

Р.Л. ДАВИДОВИЧ, В.Б. ЛОГВИНОВА

Синтез и структура комплексных фторидов индия(III) со смешанными катионами

Впервые синтезированы и исследованы кристаллические структуры комплексных фторидов индия(III) со смешанными катионами NH_4^+ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}_2$, представляющие собой двойные соли $(\text{NH}_4)_n[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6) \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ ($n = 1, 2$). Структуры $(\text{NH}_4)_n[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6) \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ ($n = 1, 2$) образованы двумя типами катионов аммония $N(1)\text{H}_4^+$ и $N(2)\text{H}_4^+$, различающихся характером образуемых водородных связей, изолированными слегка искаженными октаэдрическими комплексными катионами $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, октаэдрическими комплексными анионами $[\text{InF}_6]^{3-}$ и изолированными анионами F^- . Разветвленная система водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{F}-\text{H}\cdots\text{O}_w$ объединяет катионы и анионы в исследованных структурах в трехмерный каркас.

Ключевые слова: индий(III), смешанные катионы, аммоний, никель, комплексный фторид, кристаллическая структура, водородная связь.

Synthesis and structure of fluoride complexes of indium(III) with mixed cations. R.L. DAVIDOVICH, V.B. LOGVINOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

Indium(III) fluoride complexes with mixed NH_4^+ and $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cations of compositions $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}$ and $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}_2$ comprising double salts $(\text{NH}_4)_n[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6) \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ ($n = 1, 2$) have been synthesized for the first time, and their crystal structures have been investigated. The structures of $(\text{NH}_4)_n[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6) \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ ($n = 1, 2$) are composed of two types of ammonium cations $N(1)\text{H}_4^+$ and $N(2)\text{H}_4^+$ differing in the character of the formed hydrogen bonds, isolated slightly distorted octahedral complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cations, octahedral complex $[\text{InF}_6]^{3-}$ anions, and isolated F^- anions. A branched system of hydrogen bonds $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ and $\text{F}-\text{H}\cdots\text{O}_w$ links cations and anions of the studied structures into a three-dimensional framework.

Key words: indium(III), mixed cations, ammonium, nickel, complex fluoride, crystal structure, hydrogen bond.

Комплексные фториды со смешанными одно- и двухвалентными катионами состава $\text{A}^1\text{V}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ (A^1 – катион щелочного металла, V^{II} и M^{III} – катионы соответственно двух- и трехвалентных переходных металлов), кристаллизующиеся в кубической сингонии, образуют фторидное семейство пирохлора. Соединения $\text{A}^1\text{V}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ получены твердофазным синтезом при высокой температуре. Известно небольшое число кубических фторидных пирохлоров $\text{In}(\text{III})$, содержащих Cs^+ в качестве A^1 [4]. Сведения об аммонийсодержащих фторидных пирохлорах в литературе отсутствуют.

В рамках проводимых систематических исследований комплексных фторидов $\text{In}(\text{III})$ с одно- и двухвалентными катионами, в том числе со смешанными катионами, ранее нами впервые синтезированы комплексные фториды индия(III) со смешанными катионами состава $\text{M}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $n = 0, 1$) и исследованы их кристаллические структуры, имеющие полимерное цепочечное строение [2].

*ДАВИДОВИЧ Рувен Лейзерович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, ЛОГВИНОВА Вера Богдановна – кандидат химических наук, научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: davidovich@ich.dvo.ru

При поиске соединений для получения аммонийных индиевых фторидных пирохлоров нами впервые синтезированы комплексные соединения In(III) со смешанными катионами $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}$ (I) и $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}_2$ (II), которые могут быть применены в качестве прекурсоров для получения аммонийных пирохлоров, и исследованы их кристаллические структуры, что является предметом настоящего сообщения.

Экспериментальная часть

Синтез. Исходными веществами для синтеза комплексных фторидов In(III) со смешанными катионами служили комплексный фторид $\text{NiInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, полученный согласно [1], NH_4F и водный раствор HF. Синтез соединений I, II проводили препаративным методом путем взаимодействия $\text{NiInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NH_4F в водном растворе HF при мольных отношениях исходных компонентов в интервале 1 : 3–6. Навески $\text{NiInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 г) и соответствующее количество NH_4F совместно растворяли при нагревании в 50 мл воды в присутствии ~1 мл фтористоводородной кислоты (1 : 5). Полученные растворы упаривали до половины объема и оставляли для изотермической кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько суток кристаллические осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом, промывали небольшим количеством охлажденной воды и сушили на воздухе. Индивидуальность полученных соединений контролировали методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии.

Рентгеноструктурное исследование. Рентгеновский эксперимент монокристаллов I, II выполнен на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Структуры исследованных соединений определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов по программам SHELXTL [3] и SHELXTL/PC [5].

Результаты и их обсуждение

Составы синтезированных соединений $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}$ (I) и $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}_2$ (II) установлены рентгеноструктурным исследованием. Соединение I получено при мольном отношении исходных компонентов 1 : 4, II – 1 : 6. I и II представляют собой двойные соли $(\text{NH}_4)[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6) \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ ($n = 1, 2$). Кристаллы I принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 13,334(2)$ Å, $b = 6,673(1)$ Å, $c = 14,920(1)$ Å, $\beta = 98,353(1)^\circ$, а соединение II кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами: $a = b = 6,804(1)$ Å, $c = 19,265(1)$ Å.

