

УДК 541.49;548.3;548.73;541.12.034

Е.В. БОЛДЫРЕВА, С.Л. КУЗЬМИНА, П.Б. НОВИКОВ, Г. АХСБАХС

**АНИЗОТРОПИЯ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ ДО 4,0 ГПа**

Методом порошковой дифрактометрии в алмазных наковальнях исследованы изменения параметров элементарной ячейки [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> как функции гидростатического давления. Давление до 4,0 ГПа не вызывает фазовых переходов, но приводит к анизотропному искажению структуры. Максимальное сжатие структуры наблюдалось в направлении, перпендикулярном плоскостям оксалат-ионов и NO<sub>2</sub>-лигандов.

**ВВЕДЕНИЕ**

Данная работа является продолжением исследований влияния гидростатического давления на кристаллические структуры ряда нитро- и нитрито-пентааммиакатов кобальта(III) [1—6]. Изучение анизотропии сжатия структуры полезно для лучшего понимания роли специфических взаимодействий (в частности, водородных связей) в отклике структуры на различные внешние воздействия [4—8]. Исследование [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в ряду нитроаммиакатов представляет особый интерес, так как это — единственный известный на сегодня пример нитропентааммиаката кобальта(III), не претерпевающего в твердом состоянии под действием света связевой нитро-нитрито фотоизомеризации [9].

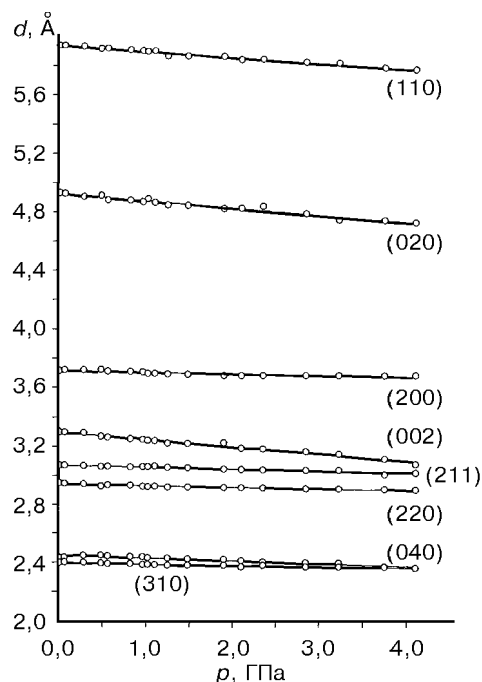
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> синтезировали по стандартной методике [10]. Однородное гидростатическое давление создавалось в алмазных наковальнях конструкции Национального Бюро Стандартов США [11]. В качестве передающей давление жидкости использовали смесь метанол—этанол—вода в соотношении 16:3:1 [12]. Давление оценивали с точностью до 0,05 ГПа по сдвигу полосы флюоресценции рубина [13]. Каждое значение давления контролировалось как минимум дважды: до начала дифракционного эксперимента и после его завершения. Дифракционная картина как функция давления исследовалась сначала при повышении, а затем при понижении давления.

Первичные данные получали и обрабатывали по методике, описанной в [1]. Дифракционная картина регистрировалась на фотопленку в технике Дебая—Шерера. Использовалось MoK<sub>β</sub>-излучение, фокусируемое изогнутым кристаллом-монохроматором кварца. Расстояние между линиями на фотопленке измеряли при помощи специального устройства, совмещающего измерительный микроскоп и десятичный микрометр с ценой деления 1 мкм. Относительные интенсивности линий оценивали визуально. Межплоскостные расстояния рассчитывали по оригинальной программе PULVER Марбургского университета. Индексирование линий

Рис. 1. Изменение межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$   $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{C}_2\text{O}_4$  при изменении гидростатического давления

при нормальном давлении проводили на основе структурных данных, полученных ранее в ходе монокристалльного структурного исследования [9]. При индентировании дифрактограмм, полученных при повышенных давлениях, учитывали прежде всего необходимость сохранения плавного характера изменения межплоскостных расстояний с ростом давления (рис. 1), а также относительную интенсивность линий. Параметры элементарной ячейки рассчитывали по 8 наиболее интенсивным линиям (110), (020), (200), (002), (211), (220), (040) и (310) при помощи программы ULM [14].



