УДК 54–386:[546.47+546.48+*548.763*]:547–544.298

Е. В. Цалко, В. В. Ченская

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[(ДМСО)_2Cd(NCS)_4Zn]_n$ и $[Cd(NCS)_2(ДМСО)_2]_n$

Метод рентгеноструктурного анализа (РСА) определяет кристаллическую структуру соединений и расположение атомов в молекуле или ионе. Основной задачей РСА является установление стереохимических особенностей, а именно – установление корреляции между структурными характеристиками и физико-химическими свойствами вещества [1].

Для проведения РСА исследуемый кристаллический образец помещают на пути следования рентгеновского луча с длиной волны от 0.07 до 1 нм, который взаимодействует с кристаллом. В итоге получается дифракционная картина, регистрируемая специальным электронным детектором. Анализируя её, находят пространственное расположение атомов в узлах кристаллической решетки, определяют размеры элементарных ячеек кристалла, число частиц в них и симметрию их расположения. Дифракционный эффект наблюдается от монокристаллического образца размером 0.01–1.0 мм [2].

Нами были получены соединения: $[(ДМСО)_2Cd(NCS)_4Zn]_n$ (**I**) – слоистый полимер и $[Cd(NCS)_2(ДМСО)_2]_n$ (**II**) – цепочечный полимер [3, 4].

Комплексы (**I**) и (**II**) относятся к классу полимеров с неорганическими звеньями в основной цепи и органическими замещающими группами. Металлосодержащие полимеры являются веществами с ценными функциональными свойствами.

Цель настоящей работы состояла в сопоставлении кристаллографических характеристик полученных комплексов, сравнении их структуры, длины связей и валентных углов.

Бесцветные пластинчатые монокристаллы комплекса (**I**) и игольчатые монокристаллы комплекса (**II**) выделены при медленной кристаллизации соединения из спиртового раствора при температуре 25 ºС.

Рентгеноструктурное исследование комплекса (**I**) проводили на автоматическом дифрактометре Bruker P4 (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, θ/2θ-сканирование, 2θ<50°), комплекса (**II**) – на дифрактометре Enraf-Nonius CAD 4 (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, θ/2θ-сканирование, 2θ=50°) [2, 5].

Монокристаллические образцы соединений отбирали под микроскопом и снимали для них лауэграммы методом прямого отражения на плоскую кассету. По картине распределения интенсивности отражения, наблюдаемой при прецессионном фотографировании, определяли форму и размер элементарной ячейки. Отобранный монокристалл помещали в центр симметрии гониометра и производили поиск отражений в широком интервале установочных углов гониометра.

Структура (**I**) расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропно-изотропном (для атомов H) приближении по программе SHELXL-97 до $wR2 = 0.0654$, $S = 1.053$ для всех отражений [6]. Положение атомов водорода рассчитано геометрически. Структура (**II**) решена методом тяжелого атома по программе SHELXS-97, Sheldrick, 1990 и уточнена по программе SHELXL-97 до $wR2 = 0.062$, $S = 1.220$ для всех видимых отражений.

Кристаллографические характеристики комплексов представлены в таблице.

Кристаллографические характеристики структур $[(ДМСО)_2Cd(NCS)_4Zn]_n$ (**I**) и $[Cd(NCS)_2(ДМСО)_2]_n$ **II**)

Параметр	I	II
Формула	$C_8H_{12}O_2S_6CdN_4Zn$	$C_6H_{12}N_2O_2S_4Cd$
M	566.35	342.82
Размер кристалла, мм	0.6×0.5×0.06	0.7×0.55×0.5
Сингония	моноклинная	триклинная
Пр. гр.	Pn	P-1
a, Å	8.6444(8)	5.938(7)
b, Å	13.2424(15)	8.077(2)
c, Å	8.8766(9)	8.147(1)
β, º	102.729(7)	100.91(1)
V, Å^3	991.15(18)	340.7(1)
Z	2	1
$\rho_{выч.}$, г/см^3	1.898	1.876
μ, мм$^{-1}$	2.921	2.199
R	0.0237	0.0253

