

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. Татаринова, 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 NCS^- предполагает разнообразие структурных типов тиоцианатов.

Синтез $[\text{Cd}(\text{ДМСО})_2(\text{SCN})_2]_n$ (1). В качестве исходных веществ для синтеза использовали $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ марки “х.ч” и ДМСО, высушенный над KOH 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 $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{ДМСО}$.

Синтез $[(\text{ДМСО})_2\text{Cd}(\text{SCN})_4\text{Zn}]_n$ (2). Тетра(изотиоцианато)цинкат калия $\text{K}_2[(\text{Zn}(\text{NCS})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получали взаимодействием водных растворов 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 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. $P\bar{1}$, $a = 5,9138(7)$ Å, $b = 8,077(2)$ Å, $c = 8,174(1)$ Å, $\alpha = 114,58(1)^\circ$, $\beta = 100,91(1)^\circ$, $\gamma = 95,58(1)^\circ$, $V = 340,7(1)$ Å³, $\rho_{\text{выч.}} = 1,876$ г/см³, $Z = 1$; для 3: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 12,4685(4)$ Å,

$b = 13.2840(4)$ Å, $c = 20.1074(5)$ Å, $\alpha = 93.4660(10)^\circ$, $\beta = 91.9160(10)^\circ$, $\gamma = 110.9250(10)^\circ$, $V = 3099.67(16)$ Å³, $\rho_{\text{выч.}} = 2.028$ г/см³, $Z = 1$. Кристаллы **2** моноклинные, пр. гр. Pn, $a = 8.6444(8)$ Å, $b = 13.2424(15)$ Å, $c = 8.8766(9)$ Å, $\beta = 102.729(7)^\circ$, $V = 991.2(2)$ Å³, $\rho_{\text{выч.}} = 1.898$ г/см³, $Z = 2$.

В структуре комплекса **1** атомы кадмия соединены в цепи двойными мостиковыми группами SCN⁻, а атомы кислорода молекул ДМСО дополняют координационный полиздр 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 C-H...S_{NCS} (H...S 3,794(7) – 3,849(9) Å).

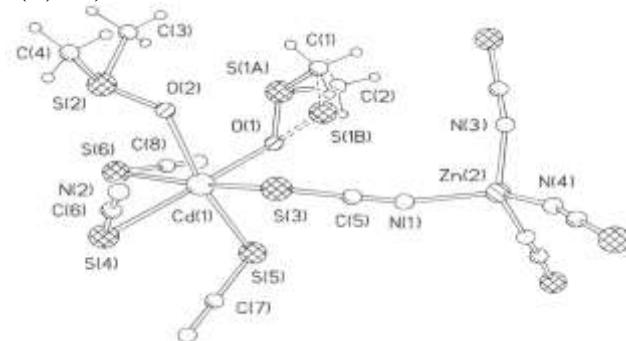


Рис. 1. Строение фрагмента **1**. Нумерация кристаллографически зависимых атомов не показана. Пунктиром показаны связи с разупорядоченным атомом серы.

Кристаллическая структура **3** состоит из бесконечных анионных цепочек $[(\text{Cd}(\varepsilon\text{-Cpl})_4)(\text{Cr}(\text{NCS})_6)]_n^{n-}$ и трехъядерных катионных комплексов $[\text{Cd}(\varepsilon\text{-Cpl})_5]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^+$, 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 Cr(NCS)₆, связанных с катионами кадмия через атомы серы. Координационное окружение кадмия дополняется до октаэдрического четырьмя атомами кислорода молекул ε -капролактама в анионных цепочках (рис. 2) и пятью атомами кислорода молекул ε -капролактама в трехъядерных катионных комплексах. Молекулы ε -капролактама участвуют во внутримолекулярных водородных связях N-H...O_{Cpl} (N...O 2.803(8)–3.025(8) Å) и N-H...S_{NCS} (O...S 3.363(18) Å).

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

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

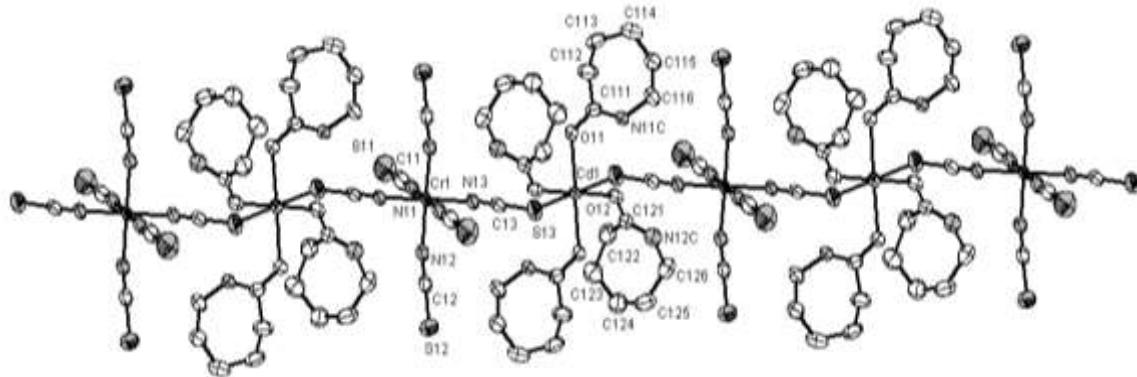


Рис.2. Структурный фрагмент в 3: бесконечная цепочка $\{[Cd(Cp)_4][Cr(NCS)_6]\}^\cdot$. Атомы водорода координированных молекул капролактама не показаны для ясности.

Полимерные соединения кадмия **1 – 3** плавятся при температурах 120 – 140 °С с одновременным разложением комплексов.

Группа SCN должна координироваться через серу с “мягкими” кислотами (Cd^{2+}), а через азот – с “жесткими” (Zn^{2+} , Cr^{3+}). Поэтому, полимерное строение тиоцианатных комплексов **2** и **3** вполне объяснимо с точки зрения концепции ЖМКО.

Список литературы

1. Митина, Т.Г. Топологическая систематика слоистых координационных соединений Cu, Ag, Zn и Cd / Т.Г. Митина, Д.Р. Хамитова, В.А. Блатов // Коорд. химия. – 2012. – № 5. – С. 323 – 328.
 2. Li, B.Y. / Synthesis and crystal structure of a new Cd(II) coordination polymer with mixed Oba and TATP ligands ($H_2Oba = 4,4'$ -oxibis(benzoic acid), TATP = 1,4,8,9-tetranitrogen-trisphene) // B.Y. Li, Z.Q. Xing, Z.B. Han // Коорд. химия. – 2012. – № 1. – С. 63 – 66.
 3. Synthesis and crystal structure of polymeric thiocyanato-bridged copper(II) complex with 4-nitro-2-[(2-piperidin-1-ylethylimino)methyl]phenolate / S. Sun [et al.] // Коорд. химия. – 2012. – № 5. – С. 329 – 332.
 4. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд – М.: Мир, 1976. – 542 с.
 5. Руководство по неорганическому синтезу : в 6 т. Т.5. / Под ред. Г. Брауэрса. – М.: Мир, 1985. – 360 с.
 6. Синтез и исследование физико-химических свойств комплекса $\left[\{Cd(\varepsilon-C_6H_{11}NO)_5\}_2Cr(NCS)_6\right]\left[Cd(\varepsilon-C_6H_{11}NO)_4Cr(NCS)_6\right]$ / Ю.Р. Гиниятуллина [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2012. – № 6. – С. 881 – 884.