

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.682'161

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФТОРИДОИНДАТА(III) МЕДИ(II)  $\text{Cu}(\text{InF}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Р.Л. Давидович<sup>1</sup>, В.Б. Логвинова<sup>1</sup>, В.В. Ткачев<sup>2</sup>, Г.В. Шилов<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: davidovich@ich.dvo.ru

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Статья поступила 28 ноября 2016 г.

С доработки — 13 декабря 2016 г.

Впервые синтезирован новый комплексный фторид индия(III) с двухвалентным катионом  $\text{Cu}^{2+}$  состава  $\text{Cu}(\text{InF}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и исследована его кристаллическая структура, являющаяся новым типом структуры комплексных фторидов трехвалентных металлов с двухвалентными катионами, получаемых из раствора фтористоводородной кислоты. Структура  $\text{Cu}(\text{InF}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  моноклинная, пр. гр.  $P2_1/a$ . Она образована изолированными центросимметричными искаженными октаэдрическими комплексными катионами  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и изолированными искаженными октаэдрическими комплексными анионами  $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  с *цис*-расположением координированных молекул воды. Разветвленная система водородных связей  $\text{O}—\text{H} \cdots \text{F}$ , образованная координированными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  с атомами F анионов, объединяет структурные элементы соединения в трехмерный каркас.

DOI: 10.26902/JSC20170723

**Ключевые слова:** синтез, индий(III), комплексный фторид, кристаллическая структура, Cu(II), октаэдр, структурный тип.

Комплексные фториды трехвалентных металлов с двухвалентными катионами переходных металлов, получаемые из раствора фтористоводородной кислоты, имеют состав  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) [ 1, 2 ].

Взаимодействием  $\text{MF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$ ) с  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в растворе HF ранее одним из нас были впервые синтезированы и исследованы комплексные фториды состава  $\text{M}^{\text{II}}\text{InF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$ ). Были опубликованы их дериватограммы [ 3 ] и длинноволновые ИК спектры поглощения [ 4 ]. (Соединение  $\text{CoInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  получено в [ 5 ]).

В ряду  $\text{M}^{\text{II}}\text{InF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$ ) определена кристаллическая структура  $\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [ 6 ], образованная двумя кристаллографически независимыми октаэдрическими комплексными катионами  $[\text{Zn}(1)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Zn}(2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и двумя типами октаэдрических комплексных анионов  $[\text{In}(1)\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  и  $[\text{In}(2)\text{F}_6]^{3-}$ .

В отличие от  $\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{MnFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [ 7 ], в структурно исследованных соединениях  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , например,  $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [ 7 ],  $\text{CdGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [ 8 ], наряду с комплексными катионами  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  содержатся октаэдрические комплексные анионы лишь одного типа  $[\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ .

В процессе синтеза фториодоиндата(III) меди(II)  $\text{CuInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  нами впервые получен комплексный фторид индия(III)  $\text{Cu}(\text{InF}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , состав которого отличается от соединений ряда  $\text{M}^{\text{II}}\text{InF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$ ). С целью определения строения синтезированного соединения исследована его кристаллическая структура.

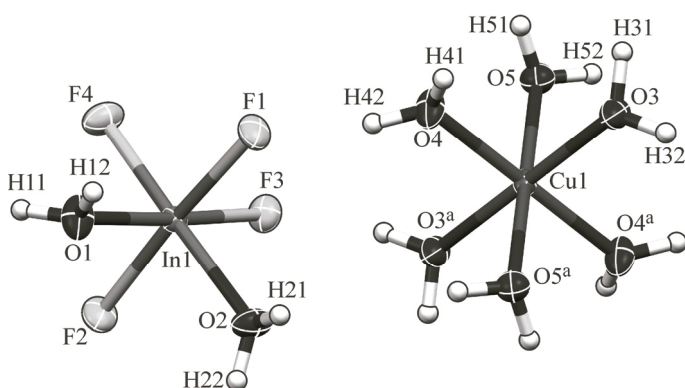


Рис. 1. Структура комплекса I. Тепловые эллипсоиды на атомах водорода показаны с 90%-й вероятностью

**Синтез** соединения проводили препаративным методом в водном растворе HF путем взаимодействия  $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при мольных отношениях компонентов 0,4—0,5:1. Образовавшиеся при кристаллизации при комнатной температуре осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом,

промывали небольшим количеством охлажденной воды и сушили на воздухе в течение нескольких часов. Индивидуальность полученного соединения контролировали методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии.

**Рентгеноструктурное исследование.** Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений исследованного соединения измерены на автодифрактометре Xcalibur фирмы Agilent с координатным CCD детектором Eos ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом МНК по  $F^2$  по программе SHELXTL [9] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены изотропно.

