

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.682'161

СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ ОКСАЛАТОФТОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИНДИЯ(III)
 $M_2[InF_3(C_2O_4)H_2O]$ (M = K, Rb): СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРАР.Л. Давидович¹, В.Б. Логвинова¹, В.В. Ткачѳв², Г.В. Шилов²¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: davidovich@ich.dvo.ru

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Статья поступила 19 февраля 2016 г.

С доработки — 20 мая 2016 г.

Впервые синтезированы и структурно исследованы изоструктурные оксалатофторидные комплексные соединения индия(III) $M_2[InF_3(C_2O_4)H_2O]$ (M = K, Rb), являющиеся первыми представителями нового класса смешаннолигандных фторидосодержащих комплексных соединений индия(III). Кристаллические структуры $M_2[InF_3(C_2O_4)H_2O]$ (M = K, Rb) образованы из катионов K^+ (соответственно Rb^+) и комплексных анионов $[InF_3(C_2O_4)H_2O]^{2-}$. Атом индия в комплексном анионе окружен четырьмя атомами F, два из которых являются мостиковыми, атомом кислорода координированной молекулы H_2O и двумя атомами кислорода *бис*-бидентатной (тетрадентатной) оксалато-группы. Координационный полиэдр атома индия (КЧ 7) представляет собой пентагональную бипирамиду. Посредством чередующихся двойных мостиковых атомов F и тетрадентатной мостиковой C_2O_4 группы полиэдры атомов In(III) объединяются в полимерные цепи. Водородными связями $O-H \cdots F$ цепи объединяются в слои. Между слоями расположены катионы K^+ или Rb^+ , цементирующие кристаллическую структуру.

DOI: 10.15372/JSC20170130

Ключевые слова: индий(III), смешанные лиганды, оксалатофторидное комплексное соединение, синтез, полимерная цепь, кристаллическая структура.

Индий(III) проявляет значительное сродство к ионам фтора. Синтезированы и структурно исследованы многочисленные комплексные фториды In(III) с одно- и двухвалентными катионами, а также со смешанными одновалентными и одно- и двухвалентными анионами [1]. Помимо ионов F^- атом In(III) способен присоединять и другие ацидолиганды, а также нейтральные молекулы, в частности молекулы H_2O , образуя смешаннолигандные комплексные соединения. Получены и структурно исследованы смешаннолигандные аквафторидные комплексные соединения индия(III) $N_2H_5[InF_4H_2O]$ [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 синтезированы также смешанные комплексные соединения In(III), в анионах которых наряду с лигандами F и H_2O содержатся SO_4 ($M_2[InF_3(SO_4)H_2O]$ (M = Rb, NH_4) [6], (M = K, Rb, Cs) [7] (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4) [8] и группы SeO_4 ($M_2[InF_3(SeO_4)H_2O]$ (M = K, NH_4) [9]. Наряду с соединениями $M_2[InF_3(SeO_4)H_2O]$ (M = K, NH_4) в [9] получены также соединения $M_2[InF_3(SeO_4)]$ (M = Rb, Cs), не содержащие координированные молекулы H_2O . Предварительные сведения о строении синтезированных сульфатофторидных и селенатофторидных комплексных соединений In(III) получены на основании исследования их ИК спектров поглощения [8, 9]. Гидро/сольвотермическим методом

синтезированы селенито- и селенатофторидные комплексные соединения In(III) $(\text{enH}_2)[\text{InF}_3(\text{SeO}_3)]$ и $(\text{enH}_2)[\text{InF}_3(\text{SeO}_4)]$. Определены их кристаллические структуры [10].

Сведения о смешаннолигандных оксалатофторидных комплексных соединениях In(III) в литературе отсутствовали. Нами впервые синтезированы и структурно исследованы оксалатофторидные комплексные соединения индия(III) $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$), являющиеся первыми представителями нового класса смешаннолигандных фторидосодержащих комплексных соединений индия(III).

Экспериментальная часть. Синтез соединений $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) проводили путем испарения при комнатной температуре водного раствора, содержавшего $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и K_2SO_4 , соответственно $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и Rb_2SO_4 , взятых в мольном отношении 2:1:1. Кристаллы $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ были также получены из фильтрата в качестве второй фракции при взаимодействии в водном растворе $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соответственно $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (мольные отношения 2:1 и 1:1), после удаления из раствора первой фракции кристаллов, которые представляли собой оксалатные соединения индия(III).

Рентгеноструктурное исследование. Параметры элементарной ячейки кристаллов исследованных соединений и трехмерный набор интенсивностей получены на автодифрактометре XCalibur фирмы Agilent с координатным CCD детектором EOS (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК относительно F^2 по программе SHELXTL [11] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы H были локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности и уточнены изотропно.

