

Р.Л. ДАВИДОВИЧ

Фторидные и разнолигандные фторидные комплексные соединения индия(III): синтез и строение (обзор)

Систематизированы и обсуждены результаты систематических исследований по химии и строению фторидных и разнолигандных фторидных комплексных соединений индия(III), полученных из водного раствора фтористоводородной кислоты. Синтезировано и структурно исследовано 21 фторидное комплексное соединение индия(III), 17 из которых получены впервые. Установлены новые структурные мотивы: молекулярные смешаннолигандные комплексные соединения индия(III) с монодентатно координированными молекулами 4-амино-1,2,4-триазола; центросимметричные октаэдрические комплексные анионы $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ с трансрасположением координированных молекул H_2O в $\text{Rb}[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $\text{Cs}[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$; зигзагообразное полимерное цепочечное строение $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_3]$ с фторидными мостиковыми связями; октаэдрические комплексные анионы $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ с цисрасположением координированных молекул H_2O в $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$; одномерное полимерное цепочечное строение $M[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_n] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $n = 0, 1$) с фторидными мостиковыми связями; наличие атомов $\text{In}(\text{III})$ в гексафторидном комплексном анионе $[\text{InF}_6]^{3-}$ и в гексааквакомплексном катионе $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в новом типе комплексного фторида индия(III) $[\text{N}(\text{CH}_2)_6][\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; новый тип комплексного фторида индия(III) со смешанными катионами и анионами $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_n)\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_n)\text{F}_2$; полимерное цепочечное строение $M_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ ($M = \text{K}, \text{NH}_4$) с бидентатно координированными мостиковыми сульфатогруппами; полимерные цепи, образованные чередующимися двойными мостиковыми связями F–F и мостиковыми бисбидентатными (тетрадентатными) оксалатогруппами в $M_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$); первые комплексные соединения индия(III) с аминокислотами $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$, $(\beta\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{InF}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: индий(III), фторид, синтез, кристаллическая структура, комплексное соединение, разнолигандное соединение, анион, катион, октаэдр.

Fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium(III): synthesis and structure (review).
R.L. DAVIDOVICH (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The performed systematic studies on the chemistry and structure of fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium(III) obtained from aqueous solution of hydrofluoric acid are systematized and discussed. 21 fluoride complex of indium(III) are synthesized and structurally investigated, 17 of them are obtained for the first time. New structural motives are established: molecular mixed-ligand indium(III) complexes with monodentate coordinated 4-amino-1,2,4-triazole molecules; centrosymmetric octahedral complex anions $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ with trans-arrangement of coordinated H_2O molecules in $\text{Rb}[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $\text{Cs}[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$; zigzag polymeric fluoride bridged chain structure $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_3]$; octahedral complex anions $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ with cis-arrangement of coordinated H_2O molecules in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$; one-dimensional polymeric fluoride bridged chain structure $M[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_n] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $n = 0, 1$); presence of $\text{In}(\text{III})$ atoms in the hexafluoride complex anion $[\text{InF}_6]^{3-}$ and in the hexaqua complex cation $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ in a new type of indium(III) fluoride complex $[\text{N}(\text{CH}_2)_6][\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; new type of indium(III) fluoride complex with mixed cations and anions $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_n)\text{F}$ and $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_n)\text{F}_2$; polymeric chain structure $M_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ ($M = \text{K}, \text{NH}_4$) with bidentate coordinated bridging sulfate groups; polymeric chains formed by alternating double bridging F–F bonds and bridging bis-bidentate (tetradentate) oxalate groups in $M_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$.

ДАВИДОВИЧ Рувен Лейзерович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: davidovich@ich.dvo.ru; ruven.davidovich@gmail.com

$H_2O]$ ($M = K, Rb$); the first complexes of indium(III) with amino acids (GlyH) $_3$ [InF $_6$], (β -AlaH)[InF $_4$ (H $_2$ O) $_2$] \cdot 0.5H $_2$ O and (β -AlaH) $_2$ [InF $_3$ (H $_2$ O)] \cdot 2H $_2$ O.

Key words: indium(III), fluoride, synthesis, crystal structure, complex compound, mixed-ligand compound, anion, cation, octahedron.

Введение

Индий проявляет значительное сродство ко фтору. Простейшими фторидными соединениями индия(III) являются InF $_3$ и его тригидрат InF $_3$ \cdot 3H $_2$ O. Фториды индия(III) служат прекурсорами для синтеза многочисленных комплексных фторидных и оксидофторидных соединений индия(III).

Комплексные фториды In(III) могут быть условно разделены на две группы. К первой группе можно отнести молекулярные нейтральные комплексные соединения InF $_3$ с координированными нейтральными органическими лигандами. Кристаллические структуры этого типа комплексных соединений изучены мало. Определены структуры всего лишь нескольких комплексных соединений InF $_3$ с нейтральными азотосодержащими донорными лигандами [16, 18–20].

Вторую группу комплексных фторидов In(III) составляют так называемые фторидоиндаты(III) – анионные фторидные комплексные соединения индия(III), в структурах которых атом In входит в состав комплексного аниона. Синтезированы и исследованы многочисленные анионные комплексные фториды In(III) с одно-, двух- и трехвалентными катионами, полученные в основном гидротермальным и высокотемпературным синтезом.

Сведения о кристаллических структурах комплексных фторидов индия(III) содержатся главным образом в оригинальных публикациях. Обобщающие работы по структурной химии анионных комплексных фторидов In(III) в литературе отсутствовали.

С целью восполнения имевшегося пробела была подготовлена и опубликована обзорная работа [25], в которой были проанализированы и систематизированы 88 кристаллических структур анионных фторидных и смешаннолигандных фторидных комплексных соединений In(III), большая часть из которых исследована рентгеновским дифракционным методом по монокристаллу. В работу были также включены кристаллические структуры ряда фторидоиндатов(III), исследованных рентгеновским порошковым методом. Для последних приведены кристаллографические данные, их структуры сопоставлены с известными структурами изотипных фторидных соединений.

В обзоре [25] обсуждается строение комплексных анионов, внешнесферных катионов исследованных комплексных фторидов, ассоциация в структуре полиэдров атомов In в димерные, олигомерные и полимерные (цепи, слои, каркасы) образования, характер взаимодействия анионов и катионов в формировании трехмерной структуры и ее мотив.

К моменту опубликования обзора [25] были известны кристаллические структуры лишь небольшого числа комплексных фторидов индия(III), полученных из водного раствора фтористоводородной кислоты.

С целью дальнейшего развития координационной химии комплексных фторидов индия(III), получения новых соединений, перспективных в качестве материалов, получения новых структурных мотивов проведены систематические исследования по синтезу и строению фторидных и разнолигандных фторидных комплексных соединений индия(III), полученных из водного раствора фтористоводородной кислоты.

Синтезировано и структурно исследовано 21 фторидное комплексное соединение индия(III), 17 из которых получены впервые. Синтезированы и структурно исследованы: молекулярные смешаннолигандные комплексные соединения индия(III) с монодентатно координированными молекулами 4-амино-1,2,4-триазола; комплексные фториды индия(III) с катионами щелочных металлов и аммония, с катионами двухвалентных переходных металлов, со смешанными одно- и двухвалентным, одно- и трехвалентным

катионами, со смешанными катионами и анионами; разнолигандные сульфато- и оксалатофторидные комплексные соединения и комплексные соединения индия(III) с аминокислотами.

Результаты выполненных исследований по химии и строению фторидных и разнолигандных комплексных соединений индия(III), полученных из водного раствора фтористоводородной кислоты, систематизированы, обсуждены и представлены в настоящем обзоре. В обзор включены также результаты исследования 6 кристаллических структур синтезированных гидротермальным методом соединений общей формулы $M^{II}M^{III}F_3(H_2O)_7$ ($M^{II} = Co^{2+}, Ni^{2+}$, $M^{III} = Ga^{3+}, In^{3+}$) [30], подтвердившие выполненные нами структурные исследования комплексных фторидов In(III) и Ga(III) с двухвалентными катионами переходных металлов (см. раздел 3).

В обзоре дана обобщающая таблица, в которой для каждого структурно исследованного соединения приведены его состав, кристаллографические данные, включающие сингонию, пространственную группу, параметры элементарной ячейки, объем, число формульных единиц, фактор недостоверности, а также длины концевых и мостиковых связей In–F и In–O в комплексном анионе соединения и литературные источники.

Молекулярные комплексные соединения InF_3 с 4-амино-1,2,4-триазолом

Трифторид индия(III) (InF_3) проявляет значительное сродство к жестким донорным атомам F, O и N лигандов, образуя фторидные и разнолигандные комплексные соединения. Наиболее полно структурно исследованы фторидные и разнолигандные комплексные соединения индия(III), содержащие в качестве лигандов помимо атомов фтора кислородсодержащие соединения [25].

InF_3 также образует ряд разнолигандных комплексных соединений с N-содержащими лигандами. Синтезированы и структурно исследованы комплексные соединения: $InF_3(4,4'-Bipy)$ [20], имеющий полимерную структуру, нейтральные октаэдрические комплексные соединения – моноклинный [19] и ромбический $[InF_3(4,4'-Bipy)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ [16], а также $[InF_3(phen)(H_2O)]$ [18].

Нейтральная пятичленная гетероциклическая молекула 4-амино-1,2,4-триазола ($C_2H_4N_4$), содержащая N–N и C–N связи, представляет определенный интерес в связи с ее потенциальной высокой энергоемкостью, а также благодаря наличию разнообразных донорных центров в качестве нейтральных лигандов при синтезе комплексных соединений.

В литературе отсутствовали сведения о комплексных соединениях In(III) с нейтральными N-содержащими молекулами 4-амино-1,2,4-триазола. Впервые синтезированы молекулярное смешаннолигандное аквафторидное комплексное соединение индия(III) $[InF_3(H_2O)(C_2H_4N_4)_2]$ (**1**) (здесь и далее цифра, выделенная жирным шрифтом, соответствует номеру соединения), а также безводное соединение $InF_3(C_2H_4N_4)_2$ (**2**), полученное дегидратацией $[InF_3(H_2O)(C_2H_4N_4)_2]$. Определены кристаллические структуры синтезированных соединений и исследованы методами ДТА и ДСК, а также методом $^{19}F, ^1H$ ЯМР спектроскопии [27].

Синтезированное соединение $[InF_3(H_2O)(C_2H_4N_4)_2]$ представляет собой молекулярный несколько искаженный октаэдрический смешаннолигандный аквафторидный комплекс индия(III), содержащий в качестве лигандов наряду с F и H_2O координационно связанные с комплексообразователем монодентатные нейтральные молекулы 4-амино-1,2,4-триазола.

Кристаллическая структура $[InF_3(H_2O)(C_2H_4N_4)_2]$ образована координированными атомом In, тремя атомами F, атомом кислорода координированной молекулы H_2O и двумя монодентатно координированными нейтральными молекулами $C_2H_4N_4$, связанными с атомом In донорными атомами азота N(1) триазольного кольца (рис. 1). В молекулярном комплексе **1** лиганды $C_2H_4N_4$ расположены в транспозиции.

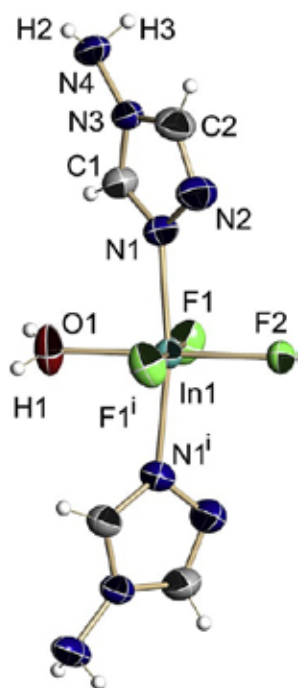


Рис. 1. Строение молекулярно-комплексного соединения $[\text{InF}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)]$

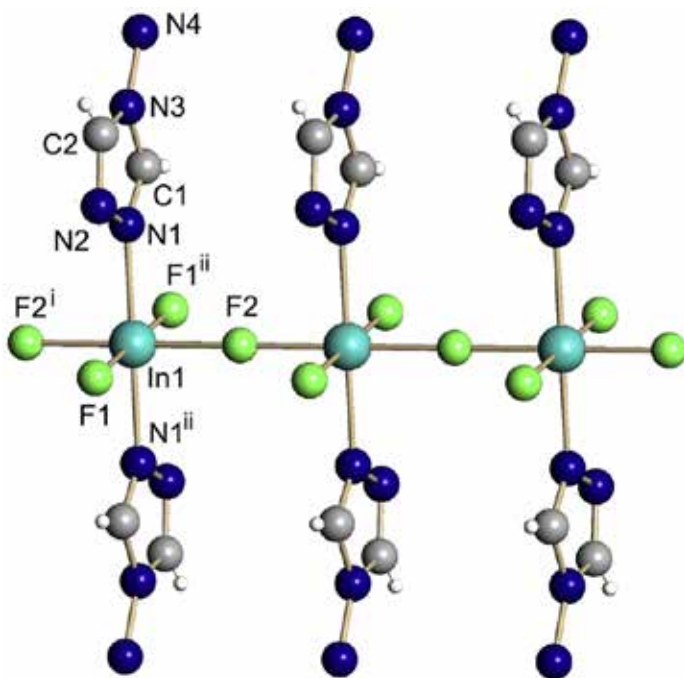


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры **2**

В комплексном соединении **1** длины связей In–F равны 2.040(1)–2.055(1) Å, а длина связи In–O составляет 2.165(2) Å. По сравнению с координационными связями In–F и In–O связи атома индия с донорными атомами N координированных нейтральных монодентатных молекул $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ более слабые (2.217(1) x2 Å).

