

УДК 548.735

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е. Н. КУРКУТОВА, Т. Ф. РАУ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 10 XI 1971)

Декакарбамиднитрат кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ является одним из представителей группы комплексных соединений Co с карбамидом с общей формулой $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, изучаемых во Владимирском педагогическом институте. Условия синтеза и результаты рентгенографического исследования этого соединения * приведены в работе (1). Триклинная элементарная ячейка характеризуется размерами $a = 11,92$; $b = 9,89$; $c = 7,35$ Å; $\alpha = 85^\circ 9'$; $\beta = 94^\circ 46'$; $\gamma = 98^\circ 26'$. В ячейке содержится одна формульная единица состава $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; измеренная пикнометрическим методом плотность (1) $d_{\text{изм}} = 1,512$ г/см³ удовлетворительно согласуется с $d_{\text{теор}} = 1,520$ г/см³. Центросимметричная пространственная группа $P1$ была выбрана на основании анализа расположения пиков в пространстве межатомных векторов.

Экспериментальный материал для определения атомной структуры получен из вейсенбергограмм $h0l - h4l$, $hk0 - hk4$, $0kl$, снятых на неотфильтрованном молибденовом излучении, и составляет 1800 независимых ненулевых структурных амплитуд; $(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} = 0,7$ Å⁻¹. Интенсивности отражений оценивались микрофотометром МФ-2; учитывались поляризационный и кинематический факторы.

Расшифровка структуры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ выполнена методом тяжелого атома. Анализируя взаимное расположение максимумов на трехмерном патерсоновском синтезе, удалось определить октаэдрическую координацию вокруг атома кобальта, расположенного в центре симметрии. Возле каждой вершины полученного октаэдра (O_1, O_2, O_3) располагались тройки пиков, которые могли быть приняты за атомы углерода и азота молекул карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Кристаллохимические закономерности не противоречили такому предположению. Следовательно, внутренняя координационная сфера была найдена: $O_1, O_2, O_3, C_1, C_2, C_3, N_1, N_2, N_3, N_4, N_5, N_6$.

Кроме того, из анализа пиков взаимодействия удалось определить положения еще шести атомов, принадлежащих к внешней сфере: $O, C, 4N$. По координатам найденных базисных атомов ($\text{Co}, 4O, 4C$ и $8N$) было вычислено трехмерное распределение электронной плотности, анализ которого не только подтвердил позиции и сортность заданных атомов, но и позволил определить положения остальных восьми легких атомов ($4O, C$ и $3N$).

Серия последовательных синтезов $\rho(xyz)$, построенных по всем базисным атомам, подтвердила и несколько уточнила модель атомной структуры. Один цикл уточнения структуры, проведенный методом наименьших квадратов по всем ненулевым hkl , снизил R -фактор до 0,168 ($B_{hkl} = 2,64$ Å²).

Координаты атомов в структуре декакарбамиднитрата кобальта и межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2.

Основные черты структуры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ видны из рис. 1. Атом Co расположен в центре симметрии внутри октаэдра, образованного

* В работе (1) рентгенографически исследовано соединение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а не $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Это выяснилось в конечной стадии расшифровки структуры.

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
Co	0	0	0	N ₁	0,210	0,219	0,189	N ₉	0,724	0,195	0,683
O ₁	0,015	0,176	0,142	N ₂	0,089	0,356	0,320	N ₁₀	0,827	0,418	0,043
O ₂	0,855	0,066	0,866	N ₃	0,279	0,174	0,704	N ₁₁	0,703	0,501	0,230
O ₃	0,106	0,116	0,819	N ₄	0,804	0,048	0,303	C ₁	0,104	0,251	0,219
O ₄	0,674	0,484	0,628	N ₅	0,497	0,180	0,056	C ₂	0,189	0,077	0,741
O ₅	0,506	0,369	0,675	N ₆	0,498	0,181	0,384	C ₃	0,502	0,108	0,226
O ₆	0,428	0,455	0,166	N ₇	0,582	0,463	0,703	C ₄	0,840	0,173	0,772
O ₇	0,497	0,022	0,739	N ₈	0,922	0,266	0,709	C ₅	0,796	0,449	0,218
O ₈	0,859	0,412	0,365								

