

Synthesis and Molecular Structure of $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{Urea})_4]$

Tadjarodi, A. - Taeb, A.

Iran University of Science & Technology, Tehran, Iran

Key Words : *Synthesis, Molecular Structure, Cadmium Nitrate, Urea*

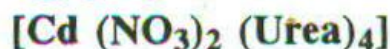
Abstract : $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{urea})_4]$ was synthesized by reaction of cadmium nitrate and urea under certain conditions. The dimensions of used crystal were $0.47 \times 0.40 \times 0.58$ mm. The molecular structure has been determined by SHELX-86 program. This complex crystalizes in monoclinic space group $P2_1/a$ with two molecules per unit cell. Lattice parameters of this compound are :

$$a=7.6060 \text{ \AA} \quad b=12.7740 \text{ \AA} \quad c=9.0370 \text{ \AA} \quad \beta=114.07^\circ$$

After last least - square cycle , the final R and R_w values are 0.0556 and 0.0685 , respectively. According to IR and molecular structure studies, urea molecule is coordinated through oxygen.

بژوهشی

تهیه و مطالعه ساختار مولکولی کمپلکس



آزاده تجردی - عباس طائب

دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده: از اثر اوره بر محلول اشباع کادمیوم نیترات در دمای 60°C ، کمپلکسی با فرمول $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{urea})_4]$ به دست آمد. ساختار مولکولی این کمپلکس به روش پراش سنجی تک بلور پرتو ایکس تعیین شده است. بلورهای این کمپلکس در سیستم بلوری تک میل با گروه فضایی $P2_1/a$ با دو مولکول در یاخته یک متبلور می‌شود. پارامترهای یاخته یک عبارت‌اند از:

$$a = 7/6060 \text{ \AA}, b = 12/7740 \text{ \AA}, c = 9/0370 \text{ \AA}, \beta = 114/07^\circ$$

پس از تعیین ساختار، ثابتهای R و R_w به ترتیب تا میزان $0/0556$ و $0/0685$ کاهش یافت. افزون بر این، مطالعات تابش فرو-برخ و پراش سنجی، نتیجه یکسانی مبنی بر پیوند اوره از طریق اکسیژن به اتم کادمیوم را نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: تهیه، ساختار مولکولی، کادمیوم نیترات، اوره.

مقدمه

بر اساس مطالعات انجام شده، کمپلکس از کادمیوم نیترات و اوره تهیه نشده است [۱]. ولی از کادمیوم نیترات با پیریدین و بنزیمیدازول [۲]، دی متیل تیو اوره [۳]، تیو اوره [۴]، تری اتانول آمین [۵] و $13,9,5,1$ - تترا آزا سیکلو هگزادکان [۶]، کمپلکسهایی گزارش شده است. در این مقاله گزارشی از تهیه کمپلکس کادمیوم نیترات با اوره و تعیین ساختار مولکولی آن ارائه می‌شود.

فعالیت‌های تجربی

الف) تهیه کمپلکس

به ۳۰ mL محلول اشباع کادمیوم نیترات در آب، به تدریج اوره اضافه شد، تا زمانی که دیگر اوره به سختی در آب حل می‌شد. با کمی گرم کردن آن تا دمای 60°C محلول شفاف به دست آمد. محلول حاصل تا دمای محیط به تدریج سرد شد. در این مرحله محصول قابل توجهی به دست نیامد و تنها رسوبهای ریزی که به ته ظرف چسبیده بودند به چشم می‌خورد، که قابل جدا کردن نبود. محلول صاف شد، که پس از یک هفته، از محلول زیر صافی در دمای آزمایشگاه، بلورهای تشکیل شد، که تک بلورهای مناسبی برای بررسی به روش پراش سنجی پرتو ایکس بودند.

ب) بررسی طیف سنجی فرو سرخ

نتایج طیف سنجی فرو سرخ به قرار زیرند:

IR (KBr, cm^{-1}):

۳۲۵۰ (s); ۳۳۰۰ (s); ۱۵۸۳ (s); ۱۶۲۵ (s); ۱۴۶۵ (s); ۱۳۸۴ (s); ۱۱۴۹ (m); ۸۲۵ (m); ۷۰۰ (w).