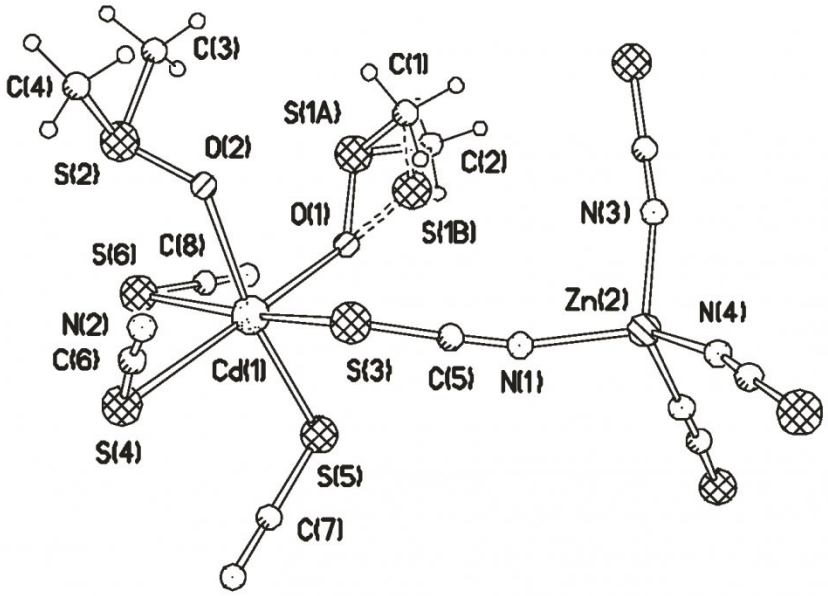

Рис. 1. Фрагмент структуры комплекса $[(ДМСО)_2Cd(NCS)_4Zn]_n$

Важным критерием при обработке результатов является оценка их точности. В качестве характеристики точности структурного анализа используется фактор расходимости – R-фактор. Считается, что структура со значением R≈0.2 определена с низкой точностью; R≈ 0.08 – средней точностью; R≈0.05÷0.04 – структура определена с хорошей точностью [2]. R-фактор комплексов лежит в пределе ≈ 0.02, это говорит о высокой точности определения структуры.

Структура комплекса (**I**) представлена на рис. 1. В октаэдрическую координационную сферу кадмия попадают атомы кислорода двух *цис*-расположенных диметилсульфоксидных групп, а также атомы серы четырёх тиоцианатных групп. Атом серы одной из двух диметилсульфоксидных групп разупорядочен по двум положениям (занятость позиций S(1A):S(1B) = 0.809(7):0.191(7)), то есть он статически занимает одну из двух позиций, что связано с отсутствием жесткоориентированных связей Cd–ДМСО. Такое поведение типично для ДМСО. Между диметилсульфоксидными атомами водорода и атомами серы тиоцианатной группы возникают межмолекулярные взаимодействия, связанные с образованием водородных связей. Координация атома цинка тетраэдрическая, включающая тиоцианатные атомы азота. Каждая тиоцианатная группа бидентатная, выполняющая мостиковую функцию между атомами металла. Следствием этого является образование в кристалле полимерных слоев – 2D-архитектура [3].

По данным Кембриджской базы структурных данных (КБСД) известны структуры несколько десятков комплексов, содержащих тетраизотиоцианат цинка. Однако имеется лишь одна ионная структура, содержащая кадмий – $[Cd((NH_2)_2CS)_4][Zn(NCS)_4]$ [7]. Имеются также данные о строении тетрагонального кристалла тетратиоцианатокадмат цинка $ZnCd(SCN)_4$ [8]. Этот кристалл представляет собой трёхмерный полимер (3D-архитектура) с тетраэдрической координацией атомов Cd и Zn. Из сопоставления $[(ДМСО)_2Cd(NCS)_4Zn]_n$ и $ZnCd(SCN)_4$ следует, что введение в координационную сферу кадмия двух молекул ДМСО приводит к смене типа его координации и 3D структура кристалла переходит в 2D.

