

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_3)(\text{NO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ С. П. Храненко<sup>1</sup>, Н. В. Куратьева<sup>1,2</sup>, И. В. Корольков<sup>1,2</sup>,  
С. А. Громилов<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: grom@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 17 марта 2015 г.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристалла определено строение  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_3)(\text{NO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллографические характеристики:  $a = 8,9414(4)$ ,  $b = 14,5330(5)$ ,  $c = 24,9383(9)$  Å,  $V = 3240,6(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $Pbca$ ,  $Z = 8$ . Атомы Co(III) имеют слабо искаженную октаэдрическую координацию, образованную тремя атомами азота, принадлежащими нитрогруппам (Co—N<sub>ср</sub> 1,91 Å), и тремя атомами кислорода, принадлежащими гидроксо-группам (Co—O<sub>ср</sub> 1,93 Å). Гидроксо-группы являются  $\mu_3$ -мостиковыми между атомами металлов. Проведен анализ геометрических характеристик, определен мотив упаковки.

DOI: 10.15372/JSC20160324

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

Биметаллические комплексные соли представляют не только кристаллохимический интерес, они могут быть использованы для получения наноразмерных материалов. Так, в работе [1] при термическом разложении солей  $\text{Pb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]_2$  при температуре всего 250 °С был получен сплав  $\text{Pb}_{0,95}\text{Co}_{0,05}$ . При использовании порошков чистых металлов фазу такого состава удастся получить при гораздо более высокой температуре 800 °С. В указанной работе был описан способ получения  $[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]_2$ . В основе строения centrosymmetric нейтрального комплекса лежит искаженный куб, в вершинах которого располагаются 2 атома кобальта, 2 атома свинца и 4 атома кислорода, принадлежащие гидроксо-группам. Последние выполняют мостиковые функции. В литературе известно ограниченное число структур, в основе которых лежат подобные фрагменты. Можно указать несколько структур с участием органических лигандов [2]: CESSOX, CIPBIM, JEGTEV, PARZAL, PARZER, PERPUX, QINBUK, TAQZAM, VAGLAQ, WEZBUA. Среди неорганических фаз единственный пример —  $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_4$  [3, 4].

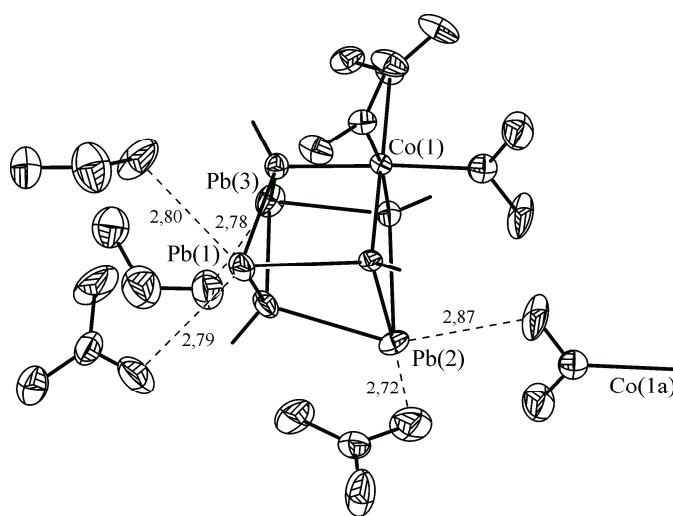
Для изучения возможности образования свинец- и кобальтсодержащих фаз из нитритно-нитратных растворов был проведен синтез, в котором, в отличие от [1], вместо  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  был использован  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ХЧ. Другие исходные реагенты —  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ХЧ и  $\text{NaNO}_2$  ХЧ. Кристаллический продукт получали выдерживанием смесей водных растворов указанных реагентов в закрытом эксикаторе без доступа воздуха над твердым NaOH в течение определенного времени. Исходную концентрацию солей по металлам брали в пределах 0,05—0,07 М. Исследовали реакционные смеси водных растворов  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NaNO}_2$  в мольном соотношении 1:3:3. Исходный раствор готовили смешиванием свежеприготовленных водных раство-

ров реагентов. Выделение кристаллических осадков наблюдали через 2—3 суток. В результате образовались два типа кристаллов — бесцветные пластинки и светло-оранжевые ромбические призмы. Выделившийся кристаллический осадок отсасывали на стеклянном фильтре, промывали минимальным количеством воды, затем ацетоном и сушили на воздухе.

Как показало рентгеноструктурное исследование (дифрактометр Bruker APEX DUO,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор), бесцветные пластинки оказались моноклинными кристаллами  $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_4$  [3, 4]. Кристаллографические данные (интервал  $2,80 < \theta < 30,51^\circ$ , температура 297(2) К) для кристаллов второго типа (светло-оранжевые ромбические призмы):  $a = 8,9414(4)$ ,  $b = 14,5330(5)$ ,  $c = 24,9383(9)$  Å,  $V = 3240,6(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $Pbca$ ,  $Z = 8$ . Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении. Установлено, что структурная формула изученной фазы —  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_3)(\text{NO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Молекулярный вес 1030,62 а.е.м.,  $d_{\text{выч}} = 4,225$  г/см<sup>3</sup>. Атомы водорода гидроксо-групп заданы геометрически с ограничением длины связи O—H на 0,98 Å, тогда как атомы H молекул воды не локализованы. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [5]. Одна из координированных к Co(III) нитро-групп разупорядочена по двум положениям — вращение вокруг связи Co—N с примерно половинным заполнением позиций. Также разупорядочен внешнесферный анион  $\text{NO}_2^-$ , по трем положениям примерно по трети заполнения позиции в каждом случае. При окончательном полноматричном уточнении 270 структурных параметров значения факторов расходимости для 4947 экспериментальных отражений  $R_1 = 5,06$ ,  $wR_2 = 7,36$  %, а для 3920 отражений с  $I \geq 2\sigma(I)$  —  $R_1 = 3,27$ ,  $wR_2 = 6,94$  %. Полнота сбора ( $2\theta \leq 25,25^\circ$ ) — 99,7 %,  $S$ -фактор по  $F^2$  — 1,022. Координаты атомов и тепловые параметры атомов депонированы в банк структурных данных ICSD [3] под номером 429370.