Удаление молекулы H_2O из координационной сферы индия при нагревании соединения **1** приводит к кардинальной перестройке структуры: симметрия понижается от ромбической до моноклинной; атомы индия достраивают свою координацию до октаэдрической за счет атомов фтора из координации соседних молекул. В результате образования мостиковых связей In–F–In формируются линейные бесконечные цепочки In-октаэдров, в которых вакантные места удаленных молекул H_2O занимают атомы F2 соседних молекул.

Строение полимерной цепи в структуре соединения $\text{InF}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2$ представлено на рис. 2. Длины концевых связей In–F в структуре **2** (1.883(7) x2 Å) существенно короче мостиковых связей In–F (2.098(1) x2 Å), а аксиальные связи In–N равны 2.188(1) x2 Å.

Комплексные фториды индия(III) с одновалентными катионами

Фторидоиндаты(III) рубидия и цезия. При исследовании систем $\text{RbF-InF}_3\text{-H}_2\text{O}$ [14] и $\text{CsF-InF}_3\text{-H}_2\text{O}$ [13] методом изотермической растворимости установлено образование соединений $\text{RbInF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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 MF-InF_3 (M = Rb, Cs) [23]. Структуры соединений Rb_3InF_6 и Cs_3InF_6 обсуждаются в работе [25].

Сведения о кристаллических структурах $\text{MInF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Rb, 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 $RbInF_4 \cdot 2H_2O$ и $CsInF_4 \cdot 2H_2O$ и особенности строения указанных соединений исследованы их кристаллические структуры.

Синтез дигидратов тетрафторидоиндатов(III) рубидия и цезия проводили препаративным методом в водном растворе фтористоводородной кислоты путем взаимодействия RbF (CsF) и $InF_3 \cdot 3H_2O$ при мольных отношениях исходных компонентов 2-5 : 1. Индивидуальность полученных соединений подтверждена методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии.

Рентгеноструктурное исследование $RbInF_4 \cdot 2H_2O$ и $CsInF_4 \cdot 2H_2O$ подтвердило сделанное на основании ИК спектроскопии заключение об образовании молекулами воды в исследованных соединениях координационных связей с атомом индия. Соединения $Rb[InF_4(H_2O)_2]$ (**3**) и $Cs[InF_4(H_2O)_2]$ (**4**) изоструктурны и кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $I2/a$ [3] (пр. гр. – пространственная группа).

Структуры $M[InF_4(H_2O)_2]$ ($M = Rb, Cs$) образованы центросимметричными изолированными комплексными анионами $[InF_4(H_2O)_2]^-$ и катионами Rb^+ соответственно Cs^+ . В комплексном анионе $[InF_4(H_2O)_2]^-$ (рис. 3) атом In , окруженный четырьмя атомами F и двумя атомами кислорода координированных молекул H_2O , формирует координационный полиэдр в форме слегка искаженного октаэдра, в котором атомы O находятся в трансположении. Четыре атома F образуют экваториальную плоскость октаэдра, а его аксиальные вершины заняты атомами кислорода координированных молекул H_2O .

В структуре **3** длины связей $In-F$ практически равные и составляют $2.053(1) \times 2$ и $2.059(1) \times 2 \text{ \AA}$, а в структуре **4** они несколько различаются ($2.054(1) \times 2$ и $2.063(1) \times 2 \text{ \AA}$). В обеих структурах атомы O координированных молекул H_2O отстоят от центрального атома на одинаковое расстояние – $2.154(2) \times 2$ и $2.152(2) \times 2 \text{ \AA}$.

Координированные молекулы H_2O в структурах **3** и **4** образуют с атомами F соседних комплексов весьма прочные водородные связи: $O(3)-H(31) \cdots F(1)$ $2.532(2) \text{ \AA}$, ($2.554(2) \text{ \AA}$) и $O(3)-H(32) \cdots F(2)$ $2.518(2) \text{ \AA}$ ($2.533(2) \text{ \AA}$) (в скобках приведены данные для **4**). Посредством водородных связей полиэдры атомов In объединяются в трехмерный каркас.

Фторидоиндат(III) аммония $(NH_4)_2[InF_6]$. Комплексные фториды индия(III) с катионом аммония получены как высокотемпературным твердофазным синтезом, так и взаимодействием NH_4F и InF_3 ($InF_3 \cdot 3H_2O$) в водном растворе. Исследование системы $NH_4F-InF_3-H_2O$ методом изотермической растворимости выявило образование лишь одного комплексного фторида индия(III) – $(NH_4)_3InF_6$ [12]. Соединение $(NH_4)_3InF_6$ служило объектом многочисленных исследований.

При исследовании взаимодействия NH_4F и $InF_3 \cdot 3H_2O$ в водном растворе в интервале мольных отношений исходных компонентов 1–6 : 1 наряду с соединением $(NH_4)_3InF_6$, кристаллизующимся из раствора при отношении компонентов, большем 3 : 1, в интервале мольных отношений исходных веществ 1,5–2 : 1 установлено образование нового фторидоиндата(III) аммония, индивидуальность которого доказана методом рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. С целью определения состава и строения вновь полученного фторидоиндата(III) аммония исследована его кристаллическая структура.

Состав синтезированного соединения $(NH_4)_2[InF_5]$ установлен методом рентгеноструктурного исследования [4]. Кристаллы $(NH_4)_2[InF_5]$ моноклинные, пр. гр. $C2_1$. Кристаллическая структура $(NH_4)_2[InF_5]$ (**5**) образована катионами NH_4^+ и комплексными анионами $[InF_5]^{2-}$. Атом In в комплексном анионе, окруженный четырьмя концевыми и двумя

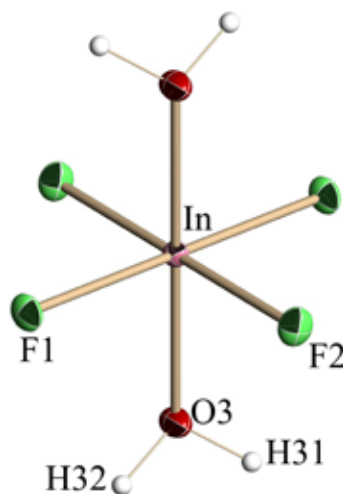


Рис. 3. Строение октаэдрического комплексного аниона $[InF_4(H_2O)_2]^-$ в структурах **3, 4**

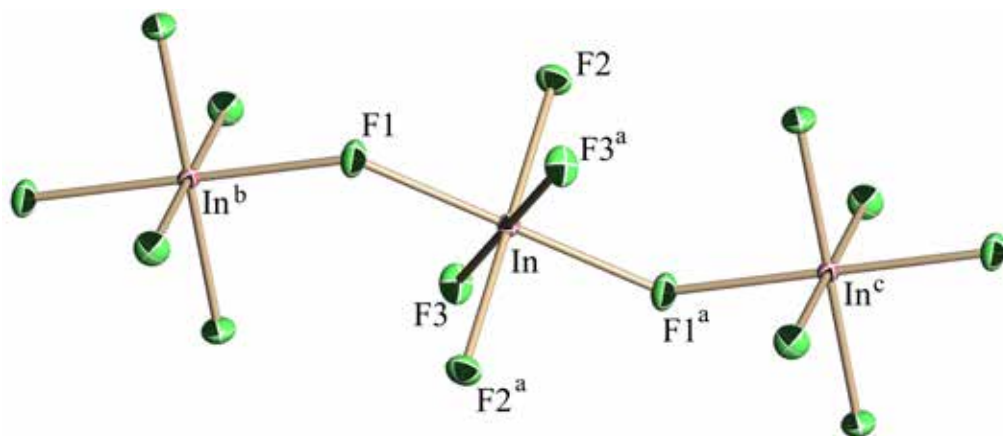


Рис 4. Фрагмент полимерной цепи в структуре 5

мостиковыми атомами F, образует практически правильный октаэдрический координационный полиэдр (КЧ 6) с двумя концевыми атомами F в аксиальных позициях и двумя концевыми и мостиковыми атомами F в экваториальной плоскости. Посредством мостиковых атомов F полиэдры InF_6 объединяются в полимерные трансвершинносвязанные зигзагообразные анионные цепи $(\text{InF}_5)_n^{2n-}$ (рис. 4).

В полиэдре InF_6 длины концевых связей $\text{In}-\text{F}(2, 3)$ практически одинаковые – 2.052–2.053 Å. Мостиковые связи $\text{In}-\text{F}(1)$ несколько длиннее концевых связей, их длина составляет 2.112 x2 Å. Водородными связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ с расстояниями $\text{N}\cdots\text{F}$ 2.737(2)–2.853(2) Å катионы NH_4^+ объединяют бесконечные цепи $(\text{InF}_5)_n^{2n-}$ в трехмерный каркас.

В твердофазных системах $\text{MF}-\text{InF}_3$ (M^I – катион одновалентного металла) образование соединений M_2InF_5 не установлено. Синтезированное и структурно исследованное соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_5]$ является первым полученным неорганическим пентафторидоиндатом(III).

Фторидоиндаты(III) двухвалентных переходных металлов

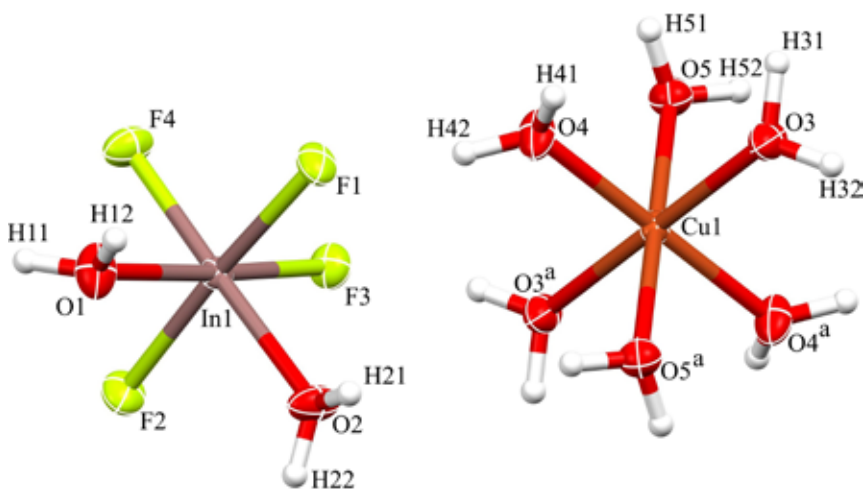
Комплексные фториды $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$). Комплексные фториды металлов в степени окисления +3 с двухвалентными внешнесферными катионами переходных металлов, получаемые из водного раствора фтористоводородной кислоты, имеют состав $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Комплексные фториды индия(III) $\text{M}^{\text{II}}\text{InF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$) впервые были получены при исследовании систем $\text{MF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}-\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$). Определены термические [2] и ИК спектроскопические [21] характеристики синтезированных соединений.

В процессе синтеза фторидоиндата(III) меди(II) $\text{CuInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ получен комплексный фторид индия(III), рентгенографические и ИК спектроскопические характеристики которого отличались от характеристик соединений ряда $\text{M}^{\text{II}}\text{InF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. С целью определения состава и строения синтезированного соединения исследована его кристаллическая структура.

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 исходных компонентов 0.4–0.5 : 1 с последующим изотермическим испарением раствора и кристаллизацией при комнатной температуре. Индивидуальность полученного соединения контролировали методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии.

По результатам выполненного рентгеноструктурного исследования синтезированное соединение имеет состав $\text{Cu}(\text{InF}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, структурная формула $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$

Рис. 5. Строение аниона и катиона и комплексного соединения **6**



(6). Соединение $\text{Cu}(\text{InF}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/a$.

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 $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ с цисрасположением координированных молекул H_2O (рис. 5) [9].

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 – $1.949(1) \times 2$ и $1.988(1) \times 2$ Å. Аксиальные молекулы H_2O удалены от атома Cu на расстояние $2.342(1) \times 2$ Å. 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.