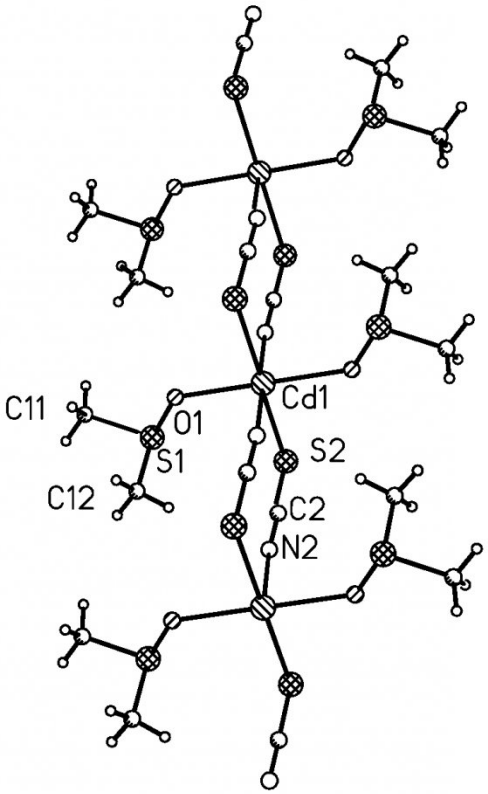

Рис. 2. Фрагмент структуры комплекса $[Cd(NCS)_2(ДМСО)_2]$

В комплексе (**II**) (рис.2) атом кадмия связан с двумя атомами серы, двумя атомами азота тиоцианатных групп комплексов кадмия из соседних элементарных ячеек и двумя атомами кислорода диметилсульфоксидных групп. Ионы кадмия соединены в цепи двойными мостиковыми NCS^--группами, а атомы кислорода ДМСО дополняют полиэдр до октаэдра [5].

При сравнении длин связей и валентных углов комплексов $[(ДМСО)_2Cd(NCS)_4Zn]_n$ и $[Cd(NCS)_2(ДМСО)_2]_n$ [3, 5] получены следующие данные.

Расстояния N–C, C–S в кристалле $[(ДМСО)_2Cd(NCS)_4Zn]_n$ лежат в интервалах 1.140(8)–1.149(8), 1.634(6)–1.640(6) Å соответственно. Аналогичные расстояния в кристалле $[Cd(NCS)_2(ДМСО)_2]_n$ равны 1.146(4), 1.758(6) Å. Валентные углы (комплекс (**I**)) L–Cd–L, характеризующие искажения координационного полиэдра металла лежат в интервалах 80.3(1)°–99.90(6)° для цис-лигандов и 167.8(1)°–178.4(1)° для транс-лигандов. Для комплекса (**II**) в интервалах – 86.97(7)°–93.04(7)° и 87.74(8)°–92.26(8)° соответственно.

Длины более слабой связи Cd–S в $[(ДМСО)_2Cd(NCS)_4Zn]_n$ имеют заметный разброс от 2.664(16) до 2.780(16) Å, а в соединении $[Cd(NCS)_2(ДМСО)_2]_n$ атом кадмия связан с двумя атомами серы, расположенными на равных расстояниях 2.704(1) Å. Для выборки из 43 структур КБСД, содержащих фрагмент Cd(SCN), среднее расстояние составляет 2.72(5), разброс 2.572–2.861 Å. Углы Cd–S–C в комплексе (**I**) лежат в области 95.2(2)°–104.7(2)° по сравнению с 101.61(11)° в комплексе (**II**). Длина связи Zn–N лежит в интервале 1.956(6)–1.967(6) Å, а длина связи Cd-N с двумя атомами азота лежит на одинаковых расстояниях равных 2,287(3) Å.

