

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

СЕМЕЙСТВО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР С УЧАСТИЕМ КАТИОНОВ $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3]^{2+}$ С. П. Храненко¹, Н. В. Куратьева^{1,2}, С. А. Громилов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: grom@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 10 августа 2015 г.

Изучено строение двух кристаллических модификаций $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_2)_2$, содержащих тетраэдрические комплексные катионы $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3]^{2+}$. Три атома свинца и атом кобальта располагаются по вершинам искаженного тетраэдра с ребрами 3,39—3,92 Å. Расстояния от атомов металлов до атомов кислорода, принадлежащих μ_3 -мостиковым гидроксогруппам, лежат в интервалах: Co—O 1,910—1,956 и Pb—O 2,340—2,439 Å. Проведен анализ мотива упаковки кристаллических структур.

DOI: 10.15372/JSC20160529

Ключевые слова: свинец, кобальт, комплекс, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, кристаллохимия.

В литературе известно, по крайней мере, три типа катионов свинца с участием мостиковых гидроксогрупп: $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]^{2+}$, $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ и $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$ [1, 2]. Первый пример возможности получения биметаллических катионов описан в работе [3], где было показано, что при сливании водных растворов $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ происходит частичная акваатация гексанитритного аниона и образуется нейтральный комплекс $[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]_2$. Такой комплекс может быть получен и в ходе прямой реакции $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_2 , однако параллельно образуется еще ряд кристаллических фаз [4]. В работе [5] было показано, что одна из этих фаз представляет собой комплексную соль $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_3)(\text{NO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Представлялось интересным изучить возможность образования других фаз с участием катиона $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3]^{2+}$.

Экспериментальная часть. При проведении синтезов использовали $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (ХЧ) и NaNO_2 (ХЧ). Кристаллические фазы получали выдерживанием смесей водных растворов указанных реактивов в эксикаторе без доступа воздуха над твердой NaOH . Исходную концентрацию $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ брали в интервале 0,05—0,07 М. Реакционную смесь готовили смешиванием свежеприготовленных водных растворов с заданным мольным отношением $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Pb}(\text{NO}_3)_2:\text{NaNO}_2 = 1:1:6$. Выделение кристаллического осадка наблюдали через 2—3 суток. Осадок отсасывали на стеклянном фильтре, после этого маточный раствор ставили обратно в эксикатор над твердой щелочью. Выделенный продукт промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Рентгенографическое исследование поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu 7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией). Рентгенофазовый анализ показал, что основные рефлексы относятся к $[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]$ [3]. Для идентификации оставшихся рефлексов (их относительная интенсивность не

Кристаллографические характеристики и результаты уточнения структур

	I	II
Структурная формула		
Брутто-формула	CoH ₈ N ₅ O ₁₆ Pb ₃	CoH ₈ N ₅ O ₁₆ Pb ₃
Молекулярный вес	1014,61	1014,61
Размер кристалла, мм	0,16×0,12×0,12	0,10×0,08×0,04
T, К	293(2)	296(2)
a, b, c, Å	8,6640(1), 14,8000(3), 12,1526(2)	9,1033(3), 14,5704(5), 23,7545(9)
β, град.	90,609(1)	90
V, Å ³	1558,21(4)	3150,77(19)
Пр. группа	P2(1)/n	Pbca
Z	4	8
d _{выч} , г/см ³	4,325	4,278
Интервал θ, град.	2,17—27,87	2,77—27,59
N измер. / независ. рефлексов	13380 / 3639	24790 / 3622
R _{интегр} , %	4,64	5,68
N независ. рефлексов с I ≥ 2σ(I)	3396	2818
N уточняемых параметров	227	276
Полнота сбора (2θ ≤ 25,25), %	99,6	99,6
R ₁ (wR ₂), %	2,60 (5,54)	5,50 (7,34)
R ₁ (wR ₂) для I ≥ 2σ(I), %	2,34 (5,46)	3,50 (6,90)
S по F ²	1,086	1,051

превышала 5 %) продукт синтеза был изучен под микроскопом и выделены два типа новых кристаллов.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов проведен на дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор) при комнатной температуре. Кристаллографические характеристики приведены в табл. 1. Структуры решены прямым методом и уточнены в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода гидроксогрупп локализованы экспериментально и уточнены с ограничением длины связи O—H на 0,98 Å, атомы водорода кристаллизационных молекул воды не локализованы. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [6]. Установлено, что обе фазы имеют одинаковый состав [Pb₃(OH)₄Co(NO₂)₃](NO₂)₂. Далее моноклинную фазу будем обозначать I, а ромбическую — II. Полученные кристаллографические данные и результаты уточнения представлены в табл. 1. Координаты атомов и тепловые параметры атомов депонированы в банке структурных данных ICSD [2] под номерами 429962 (I) и 429963 (II).

