

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФТОРОКОМПЛЕКСОВ ИНДИЯ И ГАЛЛИЯ С АЗОТИСТЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

*С.П.Петросянц, **А.Б.Илюхин

*Лаб. химии фторидов, **Лаб. кристаллохимии коорд. соединений

Возникший в последнее десятилетие интерес к синтезу фторидов металлов с азотсодержащими основаниями обусловлен возможностью формирования разнообразных неорганических сеток. В $\text{Al}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$ «лестничный» мотив сформирован октаэдрами AlF_6 , объединенными ребрами и вершинами. В новом фториде скандия $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}]_{0.5}[\text{ScF}_4]$ в анионных слоях наблюдается уникальная и сложная взаимосвязь анионных октаэдров. Во фторидах V^{3+} образование цепочечных мотивов из *транс*- или *цис*-связанных вершинами октаэдров VF_6 определяется основанием (NH_4 , $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}$, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$), а при использовании 4,4'-бипиридина получены цепочки из *транс*-связанных октаэдров VF_4N_2 , объединенных 4,4'-бипиридином в слои.

В последние годы интенсивно развивается синтез гибридных металлорганических полимерных соединений, что приводит к получению новых веществ с рядом важных физико-химических свойств и широким спектром свойств прикладного характера. Успехи в гидро- и сольвотермальном синтезе чаще связаны с химией переходных и редкоземельных металлов. Гибридные соединения на основе трехзарядных катионов 13 группы не так многочисленны.

В настоящей работе впервые синтезированы и структурно охарактеризованы гибридные полимеры на основе трифторида индия и галлия. Изучено влияние природы дитопных бипиридинов и условий синтеза на формирование фтороанионов галлия и индия.

Соединения $\text{InF}_3(4,4'\text{-Bipy})$ (I) и $\text{GaF}_3(4,4'\text{-Bipy})$ (II) получены из кислого раствора (pH 3) с исходным мольным соотношением реагентов $\text{MF}_3 : 4,4'\text{-Bipy} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 10 : 540$. Эксперимент показал, что для

образования полимеров I и II эти соотношения реагентов оптимальны. В реакции образуется превосходящее количество соли $\text{Viry}\cdot\text{HF}$, что требует тщательной отмывки продукта реакции.

Соединения I и II изоструктурны $\text{MF}_3(4,4'\text{-Viry})$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{V}$. Атом металла имеет октаэдрическое окружение, образованное двумя атомами азота и четырьмя атомами фтора. Структура $\text{MF}_3(4,4'\text{-Viry})$ имеет слоистое строение (рис.1). Слои объединяются между собой посредством водородной связи (ВС) $\text{C2-H2}\dots\text{F1}$ ($1/2+x, 1/2+y, 1/2+z$) ($\text{C-H } 0.93(7), \text{H}\dots\text{F } 2.24(7), \text{C}\dots\text{F } 3.157(4)$ А, угол $\text{C-H}\dots\text{F } 168(6)^\circ$). Для образования этой связи пиридилные кольца диимина развернуты друг относительно друга на 41.4° (рис.2).