В комплексном анионе $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ структуры **6** четыре атома F и два атома кислорода образуют координационный полиэдр атома In в форме слегка искаженного октаэдра InF_4O_2 . Два атома F и атомы O молекул H_2O образуют экваториальную плоскость октаэдра, а его аксиальные вершины заняты атомами F . Длины связей $\text{In}-\text{F}$ в анионе $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ лежат в интервале $2.041(1)–2.095(1)$ Å, а атомы O координированных молекул H_2O удалены от центрального атома на одинаковое расстояние $2.142(1) \times 2$ Å.

Координированные молекулы H_2O катионов и анионов участвуют в образовании разветвленной системы сравнительно сильных водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($2.606(2)–2.778(2)$ Å) с атомами F анионов, объединяя структурные элементы в трехмерный каркас.

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$, из $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$, получено гидротермальным синтезом и структурно исследовано в работе [30]. Кристаллическая структура $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (**7**) (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$) образована октаэдрическими катионами $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и искаженными октаэдрическими анионами $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Как и в комплексном анионе структуры $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$, молекулы H_2O в анионе структуры $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ занимают циспозиции. Длины связей $\text{In}-\text{F}$ ($2.042(1)–2.088(1)$ Å) и расстояния $\text{In}-\text{O}$ ($2.140(1), 2.144(1)$ Å) в структуре $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (табл. 1) такие же, как и в структуре $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$. В катионе $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ расстояния связей $\text{Ni}-\text{O}$ варьируют в диапазоне $2.024(1)–2.087(1)$ Å.

Фторидоиндаты(III) $M\text{InF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$) и фторидогаллаты(III) $M\text{GaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$). Как отмечалось выше, комплексные фториды металлов в степени окисления +3 с двухвалентными внешнесферными катионами переходных металлов кристаллизуются из водного раствора фтористоводородной кислоты в виде гептагидратов $M^{\text{III}}\text{AF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В ряду впервые синтезированных комплексных фторидов индия(III) $M^{\text{III}}\text{InF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$) была определена лишь кристаллическая структура $\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, относящаяся к триклинной сингонии, пр. гр. P [1].

Структура $ZnInF_5 \cdot 7H_2O$ образована центросимметричными октаэдрическими комплексными катионами $[Zn(1)(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Zn(2)(H_2O)_6]^{2+}$ и двумя типами октаэдрических комплексных анионов $[In(1)F_4(H_2O)_2]^-$ и $[In(2)F_6]^{3-}$. В отличие от кристаллической структуры $ZnInF_5 \cdot 7H_2O$ структура $CdGaF_5 \cdot 7H_2O$ (триклинная сингония, пр. гр. P [1]) составлена из одиночных слегка искаженных октаэдрических комплексных катионов $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ и октаэдрических комплексных анионов $[GaF_5(H_2O)]^{2-}$, содержащих в координационной сфере атома Ga пять атомов F и молекулу H_2O .

С учетом различий в кристаллических структурах сходных по составу и родственных по свойствам элементов-комплексообразователей соединений $ZnInF_5 \cdot 7H_2O$ и $CdGaF_5 \cdot 7H_2O$ и отсутствия сведений о кристаллических структурах остальных соединений $M^{II}InF_5 \cdot 7H_2O$ и $M^{II}GaF_5 \cdot 7H_2O$ представляло интерес дальнейшее структурное исследование соединений $M^{II}AF_5 \cdot 7H_2O$ ($A = In, Ga$) с целью выявления новых структурных мотивов и определения связи исследованных структур с известными структурами $ZnInF_5 \cdot 7H_2O$ соответственно $CdGaF_5 \cdot 7H_2O$.

Определены кристаллические структуры соединения $CuInF_5 \cdot 7H_2O$ (**8**) и одинакового по составу с $ZnInF_5 \cdot 7H_2O$ комплексного соединения галлия(III) $ZnGaF_5 \cdot 7H_2O$ (**11**). Наряду с монокристалльными исследованиями проведено дифрактометрическое рентгеновское порошковое исследование структурно не изученных соединений $M^{II}InF_5 \cdot 7H_2O$ и $M^{II}GaF_5 \cdot 7H_2O$ с целью определения их кристаллографических параметров и выявления связи со структурами $M^{II}AF_5 \cdot 7H_2O$ ($A = In, Ga$) [7].

Синтез соединений $M^{II}AF_5 \cdot 7H_2O$ ($M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd; A = In, Ga$) проводили препаративным методом в водном растворе фтористоводородной кислоты путем взаимодействия $MF_2 \cdot nH_2O$ и $InF_3 \cdot 3H_2O$ соответственно $GaF_3 \cdot 3H_2O$ при мольных отношениях исходных компонентов 1–3 : 1 с последующим изотермическим испарением раствора при комнатной температуре.

Соединения $CuInF_5 \cdot 7H_2O$ и $ZnGaF_5 \cdot 7H_2O$ кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. P [7] (табл. 1). Структуры $CuInF_5 \cdot 7H_2O$ (**8**) и $ZnGaF_5 \cdot 7H_2O$ (**11**) сходны со структурой $ZnInF_5 \cdot 7H_2O$ [1], они образованы кристаллографически независимыми центросимметричными октаэдрическими комплексными катионами $[Cu(1)(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Cu(2)(H_2O)_6]^{2+}$ соответственно $[Zn(1)(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Zn(2)(H_2O)_6]^{2+}$ и двумя типами центросимметричных октаэдрических комплексных анионов $[In(1)F_4(H_2O)_2]^-$ и $[In(2)F_6]^{3-}$ соответственно $[Ga(1)F_4(H_2O)_2]^-$ и $[Ga(2)F_6]^{3-}$. Упаковка структурных единиц в кристаллах соединений **8** и **11** приведена на рис. 6.

Центросимметричные комплексные катионы $[Cu(1)(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Cu(2)(H_2O)_6]^{2+}$ в структуре **8** имеют характерное для такого катиона существенно искаженное октаэдрическое строение, обусловленное эффектом Яна–Теллера. Длины экваториальных связей $Cu-H_2O$ в обоих катионах близкие и изменяются в интервале 1.939(2) x2–2.004(2) x2 Å, а длины аксиальных связей $Cu-H_2O$ практически равные и составляют 2.325(1) x2 Å для $[Cu(1)(H_2O)_6]^{2+}$ и 2.316(2) x2 Å для $[Cu(2)(H_2O)_6]^{2+}$. Близкие по длине экваториальные (1.949(1) x2 и 1.988(1) x2 Å) и аксиальные (2.342(1) x2 Å) связи $Cu-H_2O$ содержатся в центросимметричном октаэдрическом комплексном катионе $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ кристаллической структуры $[Cu(H_2O)_6][InF_4(H_2O)_2]_2$ (**6**), которая рассмотрена выше.

В отличие от искаженных октаэдрических катионов $[Cu(1)(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Cu(2)(H_2O)_6]^{2+}$ структуры **8** центросимметричные комплексные катионы $[Zn(1)(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Zn(2)(H_2O)_6]^{2+}$ структуры **11** представляют собой практически правильные октаэдры. В катионе $[Zn(1)(H_2O)_6]^{2+}$ длины связей $Zn-O$ лежат в интервале 2.043(2)–2.103(2) Å, а в октаэдре $Zn(2)(H_2O)_6$ они изменяются от 2.045(2) до 2.133(2) Å.

В центросимметричных слегка искаженных октаэдрических комплексных анионах $[A(1)F_4(H_2O)_2]^-$ ($A = In, Ga$) структур **8** и **11** координированные молекулы H_2O занимают транспозиции. Атомы F образуют в анионах $[In(1)F_4(H_2O)_2]^-$ и $[Ga(1)F_4(H_2O)_2]^-$ экваториальную плоскость, а атомы кислорода координированных молекул H_2O занимают аксиальные позиции. Длины связей $In(1)-F$ и $Ga(1)-F$ в анионах $[A(1)F_4(H_2O)_2]^-$

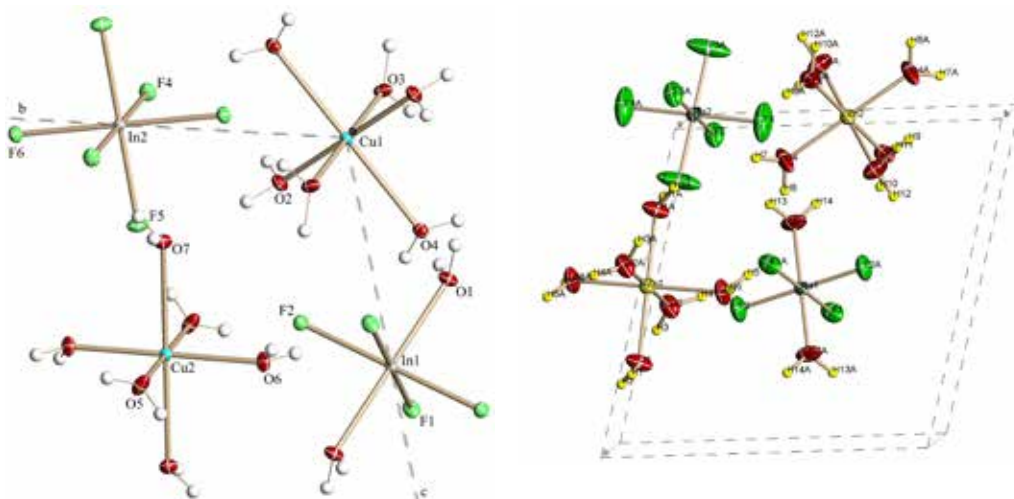


Рис. 6. Упаковка структурных единиц в кристаллах **8** (а), **11** (б)

равны $2.048(1) \times 2$ и $2.092(1) \times 2$ Å соответственно $1.863(2) \times 2$ и $1.880(2) \times 2$ Å, а расстояния In(1)–O и Ga(1)–O составляют соответственно $2.131(1) \times 2$ и $1.939(2) \times 2$ Å (табл. 1). В октаэдрическом комплексном анионе $[\text{In}(2)\text{F}_6]^{3-}$ структуры **8** длины связей In–F лежат в интервале $2.049(2)$ – $2.105(1)$ Å, а в анионе $[\text{Ga}(2)\text{F}_6]^{3-}$ структуры **11** расстояния Ga–F весьма близкие и составляют $1.850(2) \times 2$ – $1.947(2) \times 2$ Å (табл. 1).

Координированные молекулы H_2O катионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и анионов $[\text{In}(1)\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ и $[\text{Ga}(1)\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ участвуют в структурах **8** и **11** в образовании разветвленных систем сравнительно сильных водородных связей O–H \cdots F и O–H \cdots O, связывающих катионы и анионы соединений в трехмерный каркас.

Порошковые дифрактограммы соединений $\text{M}^{\text{II}}\text{InF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) сходны с дифрактограммой $\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, на основании чего сделано заключение об изотипности этих соединений. Сходны как между собой, так и с дифрактограммой $\text{ZnGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ дифрактограммы $\text{CoGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, что указывает на изотипность этих соединений. Сходны и дифрактограммы соединений $\text{CuGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Исходя из заключения об изотипности соответствующих соединений $\text{M}^{\text{II}}\text{AF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Ga}$) с $\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а также изотипности $\text{CuGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, были определены кристаллографические параметры этих соединений путем индирования их рентгенограмм методом последовательных приближений с применением в качестве исходных параметров кристаллографических параметров $\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, полученных монокристалльным методом. Найденные параметры элементарных ячеек исследованных соединений $\text{M}^{\text{II}}\text{InF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$), $\text{M}^{\text{II}}\text{GaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) и $\text{CuGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 2, в которую также включены кристаллографические параметры структурно исследованных по монокристаллу соединений $\text{ZnAF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{In}, \text{Ga}$) и $\text{CuInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Соединения $\text{M}^{\text{II}}\text{InF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) характеризуются кристаллографическими параметрами, близкими параметрам $\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, следовательно, они могут быть отнесены к структурному типу $\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Близкие кристаллографические параметры имеют и соединения $\text{M}^{\text{II}}\text{GaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$), образующие изотипный ряд.

В работе [30] описаны синтезированные гидротермальным методом соединения общей формулы $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_7$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$) и исследованы их кристаллические структуры монокристалльным рентгеновским дифракционным методом.

– Соединение $\text{NiInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**9**) кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$ и изоструктурно $\text{CuInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Структура $\text{NiInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержит два независимых октаэдрических гексааквакомплексных катиона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и два типа октаэдрических

комплексных анионов $[\text{In}(\text{I})\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ и $[\text{In}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$. В анионе $[\text{In}(\text{I})\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ координированные молекулы H_2O занимают транспозиции с длинами связей $\text{In}-\text{O}$ 2.148(1) x2 Å, которые несколько длиннее четырех связей $\text{In}-\text{F}$ в анионе (табл. 1). Незначительно короче расстояния связей $\text{In}-\text{F}$ (2.0398(7)–2.0690(6) Å) в октаэдрическом комплексном анионе $[\text{In}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$.

