные соединения In(III) [10]. Наряду с соединениями $M_2[InF_3(SeO_4)H_2O]$ ($M = K, NH_4$) в [10] получены также селенатофторидные соединения $M_2[InF_3(SeO_4)]$ ($M = Rb, Cs$), не содержащие координированные молекулы H_2O . Гидро/сольвотермическим методом синтезированы селенито- и селенатофторидные комплексные соединения In(III) — $(enH_2)[InF_3(SeO_3)]$ и $(enH_2)[InF_3(SeO_4)]$, определены их структуры [11]. Впервые

получены оксалатофторидные комплексные соединения $\text{In(III)} \text{M}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) и исследована их кристаллическая структура [12].

Предварительные сведения о строении синтезированных сульфатофторидных и селенатофторидных комплексных соединений In(III) были получены методом ИК спектроскопии. Установлено, что SO_4^- - и SeO_4^- -группы в этих соединениях образуют бидентатные координационные связи с атомом индия.

Целью настоящего исследования является определение атомного строения сульфатофторидных комплексных соединений $\text{In(III)} \text{M}_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$) проводили в водном растворе взаимодействием эквимольных количеств K_2SO_4 , соответственно $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Полученные после растворения исходных веществ растворы незначительно упаривали на водяной бане и оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько суток кристаллические осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом и сушили на воздухе в течение нескольких часов.

Рентгеноструктурное исследование. Параметры элементарной ячейки кристаллов $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$), а также трехмерный набор интенсивностей получены на автодифрактометре XCalibur фирмы Agilent с координатным CCD детектором EOS (Mo K_α -излучение, графитовый монохроматор) при 150(1) К. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК относительно F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов по программе SHELXTL [13]. Атомы H были локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности и уточнены изотропно.

Основные кристаллографические данные и детали уточнения исследованных кристаллических структур приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы приведены в табл. 2, а параметры водородных связей — в табл. 3.

CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в неорганической структурной базе ICSD под номерами 431039 и 431040, откуда могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительными исследованиями синтезированных соединений методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии было установлено, что они являются индивидуальными веществами и что в них содержатся связанные с атомом In атомы F, координированные SO_4^- -группы и координированные молекулы H_2O . Состав полученных соединений $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$) установлен по результатам рентгеноструктурного исследования.

Сульфатофторидные комплексные соединения $\text{K}_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ (**I**) и $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ (**II**) изоструктурны. Они кристаллизуются в ромбической сингонии пр. гр. *Pnma* (см. табл. 1). Структуры $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$) образованы катионами K^+ , соответственно NH_4^+ , и комплексными анионами $[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. Атом индия в комплексном анионе, расположенный в частной позиции на оси второго порядка, окружен тремя атомами F, атомом кислорода координированной молекулы H_2O и двумя атомами кислорода мостиковой сульфатогруппы. Образующийся координационный полиэдр представляет собой слегка искаженный октаэдр (КЧ 6) с атомом O координированной молекулы H_2O и атомом F в аксиальных позициях. Экваториальную плоскость полиэдра образуют два атома F и два атома O мостиковых сульфатогрупп, монодентатно связанных с атомами In.

В координационном полиэдре InF_3O_3 кристаллических структур **I** и **II** длины связей In—F имеют практически одинаковые значения, равные $2,065(1) \times 3 \text{ \AA}$ (в **I**) и $2,063(1) \times 2$ и $2,067(2) \text{ \AA}$ (в **II**). В обеих структурах атомы кислорода O(3) координированной молекулы H_2O отстоят от атома In на практически равном расстоянии — $2,146(1) \text{ \AA}$ (в **I**) и $2,134(2) \text{ \AA}$ (в **II**), а длины мостиковых связей In—O равны $2,134(1) \text{ \AA}$ (в **I**) и $2,143(1) \text{ \AA}$ (в **II**) (см. табл. 2). В экваториальной

