

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

Е. В. Цалко, В. В. Ченская

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[(\text{ДМСО})_2\text{Cd}(\text{NCS})_4\text{Zn}]_n$ и $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{ДМСО})_2]_n$

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:  $[(\text{ДМСО})_2\text{Cd}(\text{NCS})_4\text{Zn}]_n$  (**I**) – слоистый полимер и  $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{ДМСО})_2]_n$  (**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

Кристаллографические характеристики структур  $[(\text{ДМСО})_2\text{Cd}(\text{NCS})_4\text{Zn}]_n$  (**I**) и  $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{ДМСО})_2]_n$  (**II**)

Параметр	<b>I</b>	<b>II</b>
Формула	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_6\text{CdN}_4\text{Zn}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4\text{Cd}$
$M$	566.35	342.82
Размер кристалла, мм	$0.6 \times 0.5 \times 0.06$	$0.7 \times 0.55 \times 0.5$
Сингония	моноclinнная	триклинная
Пр. гр.	Pn	P-1
$a, \text{\AA}$	8.6444(8)	5.938(7)
$b, \text{\AA}$	13.2424(15)	8.077(2)
$c, \text{\AA}$	8.8766(9)	8.147(1)
$\beta, {}^\circ$	102.729(7)	100.91(1)
$V, \text{\AA}^3$	991.15(18)	340.7(1)
$Z$	2	1
$\rho_{\text{выч.}}, \text{г}/\text{см}^3$	1.898	1.876
$\mu, \text{мм}^{-1}$	2.921	2.199
$R$	0.0237	0.0253

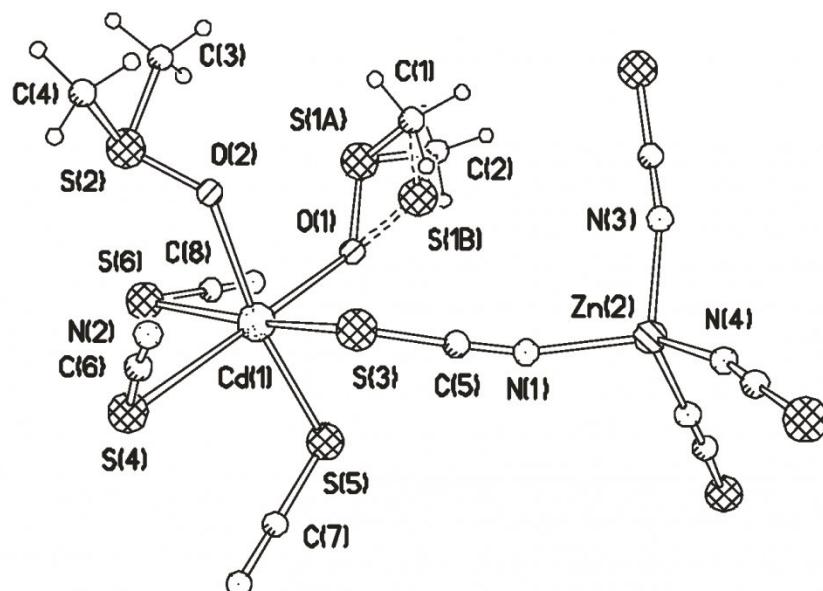


Рис. 1. Фрагмент структуры комплекса  $[(\text{ДМСО})_2\text{Cd}(\text{NCS})_4\text{Zn}]_n$

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  $R \approx 0.2$  определена с низкой точностью;  $R \approx 0.08$  – средней точностью;  $R \approx 0.05 \div 0.04$  – структура определена с хорошей точностью [2]. R-фактор комплексов лежит в пределе  $\approx 0.02$ , 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 нескольких десятков комплексов, содержащих тетраизотиоцианат цинка. Однако имеется лишь одна ионная структура, содержащая кадмий –  $[\text{Cd}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_4][\text{Zn}(\text{NCS})_4]$  [7]. Имеются также данные о строении тетрагонального кристалла

тетраизотиоцианатокадмат цинка  $\text{ZnCd}(\text{SCN})_4$  [8]. Этот кристалл представляет собой трёхмерный полимер (3D-архитектура) с тетраэдрической координацией атомов Cd и Zn. Из сопоставления  $[(\text{ДМСО})_2\text{Cd}(\text{NCS})_4\text{Zn}]_n$  и  $\text{ZnCd}(\text{SCN})_4$  следует, что введение в координационную сферу кадмия двух молекул ДМСО приводит к смене типа его координации и 3D структура кристалла переходит в 2D.