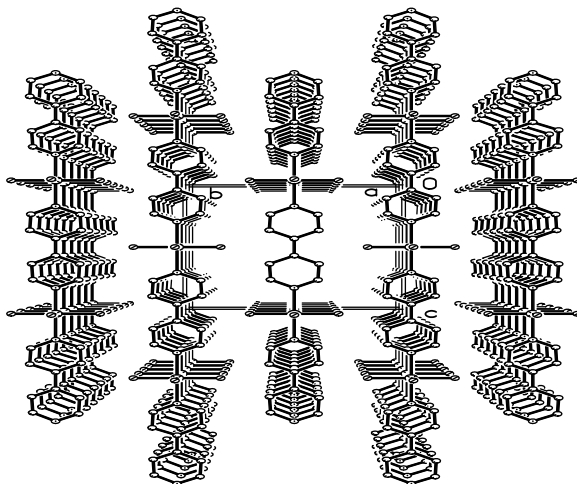


Рис.1

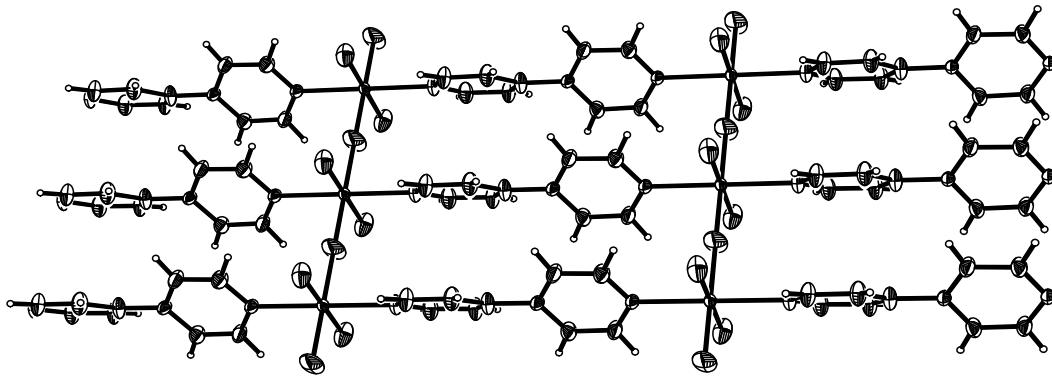


Рис.2

Строение синтезированных соединений $\text{MF}_3(4,4'\text{-Віру})$ близко к найденному для ряда трех- и двухзарядных катионов с галогенидами и псевдогалогенидами и другими ацидо-лигандами, что служит косвенным подтверждением энергетической выгодности данного структурного типа и позволяет предположить существование еще многих подобных комплексов.

Соединения $[\text{H}_2\text{L}^1][\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{H}_2\text{L}^1]_n[\text{InF}_5]_n \cdot (2\text{HF})_n$ (IV) и $[\text{H}_2\text{L}^2][\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5] \cdot \text{HF}$ (V) идентифицированы как основные фазы в продуктах взаимодействия $\text{MF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$) с дитопными основаниями: 4,4'-триметилендипиридин (L^1) и 4,4'-триметилендипиперидин (L^2) в растворах HF при обычных и гидротермальных условиях.

Структура III образована комплексными анионами *цис*- $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_4]^-$, протонированными дииминами и молекулами кристаллизационной воды (рис.3). Комплексные анионы и молекулы воды посредством водородных связей (ВС) $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ и $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$ объединяются в слои, перпендикулярные оси *c* (рис.4).

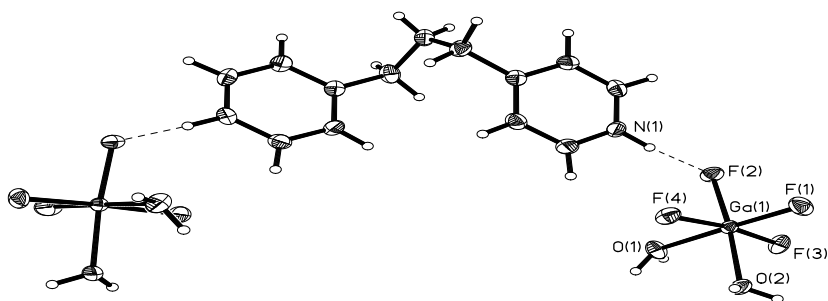


Рис. 3

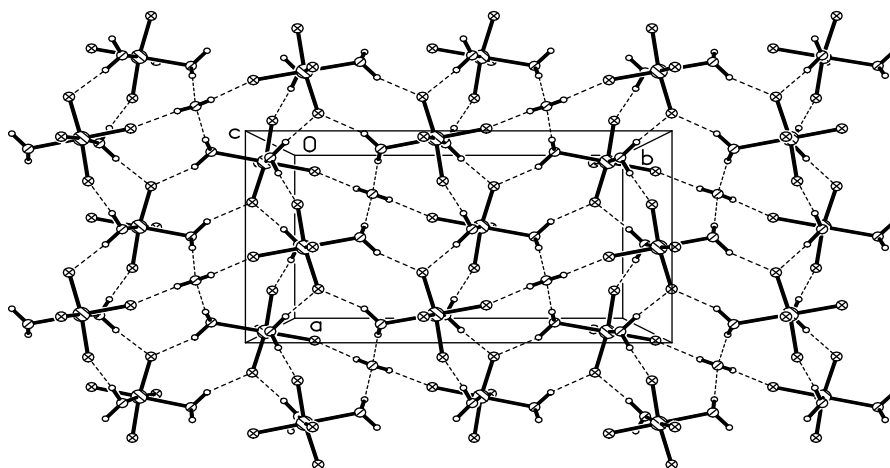


Рис.4

Структура IV содержит полимерные цепочки $[\text{InF}_5]_n^{2n-}$ (рис.5), молекулы HF и протонированные диимины. Молекулы HF образуют короткие ВС с атомами фтора полимерной цепочки. В отличие от структуры III, алифатический фрагмент дииминного катиона в IV имеет трансoidную конформацию, что определяет связывание полимерных цепочек и катионов диимина в слое.