Т а б л и ц а 1

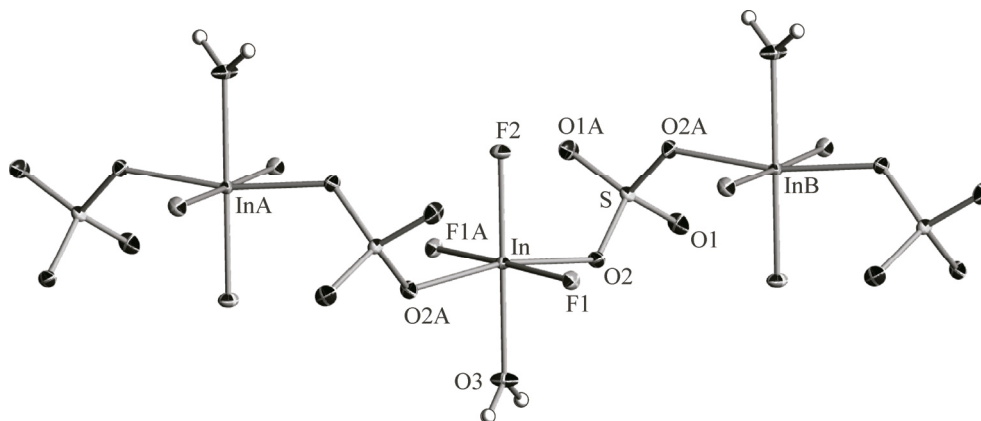
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	I	II
Брутто-формула	$F_6H_4In_2K_4O_{10}S_2$	$F_6H_{20}In_2N_4O_{10}S_2$
Молекулярная масса	728,19	643,96
Температура, К	150(1)	150(1)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Ромбическая	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a, b, c</i> , Å	7,68115(12), 9,95314(16)	7,7096(2), 10,1355(3),
<i>Z</i> ; <i>V</i> , Å ³	9,84311(15)	10,4634(3)
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	2; 752,52(2)	2; 817,61(5)
μ , мм ⁻¹	3,214	2,616
<i>F</i> (000)	4,561	3,192
Размер кристалла, мм	688	624
Область сбора данных по θ , град.	0,37×0,33×0,25	0,32×0,30×0,28
Интервалы индексов	2,91—34,07	3,85—34,06
Измер. / независ. отражений	$-12 < h < 12, -15 < k < 15,$ $-9 < l < 15$	$-11 < h < 12, -10 < k < 15,$ $-16 < l < 7$
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	11190 / 1536 [<i>R</i> (int) = 0,0227]	4479 / 1671 [<i>R</i> (int) = 0,0265]
Переменные уточнения	1427	1284
GOOF	61	77
<i>R</i> -фактор по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	1,136	1,013
<i>R</i> -фактор по всем отражениям	<i>R</i> 1 = 0,0148, <i>wR</i> 2 = 0,0314	<i>R</i> 1 = 0,0229, <i>wR</i> 2 = 0,0409
Остаточная электронная плотность (min / max), е/Å ³	<i>R</i> 1 = 0,0173, <i>wR</i> 2 = 0,0321	<i>R</i> 1 = 0,0357, <i>wR</i> 2 = 0,0464
	-0,406 / 0,582	-0,949 / 0,537

плоскости полиэдра углы F—In—F и F—In—O незначительно отличаются от 90°, а угол F(2)—In—O(3) между аксиальными атомами составляет 180°.

Образование SO₄-группой мостиковых связей с атомами In приводит к существенному перераспределению длин связей S—O в этой группе. По сравнению с терминальными связями S—O мостиковые связи в SO₄-группе на 0,5 Å длиннее (см. табл. 2).

Посредством чередующихся мостиковых SO₄-групп полиэдры InF₃O₃ объединяются в зигзагообразные полимерные цепи, направленные вдоль оси *b* (см. рисунок). Водородными связями



