

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.682'161

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ФТОРИДОИНДАТА(III) АММОНИЯ $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_5]$ Р.Л. Давидович¹, В.Б. Логвинова¹, В.В. Ткачëв², Г.В. Шилов²¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: davidovich@ich.dvo.ru

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

Статья поступила 6 апреля 2016 г.

Синтезирован новый комплексный фторид индия(III) с катионом аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_5]$ и исследована его кристаллическая структура. Структура $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_5]$ образована катионами NH_4^+ и комплексными анионами $[\text{InF}_5]^{2-}$. Атом In в комплексном анионе, окруженный четырьмя концевыми и двумя мостиковыми атомами F, образует практически правильный октаэдрический координационный полиэдр (КЧ 6) с двумя концевыми атомами F в аксиальных позициях и двумя концевыми и двумя мостиковыми атомами F в экваториальной плоскости. Посредством мостиковых атомов F полиэдры InF_6 объединяются в полимерные *транс*-вершинносвязанные зигзагообразные анионные цепи $(\text{InF}_5)_n^{2n-}$, направленные параллельно оси *c*. Водородные связи $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$ объединяют цепи в трехмерный каркас.

DOI: 10.15372/JSC20170319

Ключевые слова: синтез, индий(III), комплексный фторид, аммоний, октаэдр, полимерная цепь, кристаллическая структура.

Комплексные фториды индия(III) с катионом аммония получены как высокотемпературным твердофазным синтезом, так и взаимодействием NH_4F и InF_3 ($\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в водном растворе. В твердофазной системе $\text{NH}_4\text{F}\text{—}\text{InF}_3$, исследованной при 250 °С, методом рентгенографического анализа идентифицированы четыре фторидоиндата(III) аммония: $(\text{NH}_4)_5\text{In}_3\text{F}_{14}$, $(\text{NH}_4)_2\text{In}_3\text{F}_{11}$, $(\text{NH}_4)\text{In}_2\text{F}_7$ и $(\text{NH}_4)\text{In}_3\text{F}_{10}$ [1]. Для $(\text{NH}_4)_5\text{In}_3\text{F}_{14}$ и $(\text{NH}_4)\text{In}_3\text{F}_{10}$ определены рентгенографические характеристики. Исследование системы $\text{NH}_4\text{F}\text{—}\text{InF}_3\text{—}\text{H}_2\text{O}$ методом изотермической растворимости выявило образование лишь одного комплексного фторида индия(III) — $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ [2]. Соединение $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ служило объектом многочисленных исследований: структурного [3, 4], термогравиметрического [5], ЯМР и ионной проводимости, ¹¹⁵In и ¹⁹F MAS ЯМР [6, 7], а также в качестве прекурсора для получения InF_3 высокой чистоты [8].

При исследовании взаимодействия NH_4F и $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе в интервале мольных отношений исходных компонентов 1—6:1 наряду с соединением $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$, 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.

Экспериментальная часть. Синтез вновь полученного фторидоиндата(III) аммония проводили в водном растворе. Исходные вещества NH_4F и $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, взятые в соответствующем

мольном отношении в интервале 1,5—2:1, совместно растворяли в 30 мл дистиллированной воды при нагревании на водяной бане до их полного растворения. Полученные прозрачные растворы упаривали до половины объема и оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько дней кристаллические осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом и сушили на воздухе в течение нескольких часов. Образование нового фторидоиндата(III) аммония контролировали методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии.

Рентгеноструктурное исследование. Параметры элементарной ячейки кристаллов, а также трехмерный набор интенсивностей получены на автодифрактометре XCalibur фирмы Agilent с координатным CCD детектором EOS (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор) при 100 К. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК относительно F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов по программе SHELXTL [9]. Атомы Н были локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности и уточнены изотропно.

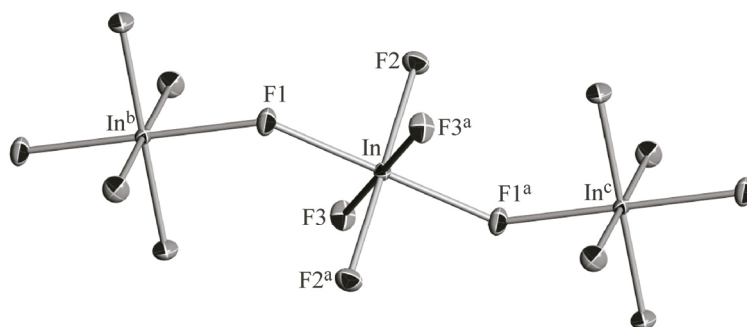
Кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_5]$ моноклинные: $M = 245,90$, $a = 11,3015(3)$, $b = 6,8312(2)$, $c = 7,8906(3)$ Å, $\beta = 95,328(3)^\circ$, $V = 606,55(4)$ Å³, $Z = 4$, пространственная группа $C2/1$. Размер монокристалла $0,30 \times 0,22 \times 0,13$ мм, $\rho(\text{выч.}) = 2,694$ г/см³, $F(000) 464$, $\mu = 3,913$ мм⁻¹.