Обсуждение результатов и выводы. Как показал РСА, обе изученные фазы содержат катионы [Pb₃(OH)₄Co(NO₂)₃]²⁺. В качестве противоионов выступают нитрит-анионы. Полученные кристаллоструктурные данные вместе с данными для [PbCo(NO₂)₃(μ-OH)₂]₂ [3] позволили оценить содержание этих фаз в синтезированном продукте. Полнопрофильное уточнение (проведено с использованием программы Powder Cell [7]) показало, что содержание I составляет 5 вес.%, а II <1 вес.%. Варьированием условий синтеза и применением дробной кристаллизации, при исходном соотношении реагентов 1:2:6 нам удалось получить практически однофазный продукт I.

Строение катионов [Pb₃(OH)₄Co(NO₂)₃]²⁺ в изученных структурах представлено на рис. 1 и 2. Основные геометрические характеристики катионов даны в табл. 2 в сравнении с данными работы [5].

Атомы Co имеют слабо искаженную октаэдрическую координацию, образованную тремя атомами азота, принадлежащими нитрогруппам, и тремя атомами кислорода, принадлежащими

Рис. 1. Строение катиона $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3]^{2+}$ в структуре $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_2)_2$ (I). Показаны нумерация атомов, эллипсоиды тепловых колебаний и наиболее короткие межнионные контакты

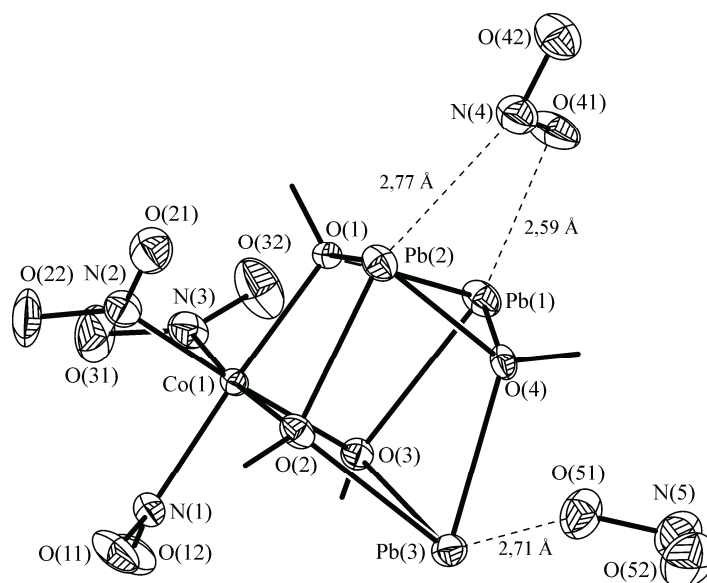
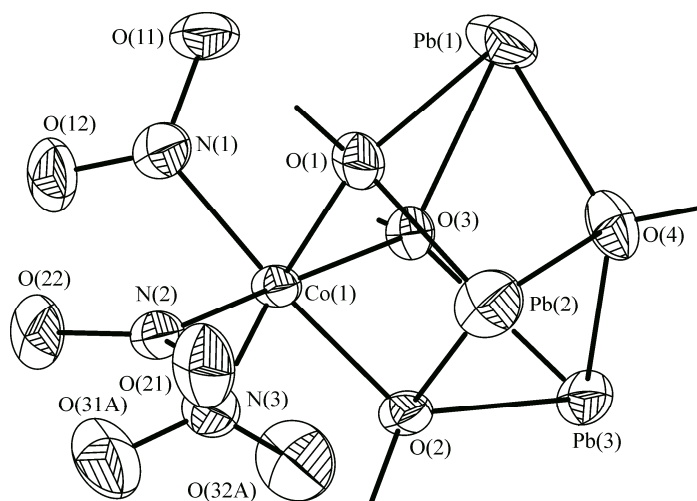


Рис. 2. Строение катиона $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3]^{2+}$ в структуре $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_2)_2$ (II). Показаны нумерация атомов, эллипсоиды тепловых колебаний



Т а б л и ц а 2

Сравнение геометрических характеристик катионов $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3]^{2+}$