#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены изменения параметров и объема элементарной ячейки  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{C}_2\text{O}_4$  как функции гидростатического давления. В исследованной области давлений (до 4,1 ГПа) не наблюдалось никаких особенностей, позволяющих предположить существование фазовых переходов. При снятии нагрузки не наблюдалось никаких явлений гистерезиса. Относительное изменение объема на единицу давления в случае оксалата было меньше, чем при сжатии  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{XY}$  [3] и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$  [1] ( $\text{XY} = 2\text{Cl}^-, 2\text{Br}^-, \text{Cl}(\text{NO}_3^-)$ ) (табл. 2). Формальная аппроксимация зависимости объема от давления уравнением Бирча—Мурнагама (Birch—Murnaghan) [15]:

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - B') \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}$$

дает значения объемного модуля  $B_0$ , заметно большие, чем значения, полученные для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{XY}$  [3] и особенно для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$  [1] ( $\text{XY} = 2\text{Cl}^-, 2\text{Br}^-, \text{Cl}(\text{NO}_3^-)$ ) (табл. 1). Поскольку значение

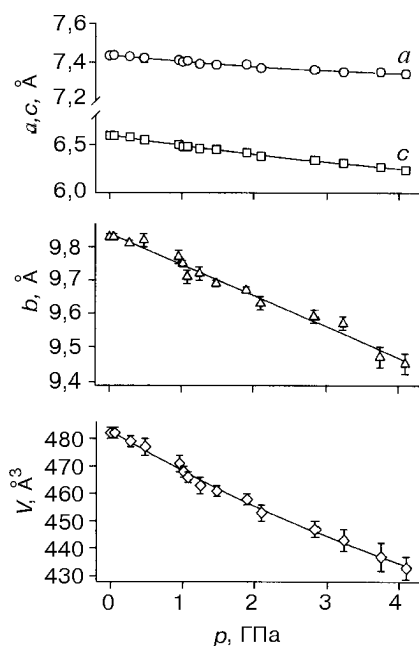


Рис. 2. Изменение параметров и объема элементарной ячейки  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{C}_2\text{O}_4$  при изменении гидростатического давления

Т а б л и ц а 1

Значения параметров  $B_0$  и  $B'$  в уравнении Бирча—Мурнагама для ряда нитро- и нитрито-пентааммиакатов кобальта(III)

Соединение	$B_0$ , ГПа	$B'$ , ГПа
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{C}_2\text{O}_4$	28	5
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$	12	10
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$	9	13
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$	8	15
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$	16	7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$	16	4

объемного модуля  $B_0$  обратно пропорционально сжимаемости, данный результат означает меньшую сжимаемость оксалата по сравнению с  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{XY}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$  ( $\text{XY}=\text{2Cl}^-, \text{2Br}^-, \text{Cl}(\text{NO}_3)^-$ ). Значение производной объемного модуля по давлению  $B'$ , характеризующее изменение сжимаемости с ростом давления, заметно меньше, чем значения для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$  ( $\text{XY}=\text{2Cl}^-, \text{2Br}^-, \text{Cl}(\text{NO}_3)^-$ ), и сопоставимо со значениями для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{XY}$  [1, 3].

Поскольку структура оксалата ромбическая [9], направления главных

осей тензора деформации совпадали с направлением кристаллографических осей и не изменялись по мере роста давления. Как и в случае сжатия  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{XY}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$  ( $\text{XY}=\text{2Cl}^-, \text{2Br}^-, \text{Cl}(\text{NO}_3)^-$ ), деформация структуры оксалата была анизотропна, но направлений, в которых структура растягивалась бы при интегральном уменьшении объема, как это происходило в случае  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ), не наблюдалось (рис. 3). Максимальное сжатие ( $\approx 1,3\%$ /ГПа) структуры оксалата наблюдалось вдоль кристаллографической оси  $c$ , перпендикулярно плоскости нитрогруппы и плоскости оксалат-иона. Минимальное сжатие структуры ( $\approx 0,3\%$ /ГПа) наблюдалось вдоль кристаллографической оси  $a$ , совпадающей с направлением оси комплексного катиона (*транс*- $\text{NH}_3\text{—Co—NO}_2$ ) и оси оксалат-аниона.

В целом линейная деформация кристаллической структуры оксалата в направлениях различных связей в комплексном катионе (рис. 4, а) заметно меньше, чем линейная деформация в направлении тех же связей в кристаллических структурах пентаамминкобальт(III) дихлорида, дибромида и хлорид-нитрата при том же давлении (2 ГПа) (см. рис. 4, б), а также меньше, чем линейная деформация в направлениях тех же связей при сжатии структур нитрито-комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ) (см. рис. 4, в) [1, 3]. Различия в значениях линейной деформации в направлениях разных связей в случае оксалата были также заметно меньше, чем в других ранее изученных комплексах.