Кристаллографические данные  $\text{Cu}(\text{InF}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ :  $M = 625,34$ ,  $a = 9,5302(3)$ ,  $b = 25,3880(5)$ ,  $c = 12,8269(4)$  Å,  $\beta = 107,725(3)^\circ$ ,  $V = 766,53(4)$  Å<sup>3</sup>, моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/a$ ,  $Z = 2$ . Размер монокристалла  $0,35 \times 0,30 \times 0,15$  мм,  $d(\text{выч.}) = 2,709$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 14,485$  мм<sup>-1</sup>. Интенсивности 5808 рефлексов измерены в интервале углов  $3,33$ — $34,07^\circ$ , GOOF 0,996,  $R$ -факторы по  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  равны 0,0228 и 0,0456 соответственно и  $R$ -факторы по всем отражениям составляют 0,0287, соответственно 0,0488.

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в неорганической структурной базе ICSD под номером 432248, откуда может быть свободно получен по запросу на интернет-сайте: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>.

По результатам выполненного рентгеноструктурного исследования структурная формула синтезированного соединения  $\text{Cu}(\text{InF}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  имеет состав  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  (I).

Кристаллическая структура  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  образована изолированными центросимметричными искаженными октаэдрическими комплексными катионами  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и изолированными искаженными октаэдрическими комплексными анионами  $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  с *cis*-расположением координированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1).

В центросимметричном октаэдрическом комплексном катионе  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  длины экваториальных связей  $\text{Cu}—\text{H}_2\text{O}$  близкие и составляют  $1,949(1) \times 2$  и  $1,988(1) \times 2$  Å. Аксиальные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  удалены от атома Cu на расстояние  $2,342(1) \times 2$  Å (см. таблицу).

Удлинение аксиальных связей  $\text{Cu}—\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с экваториальными является характерным для октаэдрического катиона  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и обусловлено эффектом Яна—Теллера. Близкие по величине длины экваториальных ( $1,954(6)$  и  $1,983(7)$  Å) и аксиальных ( $2,355(7)$  Å)

Межатомные расстояния ( $d$ , Å) в катионе и анионе структуры I

Комплексный катион $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		Комплексный анион $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$			
Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
Cu(1)—O(3)	1,988(1)×2	In(1)—F(1)	2,041(1)	In(1)—F(4)	2,069(1)
Cu(1)—O(4)	1,949(1)×2	In(1)—F(2)	2,057(1)	In(1)—O(1)	2,142(1)
Cu(1)—O(5)	2,342(1)×2	In(1)—F(3)	2,095(1)	In(1)—O(2)	2,142(1)

связей Cu—H<sub>2</sub>O найдены в центросимметричном искаженном октаэдрическом комплексном катионе [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> кристаллической структуры Cu<sub>3</sub>(ZrF<sub>7</sub>)<sub>2</sub>·16H<sub>2</sub>O [10]. По данным нейтронно-графического исследования Cu<sub>3</sub>(ZrF<sub>7</sub>)<sub>2</sub>·16H<sub>2</sub>O [11] эти расстояния равны 1,956(2), 1,989(2) и 2,353(2) Å соответственно.

В комплексном анионе [InF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>−</sup> структуры **I** атом In расположен в общей позиции. Четыре атома F и два атома кислорода образуют его координационный полиэдр в форме слегка искаженного октаэдра InF<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, в котором атомы O координированных молекул воды находятся в *цис*-положении (см. рис. 1). Два атома F и атомы O молекул H<sub>2</sub>O образуют экваториальную плоскость октаэдра, а его аксиальные вершины заняты атомами F. Длины связей In—F в анионе [InF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>−</sup> лежат в интервале 2,041(1)—2,095(1) Å, а атомы O координированных молекул H<sub>2</sub>O удалены от центрального атома на одинаковом расстоянии 2,142(1) Å. Аналогичные по длине связи In—F, равные 2,054(1)—2,064(1) Å и In—O 2,154(1) Å, найдены в кристаллических структурах изоструктурных соединений M[InF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (M = Rb, Cs), содержащих изолированные октаэдрические комплексные анионы [InF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>−</sup> [12].

Искажение полиэдра InF<sub>4</sub>O<sub>2</sub> от правильного октаэдра характеризуется отличающимися от 90 и 180° *цис*- и *транс*-углами F—In(1)—F и F—In(1)—O, лежащими в интервале 85,47(4)—94,30(4)° и 175,76(3)—177,84(4)° соответственно. *цис*-Угол O(2)—In(1)—O(1) между атомами кислорода координированных молекул H<sub>2</sub>O в октаэдре равен 92,26(5)°.