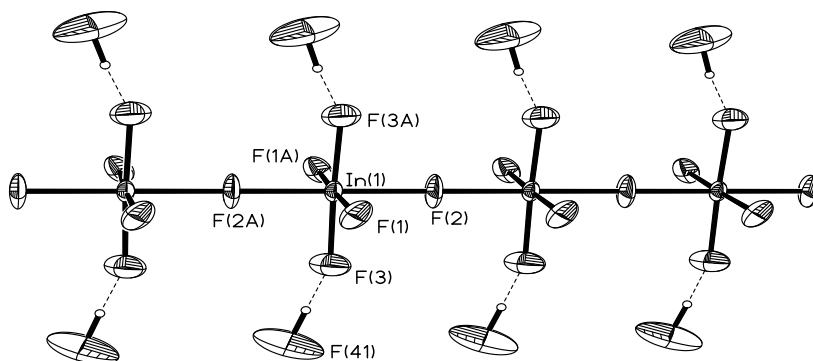


Рис.5

Структура V образована комплексными анионами $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{2-}$ молекулами HF и протонированными диаминами. Атом водорода HF разупорядочен таким образом, что равновероятно занимает место у координированного и “свободного” атома фтора. ВС O-H...F объединяют комплексные анионы в цепочки, короткая ВС F-H...F связывает с цепочками

молекулы HF (рис.6). Катионы диамина посредством ВС N-H...F достраивают каркас.

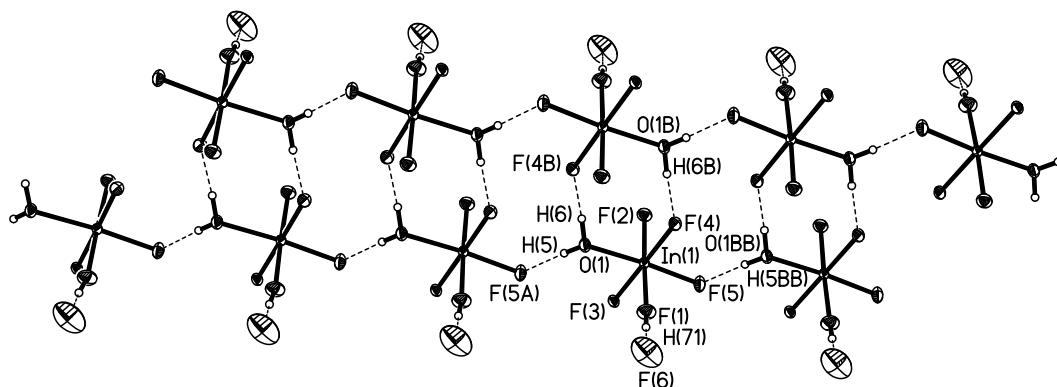


Рис.6

Таким образом, в синтезах с L^1 и L^2 , проведенных при обычных или гидротермальных условиях, не удалось получить металлорганические каркасы со связями F-M-N, как это происходило в случае 4,4'-Вирю. Возможно наличие триметиленового мостика в L^1 и L^2 увеличивает основность этих лигандов, что в условиях избытка HF ведет к образованию катионов LH^+ и ассоциатов с фтороанионами. Увеличение основности лиганда влияет на формирование фторидного аниона при использовании одного и того же MF_3 . В синтезах с InF_3 и L^1 координационная сфера фторида индия насыщается за счет полимеризации в цепочки $(InF_5)_n$ в соединении IV. В соединении V с более основным лигандом L^2 образуются аквафторидные анионы $[In(H_2O)F_5]^{2-}$. Такая же направленность прослеживается при изменении жесткости фторида металла. В реакции L^1 с InF_3 и GaF_3 формируются фтороанионы разного состава – полимер $(InF_5)_n$ и акваанион $[Ga(H_2O)_2F_4]^-$. Скорее всего, именно жесткость фторида металла определяет внешнесферное «закрепление» молекул HF в соединениях индия III и V, что не наблюдается для более жесткого GaF_3 . Наиболее ярко взаимовлияние основности дитопного основания и жесткости кислоты MF_3 на формирование фторидных анионов проявляется в структурных особенностях соединений I – III.