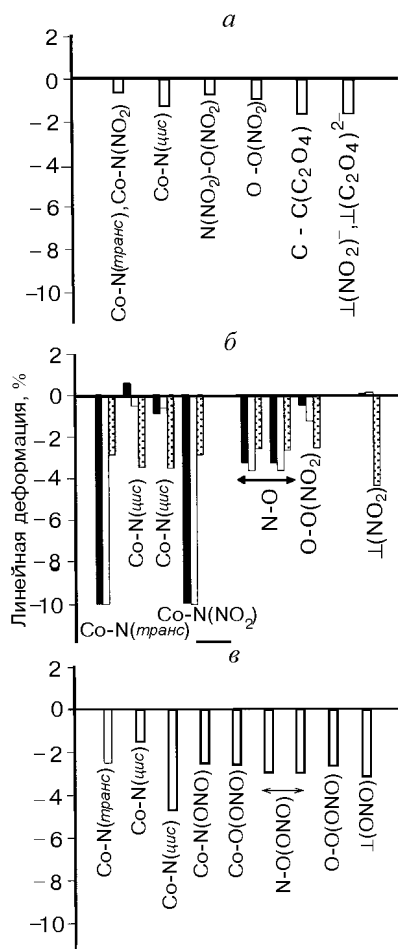
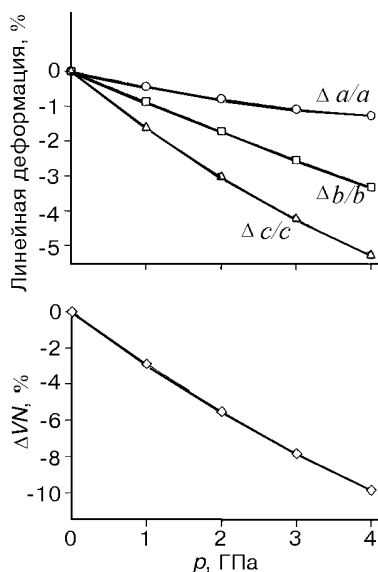
Т а б л и ц а 2

Сравнение линейной деформации вдоль главных осей тензоров деформации при гидростатическом сжатии до 1,0 ГПа для ряда нитро- и нитрито-пентааммиакатов кобальта(III)

Соединение	$\Delta l_1/l_1, \%$	$\Delta l_2/l_2, \%$	$\Delta l_3/l_3, \%$	$\Delta V/V, \%$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{C}_2\text{O}_4$	-0,4	-0,9	-1,6	-2,9
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$	-1,3	-1,3	-2,4	-4,9
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$	+0,03	-0,6	-5,7	-6,3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$	+0,3	-0,6	-5,7	-6,1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$	-0,8	-1,3	-2,6	-4,8
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$	-1,1	-1,6	-1,9	-4,5

Рис. 3. Относительная линейная деформация кристаллической структуры в направлении главных осей тензора деформации и относительное изменение объема  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] \cdot \text{C}_2\text{O}_4$  при изменении гидростатического давления

Меньшую сжимаемость кристаллической структуры оксалата по сравнению со сжимаемостью других ранее изучавшихся нитро- и нитрито-комплексов можно объяснить несколько более высокой плотностью структуры оксалата. Коэффициент упаковки, характеризующий интегральную, усредненную по объему плотность структуры, для оксалата равен 0,74 (рассчитан по программе КРАСК [16]). Для сравнения — коэффициенты упаковки  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$  ( $\text{XY} = 2\text{Cl}^-, 2\text{Br}^-, \text{Cl}^-(\text{NO}_3^-)$ ) составляют 0,70; 0,72; 0,68 соответственно [17]. В то же время такая интегральная характеристика как коэффициент упаковки не все-



гда достаточна для прогнозирования относительной сжимаемости структур. Примером тому может служить сравнение сжимаемости дихлорида, дибромида и хлорид-нитрата нитропентааммиаков кобальта(III). Существенным является также пространственное распределение "свободного объема" в структуре. В  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] \cdot \text{C}_2\text{O}_4$  окружение комплексного катиона более плотное, чем в других солях ряда нитропентааммиаков кобальта(III): короче контакты с соседними атомами, в частности с атомами, участвующими в образовании водородных связей. Над и под нитрогруппами в комплексных катионах расположены оксалат-анионы; вблизи нитрогрупп в структуре  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] \cdot \text{C}_2\text{O}_4$  значительно меньше "пустого пространства", чем в структурах других ранее изученных нитроаммиаков [9]. Можно предположить, что сравнительно небольшие (по сравнению с другими нитро-комплексами) различия значений линейной деформации структуры в направлениях раз-

Рис. 4. Относительная линейная деформация кристаллической структуры  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] \cdot \text{C}_2\text{O}_4$  (а),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$ ,  $\text{XY} = 2\text{Cl}^-, 2\text{Br}^-, \text{Cl}^-(\text{NO}_3^-)$  (б),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$  (в) в выделенных направлениях (направлениях связей в комплексном катионе или в оксалат-анионе перпендикулярно плоскости нитролиганда или плоскости оксалат-аниона) при изменении гидростатического давления до 2 ГПа

личных связей комплексного катиона обусловлены большей плотностью упаковки и более короткими контактами катиона с атомами кристаллического окружения.