В отличие от $\text{NiInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соединение $\text{CoInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**10**) [30] кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$. Структура $\text{CoInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ сходна со структурой $\text{NiInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, она состоит из двух независимых октаэдрических комплексных катионов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и двух типов октаэдрических комплексных анионов $[\text{In}(\text{I})\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ и $[\text{In}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$. Геометрические характеристики комплексных анионов в структуре $\text{CoInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ сходны с соответствующими значениями в структуре $\text{NiInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1).

Синтезированные и структурно исследованные в работе [30] соединения $\text{NiGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**12**) и $\text{CoGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**13**) (триклинная сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$) изотипны синтезированному и структурно исследованному комплексному фториду $\text{ZnGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**11**). В структурах **12** и соответственно **13** атомы Co и Ni занимают одну позицию, а атомы Ga – две независимые позиции. В октаэдрическом полиэдре атома Ga две позиции наполовину заняты атомами F и O , образуя в среднем $[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ состав. Расстояния $\text{Co}-\text{O}$ и $\text{Ni}-\text{O}$ лежат в диапазоне 2.048(1)–2.094(1) Å и 2.015(1)–2.078(1) Å соответственно, а расстояния $\text{Ga}-\text{F}$ – между 1.861(1) и 1.883(1) Å. Расстояния между атомами Ga и разупорядоченными лигандами F^- и H_2O значительно длиннее – 1.924(1) и 1.980(1) Å.

Наряду с триклинной модификацией в работе [30] получена и структурно исследована моноклинная модификация $\text{NiGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**), пр. гр. $C2/m$. Несмотря на различие симметрии указанных модификаций, это соединение также структурно построено из октаэдрических катионов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и разупорядоченных анионов $[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Расстояния связей $\text{Ni}-\text{O}$ и $\text{Ga}-\text{F}$ варьируют в узком интервале 2.016(1)–2.055(1) Å и 1.865(2)–1.918(2) Å соответственно, а расстояния $\text{Ga}-\text{O}/\text{F}$ равны 1.968(2) Å x2.

Комплексные фториды индия(III) со смешанными катионами

Комплексные фториды индия(III) со смешанными одно- и двухвалентным катионами. Выше описаны впервые синтезированные и структурно исследованные комплексные фториды индия(III) с катионами щелочных металлов и аммония, с двухвалентными катионами переходных металлов. Сведения о комплексных фторидах $\text{In}(\text{III})$ со смешанными одно- и двухвалентными катионами, получаемых из водного раствора фтористоводородной кислоты, в литературе отсутствовали. Впервые синтезированы комплексные фториды индия(III) со смешанными катионами щелочных металлов и аммония и двухвалентным катионом $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ состава $\text{M}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{InF}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1$) ($\text{M} = \text{Rb}$ (**15**), Cs (**16**), NH_4 (**17**)) и исследованы их кристаллические структуры.

Соединения **15–17** синтезированы путем взаимодействия MF ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$), $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе HF при мольных отношениях компонентов 2–3 : 1 : 1. По результатам выполненного рентгеноструктурного исследования составы синтезированных соединений отвечают формулам $\text{Rb}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{InF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**15**), $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{InF}_6]$ (**16**) и $(\text{NH}_4)[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{InF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**) [5]. Соединение **17** кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$, а соединения **15** и **16** образуют моноклинные кристаллы, относящиеся соответственно к пр. гр. $P2_1/c$ и $C2/c$ (табл. 1).

Соединения **15–17** имеют сходные кристаллические структуры, образованные соответственно катионами Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+ , комплексными катионами $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, слегка искаженными октаэдрическими комплексными анионами $[\text{InF}_6]^{3-}$ и молекулами кристаллизационной H_2O . Координационно ненасыщенные катионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, присоединяя по одному атому F от соседних анионов $[\text{InF}_6]^{3-}$, формируют искаженные октаэдрические группы $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2$. Посредством мостиковых атомов F катионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и

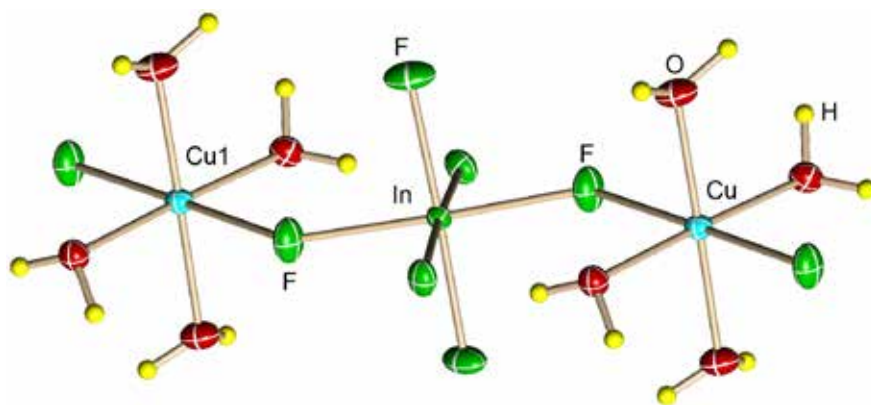


Рис. 7. Фрагмент анионной полимерной цепи в структурах 15–17

анионы $[\text{InF}_6]^{3-}$ поочередно объединяются в анионные зигзагообразные полимерные цепи $\{-\text{F}-\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{F}-\text{InF}_4-\text{F}-\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{F}-\}^n$, являющиеся основой кристаллических структур полученных соединений. Фрагмент анионной полимерной цепи в структурах 15–17 представлен на рис. 7. Мостиковые углы Cu-F-In, определяющие изгибы в полимерных цепях структур 15–17, равны соответственно 133.48(5), 127.52(6) и 131.3(2)°.

В октаэдрических группах InF_6 полимерных цепей структур 15–17 длины связей In–F лежат в сравнительно небольшом интервале и изменяются от 2.047(1) до 2.099(3) Å. Сравнительно близкие значения имеют также длины связей Cu–O (1.950(5)–1.999(1) Å) и Cu–F (2.247(1)–2.317(4) Å) в октаэдрических группах $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2$.

Координированные атомом Cu молекулы H_2O , кристаллизационные молекулы H_2O и катионы NH_4^+ образуют в структурах 15–17 разветвленную систему O–H \cdots F, O–H \cdots O_w и N–H \cdots F водородных связей. Сравнительно сильные водородные связи O–H \cdots F (2.570(2)–2.751(2) Å) образуют координированные молекулы H_2O катионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ с атомами F групп InF_6 . Несколько слабее водородные связи, образованные координированными молекулами H_2O с атомами кислорода кристаллизационных молекул H_2O_w (2.785(2)–2.823(6) Å), а также водородные связи N–H \cdots F (2.746(2)–2.818(2) Å). Водородные связи объединяют полимерные анионные цепи в трехмерный каркас, в пустотах которого размещены одновалентные катионы и кристаллизационные молекулы H_2O .

По результатам выполненного рентгенографического исследования впервые синтезированные комплексные фториды галлия(III) со смешанными катионами $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{GaF}_6]$ и $(\text{NH}_4)[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{GaF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ изотипны соответствующим комплексным соединениям индия(III).

Комплексный фторид индия(III) со смешанными одно- и трехвалентным катионами. Комплексные фториды металлов с катионом тетраметиламмония $(\text{N}(\text{CH}_3)_4, \text{TMA})$ проявляют сегнетоактивность, претерпевают фазовые переходы и перспективны в качестве функциональных материалов. Сведения о комплексных фторидах In(III) с катионом TMA ограниченные. В работе [22] исследована система $\text{InF}_3\text{-N}(\text{CH}_3)_4\text{F-HF/H}_2\text{O}$ методом мольных отношений реагирующих компонентов. При упаривании водного раствора, содержавшего InF_3 и $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$ в мольном отношении 1 : 3, было получено соединение, которое по результатам химического анализа соответствовало формуле $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{InF}_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Сведения о кристаллической структуре соединения в литературе отсутствовали. Состав его вызывал сомнение.

В продолжение проводимых исследований комплексных фторидов In(III) и с целью определения условий образования, состава и структуры комплексных фторидов In(III), образующихся в системе $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\text{OH})\text{-InF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O-HF/H}_2\text{O}$, препаративным методом мольных отношений исследована данная система. Установлены условия получения и состав

Рентгеноструктурные данные комплексных фторидов индия(III)

Соединение	Кристаллографические данные				Длины связей, Å		Источник
	Сингония Пр. гр.	$a, \text{Å}$, $b, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$, $\beta, ^\circ$ $\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$ Z R	In-F _к In-O In-N	In-F _м	
Молекулярные комплексные соединения InF ₃ с триазолом							
[InF ₃ (H ₂ O)(C ₂ H ₄ N ₄) ₂]	Ромбическая <i>Pbcn</i>	14.006(1) 9.7882(7) 8.1107(5)		1111.9(1) 4 R 0.0167	2.040(1)- 2.055(1) In-O 2.1652(1) In-N 2.2174(1) x2		[27]
InF ₃ (C ₂ H ₄ N ₄) ₂	Моноклинная <i>C2/m</i>	12.5375(3) 4.19715(8) 9.9629(2)	$\beta=$ 98.941(2)	517.90(2) 4 R 0.054	1.883(7) x2 In-N 2.188(1) x2	2.098(1) x2	[27]
Комплексные фториды индия(III) с одновалентными катионами							
Rb[InF ₄ (H ₂ O) ₂]	Моноклинная <i>I2/a</i>	10.2821(2) 6.4642(2) 9.2480(3)	$\beta=$ 102.44 (1)	600.24(3) 4 R 0.0297	2.053(2)-2.059(1) 2.154(2) x2		[3]
Cs[InF ₄ (H ₂ O) ₂]	Моноклинная <i>I2/a</i>	10.4751(4) 6.8015(2) 9.2553(4)	$\beta=$ 103.56(1)	641.02(4) 4 R 0.0275	2.054(2)-2.063(2) 2.154(2) x2		[3]
(NH ₄) ₂ [InF ₅]	Моноклинная <i>C2₁</i>	11.3015(3) 6.8312(2), 7.8906(3)	$\beta=$ 95.328(3);	606.55(4) 4 R 0.0171	2.052(1)-2.053(2)	2.112(1) x2	[4]
Фториоиндаты(III) двухвалентных переходных металлов							
Cu(InF ₄) ₂ ·10H ₂ O [Cu(H ₂ O) ₆] [InF ₄ (H ₂ O) ₂] ₂	Моноклинная <i>P2₁/a</i>	9.5302(3), 6.5831(2), 12.8269(4)	$\beta=$ 107.72(1)	766.53(4) 2 R 0.0228	2.041(1)-2.095(1) In-O 2.142(1) x2		[9]
Ni(InF ₄) ₂ ·10H ₂ O [Ni(H ₂ O) ₆] [InF ₄ (H ₂ O) ₂] ₂	Моноклинная <i>P2₁/c</i>	12.6338(3) 6.6435(2) 9.4652(2)	$\beta=$ 105.92(1)	763.98(3) 2 R 0.0190	2.042(1)-2.088(1) In-O 2.140(1), 2.144(1)		[30]
CuInF ₅ ·7H ₂ O [Cu(H ₂ O) ₆] ₂ [In(1)F ₄ (H ₂ O) ₂][In(2) F ₆]	Триклинная <i>P1</i>	6.5659(5) 8.8631(6) 9.1548(6)	103.16(1) 97.66(1) 97.31(1)	507.24(6) 1 R 0.0265	In(1)-F 2.048(1)- 2.092(1) In(1)-O 2.131(1) x2 In(2)-F 2.049(2)-2.105(1)		[7]
NiInF ₅ ·7H ₂ O [Ni(H ₂ O) ₆] ₂ [In(1)F ₄ (H ₂ O) ₂][In(2) F ₆]	Триклинная <i>P1</i>	6.61530(10) 8.9621(2) 8.9961(2)	102.96(1) 98.35(1) 96.31(1)	508.61(2) 1 R 0.0240	In(2)-F 2.0398(7)- 2.0690(6) In(1)-O 2.148(1) x2 In(1)-F 2.047(1)-2.094(1)		[30]
CoInF ₅ ·7H ₂ O [Co(H ₂ O) ₆] ₂ [In(1)F ₄ (H ₂ O) ₂][In(2) F ₆]	Моноклинная <i>C2/c</i>	11.1238(4) 14.2361(5) 13.3064(5)	$\beta=$ 100.72(1)	2070.37(1) 4 R 0.0249	In(2)-F 2.034(1)- 2.059(1) In(1)-O 2.146(1) x2 In(1)-F 2.050(1)-2.102(1)		[30]
ZnGaF ₅ ·7H ₂ O [Zn(H ₂ O) ₆] ₂ [Ga(1)F ₄ (H ₂ O) ₂] [Ga(2)F ₆]	Триклинная <i>P1</i>	6.5214(2) 8.7563(3) 8.9010(3)	103.73(1) 96.86(1) 95.46(1)	486.18(3) 2 R 0.0257	Ga(1)-F 1.880(2) x2 1.863(2) x2 Ga(1)-O/F 1.939(2) x2 Ga(2)-F 1.850(2) x2 1.947(2) x2		[7]
NiGaF ₅ ·7H ₂ O [Ni(H ₂ O) ₆] [GaF ₅ (H ₂ O)]	Триклинная <i>P1</i>	6.4800(2) 8.6957(3) 8.8694(3)	103.96(1) 96.82(1) 95.11(1)	477.98(3) 2 R 0.0286	Ga(1)-F 1.866(1) x2 1.880(1) x2 Ga(1)-O/F 1.980(1) x2 Ga(2)-F 1.861(1) x2 1.949(1) x2		[30]