Основные кристаллографические данные и детали уточнения исследованных кристаллических структур приведены в таблице. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследо-

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	I	II
Формула независимого фрагмента соединения	$\text{CH}_2\text{F}_3\text{InKO}_3$	$\text{CH}_2\text{F}_3\text{InO}_3\text{Rb}$
Молекулярная масса	272,95	319,32
Температура, К	150(1)	100(1)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a, b, c, \text{Å}; \beta$, град.	7,6943(2), 9,8135(2), 7,7252(2); 109,648(3)	7,8308(3), 9,9671(3) 7,9327(3); 111,266(5)
$Z; V, \text{Å}^3$	4; 549,35(2)	4; 576,98(4)
$d_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	3,300	3,676
$\mu, \text{мм}^{-1}$	5,057	12,475
$F(000)$	508	580
Размер кристалла, мм	0,40×0,20×0,10	0,40×0,27×0,20
Область сбора данных по θ , град.	3,49—39,03	3,43—29,05
Интервалы индексов	$-13 < h < 13; -10 < k < 17;$ $-3 < l < 13$	$-10 < h < 9; -11 < k < 13;$ $-10 < l < 9$
Измер. / независ. отражений	6956 / 3186 [$R(\text{int}) = 0,0250$]	2715 / 1538 [$R(\text{int}) = 0,0264$]
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2820	1380
Переменных уточнения	89	89
GOOF	1,108	0,990
R -фактор по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0248, wR_2 = 0,0504$	$R_1 = 0,0267, wR_2 = 0,0313$
R -фактор по всем отражениям	$R_1 = 0,0303, wR_2 = 0,0526$	$R_1 = 0,0495, wR_2 = 0,0513$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å^3	-1,053/2,854	-1,471/1,277

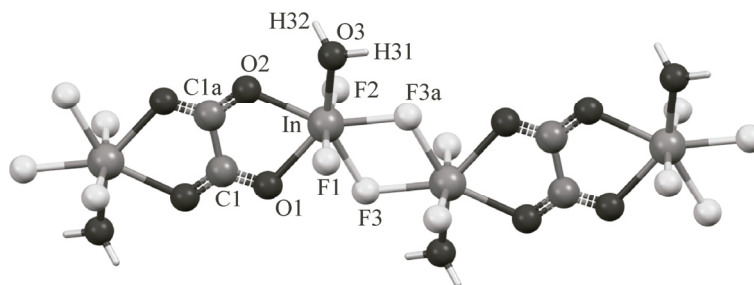
ванным структурам, депонированы в CCDC под номерами 1454208 и 1454209, откуда могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

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, тетрадентатные группы C_2O_4 и координированные молекулы H_2O . Состав полученных соединений $M_2[InF_3(C_2O_4)H_2O]$ ($M = K, Rb$) установлен по результатам рентгеноструктурного исследования.

Оксалатофторидные комплексные соединения $K_2[InF_3(C_2O_4)H_2O]$ (**I**) и $Rb_2[InF_3(C_2O_4)H_2O]$ (**II**) изоструктурны. Они кристаллизуются к моноклинной сингонии пр. гр. $P2_1/c$ (см. таблицу). Структуры $M_2[InF_3(C_2O_4)H_2O]$ ($M = K, Rb$) образованы из катионов K^+ , соответственно Rb^+ , и комплексных анионов $[InF_3(C_2O_4)H_2O]^{2-}$. Атом индия в комплексном анионе окружен четырьмя атомами F, два из которых являются мостиковыми, атомом кислорода координированной молекулы H_2O и двумя атомами кислорода *бис*-бидентатной (тетрадентатной) мостиковой оксалато-группы. Координационный полиэдр атома индия (КЧ 7) представляет собой пентагональную бипирамиду с концевыми атомами F в аксиальных вершинах и мостиковыми атомами F, двумя атомами O мостиковой оксалато-группы, а также атомом кислорода координированной молекулы H_2O в базальной плоскости. Сумма углов в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды обоих соединений близка к 360° , а угол $F(1)-In-F(2)$ между аксиальными атомами фтора бипирамиды составляет $172,20(4)$ и $174,21(9)^\circ$ соответственно. Посредством чередующихся двойных мостиковых атомов F и тетрадентатной мостиковой группы C_2O_4 полиэдры атомов In(III) объединяются в полимерные цепи, ориентированные вдоль вектора направления $(0\ 0\ 0; 1\ 0\ 1)$ плоскости *ac* элементарной ячейки. Фрагмент полимерной цепи в структурах **I** и **II** показан на рисунке. Между атомами $C(1)-C(1a)$ мостиковой оксалато-группы расположен центр симметрии $(1/2\ 0\ 1/2)$, а между мостиковыми атомами фтора $F(3)$ и $F(3a)$ — центр симметрии $(1\ 0\ 1)$.