ج) تعیین ساختار مولکولی

اندازه‌گیری کلیه شدتها با به کار بردن پراش سنج استو و تابش $\text{Mo-K}\alpha$ انجام گرفت. ساختار این کمپلکس با استفاده از برنامه کامپیوتری 86 - SHELX [v] و تابع پترسون، روشهای حداقل مربعات، تعیین و تصحیح شد. در این بررسی روش اندازه‌گیری omega scan به کار گرفته شد. در جدول ۱، داده‌های بلوری کمپلکس $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{urea})_4]$ آورده شده‌اند. مختصات اتمها، فواصل پیوندی، زوایای پیوندی و ضرایب دمایی به ترتیب در جدولهای ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱ پارامترها و داده‌های تجربی

فرمول شیمیایی: $C_4H_{16}O_{10}N_{10}Cd$

جرم مولکولی: ۴۷۶٫۶۴

ثابت‌های یاخته یک: $a = ۷٫۶۰۶۰ \text{ \AA}$

$b = ۱۲٫۷۷۴۰ \text{ \AA}$

$c = ۹٫۳۷۰ \text{ \AA}$

$\beta = ۱۱۴٫۰۷^\circ$

$V = ۸۰۱٫۶۸ \text{ \AA}^3$

سیستم بلوری: تک میل

گروه فضایی: $P2_1/a(14)$

تعداد مولکولها در یاخته یک: ۲

چگالی محاسبه شده: $۱٫۹۷ \text{ mg/m}^3$

ابعاد بلور (mm): $۰٫۴۷ \times ۰٫۴۰ \times ۰٫۵۸$

دما K: ۲۹۳ ± ۲

محدوده جمع‌آوری داده‌ها:

$$0 < 2\theta < 50 \quad 0 < h < 9 \quad 0 < k < 14 \quad -11 < l < 11$$

شیوه پیمایش: ω scan , $\Delta\omega = 1.2^\circ$

نسبت تعداد بازتابهای استاندارد به تناوب اندازه‌گیری آنها: $۳/۲۰۰$

تعداد بازتابهای اندازه‌گیری شده: ۱۷۰۸

بازتابهای مستقل: ۱۵۲۳

$F_o > 3\sigma |F_o|$: ۱۲۶۰

پرتو: Mo-K α

ضریب جذب (cm^{-1}): $۱۴٫۲۶$

ضریب خاموشی (استهلاک): $۰٫۰۱$

ضریبهای پراکندگی اتمها: International Tables (1974)

پارامترهای حداقل مربعها: ۱۳۹

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0.0556$$

$$R_w = \left[\frac{\sum_{hkl} W (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} F_o^2} \right]^{1/2} = 0.0685$$

تابع وزن: $0.7094/\sigma^2 |F_o|$

قله بیشینه در آخرین نقشه اختلاف فوریه ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$): $۰٫۴۴$

روش تعیین ساختار: Patterson

جدول ۲ پارامترهای X,Y,Z

اتم	x	y	z	B(A ²)
cd	0.000	0.000	0.000	7
O2	0.0738	0.1409	-0.1219	12
O3	0.1899	-0.1134	-0.0543	12
O11	0.2899	0.0396	0.2195	19
O12	0.4566	0.1480	0.4061	37
O13	0.1963	0.0877	0.4038	30
N1	0.3095	0.0921	0.3438	14
N21	0.0737	0.2856	-0.2529	16
N22	-0.0801	0.1392	-0.3964	22
N31	0.3193	-0.0244	-0.2034	25
N32	0.4022	-0.1945	-0.1320	20
C2	0.0209	0.1870	-0.2536	11
C3	0.2996	-0.1070	-0.1295	11

جدول ۳ طول پیوندی (A°)

اتم ۱	اتم ۲	فاصله	اتم ۱	اتم ۲	فاصله
Cd	O2	2.296	O12	N1	1.251
Cd	O3	2.236	O13	N1	1.191
Cd	O11	2.342	N21	C2	1.321
O2	C2	1.239	N22	C2	1.350
O3	C3	1.276	N31	C3	1.289
O11	N1	1.263	N32	C3	1.368

