

Ю.Р. Гиниятуллина, ассистент  
(КузГТУ, г. Кемерово)

В.В. Ченская, доцент, канд. хим. наук  
(КузГТУ, г. Кемерово)

Е.В. Цалко, доцент, канд. хим. наук  
(КузГТУ, г. Кемерово)

Т.Г. Черкасова, профессор, д-р хим. наук  
(КузГТУ, г. Кемерово)

Э.С. Татарина, доцент, канд. хим. наук  
(КузГТУ, г. Кемерово)

## КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ СОЛЕЙ КАДМИЯ(II) С ε-КАПРОЛАКТАМОМ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Дизайн и синтез металл-органических координационных полимеров привлекает внимание благодаря разнообразию их структур и топологий, а также применению в качестве функциональных материалов [1 – 3]. Использование кадмия в качестве комплексообразователя обусловлено его особой способностью к образованию координационных полимеров, а амбидентатность аниона  $\text{NCS}^-$  предполагает разнообразие структурных типов тиоцианатов.

**Синтез  $[\text{Cd}(\text{DMCO})_2(\text{SCN})_2]_n$  (1).** В качестве исходных веществ для синтеза использовали  $\text{Cd}(\text{SCN})_2$  марки “х.ч” и ДМСО, высушенный над КОН и очищенный фракционной перегонкой [4]. К водному раствору  $\text{Cd}(\text{SCN})_2$  приливали ДМСО (мольное соотношение 1:2). При стоянии полученного раствора на воздухе выпадали кристаллы  $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{DMCO}$ .

**Синтез  $[(\text{DMCO})_2\text{Cd}(\text{SCN})_4\text{Zn}]_n$  (2).** Тетра(изотиоцианато)цинкат калия  $\text{K}_2[(\text{Zn}(\text{NCS})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  получали взаимодействием водных растворов  $\text{KSCN}$  и  $\text{Zn}(\text{NCS})_2$  при мольном соотношении компонентов 2:1. Спиртовые растворы  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.) и  $\text{K}_2[(\text{Zn}(\text{NCS})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  смешивали в мольном соотношении 1:1, белый осадок  $\text{KNO}_3$  отделяли. К полученному фильтрату добавляли ~ 6 моль ДМСО (х.ч.). Смесь слегка упаривали на водяной бане и оставляли до полной кристаллизации на воздухе.

**Синтез  $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  (3).** Гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия получали по методике [5]. Координационное соединение **3** получили путем смешения разбавленных водных растворов  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.),  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и ε-капролактама при  $\text{pH} > 4$  и концентрации исходных растворов  $0.125\text{M} < c < 0.5\text{M}$  [6].

Кристаллы **1** и **3** триклинные; для **1**: пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 5,9138(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,077(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,174(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 114,58(1)^\circ$ ,  $\beta = 100,91(1)^\circ$ ,  $\gamma = 95,58(1)^\circ$ ,  $V = 340,7(1) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{выч.}} = 1,876 \text{ г/см}^3$ ,  $Z = 1$ ; для **3**: пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.4685(4) \text{ \AA}$ ,

$b = 13.2840(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.1074(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 93.4660(10)^\circ$ ,  $\beta = 91.9160(10)^\circ$ ,  $\gamma = 110.9250(10)^\circ$ ,  $V = 3099.67(16) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{выч.}} = 2,028 \text{ г/см}^3$ ,  $Z = 1$ . Кристаллы **2** моноклинные, пр. гр. Pn,  $a = 8,6444(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,2424(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,8766(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,729(7)^\circ$ ,  $V = 991,2(2) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{выч.}} = 1,898 \text{ г/см}^3$ ,  $Z = 2$ .

В структуре комплекса **1** атомы кадмия соединены в цепи двойными мостиковыми группами  $\text{SCN}^-$ , а атомы кислорода молекул ДМСО дополняют координационный полиэдр кадмия до октаэдра.

В октаэдрическую координацию атома кадмия в соединении **2** входят атомы кислорода двух цис-расположенных диметилсульфоксидных групп и атомы серы четырех тиоцианатных групп (рис. 1). Тетраэдрическая координация атома цинка включает тиоцианатные атомы азота. Каждая тиоцианатная группа выполняет бидентатно-мостиковую функцию, формируя в кристалле полимерные 2D слои. Между атомами водорода ДМСО и атомами серы тиоцианатной группы возникают водородные связи  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}_{\text{NCS}}$  ( $\text{H}\cdots\text{S} \text{ } 3,794(7) - 3,849(9) \text{ \AA}$ ).

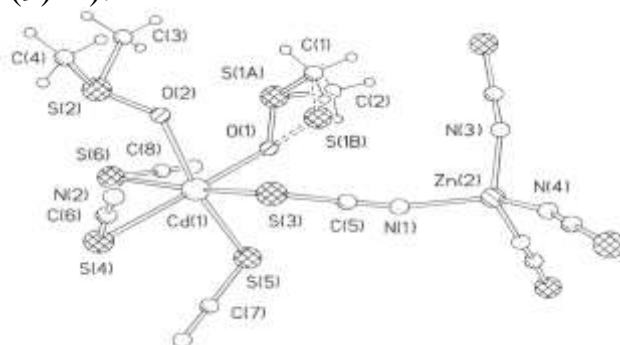


Рис. 1. Строение фрагмента **1**. Нумерация кристаллографически зависимых атомов не показана. Пунктиром показаны связи с разупорядоченным атомом серы.

Кристаллическая структура **3** состоит из бесконечных анионных цепочек  $[(\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_4)(\text{Cr}(\text{NCS})_6)]_n^-$  и трехъядерных катионных комплексов  $[\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_5]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^+$ , расположенных между цепочками. В кристалле анионные цепочки и катионные комплексы связаны за счет кулоновских взаимодействий. Анионные цепочки и трехъядерные катионные комплексы образуются за счет мостиковой функции двух тиоцианатных групп различных октаэдров  $\text{Cr}(\text{NCS})_6$ , связанных с катионами кадмия через атомы серы. Координационное окружение кадмия дополняется до октаэдрического четырьмя атомами кислорода молекул  $\epsilon$ -капролактама в анионных цепочках (рис. 2) и пятью атомами кислорода молекул  $\epsilon$ -капролактама в трехъядерных катионных комплексах. Молекулы  $\epsilon$ -капролактама участвуют во внутримолекулярных водородных связях  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{Cpl}}$  ( $\text{N}\cdots\text{O} \text{ } 2.803(8) - 3.025(8) \text{ \AA}$ ) и  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}_{\text{NCS}}$  ( $\text{O}\cdots\text{S} \text{ } 3.363(18) \text{ \AA}$ ).

Во всех синтезированных комплексах связь органических лигандов с атомами металлов осуществляется через кислород, о чем свидетельствует характерное смещение основных полос поглощения ДМСО и

$\epsilon$ -капролактама. В комплексах **1**, **2** происходит смещение частоты валентных колебаний связи  $\nu(\text{SO})$  на  $95\text{ см}^{-1}$ , в **3** - понижение частоты валентных колебаний связи  $\nu(\text{CO})$  на  $41\text{ см}^{-1}$ . Положения полос  $\nu(\text{CN})$  в соединениях **1** - **3** свидетельствуют о получении полимерных тиоцианатных комплексов кадмия, что полностью согласуется с результатами РСА.