1	2	3	45	6	7	8	9
CoGaF ₅ ·7H ₂ O [Co(H ₂ O) ₆] [InF ₅ (H ₂ O)]	Триклинная <i>P1</i>	6.4913(5) 8.7867(7) 8.9334(7)	104.20(1) 96.87(1) 95.22(1)	486.59(7) 2 R 0.0280	Ga(1)-F 1.874(1) x2 1.883(1) x2 Ga(1)-O/F 1.924(1) x2 Ga(2)-F 1.862(1) x2 1.980(1) x2		[30]
NiGaF ₅ ·7H ₂ O [Ni(H ₂ O) ₆] [GaF ₅ (H ₂ O)]	Моноклиная <i>C2/m</i>	10.8563(4) 13.8331(5) 6.4968(2)	β= 99.961(1)	960.96(6) 4 R 0.0219	Ga(1)-F 1.865(2) x2 1.918(2) x2 Ga(1)-O/F 1.968(2) x2		[30]
Комплексные фториды индия(III) со смешанными одно- и двухвалентным катионами							
Rb[Cu(H ₂ O) ₄][[InF ₆ · H ₂ O]	Моноклиная <i>P2₁/c</i>	8.0924(1) 8.0248(1) 15.248(3)	β= 91.791(1)	989.73(3) 4 R 0.0211	2.047(1)-2.092(1)		[5]
Cs[Cu(H ₂ O) ₄][[InF ₆]	Моноклиная <i>C2/c</i>	11.1547(2) 7.7057(1) 11.1980(2)	β= 91.386(2)	962.24(3) 4 R 0.0223	2.0474(10) x2 2.0730(11) x2 2.0865(11) x2		[5]
NH ₄ [Cu(H ₂ O) ₄] [InF ₆ ·H ₂ O]	Триклинная <i>P1</i>	7.6386(2) 7.9704(2) 8.0781(2)	90.021(3) 92.823(2) 90.023(3)	491.22(2) 2 R 0.0207	In(1) 2.048(3)-2.089(3) In(2) 2.051(3)- 2.099(3)		[5]
Комплексный фторид индия(III) со смешанными одно- и трехвалентным катионами							
[N(CH ₃) ₄] ₆ [In(H ₂ O) ₆] [InF ₆] ₃ ·18H ₂ O	Тригональная <i>R3</i>	<i>a</i> = 14.5317(3) <i>c</i> = 27.2828(6)	γ = 120	4989.4(2) 3 R 0.0163	In(1)-F 2.0690(7) x6 In(2)-F 2.043(1) x3 2.081(1) x3 In(3)-O 2.1228(8) x6		[24]
Комплексные фториды индия(III) со смешанными катионами и смешанными анионами							
(NH ₄) ₂ [Ni(H ₂ O) ₆] (InF ₆)F	Моноклиная <i>P2₁/n</i>	13.334(2) 6.673(1) 14.920(1)	β= 98.35(1)	1313.57(4) 8 R 0.0181	2.050(1)-2.087(1)		[10]
(NH ₄) ₃ [Ni(H ₂ O) ₆] (InF ₆)F ₂	Тригональная <i>P31c</i>	<i>a</i> = 6.804(1) <i>c</i> = 19.265(1)	γ = 120	772.41(3) 2 R 0.0186	2.072(1) x6		[10]
Комплексные фториды индия(III) со смешанными анионами							
K ₂ [InF ₃ (SO ₄)H ₂ O]	Ромбическая <i>Pnna</i>	7.6811(1) 9.9531(1) 9.8431(1)		752.52(2) 2 R 0.0148	2.065(1) x3 In-O 2.146(1)	2.134(1) x2	[6]
(NH ₄) ₂ [InF ₃ (SO ₄) H ₂ O]	Ромбическая <i>Pnna</i>	7.7096(2) 10.1355(3) 10.4634(3)		817.6(1) 2 R 0.0229	2.063(1) x3 In-O 2.134(2)	2.143 x2	[6]
K ₂ [InF ₃ (C ₂ O ₄)H ₂ O]	Моноклиная <i>P2₁/c</i>	7.6943(2) 9.8135(2) 7.7252(2)	β= 109.64(1)	549.35(2) 4 R 0.0248	2.038(1), 2.043(1) In-O 2.185(1)	In-F 2.147(1), 2.177(1) In-O 2.251(1), 2.289(1)	[11]

1	2	34	5	6	7	8	9
$\text{Rb}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$	Моноклинная $P2_1/c$	7.8308(3) 9.9671(3) 7.9327(3)	$\beta =$ 111.27(1)	576.98(4) 4 R 0.0267	2.038(2), 2.039(2) In-O 2.201(3)	In-F 2.151(2), 2.193(2) In-O 2.251(3), 2.294(3)	[11]
Комплексные фториды индия(III) с аминокислотами							
$(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$	Тригональная R3	$a =$ 10.985(1) $c =$ 21.603(1)	$\gamma = 120$	2257.68(10) 6 R 0.0240	2.042(1)-2.068(1)		[29]
$(b\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная C2/c	30.6208(5) 5.8864(1) 11.3850(2)	$\beta =$ 106.71(1)	1965.47(6) 8 R 0.0152	2.043(1)-2.059(1) In-H ₂ O 2.150(1)-2.152(1)		[26]
$(b\text{-AlaH})_2[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Триклинная P1	6.4605(2) 6.9368(2) 9.4296(3)	75.168(1) 85.943(1) 69.435(1)	382.39(2) 1 R 0.0103	2.056(1)-2.09(1) In-O 2.12(2)		[26]

образующихся комплексных фторидов. Определены их рентгенографические и ИК спектроскопические характеристики.

Образующиеся в системе $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\text{OH})\text{-InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\text{-HF}/\text{H}_2\text{O}$ комплексные фториды отвечают формулам $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_6[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Состав соединения $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ установлен по данным химического и ИК спектроскопического анализов, состав $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_6[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (**18**) определен рентгеноструктурным исследованием. Соединение $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ выделяется из раствора при мольных отношениях $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\text{OH}) : \text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, равных 1–2 : 1, а $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_6[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ образуется в интервале мольных отношений исходных компонентов 3–6 : 1. Оно может быть перекристаллизовано из водного раствора без разложения.

Известные к настоящему времени комплексные фториды индия(III) с металлами в качестве внешнесферных катионов содержат в анионе и катионе разнородные металлы. Впервые синтезирован новый тип комплексного фторида индия(III) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_6[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, содержащий атомы In(III) в комплексном анионе и в комплексном катионе.

Таблица 2

Кристаллографические параметры комплексных фторидов $\text{M}^{\text{II}}\text{AF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu, Co, Ni, Zn, Cd}$; $\text{A} = \text{In, Ga}$) (сингония триклинная, $Z = 2$)

Соединение	Параметры элементарной ячейки						$V, \text{\AA}^3$	Источник
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$		
$\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.638(2)	11.812(4)	9.039(2)	120.72(2)	98.21(2)	111.55(2)	516.03	[1]
$\text{CuInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.5659(5)	8.8631(6)	9.1548(6)	103.16(1)	97.66(1)	97.31(1)	507.24(6)	[7]
$\text{CoInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.618	11.786	9.048	120.61	97.25	112.42	513.90	[7]
$\text{NiInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.591	11.708	8.949	120.42	98.00	111.93	503.75	[7]
$\text{CdInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.743	11.890	9.316	120.56	98.51	111.65	542.86	[7]
$\text{CdGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5.949(2)	9.362(3)	10.033(2)	107.45(2)	102.43(2)	94.70(2)	514.1	[1]
$\text{ZnGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.5214(2)	8.7563(3)	8.9010(3)	103.73(1)	96.86(1)	95.46(1)	486.18(2)	[7]
$\text{CuGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.449	8.709	9.110	103.27	97.80	96.886	486.88	[7]
$\text{CoGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.521	8.771	8.889	103.90	96.85	95.50	485.9	[7]
$\text{NiGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.533	8.772	8.911	103.78	96.86	95.46	488.4	[7]

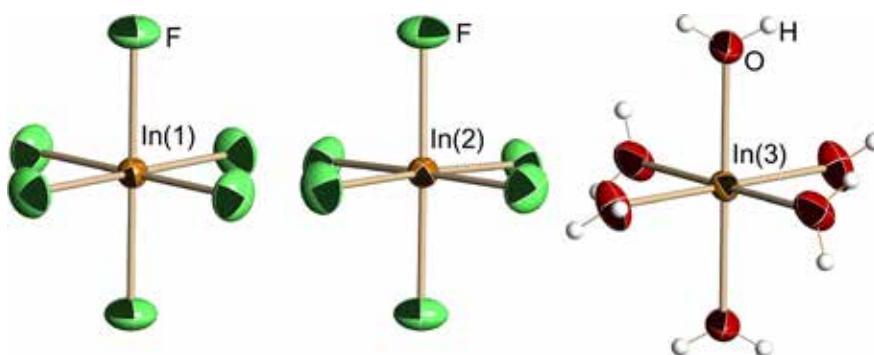


Рис. 8. Координационные полиэдры атомов In(1), In(2) и In(3) в структуре **18**

Соединение $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_6[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в тригональной системе, пр. гр. $R\bar{3}$ (табл. 1). Кристаллическая структура $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_6[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ образована изолированными октаэдрическими комплексными анионами $[\text{InF}_6]^{3-}$, катионами тетраметиламмония $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ и $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а также молекулами кристаллизационной H_2O [24].

Независимая часть элементарной ячейки соединения **18** включает три атома индия (In(1), In(2) и In(3)), катион $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ и три молекулы кристаллизационной H_2O ($\text{H}_2\text{O}(2)$, $\text{H}_2\text{O}(3)$ и $\text{H}_2\text{O}(4)$). Атомы In(1) и In(2), координированные каждый шестью атомами F, образуют октаэдрические полиэдры (рис. 8). Координационные полиэдры атомов In(1) представляют собой практически идеальные октаэдры с расстояниями In(1)–F(1) 2.0690(7) \times 6 \AA (табл. 1). В отличие от октаэдрических полиэдров In(1) F_6 октаэдрические полиэдры атомов In(2) несколько искажены. В полиэдре In(2) F_6 связи In(2)–F разбиты на две группы по 3: In(2)–F(2) с длиной связи в 2.043(1) \times 3 \AA и In(2)–F(3) с расстоянием в 2.081(1) \times 3 \AA . Найденные в полиэдрах In(1) F_6 и In(2) F_6 структуры **18** длины связей In–F лежат в интервале значений 2.043–2.095 \AA , выявленных в кристаллических структурах комплексных фторидов индия(III), содержащих изолированные октаэдрические комплексные анионы $[\text{InF}_6]^{3-}$ [25].

Атом In(3) представляет собой катион In^{3+} . Окруженный шестью молекулами H_2O , он формирует координационный полиэдр $[\text{In}(3)(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеющий конфигурацию, как и полиэдр In(1) F_6 структуры **18**, практически идеального октаэдра. В октаэдрическом гексааквакомплексном катионе $[\text{In}(3)(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ длины связей In–O равны 2.1228(8) \times 6 \AA , цис- и трансвалентные углы O(1)–In(3)–O(1) равны соответственно $90 \pm 0.47(4)^\circ$ и 180.00° . Гексааквакомплексные катионы $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ с конфигурацией правильного октаэдра выявлены в структурах ряда неорганических солей, например в структурах $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [17].

Координированные и кристаллизационные молекулы H_2O образуют в структуре **18** разветвленную систему водородных связей типа O–H \cdots F и O–H \cdots O с атомами F комплексных анионов $[\text{InF}_6]^{3-}$ и атомами кислорода соседних кристаллизационных молекул воды. Водородная связь O(1)–H(2) \cdots F(3), образованная координированными молекулами $\text{H}_2\text{O}(1)$ катиона $[\text{In}(3)(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ с атомами F(3) комплексного аниона $[\text{In}(2)\text{F}_6]^{3-}$ с расстоянием O \cdots F(1) 2.472(1) \AA , является весьма прочной и принадлежит к числу наиболее сильных водородных связей типа O–H \cdots F. Кристаллизационные молекулы $\text{H}_2\text{O}(2)$ и $\text{H}_2\text{O}(3)$ образуют с атомами F(2) и F(3) комплексных анионов $[\text{In}(2)\text{F}_6]^{3-}$ и $[\text{In}(1)\text{F}_6]^{3-}$ менее прочные O–H \cdots F водородные связи, равные соответственно 2.596(1) \AA и 2.588(1) \AA . Водородными связями катионы и анионы в структуре объединяются в трехмерный каркас.