Рентгенографическое исследование синтезированного продукта (дифрактометр Shimadzu 7000,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) показало, что соотношение образовавшихся фаз  $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_4$  и  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_3)(\text{NO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  составляет 35/65 вес.%. Полнопрофильное уточнение проведено по программе Powder Cell [6].

В построении изученной структуры участвуют катионы  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3]^{2+}$  (см. рисунок), нитрат-анионы, нитрит-анионы и молекулы кристаллизационной воды. Атомы Co(III) имеют слабо искаженную октаэдрическую координацию, образованную тремя атомами азота, принадлежащими нитрогруппам (Co—N 1,905(5)—1,920(5), Co—N<sub>ср</sub> 1,91 Å), и тремя атомами кислорода, принадлежащими гидроксо-группам (Co—O 1,911(4)—1,948(4), Co—O<sub>ср</sub> 1,93 Å).



Строение катиона  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3]^{2+}$ . Показаны наиболее короткие межионные контакты Pb...O

Атомы азота образуют одну из граней координационного октаэдра, таким образом, нитрогруппы находятся в *гран*-положении. Практически такой же полиэдр описан в [1] для  $[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]_2$ :  $\text{Co}-\text{O}_{\text{cp}}$  1,94,  $\text{Co}-\text{N}_{\text{cp}}$  1,90 Å. Можно отметить, что расстояния  $\text{Co}-\text{N}$  заметно меньше значения 1,97 Å в структуре  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  [7], когда в координационном окружении атома кобальта участвуют 6 нитрогрупп. Геометрия нитрогрупп стандартная, значения расстояний  $\text{N}-\text{O}$  лежат в интервале 1,20(2)—1,32(2) Å ( $\text{N}-\text{O}_{\text{cp}}$  1,24 Å), а углов  $\angle\text{O}-\text{N}-\text{O}$  115,5(12)—127,1(14) ( $\angle\text{O}-\text{N}-\text{O}_{\text{cp}}$  118,5°). Для сравнения, в структуре  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  [7] аналогичные средние характеристики 1,23 Å и 118,5°.

Гидроксо-группы являются  $\mu_3$ -мостиковыми между атомами металлов. Расстояния  $\text{Pb}-\text{O}$  лежат в интервале 2,375(5)—2,470(5) Å ( $\text{Pb}-\text{O}_{\text{cp}}$  2,42 Å) и хорошо коррелируют с аналогичными в  $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_4$  [3, 4]. Дополнительно в окружение атомов свинца входят атомы кислорода, принадлежащие нитрат- и нитрит-анионам, а также нитро-группе. Молекулы кристаллизационной воды в этом окружении не участвуют. Расстояния  $\text{Pb}\dots\text{O}$  указаны на рисунке.

Упаковку структуры  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NO}_3)(\text{NO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в целом можно охарактеризовать следующим образом. Учитывая образование объемных комплексных катионов  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4\text{Co}(\text{NO}_2)_3]^{2+}$ , включающих наиболее "тяжелые" атомы, логично рассматривать взаимное расположение именно таких фрагментов. Был использован метод трансляционных подрешеток, предложенный в [8]. Все вычисления проведены с помощью программы [9]. Установлено, что подрешетка образована пересечением семейств плоскостей  $\{1\ 0\ 2\}$ ,  $\{1\ 0\ -2\}$ ,  $\{0\ 2\ 0\}$ . Детерминант матрицы, составленной из этих индексов, равен 8, что совпадает с числом формульных единиц в элементарной ячейке. Подрешетка построена на векторах:  $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2$ ,  $\mathbf{b}_T = \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{c}_T = \mathbf{a}/4 + \mathbf{b}/4$ . Метрики подъячейки —  $a_T = b_T = 7,67$ ,  $c_T = 7,27$  Å,  $\alpha = \beta = 90$ ,  $\gamma = 108,7^\circ$  — позволяют рассматривать ее как псевдогексагональную в направлении вектора  $\mathbf{c}_T$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Храненко С.П., Куратьева Н.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2015. – 56, № 4. – С. 818 – 822.
2. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – B58, N 3. – P. 380 – 388.
3. Inorganic Crystal Structure Database. / ICSD, Release 2015, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2015. – N 80213.
4. Grimes S.M., Johnston S.R., Abrahams I. // J. Chem. Soc. Dalton Transactions, Inorg. Chem. – 1995. – P. 2081 – 2086.
5. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. – 1996. – 29. – P. 301 – 302.
6. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – A64, N 1. – P. 112 – 122.
7. Figgis B.N., Sobolev A.N. // Acta Cryst. – 2001. – C57. – P. 885 – 886.
8. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – 27, № 3. – С. 164 – 167.
9. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – 56, № 6. – С. 1013 – 1018.