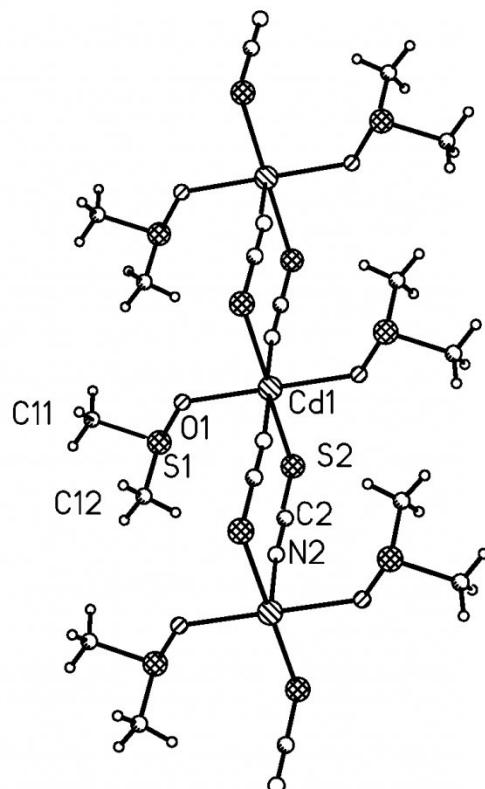


Рис. 2. Фрагмент структуры комплекса  $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{ДМСО})_2]$

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  $\text{NCS}^-$ -группами, а атомы кислорода ДМСО дополняют полизэр до октаэдра [5].

При сравнении длин связей и валентных углов комплексов  $[(\text{DMCO})_2\text{Cd}(\text{NCS})_4\text{Zn}]_n$  и  $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{DMCO})_2]_n$  [3, 5] получены следующие данные.

Расстояния N–C, C–S в кристалле  $[(\text{DMCO})_2\text{Cd}(\text{NCS})_4\text{Zn}]_n$  лежат в интервалах 1.140(8)–1.149(8), 1.634(6)–1.640(6) Å соответственно. Аналогичные расстояния в кристалле  $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{DMCO})_2]_n$  равны 1.146(4), 1.758(6) Å. Валентные углы (комплекс (I)) L–Cd–L, характеризующие искажения координационного полизера 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  $[(\text{DMCO})_2\text{Cd}(\text{NCS})_4\text{Zn}]_n$  имеют заметный разброс от 2.664(16) до 2.780(16) Å, а в соединении  $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{DMCO})_2]_n$  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  $[\text{LCd}(\mu\text{-NCS})_2\text{CdL}]_\infty$ , где L= (a) 6,8-диметил(1,2,4) триазоло(3,4-в)-пиридин, (b) тетраметилэтилендиамин и (c) 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  $[\text{Cd}(\text{DMCO})_6(\text{ClO}_4)_2]$ , 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 ( $\text{ZnCd}(\text{SCN})_4$ ) переходит в 2D ( $[(\text{DMCO})_2\text{Cd}(\text{NCS})_4\text{Zn}]_n$ ), а введение второго металла – цинка приводит к перестройке структуры – цепочечный полимер ( $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{DMCO})_2]_n$ ) становится слоистым ( $[(\text{DMCO})_2\text{Cd}(\text{NCS})_4\text{Zn}]_n$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мильбурн, Г. Рентгеновская кристаллография. – М. : Мир, 1975. – 256 с.
2. Порай-Кошиц, М. А. Основы структурного анализа химических соединений. – М. : Выш. шк., 1989. – 192 с.
3. Черкасова, Т. Г. Синтез и кристаллическое строение тетраизотио-цианатоцинкатбис (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 дитиоцианатобис-(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  $[\text{Cd}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4][\text{Zn}(\text{SCN})_4]$  / 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  $[\text{Cd}(\text{SCN})_4\text{Zn}]_n$  / 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