Параметр	$[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_2)_2$ (I)	$[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_2)_2$ (II)	$[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_3)(\text{NO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]
Pb...Pb, Å	3,78—3,92	3,77—3,90	3,78—3,93
Pb...Co, Å	3,39—3,51	3,37—3,46	3,38—3,47
Pb—O(μ-OH), Å	2,340—2,420	2,342—2,458	2,375—2,470
Pb—O(μ-OH _{Co}), Å	2,373—2,479	2,364—2,462	2,387—2,433
∠Pb—O(μ-OH)—Pb, °	105,2—108,6	104,9—108,6	103,0—109,7
∠Pb—O(μ-OH _{Co})—Pb, °	100,9—107,7	103,5—108,7	103,0—110,1
∠Co—O—Pb, °	100,6—106,6	101,0—105,4	102,2—105,4
Co—O(μ-OH _{Pb}), Å	1,936—1,954	1,910—1,956	1,910—1,948
Co—N, Å	1,889—1,927	1,885—1,916	1,902—1,913
N—O, Å	1,228—1,246	1,210—1,252*	1,20—1,32*
∠O—N—O, °	119,5—119,9	116,0—119,1*	115,7—127,1*

* Одна нитрогруппа статистически разупорядочена по двум позициям, а вторая по четырем.

μ_3 -мостиковым гидроксогруппам. Атомы азота образуют одну из граней координационного октаэдра, таким образом, нитрогруппы находятся в *гран*-положении. Геометрия нитрогрупп стандартная. Если не рассматривать разупорядоченные нитрогруппы, то $N-O_{cp}$ 1,24 Å, $\angle O-N-O_{cp}$ 119°. Для сравнения, в структуре $Na_3[Co(NO_2)_6]$ [8] аналогичные характеристики 1,23 Å и 118,5°.

Гидроксогруппы являются μ_3 -мостиковыми между атомами кобальта и свинца, расположенными по вершинам искаженного тетраэдра с ребрами 3,37—3,92 Å. Расстояния от атомов металлов до атомов кислорода: $Co-O$ 1,910—1,956 и $Pb-O$ 2,364—2,479 Å. Еще одна мостиковая группа одновременно задействована в координации трех атомов Pb — расстояния $Pb-O$ в интервале 2,340—2,458 Å.

Учитывая образование объемных комплексных катионов $[Pb_3(OH)_4Co(NO_2)_3]^{2+}$, включающих наиболее "тяжелые" атомы (имеется в виду их рассеивающая способность), можно рассмотреть взаимное расположение таких фрагментов, точнее их центров тяжести. Для проведения анализа был использован метод трансляционных подрешеток, предложенный в [9]. Все вычисления проведены с помощью программы [10]. Установлено, что в случае I подрешетка образована пересечением семейств плоскостей $\{1\ 1\ 0\}$, $\{-1\ 1\ 0\}$, $\{0\ 0\ 2\}$. Детерминант матрицы, составленной из этих индексов, равен 4, что совпадает с числом формульных единиц в элементарной ячейке. Подрешетка построена на векторах: $a_T = a/2 + b/2$, $b_T = -a/2 + b/2$, $c_T = c/2$. Метрики подъячейки: $a_T = b_T = 8,57$, $c_T = 6,08$ Å, $\alpha_T = \beta_T = 90^\circ$, $\gamma_T = 60,7^\circ$ — позволяют рассматривать ее как псевдогексагональную в направлении вектора c_T . На рис. 3 дана проекция структуры в этом направлении.

В структуре II подрешетка образована пересечением семейств плоскостей $\{1\ 0\ 2\}$, $\{1\ 0\ -2\}$, $\{0\ 2\ 0\}$. Детерминант матрицы равен $Z = 8$. Подрешетка построена на векторах: $a_T = b/2$, $b_T = a/2 - c/4$, $c_T = a/2 + c/4$. Проекция кристаллической решетки в направлении вектора a_T показана на рис. 4. Метрики подъячейки — $a_T = 7,29$, $b_T = c_T = 7,48$ Å, $\alpha_T = 105,1$, $\beta_T = \gamma_T = 90^\circ$. Можно отметить большое сходство метрик подъячейки с обнаруженной в структуре $[Pb_3(OH)_4Co(NO_2)_3](NO_3)(NO_2) \cdot 2H_2O$ [5]: $a_T = b_T = 7,67$, $c_T = 7,27$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 108,7^\circ$.

