

В. Г. РАУ — В. И. БОНДАРЬ — Т. Ф. РАУ — С. В. СТЕПАНОВ

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕГРУППИРОВОК ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСНЫХ КАТИОНАХ С КАРБАМИДОМ

Abstract: (The Mathematical Modelling of the Rearrangement of the Hydrogen-Bonds in Cation-Carbamide Complex Compounds) This paper is the continuation of an article that was issued in the XVI. Volume of the Proceedings of the Teachers' Training College in Eger and was written on the structure of the monocrystals of the complex compounds of cations surrounded by carbamide molecule-ligands. The structural investigations reported in the above-mentioned paper and in the present one were performed at the Institute for Physics of the Teachers' Training College of Vladimir in the USSR.

В опубликованной ранее статье (1) венгерского сборника (г. Эгер) авторы, работавшие в педагогическом институте г. Владимира, поставили ряд задач по исследованию структур монокристаллов с карбамидом. Важно выяснить: 1. способ присоединения молекул карбамида к атомукомплексообразователю, 2. взаимодействие их с анионами, 3. конфигурацию молекул карбамида (рис. 1), 4 формы координационных полиэдров различных металлов в карбамидных комплексах, 5. влияние карбамидного аддукта на общее строение различных классов соединений. На некоторые из перечисленных проблем можно получить ответ в данной работе.

Было в частности установлено, что в октаэдрическом комплексном катионе  $[M(OCN_2H_4)_6]^+$ , где в качестве металла взяты атомы Co, Cr, Mg, Ni, Zn, Cu, образуются внутрикомплексные Н-связи типа  $N_i-H_i \dots O_j$  (между атомом азота одной из молекул карбамида и кислорода другой, соседней молекулы) двух видов: (а) плоскости молекул взаимно перпендикулярны, (б) плоскости совпадают, Эти эмпирические закономерности значительно огранич-

вают число возможных вариантов строения октаэдрического комплексного катиона в различных структурах и приводит к возможности создания обобщенной математической модели.

Задача перечисления всех геометрически возможных структур катионов  $[M(OCN_2H_4)_6]^+$  с последующим выявлением их точечной группы симметрии чрезвычайно похожа на математическую проблему получения различных цветовых решений "кости Рубика", тем более, что как в той, так и другой моделях переход от одной конфигурации к другой возможен при вращении отдельных частей структуры. Такая "комбинаторная" общность дала основание авторам данной работы условно называть октаэдрический комплексный катион "кристаллохимическим кубиком Рубика". В случае модели комплексного катиона перегруппировка происходит при повороте плоскости какой-либо карбамидной молекулы вокруг вектора  $M - O$  с разрывом одной внутрикислотной  $H$ -связи и последующим образованием другой связи, при соблюдении эмпирических правил: Одна молекула образует только одну  $H$ -связь и водородные связи не могут быть навстречу друг другу, т.е., если есть связь  $N_1 - H_1 \dots O_2$ , то не существует связи  $N_2 - H_2 \dots O_1$ . Однако, возможна сходимость двух и даже трех связей на одном атоме кислорода:  $N_1 - H_1 \dots O_j$ ,  $N_k - H_k \dots O_j$  и  $N_l - H_l \dots O_j$ . На рис. 2 изображен один из вариантов нашего "кубика", где штриховой линией обозначены внутрикислотные водородные связи.