Структуры $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}_2$ образованы двумя типами катионов аммония $\text{N}(1)\text{H}_4^+$ и $\text{N}(2)\text{H}_4^+$, отличающихся характером образуемых водородных связей, слегка искаженными октаэдрическими комплексными катионами $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, октаэдрическими комплексными анионами $[\text{InF}_6]^{3-}$ и изолированными анионами F^- (рис. 1, 2).

В октаэдрическом комплексном анионе $[\text{InF}_6]^{3-}$ структуры I четыре расстояния

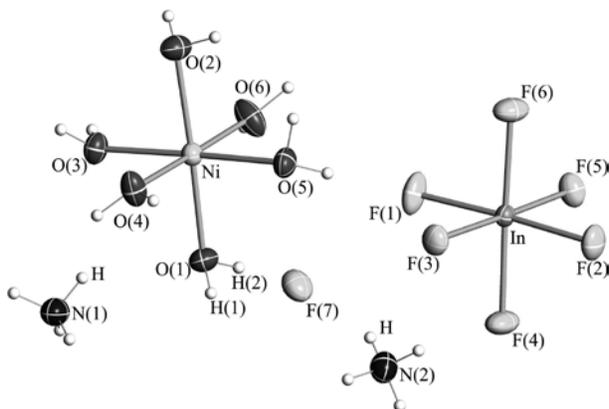


Рис. 1. Фрагмент структуры соединения I

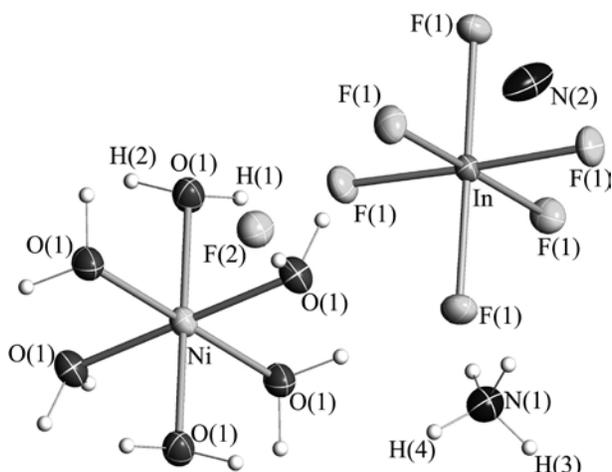


Рис. 2. Фрагмент структуры соединения II

анионы $[\text{InF}_6]^{3-}$ [4]. Искажение октаэдрического аниона $[\text{InF}_6]^{3-}$ в структуре I определяется значениями *цис*-углов F–In–F, лежащими в интервале $87,94(3)–92,50(4)^\circ$, и отличными от 180° значениями *транс*-углов F–In–F, равными $177,21(3)–178,35(3)^\circ$. В структуре II комплексные анионы $[\text{InF}_6]^{3-}$ представляют собой идеальные октаэдры, все *цис*-, а также *транс*-углы F–In–F равные, составляют соответственно 90 и 180° .

Длины связей (Å) в структурах I, II

	I		II
In–F(6)	2,050(1)	In–F(1)	2,072(1)
In–F(1)	2,056(1)	In–F(1)	2,072(1)
In–F(2)	2,057(1)	In–F(1)	2,072(1)
In–F(4)	2,059(1)	In–F(1)	2,072(1)
In–F(5)	2,083(1)	In–F(1)	2,072(1)
In–F(3)	2,087(1)	In–F(1)	2,072(1)
Ni–O(6)	2,012(1)	Ni–O(1)	2,062(1)
Ni–O(4)	2,035(1)	Ni–O(1)	2,062(1)
Ni–O(1)	2,063(1)	Ni–O(1)	2,062(1)
Ni–O(5)	2,066(1)	Ni–O(1)	2,062(1)
Ni–O(3)	2,069(1)	Ni–O(1)	2,062(1)
Ni–O(2)	2,075(1)	Ni–O(1)	2,062(1)

В структуре I комплексные катионы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеют незначительно искаженное октаэдрическое строение, а в структуре II они представляют собой правильные октаэдры. Расстояния Ni–H₂O в структуре I изменяются от $2,012(1)$ до $2,075(1)$ Å, а в структуре II все расстояния Ni–H₂O одинаковые, по $2,062(1)$ Å. В координированных катионами Ni^{2+} молекулах H₂O длины связей O–H в структуре I варьируют от $0,77$ до $0,95$ Å, в структуре II они равны $0,95$ и $0,96$ Å.

Координированные молекулы H₂O и катионы NH_4^+ образуют в структурах I и II разветвленную систему водородных связей O–H...F, N–H...F и N–H...O_w. Каждая молекула H₂O в структуре I, будучи донором атомов H, образует по две водородные связи с атомами F анионов $[\text{InF}_6]^{3-}$ и водородную связь с изолированным ионом F(7), выступающими в качестве акцепторов. В свою очередь, молекулы H₂O одновременно являются акцепторами H-связей от катионов NH_4^+ . Образованные молекулами H₂O комплексного аниона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ структуры I водородные связи O–H...F сравнительно сильные.