То, что максимальное сжатие структуры  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{C}_2\text{O}_4$  наблюдалось в направлении, перпендикулярном плоскости, в которой расположены нитролиганды и оксалат-анионы, согласуется с существующими представлениями об анизотропии сжатия слоистых структур — максимальное сжатие часто наблюдали в направлении, перпендикулярном слоям [15]. Максимальное сжатие структуры в направлении, перпендикулярном плоскости нитрогруппы, ранее наблюдали при повышении давления в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  [1, 2]. В то же время структуры  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) под давлением даже слегка растягиваются в направлении, перпендикулярном плоскости  $\text{NO}_2$ -лиганда [2, 4—6].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе методом порошковой дифрактометрии в алмазных наковальнях исследованы изменения параметров элементарной ячейки  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{C}_2\text{O}_4$  как функции гидростатического давления. Давление до 4,0 ГПа не вызывает фазовых переходов, но приводит к анизотропному искажению структуры. Максимальное сжатие структуры наблюдалось в направлении, перпендикулярном плоскостям оксалат-ионов и  $\text{NO}_2$ -лигандов.

Для лучшего понимания взаимосвязи особенностей кристаллической структуры  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{C}_2\text{O}_4$  и анизотропии ее сжатия при повышении давления необходимо в дальнейшем дополнить измерения изменений параметров ячейки как функции давления полным рентгеноструктурным анализом, дающим информацию и об изменении атомных координат, для чего провести исследования структуры при повышенном давлении монокристалльным методом подобно тому, как это было уже сделано ранее для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  [2] и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  [4—6].

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке фонда Александра Гумбольдта (ФРГ), Министерства науки ФРГ (грант RUS-131-97) и программы "Университеты России" (грант Госкомвуза ЗН-34-94).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boldyreva E.V., Ahsbahs H., Uchtmann H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1994. – **98**, N 5. – P. 738 – 745.
2. Boldyreva E.V., Naumov, D.Yu., Ahsbahs H. // Z. Krist., Suppl. Issue. – 1996. – **B11**. – S. 76.
3. Болдырева Е.В., Кузьмина С.Л., Ахсбахс Г. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 3. – С. 424 – 432.
4. Болдырева Е.В., Наумов Д.Ю., Ахсбахс Г. // Там же. – С. 433 – 447.
5. Boldyreva E.V., Ahsbahs H., Naumov D.Yu., Kutoglu A. // Acta Crystallogr. – 1998. – **C54**. – P. 1378 – 1383.
6. Boldyreva E.V., Naumov D.Yu., Ahsbahs H. // Ibid. – 1998. – **B54**. – P. 798 – 808.
7. Boldyreva E.V., Kivikoski J., Howard J.A.K. // Ibid. – 1997. – **B53**. – P. 394 – 404.
8. Boldyreva E.V., Kivikoski J., Howard J.A.K. // Ibid. – P. 405 – 414.
9. Новиков П.Б., Наумов Д.Ю., Болдырева Е.В., Подберезская Н.В. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 3. – С. 412 – 423.
10. Mäueler G. // Prax. Naturwiss. Chem. Köln. – 1981. – **3**. – P. 81 – 86.
11. Weir C.E., Block S., Piermarini G.J. // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1965. – **69C**. – P. 275 – 281.
12. Piermarini G.J., Block S., Barnett J.D. // J. Appl. Phys. – 1973. – **44**. – P. 5377 – 5382.
13. Mao H.K., Xu J., Bell P.M. // J. Geophys. Research. – 1986. – **91**. – P. 4673 – 4676.
14. Brüggemann R., Müller B., Debaerdemaeker T. et al. // Программный комплекс для рентгеновской кристаллографии ULM. – 1992. – Университет Ульма (Германия).

15. Hazen R., Finger L. // Comparative crystal chemistry. Temperature, pressure, composition and the variation of crystal structure. – Wiley, 1982.
16. Вировец А.В., Подберезская Н.В. // Кристаллография. – 1992. – 37, № 4. – С. 1017 – 1019.
17. Boldyreva E.V. // Reactivity of solids. Past, present, future / Ed. V.V. Boldyrev, IUPAC Series Chemistry for the 21st Century. – Blackwells, 1996. – P. 141 – 184.

*Институт химии твердого тела  
и механохимии СО РАН  
Новосибирский государственный  
университет  
Институт минералогии  
и Центр материаловедения  
Марбургского университета  
(Германия)  
E-mail: elena@solid.nsc.ru*

*Статья поступила  
18 августа 1998 г.*

---