Комплексные фториды индия(III) со смешанными катионами и смешанными анионами. Комплексные фториды состава $A^I\text{B}^II\text{M}^III\text{F}_6$ (A^I – катион щелочного металла, B^II и M^III – катионы соответственно двух- и трехвалентных переходных металлов),

кристаллизующиеся в кубической сингонии, образуют фторидное семейство пирохлора. Соединения $A^I V^{III} M^{III} F_6$ получены твердофазным синтезом при высокой температуре. Известно небольшое число кубических фторидных индиевых пирохлоров, содержащих в качестве A^I катион Cs^+ [25]. Сведения об аммонийсодержащих фторидных индиевых пирохлорах в литературе отсутствовали.

В рамках проводимых систематических исследований комплексных фторидов In(III) с одно- и двухвалентными катионами, в том числе со смешанными катионами, впервые синтезированы комплексные фториды индия(III) со смешанными катионами состава $M[Cu(H_2O)_4][InF_6] \cdot nH_2O$ ($M = Rb, Cs, NH_4; n = 0, 1$) и исследованы их кристаллические структуры, имеющие полимерное цепочечное строение (см. выше подраздел «Комплексные фториды индия(III) со смешанными катионами»).

С целью поиска соединений для получения аммонийных фторидных индиевых пирохлоров впервые синтезированы комплексные соединения In(III) со смешанными катионами и анионами $(NH_4)_2[Ni(H_2O)_6][InF_6]F$ (**19**) и $(NH_4)_3[Ni(H_2O)_6][InF_6]F_2$ (**20**) и исследованы их кристаллические структуры [10].

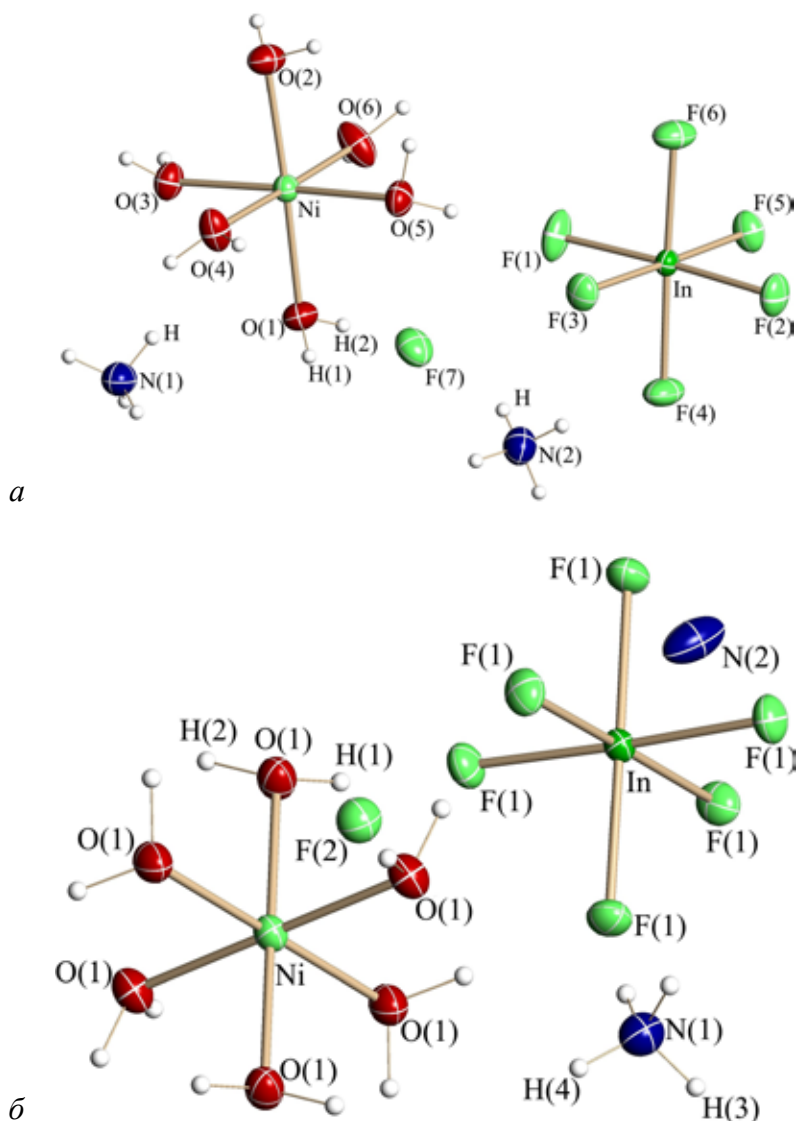


Рис. 9. Фрагменты кристаллических структур **19** (а) и **20** (б)

Синтез соединений **19**, **20** 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 с последующим изотермическим испарением раствора при комнатной температуре и кристаллизацией соединения. Соединение **19** получено при мольном отношении исходных компонентов 1 : 4, соединение **20** – при отношении 1 : 6.

Составы синтезированных соединений $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}_2$ установлены рентгеноструктурным исследованием. Кристаллы **19** принадлежат к моноклинной сингонии, пр. гр. $P2/n$. Соединение **20** кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр. $P1c$ (табл. 1).

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 $\text{N}(2)\text{H}_4^+$, различающимися 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. 9).

В октаэдрическом комплексном анионе $[\text{InF}_6]^{3-}$ структуры **19** четыре расстояния In–F практически равны 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 **20** все шесть расстояний In–F одинаковые – 2.072(1) x6 Å (табл. 1). Различия в длинах связи In–F в комплексном анионе $[\text{InF}_6]^{3-}$ в структуре **19** обусловлены разным участием атомов F аниона в образовании водородных связей.

Искажение октаэдрического аниона $[\text{InF}_6]^{3-}$ в структуре **19** характеризуется значениями цисуглов F–In–F, лежащими в интервале 87.94(3)–92.50(4)°, и отличными от 180° значениями трансуглов F–In–F, равными 177.21(3)–178.35(3)°. В структуре **20** комплексные анионы $[\text{InF}_6]^{3-}$ представляют собой идеальные октаэдры, все цис- и трансуглы F–In–F равны и составляют соответственно 90 и 180°.

В структуре **19** комплексные катионы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеют незначительное искаженное октаэдрическое строение, а в структуре **20** они представляют собой правильные октаэдры. Расстояния Ni–H₂O в структуре **19** изменяются от 2.012(1) до 2.075(1) Å, а в структуре **20** все расстояния Ni–H₂O одинаковые – 2.062(1) x6 Å.

Координированные молекулы H₂O и катионы NH_4^+ образуют в структурах **19**, **20** разветвленную систему водородных связей O–H...F, N–H...F и N–H...O_w, объединяющих катионы и анионы в трехмерный каркас.

Комплексные фториды индия(III) со смешанными анионами

Сульфатофторидные комплексные соединения индия(III). Индий(III) образует с ионами фтора многочисленные комплексные фториды [25]. Наряду с ионами F–In(III) способен одновременно присоединять как нейтральные, так и ацидолиганды, образуя разнолигандные комплексные соединения. Сведения о разнолигандных фторацидо-комплексных соединениях In(III) ограниченные.

Синтезированы и определены кристаллические структуры ряда разнолигандных аквафторидных комплексных соединений индия(III), анионы которых наряду с фторлигандами содержат нейтральные молекулы H₂O: $\text{N}_2\text{H}_5[\text{InF}_4\text{H}_2\text{O}]$, $\text{N}_2\text{H}_6[\text{InF}_4\text{H}_2\text{O}]_2$, $(\text{enH}_2)[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{H}_2)[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{HF}$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{H}_2^{2+}$ -протонированный двухзарядный катион 4,4'-триметилендипиперидина) [25].

Из водного раствора фтористоводородной кислоты получены разнолигандные сульфатофторидные $\text{M}_2\text{InF}_3(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = Rb, NH_4) [15], (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4) [2, 21] и селенатофторидные $\text{M}_2\text{InF}_3(\text{SeO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = K, NH_4) комплексные соединения In(III) [8]. Гидро/сольвотермическим методом синтезированы селенито- и селенатофторидное 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 структуры [28].

Предварительные сведения о строении синтезированных сульфатофторидных и селенофторидных комплексных соединений In(III) были получены методом ИК спектроскопии. Установлено, что SO_4 и SeO_4 группы, а также и молекулы H_2O в этих соединениях образуют координационные связи с атомом индия.

С целью определения атомного строения синтезированных сульфатофторидных комплексных соединений In(III) и характера связей лигандов с атомом индия определены кристаллические структуры соединений $\text{M}_2\text{InF}_3(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$).

Сульфатофторидные комплексные соединения $\text{K}_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ (**21**) и $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ (**22**) изоструктурны [6]. Они кристаллизуются в ромбической сингонии пр. гр. *Pnma* (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 окружен тремя атомами F, атомом кислорода координированной молекулы H_2O и двумя атомами кислорода мостиковой сульфато-группы. 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 сульфато групп, монодентатно связанных с атомами In.

В координационном полиэдре InF_3O_3 кристаллических структур **21** и **22** длины связей In–F имеют одинаковые значения, равные соответственно 2.065(1) x3 Å (в **21**) и 2.063(1) x3 Å (в **22**). В обеих структурах атомы кислорода O(3) координированной молекулы H_2O отстоят от атома In на практически равное расстояние – 2.146(1) Å (в **21**) и 2.134(2) Å (в **22**), а длины мостиковых связей In–O имеют примерно такие же значения (табл. 1).

Посредством чередующихся мостиковых SO_4 групп полиэдры InF_3O_3 объединяются в зигзагообразные полимерные цепи (рис. 10).

Координированные молекулы H_2O кристаллических структур **21**, **22** образуют с атомами F(1), принадлежащими противоположным полимерных цепям, весьма прочные водородные связи O–H(3)···F(1), равные соответственно 2.616(1) и 2.592(2) Å. В структуре **22** катионы NH_4^+ образуют водородные связи как с атомами F полимерных цепей, так и с мостиковыми атомами O сульфато групп. По сравнению с водородными связями, образованными O–H группами координированных молекул H_2O , они значительно более слабые. Водородными связями O–H(3)···F(1) цепи в структуре объединяются в трехмерный каркас. Катионы K^+ и NH_4^+ , расположенные в пустотах каркаса, дополнительно цементируют структуру.

Исследованные кристаллические структуры $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$), содержащие бидентатно связанные с атомами индия мостиковые SO_4 группы, отличаются по мотиву строения от структуры разнолигандных фторацидокомплексных соединений (enH_2) $[\text{InF}_3(\text{SeO}_3)]$ (I) и (enH_2) $[\text{InF}_3(\text{SeO}_4)]$ (II) [28]. В структурах I и II атомы In октаэдрически

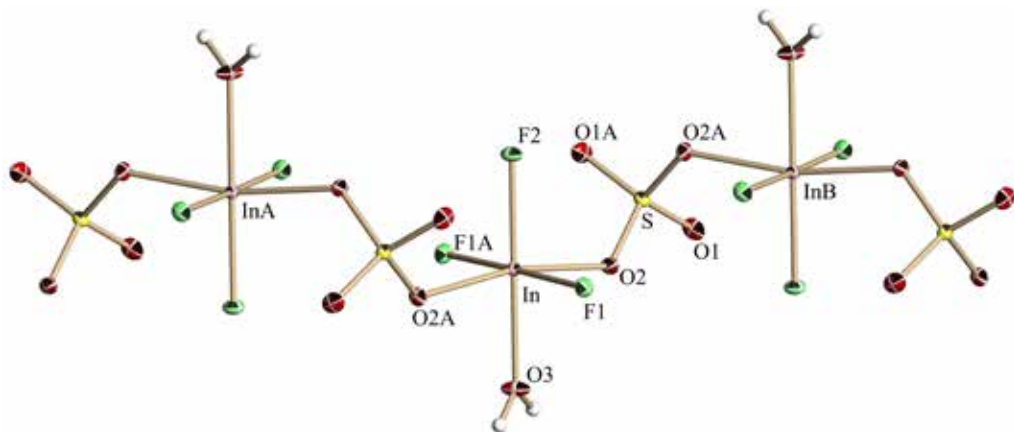


Рис. 10. Фрагмент полимерной цепи в структурах **21**, **22**

координированы тремя терминальными атомами F и тремя атомами O от трех SeO_3 (в I) соответственно от трех SeO_4 (в II) групп с образованием октаэдрических полиэдров InF_3O_3 . Тридентатномостиковая группа SeO_3 связывает в структуре I три атома In, а группа SeO_4 в II монодентатно связана с атомами In, выполняя тридентатную мостиковую функцию.