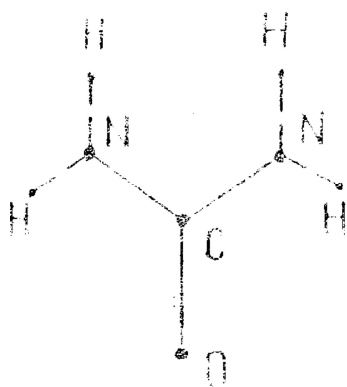


Рис. 1 Молекула карбамида

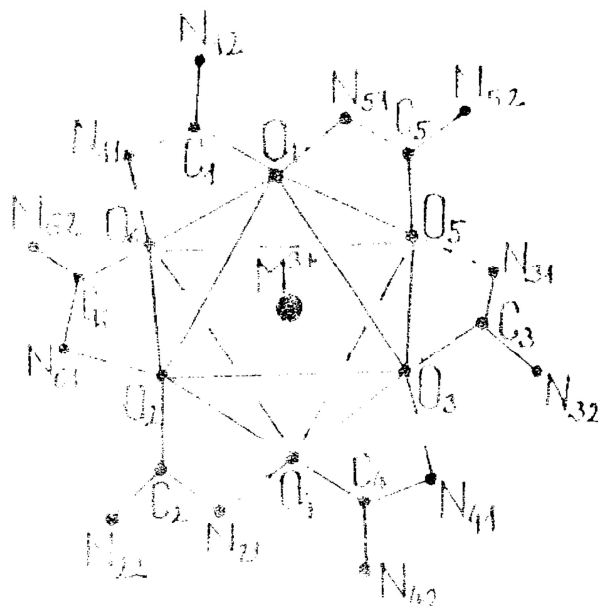
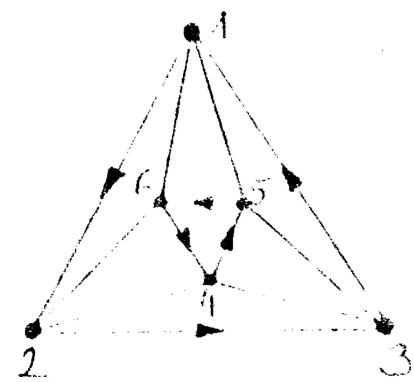
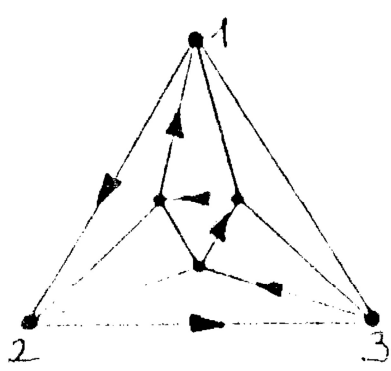
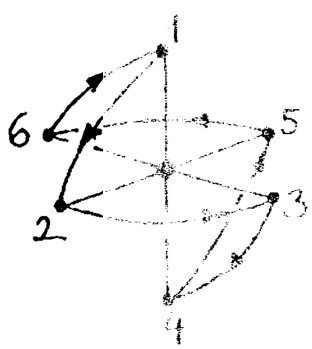


Рис. 2 Октаэдрический комплексный катион  $[M(OCN_2H_4)_6]^{3+}$

Для анализа перегруппированных вариантов представим катион в виде октаэдра, по ребрам которого стрелками отнесен ионизирование II связи от "донорной" молекулы карбамида к "акцепторной" (рис. 3). Краткая символическая запись какого либо варианта структуры может быть изображена графом, как реометрически (рис. 4), так и последовательностью цифр, образующих либо один цикл (а), либо несколько (б).



(а) 1234561  
(б) (1231)(4564)

Рис. 3 Кристаллохимический "кубик Рубика",

Рис. 4 а, б. Варианты структур с различными II-связями.

Таким образом, удастся формализовать задачу и, перебрав её на язык ЭВМ, перечислить все возможные варианты. Затем симметрические преобразования координат вершин октаэдра позволяют свести в один класс изоморфные структуры с определенным типом симметрии и выделить наиболее симметричные конфигурации, которые, по видимому, и являются наиболее устойчивыми (энергетически выгодными). Ограниченный объем статьи не позволяет представить здесь все варианты, поэтому приведем лишь некоторые примеры. Исследования, произведенные по литературным источникам (с использованием Кембриджского банка данных для кристаллических структур), показали, что в структурах наиболее часто встречаются комплексы с симметрией  $\bar{3}$  (ось третьего порядка с центром инверсии) и  $\bar{1}$  - с центром симметрии и 32 (ось трет-

ьего порядка с осями второго порядка), как это представлено ниже:

конфигурация:	симметрия	катион
(1231)(4564)	3	$\left[ \text{Cr} (\text{OCN}_2\text{H}_4)_6 \right]^{3+}$
(1231)(4564)	32	
1234561	3	не обнаружен
12(23562)45	1	$\left[ \text{Mg} (\text{OCN}_2\text{H}_4)_6 \right]^{2+}$

Нами не обнаружено ни одного катиона в реальных структурах, нарушающего модельные принципы его строения, изложенные выше. Более того, третья строка таблицы как бы "прогнозирует" высокосимметричный вариант, дает своеобразное "задание" химикам-аналитикам для поиска условий выращивания нового химического соединения.

Авторы благодарны Ю. Т. Стручкову -- руководителю структурной лаборатории ИХЭОС АН СССР за всестороннюю помощь в работе и Д. Патко -- руководителю кафедры физики Эгерского педагогического института за обсуждение статьи и помощь в подготовке её к публикации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Куркутова, Т. Ф. Рау: Структуры кристаллов с карбамидом. -- Acta Academiae Paedagogicae Agriensis-Nova Series tom XVI.