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Å

СО-октаэдр	СО (NH ₂) ₂ -группы	СО (NH ₂) ₂ -группы
Co — O ₁ 2,08	C ₁ — O ₁ 1,32	C ₄ — O ₂ 1,24
Co — O ₂ 2,07	C ₁ — N ₁ 1,38	C ₄ — N ₈ 1,33
Co — O ₃ 2,07	C ₁ — N ₂ 1,37	C ₄ — N ₉ 1,52
O ₁ — O ₂ 2,83	O ₁ — N ₁ 2,30	O ₂ — N ₈ 2,27
O ₁ — O ₃ 2,83	O ₁ — N ₂ 2,32	O ₂ — N ₉ 2,41
O ₁ — O ₂ ' 3,04	N ₁ — N ₂ 2,42	N ₈ — N ₉ 2,36
O ₁ — O ₃ ' 3,04	C ₂ — O ₃ 1,30	C ₅ — O ₈ ' 1,30
O ₂ — O ₃ 3,00	C ₂ — N ₃ 1,36	C ₅ — N ₁₀ 1,43
O ₂ — O ₃ ' 2,86	C ₂ — N ₄ ' 1,32	C ₅ — N ₁₁ 1,32
N-треугольник	O ₃ — N ₃ 2,27	O ₈ — N ₁₀ 2,36
N ₇ — O ₄ 1,25	O ₃ — N ₄ ' 2,34	O ₈ — N ₁₁ 2,29
N ₇ — O ₅ 1,22	N ₃ — N ₄ ' 2,27	N ₁₀ — N ₁₁ 2,37
N ₇ — O ₆ ' 1,33	C ₃ — O ₇ ' 1,30	
O ₄ — O ₅ 2,19	C ₃ — N ₅ 1,38	
O ₄ — O ₆ ' 2,19	C ₃ — N ₆ 1,42	
O ₅ — O ₆ ' 2,19	O ₇ ' — N ₅ 2,40	
	O ₇ ' — N ₆ 2,28	
	N ₅ — N ₆ 2,40	

Примечание. Штрихом отмечены атомы, связанные с базисным центром симметрии.

Таблица 3

Водородные связи в структуре $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Вектор	Длина вектора, Å	Донор протона	Вектор	Длина вектора, Å	Донор протона
N ₁ — O ₂ '	2,88	N ₁	N ₆ — O ₅	2,93	N ₆
N ₁ — O ₃	3,08	N ₁	N ₆ — O ₇	2,93	N ₆
N ₂ — O ₄ '	3,03	N ₂	N ₈ — O ₃	2,84	N ₈
N ₂ — O ₈	2,92	N ₂	N ₈ — O ₈	2,90	N ₈
N ₃ — O ₅	3,09	N ₃	N ₉ — O ₄	2,99	N ₉
N ₃ — O ₇	3,16	N ₃	N ₉ — O ₇	3,02	N ₉
N ₄ — O ₁	2,94	N ₄	N ₁₀ — N ₂ '	3,44	N ₁₀
N ₄ — O ₂	3,30	N ₄	N ₁₀ — N ₈	3,34	N ₁₀
N ₅ — O ₆	3,14	N ₅	N ₁₁ — O ₄	2,96	N ₁₁
N ₅ — O ₇	2,91	N ₅	N ₁₁ — O ₅	3,12	N ₁₁

Примечание. Штрихом отмечены атомы, связанные с базисным центром симметрии.

