

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ХЛОРИДА КАДМИЯ(II) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Ю.Р. Гиниятуллина, ассистент

Научный руководитель: Т.Г. Черкасова, д.х.н., профессор
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

В последние годы большое внимание уделяется гибридным неорганическим-органическим молекулярным соединениям и материалам на их основе. Этот интерес вызван их необычным строением и возможным применением в таких областях, как катализ, молекулярные магниты, фотолюминесценция, электропроводность, сенсоры, оптика и др. [1]. К таким веществам относятся, в частности, соединения, в которых неорганическая часть состоит из галогенидов IIВ металлов, органическая представлена N-содержащими лигандами. Перспективны в этом плане металлосодержащие комплексы лактамов, которые играют важную роль в биологических процессах, а также находят применение в качестве фармакологических препаратов и эффективных средств защиты растений. Кроме того, известны соединения лактамов с солями тяжелых металлов, которые могут использоваться как катализаторы карбонилирования, причем каталитическая активность комплексных соединений, как правило, выше, чем простых солей [2]. Помимо этого, кадмий особенно подходит для синтеза комплексов с фотохимическими свойствами [3].

Координационные ϵ -капролактамосодержащие соединения хлорида кадмия(II) синтезировали из водных растворов 2 г $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и 0,99 г, 1,98 г ϵ -капролактама при мольных соотношениях $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ 1:1 и 1:2. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что при соотношении компонентов 1:1 образуется индивидуальное соединение **I**. При соотношении компонентов 1:2 образуется смесь соединения **II** и ϵ -капролактама (**IIa**). Выделенный из **IIa** монокристалл соединения **II**, согласно РСА имеет состав аналогичный **I**, но другую кристаллическую структуру.

ИК-спектры соединений **I** и **II** записаны на ИК-Фурье спектрометре System 2000 фирмы Perkin-Elmer в интервале $4000 - 480 \text{ см}^{-1}$ в матрице KBr.

Рентгеноструктурный анализ соединений **I** и **II** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8Apeх, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при комнатной температуре с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0.5°) фреймов до $2\theta = 60.0^\circ$ (**I**) и $2\theta = 66.7^\circ$ (**II**). Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [4]. Структура соединений расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [5] и OLEX2 [6].

Координация с комплексообразователем в соединениях **I** и **II** осуществляется по кислородному атому, о чем свидетельствует смещение частоты карбонильной группы на 42 и 18 см^{-1} в низкочастотную область по сравнению со свободным ϵ -капролактамом. Участие атома кислорода в комплексообразовании изменяет лактамную систему, поэтому и наблюдаются смещения в области частот валентных колебаний ν_{NH} , однако связь Cd-N не образуется. На ИК спектре **IIa** (рис. 1) наблюдаются две полосы $\nu(\text{NH})$, что связано с избытком ϵ -капролактама.

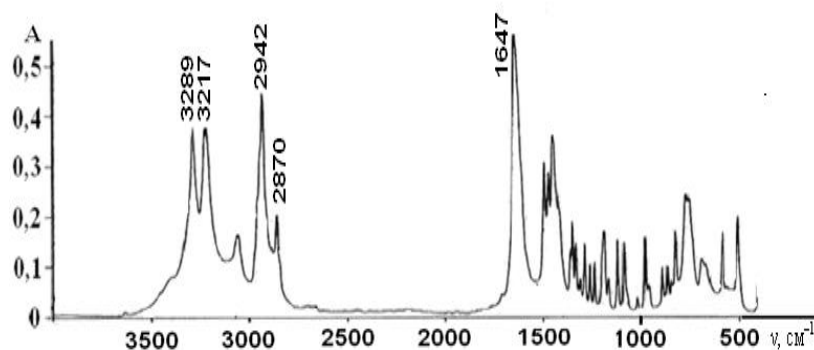


Рис. 1. ИК спектр поглощения **IIa**

Кристаллические структуры **I** и **II** представляют собой одномерные координационные мостиковые соединения одинакового состава $\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})\text{Cl}_2$, но различного строения.

Линейные цепочки комплекса **I** образуются за счет мостиковой функции карбонильной группы молекулы ϵ -капролактама, связанной с двумя атомами кадмия через атом кислорода, а также мостиковой функции двух атомов хлора (рис. 2). В цепочке октаэдры *цис*- CdCl_4O_2 сочленяются по граням.

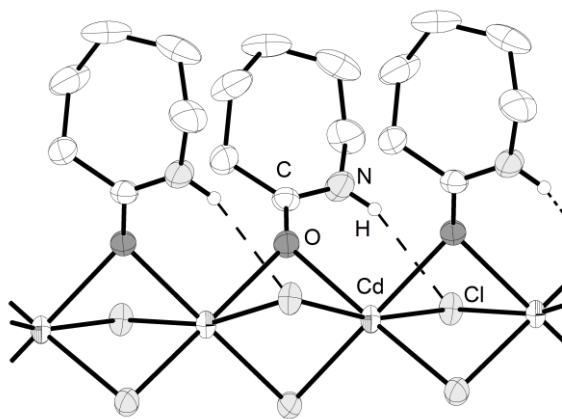


Рис. 2. Строение полимерной цепочки соединения **I**.