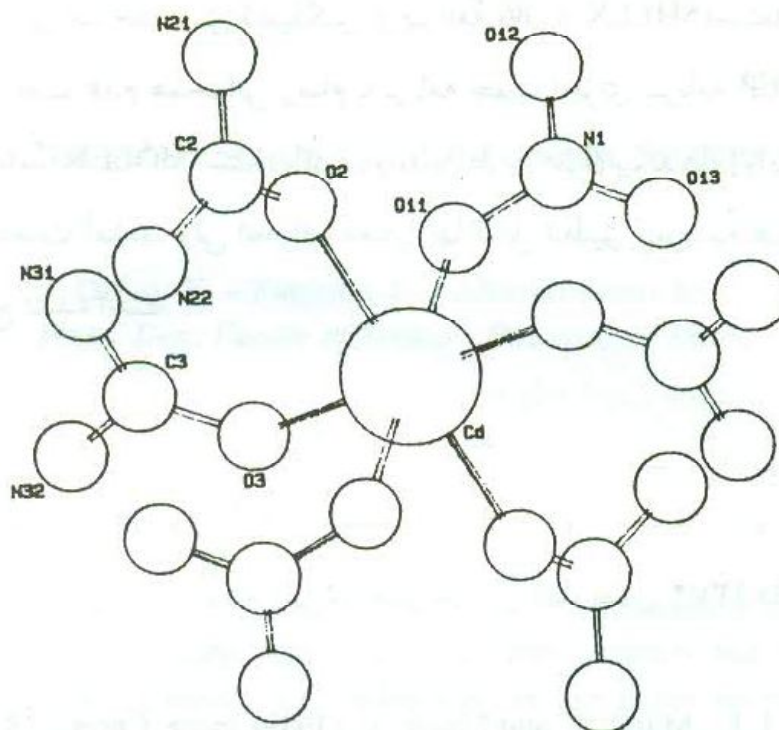
جدول ۴ زوایای پیوندی (درجه)

اتم ۱	اتم ۲	اتم ۳	زاویه	اتم ۱	اتم ۲	اتم ۳	زاویه
O2	Cd	O3	95.	O12	N1	O13	120.
O2	Cd	O11	84.	O2	C2	N21	118.
O3	Cd	O11	81.	O2	C2	N22	122.
Cd	O2	C2	141.	N21	C2	N22	119.
Cd	O3	C3	134.	O3	C3	N31	124.
Cd	O11	N1	126.	O3	C3	N32	117.
O11	N1	O12	117.	N31	C3	N32	118.
O11	N1	O13	122.				