В элементарной ячейке кристаллической структуры **I** октаэдрические катионы [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, расположенные в центрах симметрии и на гранях, образуют слои, направленные вдоль оси *b* кристалла. В пустотах между этими слоями расположены бесконечные сдвоенные слои октаэдров InF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Упаковка структурных единиц комплекса **I** в элементарной ячейке представлена на рис. 2.

Октаэдрические комплексные анионы [InF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>−</sup>, помимо M[InF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (M = Rb, Cs) [12], выявлены в кристаллических структурах Rb[VF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [13] Cs[MF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (M = Mn [14, 15], Al [16], Cr [16], Fe [16]), в [NH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>][*транс*-GaF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [17], а также в структурах ZnInF<sub>5</sub>·7H<sub>2</sub>O [6] и MnFeF<sub>5</sub>·7H<sub>2</sub>O [7], содержащих наряду с анионами [M<sup>III</sup>F<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>−</sup> комплексные анионы [M<sup>III</sup>F<sub>6</sub>]<sup>3−</sup> (M<sup>III</sup> = Zn, Mn). Однако в отличие от исследованной структуры **I**,



Рис. 2. Упаковка структурных единиц комплекса **I** в элементарной ячейке. Водородные связи показаны пунктирными линиями

в которой атомы О координированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  находятся в *цис*-положении, в указанных структурах координированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  занимают *транс*-позиции в октаэдре. Известна лишь одна исследованная кристаллическая структура  $[\text{LH}_2][\text{цис-GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [18] ( $\text{L} = 4,4'$ -триметилендипиридин) с *цис*-конфигурацией комплексного аниона  $[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ .

Координированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  катионов и анионов участвуют в образовании разветвленной системы сравнительно сильных водородных связей  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$  ( $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$  2,606(2)—2,778(2) Å, угол ДНА 164(3)—177(3)°) с атомами F анионов, объединяя структурные элементы в трехмерный каркас. Единственная водородная связь  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  в структуре **I**, образованная молекулами воды соседних катионов, равна 2,699(2) Å (угол ДНА 178(3)°).

В результате выполненного исследования впервые получен и структурно исследован новый комплексный фторид индия(III) с двухвалентным катионом меди(II)  $\text{Cu}(\text{InF}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , структура которого составлена изолированными центросимметричными искаженными октаэдрическими комплексными катионами  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и изолированными искаженными октаэдрическими комплексными анионами  $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  с *цис*-расположением координированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Исследованная структура является новым типом структуры комплексных фторидов трехвалентных металлов с двухвалентными катионами переходных металлов, получаемых из раствора фтористоводородной кислоты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weinland R.F., Köppen O. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1899. – **22**, N 1. – P. 266 – 276.
2. Gallagher K.J., Ottaway M.R. // J. Chem. Soc. Dalton. – 1977. – P. 2212 – 2219.
3. Давидович Р.Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III—V групп. – М.: Наука, 1976.
4. 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.
5. Roberts J.E., Laubengayer A.W. // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – **79**, N 22. – P. 5895 – 5897.
6. Буквецкий Б.В., Полищук С.А., Симонов В.И. // Координац. химия. – 1977. – **3**, № 6. – С. 926 – 938.
7. Heedtweck E., Massa W. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1989. – **579**, N 1. – P. 191 – 199.
8. Буквецкий Б.В., Давидович Р.Л., Симонов В.И. // Координац. химия. – 1976. – **2**, № 3. – С. 423 – 424.
9. Sheldrick G.M. SHELXTL. Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA, 2000.
10. Fischer J., Weiss R. // Acta Crystallogr. – 1973. – **B29**, N 9. – P. 1963 – 1967.
11. Черная Т.С., Фыкин Л.Е., Сарин В.А. и др. // Кристаллография. – 1983. – **28**, № 4. – С. 667 – 673.
12. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Шилов Г.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, № 4. – С. 843 – 845.
13. Буквецкий Б.В., Мурадян Л.А., Давидович Р.Л., Симонов В.И. // Координац. химия. – 1976. – **2**, № 8. – С. 1129 – 1134.
14. Dubler E., Linowsky L., Matthieu J.-P., Oswald H.-R. // Helv. Chim. Acta. – 1977. – **60**, N 5. – P. 1589 – 1600.
15. Bukovec P., Kaučič V. // J. Chem. Soc. Dalton. – 1977. – P. 945 – 947.
16. Bentrup U., Massa W. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1991. – **593**, N 1. – P. 207 – 216.
17. Bhalla R., Burt J., Hector A.L. et al. // Polyhedron. – 2016. – **106**. – P. 65 – 74.
18. Петросянец С.П., Илюхин А.Б. // Журн. неорган. химии. – 2011. – **56**, № 8. – С. 1320 – 1327.