Разнолигандные оксалатофторидные комплексные соединения индия(III). В предыдущем подразделе описаны синтезированные и структурно исследованные разнолигандные сульфатофторидные комплексные соединения индия(III) $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$). Сведения о смешаннолигандных оксалатофторидных комплексных соединениях In(III) в литературе отсутствовали. 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 новыми представителями класса смешаннолигандных фторидосодержащих комплексных соединений индия(III) [11].

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 взаимодействия в водном растворе $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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. Соединения $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ были также получены в качестве второй фракции из фильтрата взаимодействия 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 : 1) после удаления из раствора первой фракции кристаллов, которые представляли собой оксалаты индия(III).

Предварительными исследованиями синтезированных соединений методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии установлено, что они являются индивидуальными веществами и что в них содержатся связанные с атомом In атомы F, тетрадентатные C_2O_4 группы и координированные молекулы H_2O .

Состав полученных соединений $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) установлен по результатам рентгеноструктурного исследования. Синтезированные оксалатофторидные комплексные соединения $\text{K}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ (**23**) и $\text{Rb}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ (**24**) изоструктурны. Они кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$ (табл. 1). Структуры $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) образованы из катионов K^+ соответственно Rb^+ и комплексных анионов $[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. Атом индия в комплексном анионе окружен четырьмя атомами F, два из которых являются мостиковыми, атомом кислорода координированной молекулы H_2O и двумя атомами кислорода бисидентатной (тетрадентатной) мостиковой оксалатогруппы. 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 оксалатогруппы, а также атомом кислорода координированной молекулы H_2O в базальной плоскости.

В координационном полиэдре атома In кристаллических структур **23**, **24** длины концевых связей In-F равны 2.038(1) и 2.043(1) Å, 2.038(2) и 2.039(2) Å соответственно. Мостиковые связи In-F несколько длиннее и составляют 2.147(1) и 2.177(1) Å (в **23**) и 2.151(2) и 2.193(2) Å (в **24**). Атом O координированной молекулы H_2O отстоит от атома In в обеих структурах на практически равное расстояние – 2.185(1) (в **23**) и 2.201(3) Å (в **24**), а атомы O мостиковой оксалатогруппы удалены от атома In на значительно большее расстояние – 2.251(1), 2.289(1) Å и 2.251(3), 2.294(3) Å соответственно.

Посредством чередующихся двойных мостиковых атомов F и тетрадентатной мостиковой C_2O_4 группы полиэдры атомов In(III) объединяются в полимерные цепи. Фрагмент полимерной цепи в структурах **23**, **24** представлен на рис. 11.

Координированная молекула H_2O образует с атомами F полимерных цепей структур **23**, **24** весьма прочные водородные связи – 2.637(2) Å (2.660(4) Å) и 2.594(2) Å (2.600(4) Å) соответственно, формирующие трехмерную сетку структуры (в скобках приведены данные для **24**).

Кристаллические структуры $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) проявляют значительное сходство со структурами $\text{N}_2\text{H}_5[\text{InF}_4\text{H}_2\text{O}]$, $\text{N}_2\text{H}_6[\text{InF}_4\text{H}_2\text{O}]_2$ и $(\text{enH}_2)[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [25], имеющими также полимерный цепочечный характер. Как и в структурах $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)$

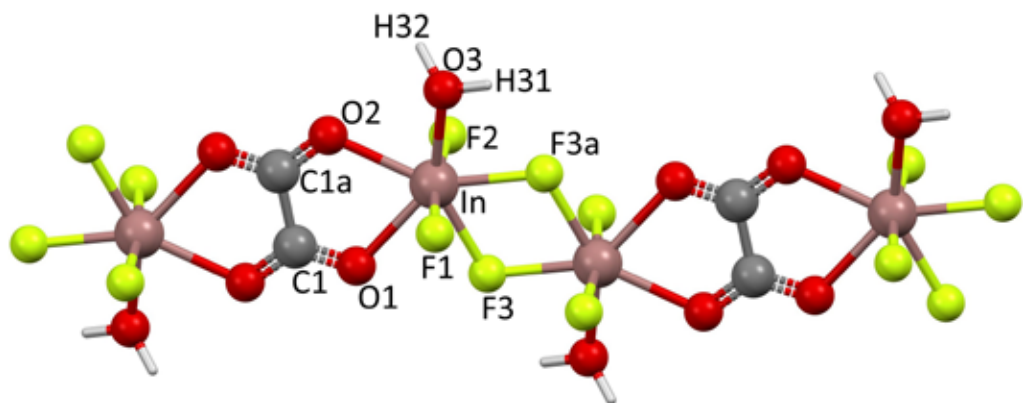


Рис. 11. Фрагмент полимерной цепи в структурах **23**, **24**

H_2O) ($M = \text{K}, \text{Rb}$), в структурах $\text{N}_2\text{H}_5[\text{InF}_4\text{H}_2\text{O}]$, $\text{N}_2\text{H}_6[\text{InF}_4\text{H}_2\text{O}]_2$ и $(\text{enH}_2)[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ координационное число атома $\text{In}(\text{III})$ равно 7 и координационный полиэдр имеет конфигурацию пентагональной бипирамиды. Различия между сравниваемыми структурами заключаются в характере формирования полимерных цепей и природе внешнесферных катионов. В структурах $\text{N}_2\text{H}_5[\text{InF}_4\text{H}_2\text{O}]$, $\text{N}_2\text{H}_6[\text{InF}_4\text{H}_2\text{O}]_2$ и $(\text{enH}_2)[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ полимерные цепи образованы объединением полиэдров атомов $\text{In}(\text{III})$ чередующимися двойными мостиковыми связями F-F, а в исследованных структурах **23** и **24** – чередующимися двойными мостиковыми связями F-F и мостиковыми бисбидентатными (тетрадентатными) оксалатогруппами.

Комплексные фториды индия(III) с аминокислотами

Фторидоиндидат(III) глицина. Синтезировано первое комплексное соединение индия(III) с аминокислотой – гексафторидоиндидат(III) глицина $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$ и исследована его кристаллическая структура [29]. Соединение получено препаративным методом путем взаимодействия $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с аминокислотой глицином в водном растворе HF при мольном отношении компонентов 1 : 3.

Кристаллическая структура $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$ (**25**) образована изолированными слегка искаженными октаэдрическими комплексными анионами $[\text{InF}_6]^{3-}$ и протонированными катионами глицина $(\text{GlyH})^+$ (рис. 12). В комплексном анионе $[\text{InF}_6]^{3-}$ длины связей $\text{In}-\text{F}2$ равны $2.042(1) \times 3 \text{ \AA}$, $\text{In}-\text{F}1-2.068(1) \times 3 \text{ \AA}$ и лежат в интервале значений $2.046-2.095 \text{ \AA}$,

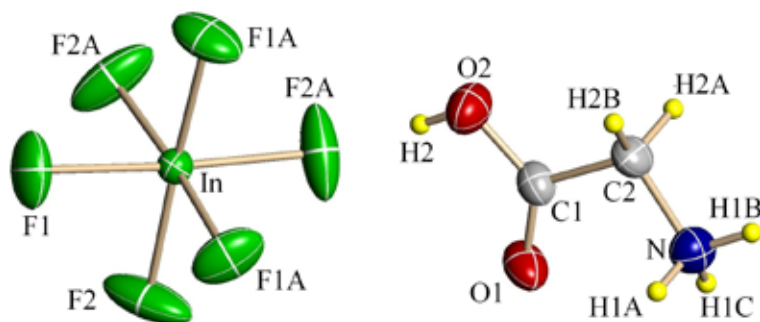


Рис. 12. Строение комплексного аниона $[\text{InF}_6]^{3-}$ и катиона $(\text{GlyH})^+$ в структуре $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$

выявленных в структурах комплексных фторидов металлов, содержащих изолированные октаэдрические комплексные анионы $[\text{InF}_6]^{3-}$ [25].

Группы COOH и NH_3^+ катионов соединения **25** образуют в структуре разветвленную систему водородных связей типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ с атомами F комплексного аниона $[\text{InF}_6]^{3-}$ и карбонильными атомами кислорода соседних катионов. Карбоксильная группа катиона глицина образует с координированным атомом F2 комплексного аниона $[\text{InF}_6]^{3-}$ весьма прочную водородную связь $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}_2$ с расстоянием $\text{O}\cdots\text{F}_2$ 2.455(1) Å. Эта водородная связь является кратчайшей из известных водородных связей типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$, образованных группой COOH катиона аминокислоты с координированным атомом F аниона комплексного соединения. Водородные связи, образованные группами COOH и NH_3^+ катионов структуры, объединяют структурные элементы в трехмерный каркас.

Фторидоиндаты(III) β -аланиния. При исследовании системы $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \beta\text{-Ala} - \text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ установлено образование двух комплексных фторидов индия(III) с катионом β -аланиния: $(\beta\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**26**) и $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**27**) [26]. Соединение $(\beta\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из раствора при взаимодействии реагирующих компонентов в интервале мольных отношений 1 : 1–2, а соединение $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – при большем содержании β -аланина в растворе (отношения 1 : 4–5).

Определены кристаллические структуры синтезированных соединений. Кристаллическая структура соединения **26** образована октаэдрическими комплексными анионами $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, катионами $(\beta\text{-AlaH})^+$ и молекулами кристаллизационной H_2O (рис. 13). В комплексном анионе $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ координированные атомом In молекулы H_2O занимают в октаэдре циспозиции. Длины связей In-F в анионе $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ лежат в интервале 2.043(1)–2.059(1) Å. В октаэдре $\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ атомы кислорода координированных молекул H_2O удалены от атома In практически на одинаковое расстояние: 2.150(1) и 2.152(1) Å.

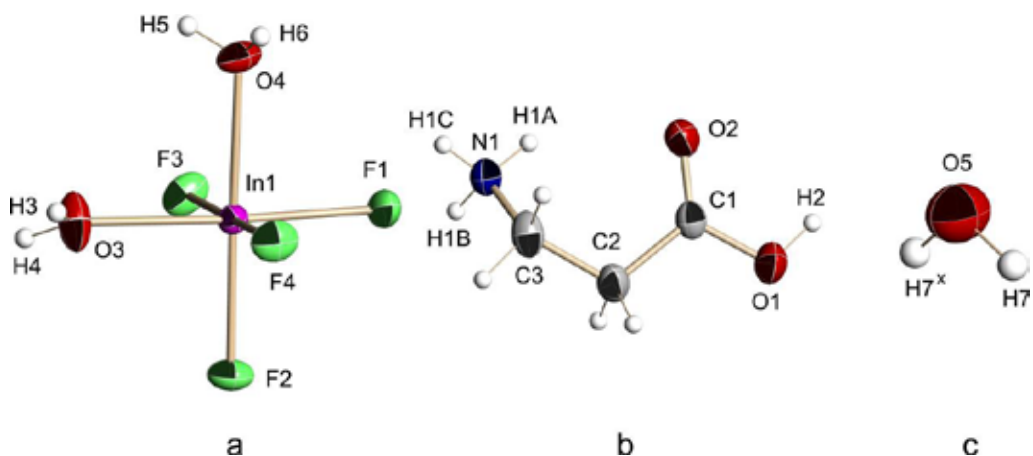


Рис. 13. Строение комплексного аниона $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, катиона $(\beta\text{-AlaH})^+$ и молекулы H_2O в структуре **26**

Наличие в структуре соединения **26** карбоксильной группы катиона, координированных и кристаллизационных молекул H_2O , а также группы NH_3^+ обуславливает образование разветвленной системы водородных связей, объединяющих структурные элементы соединения в трехмерный каркас.

Кристаллическая структура $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**27**) разупорядоченная [26]. Атом In в структуре **27** расположен в центре симметрии, что приводит к статистическому разупорядочению в октаэдрическом комплексном анионе атомов F3 и O3 координированной молекулы H_2O , расположенных в транспозиции и замещающих друг друга с равной вероятностью и фактором заселенности 0.5 (рис. 14).