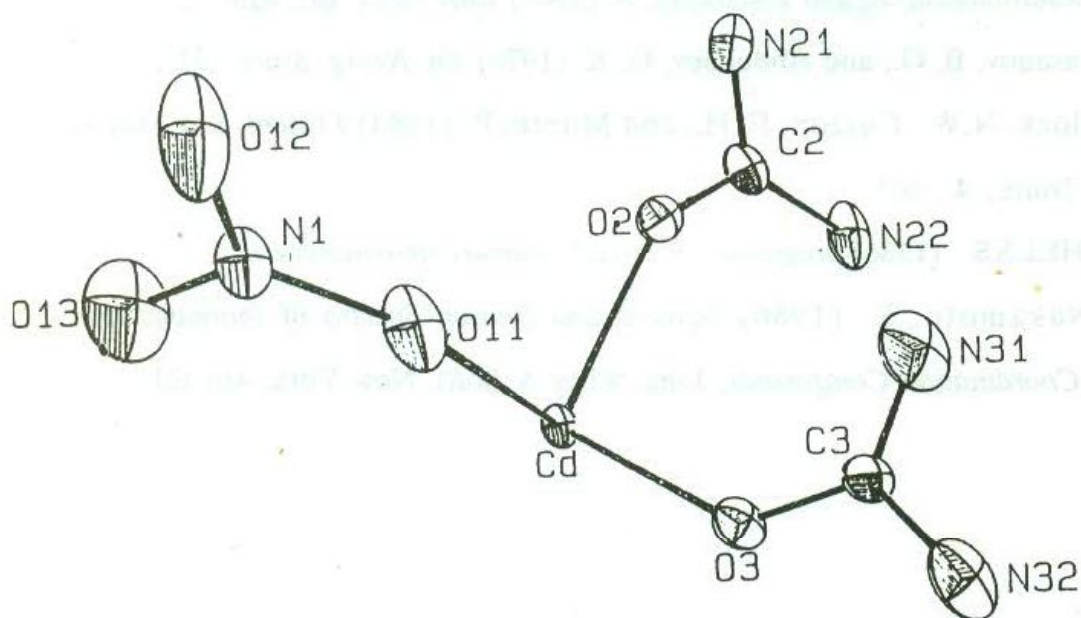
نتایج

ساختار مولکولی کمپلکس $[Cd(NO_3)_2(urea)_4]$ در شکل ۱ دیده می شود. عدد همارایی (کوئوردیناسیون) کادمیوم، شش است. اتم کادمیوم با چهار اتم اکسیژن از چهار مولکول اوره و دو اکسیژن از دو یون نیتрат احاطه شده است. در این کمپلکس یونهای نیترات به عنوان لیگاند یک دندانه عمل می کنند. این نتایج با نتایج حاصل از طیف سنجی فروسرخ، مطابقت دارد، زیرا در طیف فروسرخ این کمپلکس نوار جذبی مشاهده شده در 700 cm^{-1} به صورت دو تایی است، که فاصله بین آنها در حدود 10 cm^{-1} است. همچنین وجود جابه جایی ارتعاش کششی CO مولکول اوره از 1685 cm^{-1} (در مولکول اوره آزاد) به 1625 cm^{-1} در کمپلکس، نشان دهنده این است که مولکول اوره از طریق اکسیژن به کادمیوم متصل شده است [۸].

بلورهای این کمپلکس در سیستم بلوری تک میل (مونو کلینیک) و گروه فضایی $P2_1/a(14)$ با دو مولکول در یاخته یک متبلور می شوند. مقادیر نهایی R و R_w برای ۱۷۰۸ بازتاب به ترتیب $0/0556$ و $0/0685$ به دست آمده اند. تصویر ORTEP در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱ ساختار مولکولی کمپلکس $[Cd(NO_3)_2(urea)_4]$



شکل ۲ تصویر ORTEP کمپلکس $[Cd(NO_3)_2(urea)_4]$

برای تعیین ساختار این کمپلکس از برنامه 86 - SHELX استفاده شد. ولی متأسفانه به علت عدم همخوانی رسام با برنامه جهت اجرای برنامه ORTEP مجبور شدیم از برنامه MOLEN استفاده کنیم، و بدین طریق طول پیوندها، زوایای پیوندی، و تصاویر به دست آمدند. ولی انحراف معیار آنها قابل تطبیق نبود به همین علت در جدولها درج نشده است.

مراجع

- ۱- طائب، عباس - تجردی، آزاده - منطقی، فرانک؛ پروژه تحقیقاتی تهیه کمپلکسهای جدید از کادمیوم نیترات و شناسایی ساختار بلورین آنها، بهمن ۱۳۷۲ دانشگاه علم و صنعت ایران.
- 2 - Sessler, J. L., Mural, T. and Lynch, V. (1989) *Inorg. Chem.*, **28**, 1333.
- 3 - Rodesiler, P. F., Charles, N. G., and Griffith, E. A. H. (1983) *Acta Cryst. (C)*, **39**, 1350.
- 4 - Swaminathan, S., and Natarajan, S. (1967) *Curr. Sci.*, **36**, 513.
- 5 - Gasanov, B. G., and Abdullaev, G. K. (1976) *Zh. Neorg. Khim.*, **21**, 1631.
- 6 - Alock, N.W., Curzon, E. H., and Moore, P. (1984) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **4**, 605.
- 7 - SHELXS : (1986) *programs for crystal structure determination*.
- 8 - Nakamoto, K. (1986) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 4th Ed.