Фрагмент полимерной цепи в структурах I и II

Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в структурах **I** и **II**

Связь	d	Угол	ω	Связь	d	Угол	ω
I				II			
In—F(1)	2,065(1)	F(1)—In—F(1) ^a	172,17(4)	In—F(1)	2,063(1)	F(1)—In—F(1) ^a	177,47(6)
In—F(1) ^a	2,065(1)	F(1)—In—F(2)	90,64(2)	In—F(1) ^a	2,063(1)	F(1)—In—F(2)	91,27(3)
In—F(2)	2,065(1)	F(1) ^a —In—F(2)	90,64(2)	In—F(2)	2,067(2)	F(1) ^a —In—F(2)	91,27(3)
In—O(2) ^a	2,134(1)	F(1)—In—O(2) ^a	89,68(3)	In—O(2) ^a	2,143(1)	F(1)—In—O(2) ^a	90,80(5)
In—O(2)	2,134(1)	F(1) ^a —In—O(2) ^a	90,19(3)	In—O(2)	2,143(1)	F(1) ^a —In—O(2) ^a	89,07(5)
In—O(3)	2,146(1)	F(2)—In—O(2) ^a	95,88(3)	In—O(3)	2,134(2)	F(2)—In—O(2) ^a	92,94(4)
K—F(1)	2,620(1)	F(1)—In—O(2)	90,19(3)	N—H(1)	0,98(4)	F(1)—In—O(2)	90,80(5)
K—F(1) ^b	2,660(1)	F(1) ^a —In—O(2)	89,68(3)			F(1) ^a —In—O(2)	90,80(5)
K—O(1) ^c	2,683(1)	F(2)—In—O(2)	95,88(3)	N—H(2)	0,89(3)	F(2)—In—O(2)	92,94(4)
K—O(2) ^d	2,801(1)	O(2) ^a —In—O(2)	168,24(5)			O(2) ^a —In—O(2)	174,12(7)
K—O(1) ^c	2,834(1)	F(1)—In—O(3)	89,36(2)	N—H(3)	0,93(3)	F(1)—In—O(3)	89,36(2)
K—F(2) ^f	2,835(1)	F(1) ^a —In—O(3)	89,36(2)			F(1) ^a —In—O(3)	88,73(3)
K—F(2)	2,852(3)	O(2)—In—O(3)	84,12(3)	N—H(4)	0,83(4)	O(2)—In—O(3)	92,94(4)
K—O(1) ^a	3,172(1)	O(2) ^a —In—O(3)	84,12(3)			O(2) ^a —In—O(3)	87,06(4)
S—O(1) ^b	1,455(1)	F(2)—In—O(3)	180,0	S—O(1) ^b	1,456(1)	F(2)—In—O(3)	180,0
S—O(1)	1,455(1)	O(1) ^b —S—O(1)	114,03(9)	S—O(1)	1,456(1)	O(1) ^b —S—O(1)	114,17(14)
S—O(2)	1,500(1)	O(1) ^b —S—O(2)	107,23(5)	S—O(2)	1,499(1)	O(1) ^b —S—O(2)	107,64(8)
S—O(2) ^b	1,500(1)	O(1)—S—O(2) ^b	110,46(6)	S—O(2) ^b	1,499(1)	O(1)—S—O(2) ^b	107,63(8)
O(3)—H	0,94(1)	O(1) ^b —S—O(2) ^b	110,46(6)	O(3)—H(5)	0,96(1)	O(1) ^b —S—O(2) ^b	109,77(8)
		O(1)—S—O(2) ^b	107,23(5)			O(1)—S—O(2) ^b	109,77(8)
		O(2)—S—O(2) ^b	107,24(8)			O(2)—S—O(2) ^b	107,69(12)

Коды симметрии: ^a $-x+3/2, -y, z$; ^b $x, -y+1/2, -z+3/2$; ^c $x-1, y, z$; ^d $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; ^e $x-1/2, y, -z+2$; ^f $-x+1, -y, -z+2$.

O—H(3)···F(1), образованными координированными молекулами H₂O соседних параллельных цепей с атомами F(1), принадлежащими соответственно противоположным цепям, расположенным относительно друг друга со сдвигом в половину трансляции вдоль оси a , цепи в структуре объединяются в трехмерный каркас. Катионы K⁺ и NH₄⁺ расположены в пустотах каркаса, дополнительно цементируя структуру.

В кристаллической структуре K₂[InF₃(SO₄)H₂O] катионы K⁺ (КЧ 8) имеют в ближайшем окружении четыре атома F, лежащие в интервале 2,620(1)—2,852(3) Å, и четыре атома O, три из которых удалены от атома K на расстояние 2,660(1)—2,834(1) Å и четвертый атом O — на несколько большем расстоянии 3,172(1) Å (см. табл. 2).

Координированные молекулы H₂O образуют с атомами F(1) полимерные цепи кристаллических структур **I** и **II** и весьма прочные водородные связи O—H(3)···F(1), равные 2,616(1) и 2,592(2) Å соответственно. В структуре **II** катионы NH₄⁺ образуют водородные связи как с атомами F полимерных цепей, так и с мостиковыми атомами O сульфатогруппы. По сравнению с водородными связями, образованными O—H группами координированных молекул H₂O, они значительно более слабые (см. табл. 3). Водородные связи N—H···F дополнительно скрепляют в структуре полимерные цепи.