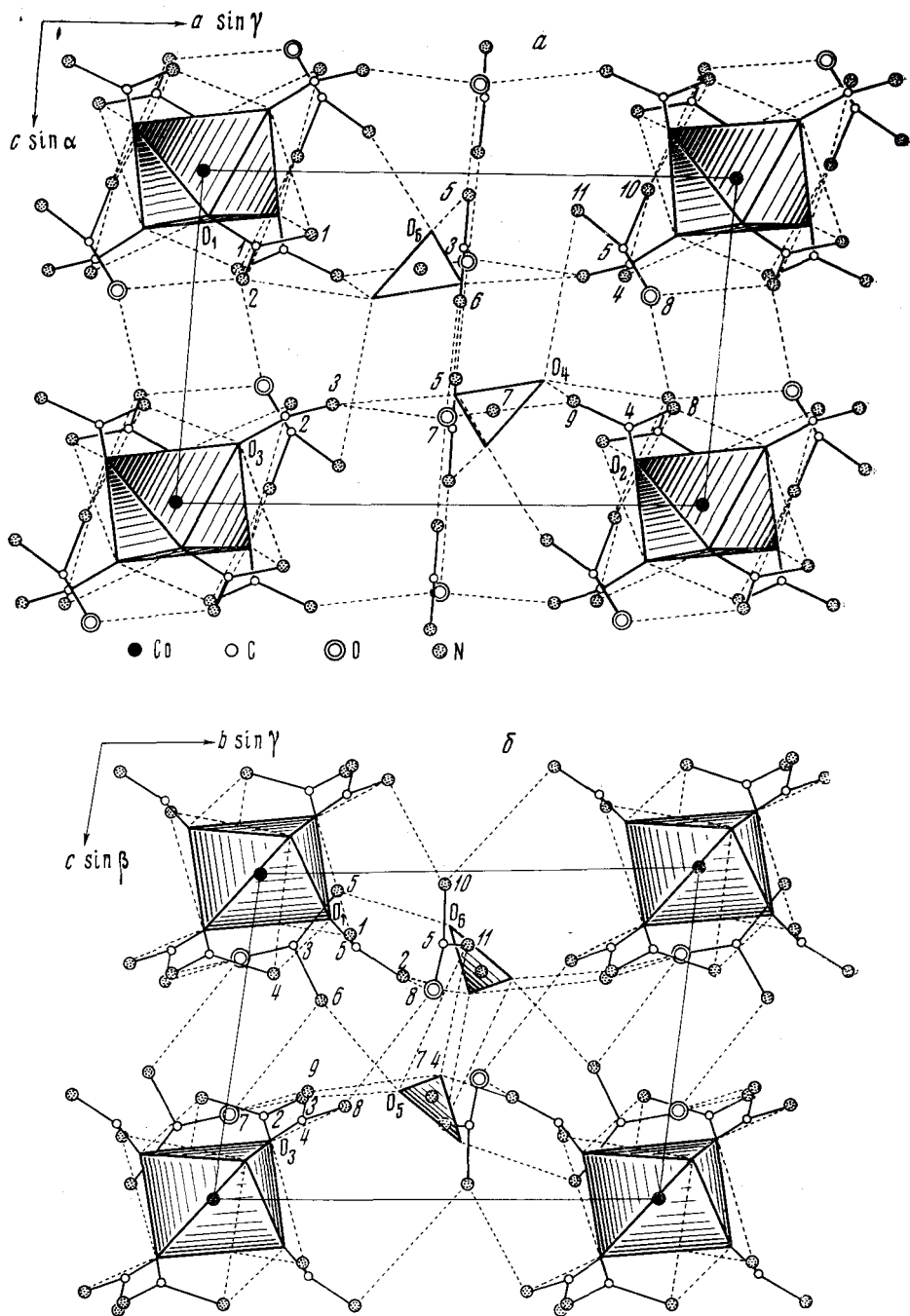


Рис. 1. Проекция структуры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ на плоскости xz (а) и xy (б). Пунктиром показаны водородные связи

атомами О шести молекул карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Внешняя координационная сфера представлена двумя треугольниками NO_3 и четырьмя $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Согласно табл. 2, расстояния в Со-октаэдре остаются в узких пределах: $\text{Co} - \text{O} = 2,07 - 2,08 \text{ \AA}$ при $\text{O} - \text{O} = 2,83 - 3,04 \text{ \AA}$; длины связей $\text{N} - \text{O}$ в треугольнике составляют $1,22 - 1,33 \text{ \AA}$ при $\text{O} - \text{O} = 2,19 \text{ \AA}$. Расположение атомов О, С и N в карбамидных молекулах напоминает «вилку», для кото-

рой $C - O = 1,24 - 1,32 \text{ \AA}$; $C - N = 1,32 - 1,52 \text{ \AA}$. Все межатомные расстояния вполне удовлетворительно соответствуют обычно проводимым в литературе (²⁻⁴).

В структуре $Co(NO_3)_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$ имеются многочисленные водородные связи типа $N-H \dots O$ и $N-H \dots N$ (рис. 1). Возможные водородные связи были фиксированы в результате нахождения кратчайших векторов $N - O$ и $N - N$ при условии, что хотя бы один из двух рассматриваемых атомов входил в группу NH_2 . Эти расстояния приведены в табл. 3, где в каждом конкретном случае указывается донор протона. Длина векторов $N - O$ и $N - N$ составляют соответственно $2,84 - 3,30 \text{ \AA}$ и $3,34 - 3,44 \text{ \AA}$.

Отдельные фрагменты структуры — октаэдры, треугольники и «вилки» — объединяются водородными связями; каждая карбамидная молекула $CO(NH_2)_2$ образует 4 протонные связи.

Исходя из найденной модели структуры, формулы исследуемого соединения можно записать в виде $[Co \cdot 6CO(NH_2)_2](NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$.

Владимирский государственный педагогический институт
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступило
9 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Ф. Рау, Е. Н. Куркутова и др., ЖНХ, 16, 6, 1756 (1971). ² Mario Nardelli, Antonio Braibanti, Ines Chierici, Gazz. chem. Ital., 87, 11, 1226 (1957). ³ F. A. Cotton, J. G. J. Bergman, Am. Chem. Soc., 86, 14, 2941 (1964). ⁴ W. Stählin, H. R. Oswald, Acta crystallogr., 26, 860 (1970).