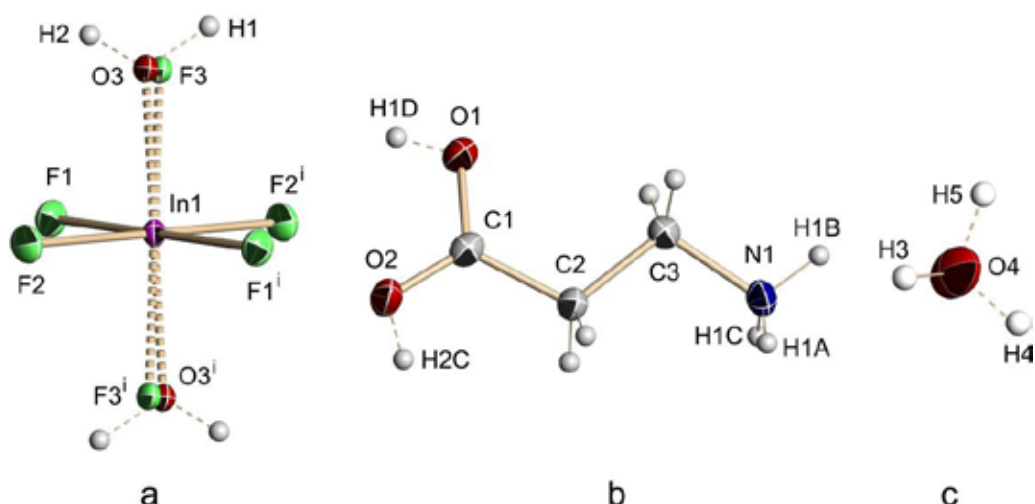


Рис. 14. Строение разупорядоченных комплексного аниона $[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, катиона $(\beta\text{-AlaH})^+$ и молекулы H_2O в структуре 27

В комплексном анионе $[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ длины экваториальных связей $\text{In}-\text{F}$ равны 2.056(1) $\times 2$ и 2.060(1) $\times 2$ Å, а длины аксиальных связей $\text{In}-\text{F3}$ и $\text{In}-\text{O3}$ составляют 2.09(1) и 2.12(2) Å (табл. 1).

В структуре 27 катионы β -аланиния присутствуют в двух конфигурациях (рис. 14): первая конфигурация с атомом водорода (H1D) гидроксильной группы COOH , ориентированным в сторону карбонильного атома кислорода карбоксильной группы, вторая – с атомом водорода (H2C) гидроксильной группы, ориентированным в противоположном направлении. Дополнительным фактом, свидетельствующим в пользу смены положения атома H гидроксильной группы COOH катиона, являются практически равные длины связей $\text{C1}-\text{O1}$ и $\text{C1}-\text{O2}$ в карбоксильной группе (1.270 и 1.265 Å соответственно).

Заключение

Систематизированы и обсуждены выполненные систематические исследования по химии и строению фторидных и разнолигандных фторидных комплексных соединений индия(III), полученных из водного раствора фтористоводородной кислоты. Синтезировано и структурно исследовано 21 фторидное комплексное соединение индия(III), 17 из которых получены впервые.

Впервые синтезированы и структурно исследованы молекулярное смешаннолигандное аквафторидное комплексное соединение индия(III) $[\text{InF}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2]$ и безводное соединение $\text{InF}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2$, содержащие наряду с F и H_2O лигандами монодентатно координированные молекулы 4-амино-1,2,4-триазола.

Установлено присутствие в соединениях $\text{Rb}[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $\text{Cs}[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ центросимметричных октаэдрических комплексных анионов $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ с трансрасположением координированных молекул H_2O и принадлежность их к изотипному классу соединений $\text{M}[\text{AF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{A} = \text{V(III)}, \text{Mn(III)}, \text{Al(III)}, \text{Cr(III)}, \text{Fe(III)}$).

Синтезирован и структурно исследован новый комплексный фторид индия(III) с катионом аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_5]$, имеющий полимерное цепочечное строение с фторидными мостиковыми связями и являющийся первым полученным неорганическим пентафторидоиндидатом(III).

Впервые получен и структурно исследован новый комплексный фторид индия(III) с двухвалентным внешнесферным катионом меди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$, кристаллическая структура которого является новым типом структуры комплексных фторидов трехвалентных металлов с двухвалентными катионами переходных металлов, получаемых из водного раствора фтористоводородной кислоты.

Исследованы кристаллические структуры соединений $\text{CuInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, определенные дифракционным методом по монокристаллу. Рентгенографическим исследованием с помощью порошкового метода соединений $\text{M}^{\text{II}}\text{AF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{A} = \text{In}, \text{Ga}$) установлено существование изотипных рядов соединений $\text{M}^{\text{II}}\text{InF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) и $\text{M}^{\text{II}}\text{GaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$), относящихся к структурному типу $\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Впервые синтезированы и структурно исследованы комплексные соединения $\text{M}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{InF}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $n = 0, 1$) со смешанными одно- и двухвалентными катионами, структуры которых являются новым структурным типом комплексных фторидов индия(III).

Получен и структурно исследован новый тип комплексного фторида индия(III) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{InF}_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, содержащий атомы In(III) в гексафторидном комплексном анионе $[\text{InF}_6]^{3-}$ и в гексааквакомплексном катионе $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Соединение является первым полученным из водного раствора HF комплексным фторидом индия(III) с трехвалентным внешнесферным катионом.

Впервые синтезированы и структурно исследованы фторидные комплексные соединения индия(III) со смешанными катионами и анионами $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{InF}_6)_2\text{F}_2$, перспективные в качестве прекурсоров для получения новых материалов на основе аммонийных фторидных индиевых пироксолов.

Определены кристаллические структуры изоструктурных разнолигандных сульфатофторидных комплексных соединений индия(III) $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$), имеющих полимерное цепочечное строение с бидентатно координированными мостиковыми сульфатогруппами.

Впервые синтезированы изоструктурные оксалатофторидные комплексные соединения индия(III) $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$), структуры которых содержат полимерные цепи, образованные чередующимися двойными мостиковыми связями F–F и мостиковыми бисбидентатными (тетрабидентатными) оксалатогруппами.

Получено первое комплексное соединение индия(III) с аминокислотой – гексафторидоиндат(III) глицина $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$, кристаллическая структура которого является первой исследованной структурой координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами типа 3 : 1.

Впервые синтезированы и структурно исследованы комплексные фториды индия(III) с аминокислотой β -аланином: $(\beta\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Установлено образование в структуре $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ двух «резонансных» разупорядоченных структур катионов β -аланина с различным расположением протона в гидроксильной группе COOH относительно карбонильного атома кислорода.

Выражаю благодарность к.х.н. В.Б. Логвиновой за синтез исследованных соединений, к.ф.-м.н. В.В. Ткачеву, к.ф.-м.н. Г.В. Шилову (Черноголовка, Московская обл.), А.В. Герасименко и А.А. Удовенко за рентгеноструктурные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буквецкий Б.В., Полищук С.А., Симонов В.И. Определение и уточнение кристаллических структур семи-водных фторидов $\text{ZnInF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdGaF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // Координац. химия. 1977. Т. 3, № 6. С. 926–938.
2. Давидович Р.Л. Атлас дериватогам комплексных фторидов металлов III–V групп. М.: Наука, 1976. 284 с.

3. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Шилов Г.В. Кристаллическая структура дигидратов тетрафторидоиндатов(III) рубидия и цезия // Журн. структурн. химии. 2017. Т. 58, № 4. С. 852–854. DOI: 10.15372/JSC20170423.
4. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Шилов Г.В. Кристаллическая структура нового фторидоиндата(III) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_5]$ // Журн. структурн. химии. 2017. Т. 58, № 3. С. 614–616.
5. Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Шилов Г.В. Кристаллическая структура новых комплексных фторидов индия(III) $\text{M}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{InF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4; n = 0, 1$) // Журн. структурн. химии. 2018. Т. 59, № 3. С. 674–678. DOI: 10.26902/JSC20180321.
6. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Шилов Г.В. Кристаллические структуры сульфатофторидных комплексных соединений индия(III) $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$) // Журн. структурн. химии. 2017. Т. 58, № 1. С. 103–107. DOI: 10.15372/JSC20170114.
7. 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) $\text{M}^{\text{II}}\text{AF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}; \text{A} = \text{In}, \text{Ga}$) // Журн. структурн. химии. 2018. Т. 59, № 6. С. 1452–1456. DOI: 10.26902/JSC20180621.
8. Давидович Р.Л., Землухова Л.А., Федорищева Г.А., Теплухина Л.В. Селенатофторидные комплексные соединения индия(III) // Координац. химия. 1989. Т. 15, № 8. С. 1035–1038.
9. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Шилов Г.В. Синтез и кристаллическая структура фторидоиндата(III) меди(II) $\text{Cu}(\text{InF}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структурн. химии. 2017. Т. 58, № 7. С. 1475–1478. DOI: 10.26902/JSC20170723.
10. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б. Синтез и структура комплексных фторидов индия(III) со смешанными катионами // Вестн. ДВО РАН. 2018. № 5. С. 14–17.
11. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Шилов Г.В. Смешанно-лигандные оксалатофторидные комплексные соединения индия(III) $\text{M}_2[\text{InF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$): синтез и кристаллическая структура // Журн. структурн. химии. 2017. Т. 58, № 1. С. 213–216. DOI: 10.15372/JSC20170130.
12. Дейчман Э.Н., Цапкин В.В. О взаимодействии фторидов индия и аммония в водных растворах // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12, № 2. С. 307–311.
13. Дейчман Э.Н., Крысина Л.С. Растворимость фторида индия в водных растворах фтористого цезия // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10, № 2. С. 476–479.
14. Дейчман Э.Н., Ярцева Р.Д. Растворимость фторида индия в водных растворах фторида рубидия // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14, № 8. С. 2204–2207.
15. Дейчман Э.Н., Родичева Г.В., Чельцов П.А. Синтез комплексных фторосульфатных и фосфатных соединений индия // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10, № 1. С. 89–91.
16. Илюхин А.Б., Малярик М.А. Кристаллическая структура ромбического $[\text{InF}_3(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44, № 9. С. 1432–1434.
17. Илюхин А.Б., Малярик М.А. Кристаллические структуры перхлоратов индия $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ и $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44, № 4. С. 532–536.
18. Илюхин А.Б., Малярик М.А. Тригалогенидные комплексы индия с 1,10-фенантролином: кристаллическая и молекулярная структура $[\text{InCl}_3(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{InCl}_3(\text{phen})\text{ETOH}]\text{ETOH}$ и $[\text{InF}_3(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]$ // Кристаллография. 1994. Т. 39, № 3. С. 439–445.
19. Малярик М.А., Петросянц С.П., Илюхин А.Б., Буслаев Ю.А. Комплексные фториды индия(III) с N-донорными молекулами // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 11. С. 2816–2820.
20. Петросянц С.П., Илюхин А.Б. Металлорганические полимеры $\text{MF}_3(4,4'\text{-Bipy})$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$) // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 1. С. 33–36.
21. 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. 284 с.
22. Bukovec P., Šiftar J. Tetramethylammonium-fluoroaluminate, -gallate und -indate. Untersuchungen über Fluorometallate(III), 8 Mitt. // Monatsh. Chem. 1975. Vol. 106. P. 483–490.
23. Champarnaud-Mesjard J.-C., Frit B., Gaudreau B. Étude cristallographique de quelques fluoroindates d'éléments monovalents // Rev. chim. miner. 1978. Vol. 15, N 4. P. 328–339.
24. Davidovich R.L., Gerasimenko A.V., Voit E.I., Logvinova V.B. A new type of indium(III) fluoride complex containing In(III) atoms in both anion and cation: Crystal structure and vibrational spectra // J. Fluorine Chem. 2019. Vol. 226, art. 109343. DOI: org/10.1016/j.jfluchem.2019.109343.
25. 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.
26. Davidovich R.L., Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Merkulov E.B., Logvinova V.B., Gerasimenko A.V. Synthesis, crystal structure, ^{19}F , ^1H NMR, thermogravimetry and DSC investigation of indium(III) fluoride complexes with β -alanine amino acid // J. Fluorine Chem. 2021. Vol. 243, art. 109721. DOI: org/10.1016/j.jfluchem.2020.109721.
27. Gerasimenko A.V., Kavun V.Ya., Davidovich R.L., Polyantsev M.M., Logvinova V.B., Merkulov E.B. New aqua-fluoride and fluoride indium(III) complexes with monodentate-coordinated molecules of 4-amino-1,2,4-triazole. Synthesis, crystal structure, and thermogravimetry, DSC, and ^{19}F , ^1H NMR study // J. Solid State Chem. 2019. Vol. 277. P. 548–555. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.07.015.

28. Feng M.-L., Li X.-L., Mao J.-G. New Organically Templated Gallium and Indium Selenites or Selenates with One-, Two-, and Three-Dimensional Structures // *Crystal Growth & Design*. 2007. Vol. 7, N 4. P. 770–777. DOI: [org./10.1021/cg060824d](https://doi.org/10.1021/cg060824d).
29. Kavun V.Ya., Davidovich R.L., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Logvinova V.B. Synthesis, crystal structure, ^{19}F , ^1H NMR investigation of the first compound of indium(III) with an amino acid // *J. Fluorine Chem.* 2018. Vol. 212. P. 13–16. DOI: [org/10.1016/j.jfluchem.2018.05.006](https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.05.006).
30. Keerthisinghe N., Klepov V.V., Zhang V.V., Smith M.D., zur Loye H.-C. Hydrothermal synthesis and properties of $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_7$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}^{2+}$ and Ni^{2+} , $\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}^{3+}$, Ga^{3+} , and In^{3+}) // *Solid State Science*. 2020. Vol. 108, art.106374. DOI: [org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106374](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106374).