Исследованные кристаллические структуры M₂[InF₃(SO₄)H₂O] (M = K, NH₄) отличаются по мотиву структуры от структуры единственно известных разнолигандных фторацидокомплексных соединений In(III) (enH₂)[InF₃(SeO₃)] (**III**) и (enH₂)[InF₃(SeO₄)] (**IV**) [11]. В обеих структу-

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры водородных связей в структурах I и II

Связь D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град.
	D...H	H...A	D...A	
I				
O(3)—H...F(1) ^a	0,94(1)	1,68(2)	2,616(1)	172(2)
II				
O(3)—H(5)...F(1) ^c	0,96(1)	1,64(3)	2,592(2)	170(3)
2N—H(1)...F(2)	0,98(3)	1,93(3)	2,894(2)	168(3)
2N—H(2)...F(1) ^b	0,89(3)	1,87(3)	2,746(2)	170(3)
2N—H(3)...O(1) ^c	0,93(3)	1,92(3)	2,844(3)	172(3)
2N—H(4)...F(2) ^e	0,84(3)	2,54(3)	3,123(2)	128(3)
2N—H(4)...O(1) ^f	0,84(3)	2,37(3)	3,043(2)	138(3)
2N—H(4)...O(2) ^g	0,84(3)	2,32(3)	2,995(2)	138(3)

Коды симметрии: ^a 1-x, -y, 1-z; ^b x, 1/2-y, 3/2-z; ^c 1/2+x, y, 1-z; ^d -1+x, y, z; ^e 1-x, -y, 2-z; ^f -1/2+x, y, 2-z; ^g -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z.

рах атомы In октаэдрически координированы тремя терминальными атомами F и тремя атомами O от трех групп SeO₃ (в III), соответственно от трех групп SeO₄ (в IV), с образованием октаэдрических полиэдров InF₃O₃. Тридентатно-мостиковая группа SeO₃ связывает в структуре III три атома In, а группа SeO₄ в IV монодентатно связана с атомами In, выполняя тридентатную мостиковую функцию.

Объединение полиэдров InF₃O₃ мостиковыми SeO₃-группами приводит к образованию в структуре III полимерных анионных неорганических слоев [InF₃(SeO₃)_n]²ⁿ⁻. В структуре (enH₂)[InF₃(SeO₄)] тридентатные мостиковые SeO₄-группы связывают октаэдры InF₃O₃ в двойные спиральные анионные цепи [InF₃(SeO₄)_n]²⁻, направленные вдоль оси a.

По данным рентгенофазового анализа селенатофторидные комплексные соединения M₂[InF₃(SeO₄)H₂O] (M = K, NH₄) [10] изотипны соответствующим сульфатофторидным соединениям M₂[InF₃(SO₄)H₂O] (M = K, NH₄).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. // Rev. Inorg. Chem. – 2016. – **36**, N 3. – P. 105 – 133.
2. Bukovec P., Golič L. // Acta Crystallogr. – 1976. – **B32**, N 3. – P. 948 – 950.
3. Benkič P., Rahten A., Jesih A., Pejov Lj. // J. Chem. Crystallogr. – 2002. – **32**, N 8. – P. 227 – 235.
4. Lhoste J., Gervier R., Maisonneuve V. et al. // Solid State Sci. – 2009. – **11**, N 9. – P. 1582 – 1586.
5. Петросяня С.П., Илюхин А.Б. // Журн. неорган. химии. – 2011. – **56**, № 8. – С. 1320 – 1327 (Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – **56**, N 8. – P. 1250 – 1257).
6. Дейчман Э.Н., Родичева Г.В., Чельцов П.А. // Журн. неорган. химии. – 1965. – **10**, № 1. – С. 89 – 91.
7. Давидович Р.Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III–V групп. – М.: Наука, 1976.
8. Харитонов Ю.Я., Давидович Р.Л., Костин В.И. Атлас длинноволновых инфракрасных спектров поглощения комплексных фторидов металлов III–V групп и уранила. – М.: Наука, 1977.
9. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Федорищева Г.А. // Тез. докл. IX Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. – Череповец, 1990.
10. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Теплухина Л.В. // Координац. химия. – 1989. – **15**, № 8. – С. 1035 – 1038.
11. Feng M.-L., Li X.-L., Mao J.-G. // Cryst. Growth Des. – 2007. – **7**, N 4. – P. 770 – 777.
12. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Шилов Г.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, № 1. – С. 213 – 216.
13. Sheldrick G.M. SHELXTL. Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA, 2000.