Ленты соединения **II** представляют собой сочлененные по ребрам октаэдра CdCl_6 и *цис*- CdCl_4O_2 и образуются за счет мостиковой функции атомов хлора $\mu_2\text{-Cl}$ и $\mu_3\text{-Cl}$, при этом молекулы ϵ -капролактама являются терминальными (рис. 3), что наблюдается и в других координационных соединениях с ϵ -капролактамом в качестве органического лиганда [7-11].

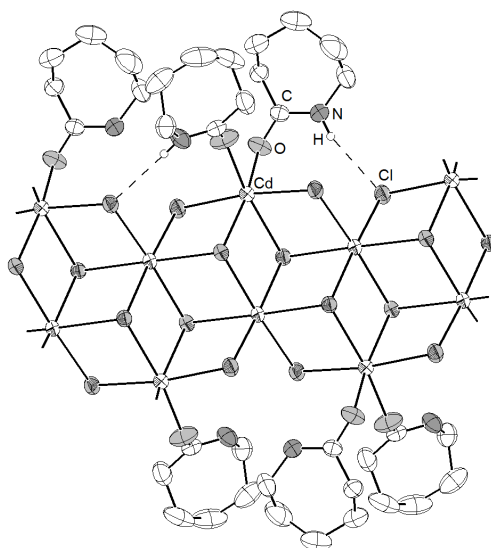


Рис. 3. Строение полимерной цепочки соединения **II**.

ϵ -Капролактam в соединениях **I** и **II** участвует во внутримолекулярных водородных связях N–H...Cl и не претерпевает разупорядочения при комнатной температуре.

В структурах **I** и **II** длины связей Cd–Cl обоих комплексов аналогичны соответствующим параметрам в структурах разнолигандных координационных полимеров, также как длины связей в молекулах ϵ -капролактама согласуются с наблюдаемыми длинами связей в других ϵ -капролактаmsодержащих соединениях [12].

Таким образом, в исследованных нами структурах изменение соотношения исходных веществ приводит к существенному изменению структуры координационных соединений.

Список литературы:

1. Кокунов, Ю.В. Координационные молекулярные соединения иодида кадмия(II) с диметилпиридинами / Ю.В. Кокунов, В.В. Ковалев, Г.А. Разгоняева, Ю.Е. Горбунова, С.А. Козюхин // Коорд. химия. – 2014. – №6. – С. 346-350.
2. Кукаленко, С.С. Металлосодержащие комплексы лактамов, имидазолов, бензимидазолов и их биологическая активность / С.С. Кукаленко, Б.А. Бовыкин, С.И. Шестакова, А.М. Омельченко // Успехи химии. – 1985. – №7. – С.1152-1174.
3. Chen, H. Crystal structure and luminescence of two cadmium 3,4,5-trimethoxybenzoate complexes / H. Chan, L. Zhang, B. Hu, X.-L. Wu, T. Wang, G. Huang, Y.-Q. Wang, C.-Z. Liu // Журн. структ. химии – 2014. - №1. – С. 94-100.
4. Sheldrick, G. M. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990-2004.
5. Sheldrick, G.M. SHELX-97 Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.

6. Dolomanov, O.V. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann// J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339-341.

7. Вировец, А.В. Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) окта(ε-капролактан)лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием / А.В. Вировец, Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Подбезская Н.В. // Журн. структ. химии. – 2009. – № 1. – С. 144-155.

8. Giniyatullina, Y.R. Synthesis and physicochemical properties of [$\{Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5\}_2Cr(NCS)_6\][Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_4Cr(NCS)_6]$ / Y.R. Giniyatullina, E.V. Peresypkina, A.V. Virovets, T.G. Cherkasova, E.S. Tatarinova // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – № 6. – P. 811-814.

9. Kochnev, S.V. Synthesis and crystal structure of complexes of manganese(II), cobalt(II), and nickel(II) isothiocyanates with ε-caprolactam / S.V. Kochnev, T.G. Cherkasova, E.V. Peresypkina, A.V. Virovets.// Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – № 8. – P. 1067-1072.

10. Tikhomirova, A.V. Synthesis and crystal structure of lanthanum(III) iodomercurate(II) complexes with ε-caprolactam / A.V. Tikhomirova, T.G. Cherkasova, E.V. Peresypkina, A.V. Virovets // Russ. J. Inorg. Chem. – 2013. – № 5. – P. 534-542.

11. Cherkasova, T.G. Synthesis and crystal structure of hexa(ε-caprolactam)cobalt(II) tetrachlorocobaltate(II) / T.G. Cherkasova, K.S. Zubov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2004. – № 12. – P. 1834-1839.

12. Хрусталева, В.А. Синтез и кристаллическая структура комплексного соединения хлорида кальция с ε-капролактамом / В.А. Хрусталева, Г.Е. Ванина, Н.У. Венсковский, Н.Н. Лобанов, М.Ю. Антипин, А.К. Молодкин, А.И. Ежов // Журн. неорг. химии. – 2003. – № 7. – С. 1130-1133.