Измерено отражений 2463 в интервале углов $3,48$ — $35,74^\circ$, независимых отражений 1249, отражений с $I > 2\sigma(I)$ 1060, GOOF 1,031, R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$ равны 0,0171 и 0,0219 соответственно и R -факторы по всем отражениям составляют 0,0382 и 0,0410 соответственно.

SIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в неорганической структурной базе ICSD под номером 431113, откуда может быть свободно получен по запросу на интернет-сайте: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>.

Результаты и их обсуждение. Состав исследованного комплексного фторида аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_5]$ установлен методом рентгеноструктурного исследования. Кристаллическая структура $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_5]$ (I) образована катионами NH_4^+ и комплексными анионами $[\text{InF}_5]^{2-}$. Атом In в комплексном анионе, окруженный четырьмя концевыми и двумя мостиковыми атомами F, образует практически правильный октаэдрический координационный полиэдр (КЧ 6) с двумя концевыми атомами F в аксиальных позициях и двумя концевыми и двумя мостиковыми атомами F в экваториальной плоскости.

Посредством мостиковых атомов F полиэдры InF_6 объединяются в полимерные *транс*-вершинносвязанные зигзагообразные анионные цепи $(\text{InF}_5)_n^{2n-}$, направленные параллельно оси c . В полиэдре InF_6 длины концевых связей In—F практически одинаковые и равны $2,052$ — $2,053$ Å. Мостиковые связи In—F(1) несколько длиннее концевых связей, и их длина составляет $2,112$ Å. В октаэдрической группе InF_6 *цис*-углы F(3)—In—F(2) лежат в интервале $89,5$ — $90,5^\circ$, а *транс*-углы F(1)—In—F(1') равны 180° . Водородными связями N—H \cdots F с расстояниями N \cdots F $2,737(2)$ — $2,853(2)$ Å катионы NH_4^+ объединяют бесконечные цепи $(\text{InF}_5)_n^{2n-}$ в трехмерный каркас.



Фрагмент полимерной цепи в структуре I

Полимерные цепи $(\text{InF}_5)_n^{2n-}$, сходные по строению с бесконечными цепями в структуре $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_5]$, содержатся в кристаллической структуре гибридных органических-неорганических пентафторидоиндатов(III) $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{H}_2)[\text{InF}_5]$ [10] и $(\text{L}^1\text{H}_2)[\text{InF}_5] \cdot (2\text{HF})$ ($\text{L}^1 = 4,4'$ -триметилендипиридин) [11]. Однако в отличие от структур $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{H}_2)[\text{InF}_5]$ и $(\text{L}^1\text{H}_2)[\text{InF}_5] \cdot (2\text{HF})$, в которых полимерные цепи $(\text{InF}_5)_n^{2n-}$ линейные, полимерные цепи в структуре $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_5]$ зигзагообразные и угол между атомами $\text{In}-\text{F}(1)-\text{In}$ в цепи составляет $138,07(7)^\circ$.

В твердофазных системах $\text{M}^1\text{F}-\text{InF}_3$ (M^1 — 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 пентафторидоиндатов(III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Champarnaud-Mesjard J.-C., Granec J., Gaudreau B.* // C. R. Acad. Sc. Paris, Série C. – 1974. – **278**, N 1. – P. 171 – 173.
2. *Дейчман Э.Н., Цапкин В.В.* // Журн. неорган. химии. – 1967. – **12**, № 2. – С. 307 – 311.
3. *Bode H., Voss E.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1957. – **290**. – P. 1 – 16.
4. *Jayasundera A.C.A., Goff R.J., Li Y., Finch A.A., Lightfoot P.* // J. Solid State Chem. – 2010. – **183**. – P. 356 – 360.
5. *Beck L.K., Kugler B.H., Haendler H.M.* // J. Solid State Chem. – 1973. – **8**. – P. 312 – 317.
6. *Sasaki A., Furukawa Y., Nakamura D.* // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. – 1989. – **93**, N 10. – P. 1142 – 1147.
7. *Scholz G., Krah T., Ahrens M., Martineau C., Buzaré J.Y., Jäger C., Kemnitz E.* // J. Fluor. Chem. – 2011. – **132**, N 4. – P. 244 – 249.
8. *Закалюкин Р.М., Болталин А.И., Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. – 2001. – **46**, № 8. – С. 1247 – 1249.
9. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA, 2000.
10. *Jayasundera A.C.A., Finch A.A., Wormald P., Lightfoot P.* // Chem. Mater. – 2008. – **20**. – P. 6810 – 6815.
11. *Петросянуц С.П., Илюхин А.Б.* // Журн. неорган. химии. – 2011. – **56**, № 8. – С. 1320 – 1327.