Близкие длины связей Cd–N и Cd–S (2.310–2.350 Å, 2.680–2.780 Å) найдены в комплексе, содержащем сложные полимерные цепи $[LCd(_\mu\text{-}NCS)_2CdL]_\infty$, где L= (a) 6,8-диметил(1,2,4) триазоло(3,4-в)-пиридин, (в) тетраметилэтилендиамин и (с) тиоцианат [5].

Атом кадмия связан с атомом кислорода диметилсульфоксидной группы на расстояниях, имеющих близкие длины связей 2.240(4)-2.300(4) Å Cd–O для (**I**) и 2.315(2) Å для (**II**). Несколько более короткое расстояние Cd–O (2.243- 2.269 Å) обнаружено в перхлоратном комплексе $[Cd(ДМСО)_6(ClO_4)_2]$, длина связи S–O равна 1.511 Å (1.514(5) для (**I**) и 1.511(3) для (**II**)) [5].

Основываясь на сравнении рентгеноструктурных характеристик комплексов, можно сделать следующие выводы – введение в координационную сферу кадмия двух молекул ДМСО приводит к смене типа координации и 3D–архитектура ($ZnCd(SCN)_4$) переходит в 2D ($[(ДМСО)_2Cd(NCS)_4Zn]_n$), а введение второго металла – цинка приводит к перестройке структуры – цепочечный полимер ($[Cd(NCS)_2(ДМСО)_2]_n$) становится слоистым ($[(ДМСО)_2Cd(NCS)_4Zn]_n$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мильбурн, Г.* Рентгеновская кристаллография. – М. : Мир, 1975. – 256 с.

2. *Порай-Кошиц, М. А.* Основы структурного анализа химических соединений. – М. : Высш. шк., 1989. – 192 с.

3. *Черкасова, Т. Г.* Синтез и кристаллическое строение тетраизотио-цианатоцинкат*бис* (диметилсульфоксид)кадмия / Т.Г.Черкасова, Е.В.Цалко //Журн. неорган. химии. –2004. – Т. 49. – № 11. – С. 1813 - 1816.

4. *Черкасова, Т. Г.* Физико-химическое исследование дитиоцианато*бис*-(диметилсульфоксид) кадмия / Т. Г. Черкасова, В. В. Ченская, Б.Г. Трясунов // Координац. химия. – 2001. – Т. 27. – № 12. – С. 949-950.

5. *Chenskaya, V.* Synthesis and crystal structure of scandium(III) and cadmium(II) thicyanato complexes with dimethylsulfoxide / V. Chenskaya, A. V. Virovets, S. A. Gromilov, N. V. Podberezskaya, T. G. Cherkasova // Inorg. Chem. Commun. – 2000. – V. 3. – P. 482-485.

6. *Sheldrick, G. M.* SHELXL-97 (release 97-2). Program for Crystal Structure Refinement. Univ. of Göttingen. – Germany, 1998.

7. *Jiang, X. N.* The crystal structure of $[Cd(SC(NH_2)_2)_4][Zn(SCN)_4]$ / X. N. Jiang, W. T. Yu, D. Xu, D. R. Yuan, M. K. Lu, S. Y. Guo, F. Q. Meng, G. H. Zhang, X. Q. Wang, M. H. Jiang // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. – 2000. – B. 215. – S. 501.

8. *Tian, Y. P.* The crystal structure polymeric complexes of $[Cd(SCN)_4Zn]_n$ / Y. P. Tian, W. T. Yu, Q. Fang, X. Q. Wang, D. R. Yuan, D. Xu, M. H. Jiang // Acta Crystallogr. – 1999. – V. 55. – P. 1393-1395.

Авторы статьи:

Цалко
Елена Викторовна
- канд. хим. наук, доц. каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ.
Тел. 8(3842) 39-63-17

Ченская
Валентина Васильевна
- канд. хим. наук, доц. каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ.
Тел. 8(3842) 39-63-17