В координационном полиэдре атома In кристаллических структур **I** и **II** длины концевых связей $In-F$ равны $2,038(1)$ и $2,043(1)$ Å, соответственно $2,038(2)$ и $2,039(2)$ Å. Мостиковые связи $In-F$ несколько длиннее и составляют $2,147(1)$ и $2,177(1)$ Å в **I** и $2,151(2)$ и $2,193(2)$ Å в **II**. Атом O координированной молекулы H_2O отстоит от атома In в обеих структурах на практически равном расстоянии $2,185(1)$ в **I** и $2,201(3)$ Å в **II**, а атомы O мостиковой оксалато-группы удалены от атома In на значительно большее расстояние — $2,289(1)$ и $2,251(1)$ Å, соответственно $2,294(3)$ и $2,251(3)$ Å. В группе C_2O_4 длины связей $C(1)-C(1a)$ и $C(1)-O$ имеют характерные для этих связей значения.

Координированная молекула H_2O образует с атомами F полимерных цепей структур **I** и **II** весьма прочные водородные связи. Полимерные цепи объединяются в слои, параллельные плоскости *ac*, двойными водородными связями, образованными $O-H(32)$ группой координированной молекулы H_2O с атомами $F(2)$ соседних цепей ($O(3)-H(32)\cdots F(2)$ $2,637(2)$ ($2,660(4)$) Å, угол DHA $172(2)$ ($164(5)$)°, код симметрии $F(2)$ $1-x, -y, 2-z$). Атомы водорода $H(31)$ координированной молекулы H_2O принимают участие в образовании водородных связей с атомами $F(1)$



Фрагмент полимерной цепи в структурах **I** и **II**

(O(3)—H(31)···F(1) 2,594(2) (2,600(4) Å, угол DHA 173(2) (163(5))°, код симметрии F(1) $x, 1/2-y, 1/2+z$), формируя трехмерную сетку. (В скобках приведены данные для II).

В структурах I и II катионы K^+ , соответственно Rb^+ , расположены между полимерными слоями индия, образуя слои, параллельные плоскости bc . В слое каждый атом K (Rb) (КЧ 8) связан шестью мостиковыми атомами F и двумя мостиковыми атомами кислорода с пятью соседними соответствующими атомами. С одним из них атомы K (Rb) связаны двойной мостиковой связью посредством мостиковых атомов кислорода O(1) и O(1)^e. Атомы K (Rb) связаны с двумя другими соответствующими атомами двойными мостиковыми связями, образованными с участием атомов F(1), F(2), соответственно F(1)^d, F(2)^a. Одинарные мостиковые связи K(Rb)—F(3)^a и K(Rb)F(3)^d с соответствующими атомами дополняют координационное окружение каждого катиона до восьми.

Кристаллические структуры $M_2[InF_3(C_2O_4)H_2O]$ (M = K, Rb) проявляют значительное сходство со структурами $N_2H_5[InF_4H_2O]$ [2], $N_2H_6[InF_4H_2O]_2$ [3] и $(enH_2)[InF_4(H_2O)]_2 \cdot H_2O$ [4], имеющими также полимерный цепочечный характер. Как и в структурах $M_2[InF_3(C_2O_4)H_2O]$ (M = K, Rb), в структурах $N_2H_5[InF_4H_2O]$, $N_2H_6[InF_4H_2O]_2$ и $(enH_2)[InF_4(H_2O)]_2 \cdot H_2O$ КЧ атома In(III) равно 7, и координационный полиэдр имеет конфигурацию пентагональной бипирамиды. Различия между сравниваемыми структурами заключаются в различном характере формирования полимерных цепей и в различной природе внешнесферных катионов. В структурах $N_2H_5[InF_4H_2O]$, $N_2H_6[InF_4H_2O]_2$ и $(enH_2)[InF_4(H_2O)]_2 \cdot H_2O$ полимерные цепи образованы объединением полиэдров атомов In(III) чередующимися двойными мостиковыми связями F—F, а в исследованных структурах I и II — чередующимися двойной мостиковой связью F—F и мостиковой бис-бидентатной (тетраидентатной) оксалато-группой.

Синтезированные и структурно исследованные комплексные соединения $M_2[InF_3(C_2O_4)H_2O]$ (M = K, Rb) являются первыми представителями нового класса смешанно-лигандных фторидосодержащих комплексных соединений индия(III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. // Rev. Inorg. Chem. – 2016. – **36**, N 3. – P. 105 – 133. (DOI 10.1515/revic-2015-0019).
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. Петросяц 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. 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.
8. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Федорищева Г.А. // Тез. докл. IX Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. – Череповец, 1990. – С. 142.
9. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Теплухина Л.В. // Координац. химия. – 1989. – **15**, № 8. – С. 1035 – 1038.
10. Feng M.-L., Li X.-L., Mao J.-G. // Cryst. Growth Des. – 2007. – **7**, N 4. – P. 770 – 777.
11. Sheldrick G.M. SHELXTL. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2000.