In–F практически равные: $2,050(1)–2,059(1)$ Å, а два расстояния In–F на $0,03$ Å больше и составляют $2,083(1)$ и $2,087(1)$ Å. В структуре II все шесть расстояний In–F одинаковые – по $2,072(1)$ Å (см. таблицу). Различия в длинах связи In–F в комплексном анионе $[\text{InF}_6]^{3-}$ в структуре I обусловлены различным участием атомов F аниона в образовании водородных связей. Найденные длины связей In–F в структурах I, II лежат в интервале значений $2,046–2,095$ Å, выявленных в структурах комплексных фторидов, содержащих изолированные октаэдрические комплексные

Длины $O \cdots F$ связей в них изменяются от 2,582(1) до 2,711(1) Å. В структуре II каждая молекула H_2O образует по две водородные связи: одну с координированным атомом F(1) аниона $[InF_6]^{3-}$ ($O-H(1) \cdots F(1)$ 2,734(1) Å) и вторую с изолированным анионом F(2) ($O-H(2) \cdots F(2)$ 2,567(1) Å).

По сравнению с водородными связями $O-H \cdots F$ водородные связи $N-H \cdots F$ и $N-H \cdots O_w$, образуемые катионами NH_4^+ в структурах I и II, более слабые. В структуре I катионы $N(2)H_4^+$ реализуют водородную связь $N-H \cdots F$ с изолированными анионами $F(7)^-$ ($N \cdots F(7)$ 2,823(1) Å) и три водородные связи с атомами F анионов $[InF_6]^{3-}$ ($N \cdots F$ 2,702(1)–2,802(1) Å). В свою очередь, катионы $N(1)H_4^+$ в структуре I образуют водородные связи с тремя атомами F анионов $[InF_6]^{3-}$ ($N \cdots F$ 2,802(1)–3,043(1) Å) и с тремя атомами O координированных молекул H_2O ($N \cdots O$ 3,020(1)–3,219(1) Å). В структуре II катионы $N(1)H_4^+$, как и катионы $N(2)H_4^+$ в структуре I, связаны с тремя атомами F(1) октаэдрических анионов $[InF_6]^{3-}$ ($N(1) \cdots F(1)$ 2,872(1) Å) и изолированным анионом F(2) ($N(1) \cdots F(2)$ 2,681(2) Å). Следует отметить, что в структуре II катионы NH_4^+ образуют более сильную водородную связь с изолированным анионом F⁻, чем в структуре I ($N \cdots F$ 2,681(2) Å по сравнению с 2,823(1) Å).

В катионе $N(2)H_4^+$ структуры II атомы H не были локализованы. Атом N(2) связан с шестью атомами F(1) трех различных InF_6 октаэдров ($N(2) \cdots F(1)$ 2,830(1) Å). Отсутствие водородных связей в структурах I и II, образованных одним из катионов NH_4^+ с изолированными анионами $F(7)^-$ и, соответственно, $F(2)^-$, позволило представить синтезированные соединения $(NH_4)_2[Ni(H_2O)_6](InF_6)F$ и $(NH_4)_3[Ni(H_2O)_6](InF_6)F_2$ как двойные соли $(NH_4)[Ni(H_2O)_6](InF_6) \cdot nNH_4F$ ($n = 1, 2$). Водородные связи объединяют катионы и анионы в исследованных структурах в трехмерный каркас.

Заключение

Синтезированы новые фторидные комплексные соединения индия(III) со смешанными катионами $(NH_4)_2[Ni(H_2O)_6](InF_6)F$ и $(NH_4)_3[Ni(H_2O)_6](InF_6)F_2$, представляющие собой двойные соли $(NH_4)[Ni(H_2O)_6](InF_6) \cdot nNH_4F$ ($n = 1, 2$), и исследованы их кристаллические структуры. Данные соединения могут найти применение в качестве прекурсоров для получения новых материалов на основе аммонийных фторидных индиевых пироксолов.

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.А. Удовенко (ИХ ДВО РАН) за проведение рентгеновского эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Шилов Г.В., Кайдалова Т.А. Рентгеноструктурное исследование комплексных фторидов индия(III) и галлия(III) $M^II AF_5 \cdot 7H_2O$ ($M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd; A = In, Ga$) // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59, № 6. С. 1452–1456.
2. Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Шилов Г.В. Синтез и кристаллическая структура новых комплексных фторидов индия(III) $M[Cu(H_2O)_4]InF_6 \cdot nH_2O$ ($M = Rb, Cs, NH_4; n = 0, 1$) // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59, № 3. С. 674–678.
3. Bruker. APEX II. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2008.
4. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural Chemistry of Anionic Fluoride and Mixed-Ligand Fluoride Complexes of Indium(III) // Rev. Inorg. Chem. 2016. Vol. 36, N 3. P. 105–133.
5. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. Sec. C. Struct. Chem. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3–8.