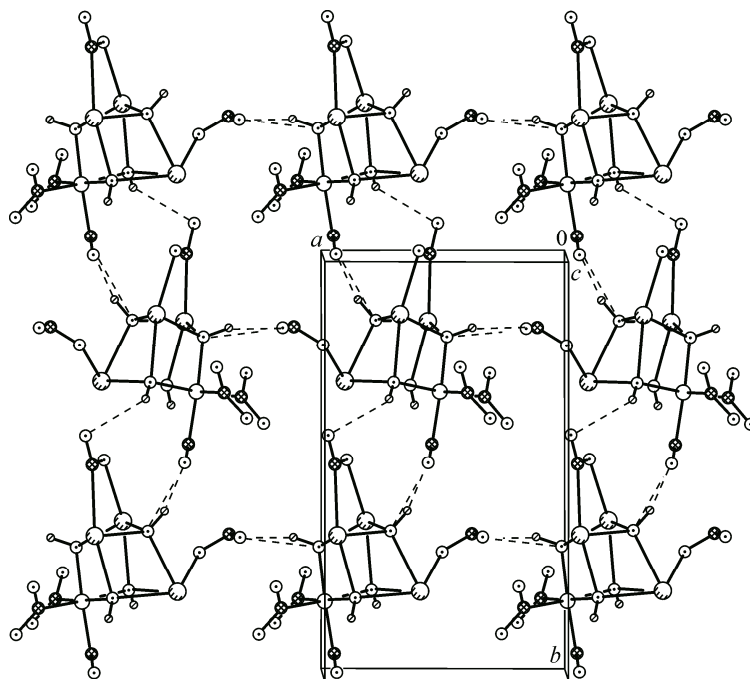


Рис. 3. Псевдогексагональный мотив упаковки структуры $[Pb_3(OH)_4Co(NO_2)_3](NO_2)_2$ (I) в направлении оси z . Центры тяжести комплексных катионов следуют узлам сетки:

$$a_T = 8,57, \gamma_T = 60,7^\circ$$

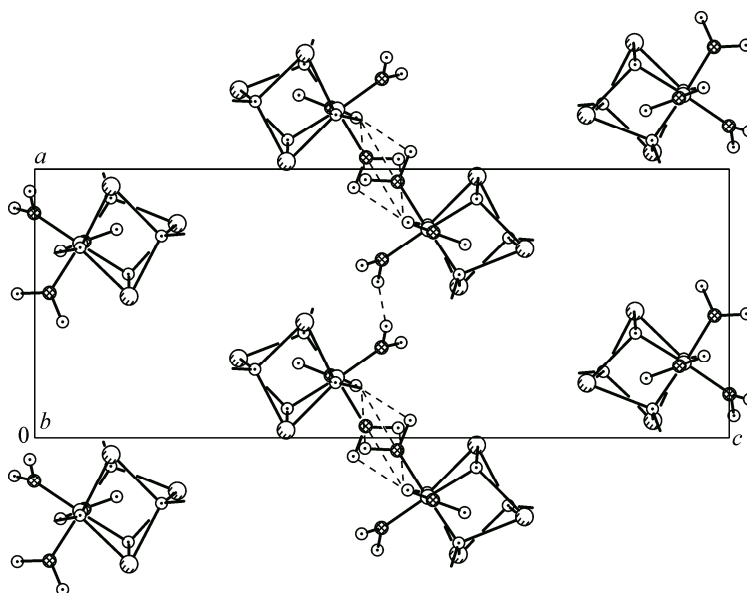


Рис. 4. Мотив упаковки катионов в структуре $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_2)_2$ (II). Показаны кратчайшие контакты O...O

Таким образом, вместе с данными [5], можно сделать вывод об устойчивом образовании катиона $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3]^{2+}$ в нитритно-нитратных растворах и возможности получения других фаз с его участием.

Авторы выражают благодарность инженеру-исследователю Д.А. Пирязеву за помощь при проведении отбора кристаллов для рентгеноструктурных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.
2. Inorganic Crystal Structure Database. / ICSD, Release 2014, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein–Leopoldshafen, Germany, 2014.
3. Храненко С.П., Куратьева Н.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 4. – С. 818 – 822.
4. Панченко А.В., Громилов С.А. // XXXIII Научные чтения им. ак. Н.В. Белова. Тез. докл. конф. Н. Новгород, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2014. – С. 121 – 122.
5. Храненко С.П., Куратьева Н.В., Корольков И.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 3. – С. 643 – 645.
6. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
7. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. – 1996. – **29**. – P. 301 – 302.
8. Figgis B.N., Sobolev A.N. // Acta Cryst. – 2001. – **C57**. – P. 885 – 886.
9. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
10. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.