УДК 54-386:[546.47+546.662]:[547.279+547.318]

Э. С. Татаринова, А. А. Бобровникова, Ю. Р. Гиниятуллина

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОЛЕЙ ЦИНКА И КАДМИЯ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И Е-КАПРОЛАКТАМОМ

Важнейшей задачей координационной химии является целенаправленный синтез координационных соединений. Координационные соединения широко используются в промышленности для разделения и выделения металлов, для получения красителей, фармацевтических препаратов, в аналитической химии для избирательного определения металлоионов. Координационные соединения с органическими и неорганическими лигандами обладают рядом интересных свойств и дают возможность создания на их основе полифункциональных материалов и композиций [1, 2].

В качестве исходных веществ для синтеза были использованы кристаллические $ZnCl_2 \cdot nH_2O$, $ZnSO_4$, $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$, ε-капролактам и диметилсульфоксид (ДМСО) марок “х.ч.”.

Комплексные соединения цинка (II) с ДМСО состава $[Zn(ДМСО)_4(H_2O)_2]Cl_2$ (**1**) получали путем смешивания $ZnCl_2 \cdot nH_2O$ и ДМСО с последующей кристаллизацией при комнатной температуре; аналогичным способом получено твердое вещество $ZnSO_4 \cdot 4ДМСО$ (**2**). С целью установления состава комплексов хлорида кадмия с ε-капролактамом проведен рентгенофазовый анализ образцов на дифрактометре ДРОН – 2,0 на MoK_α излучении (рис. 1, 2).

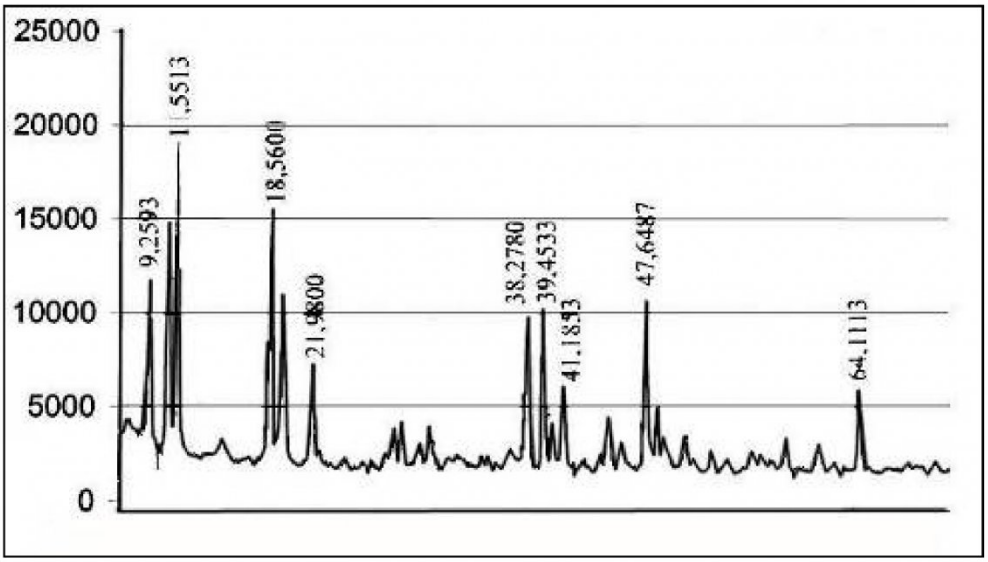

Рис.1. Рентгенограмма соединения $CdCl_2 \cdot$ε-капролактам (1:1)

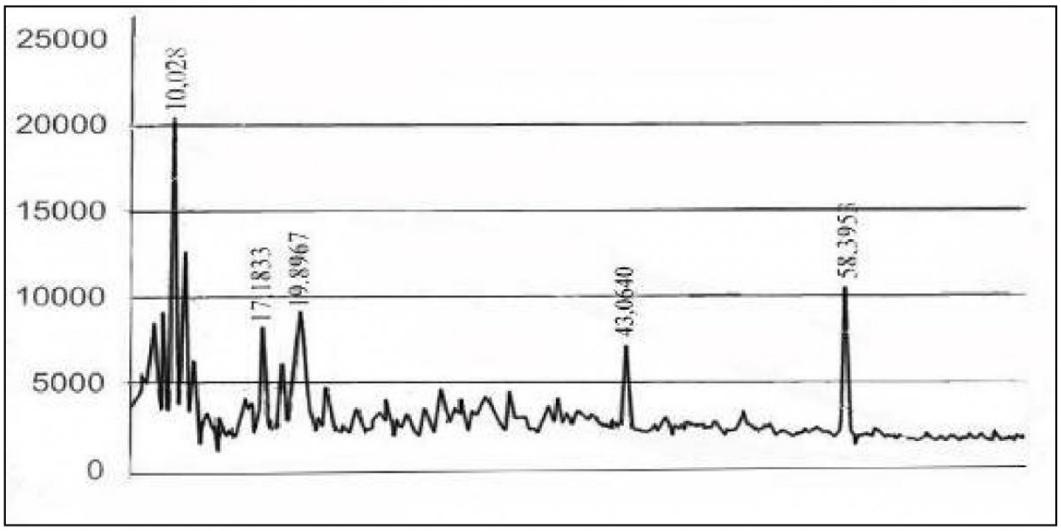

Рис. 2. Рентгенограмма соединения $CdCl_2 \cdot$ε-капролактам (1:2)

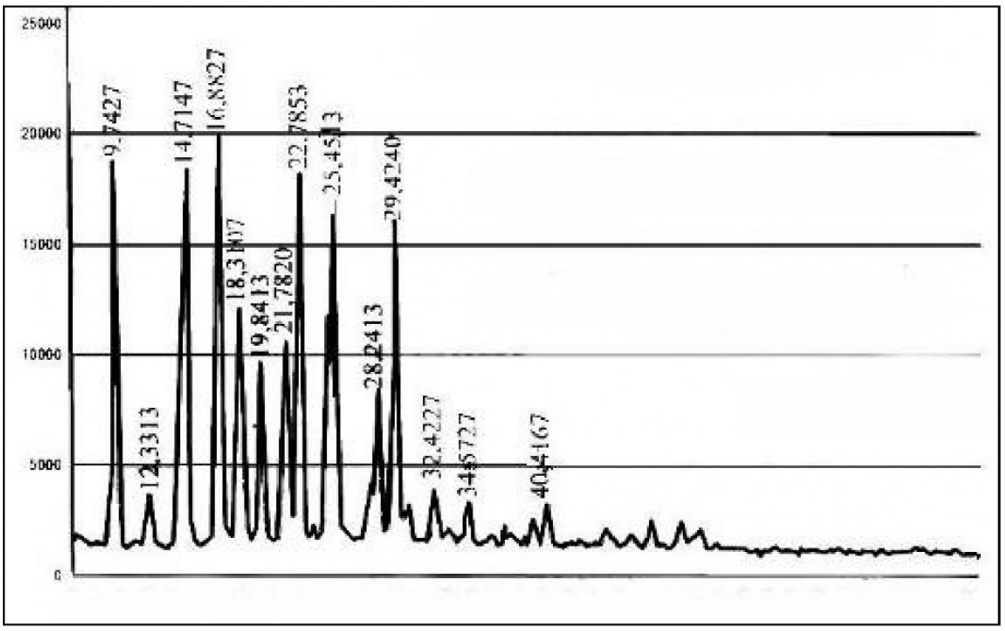

Рис. 3. Рентгенограмма ε-капролактама

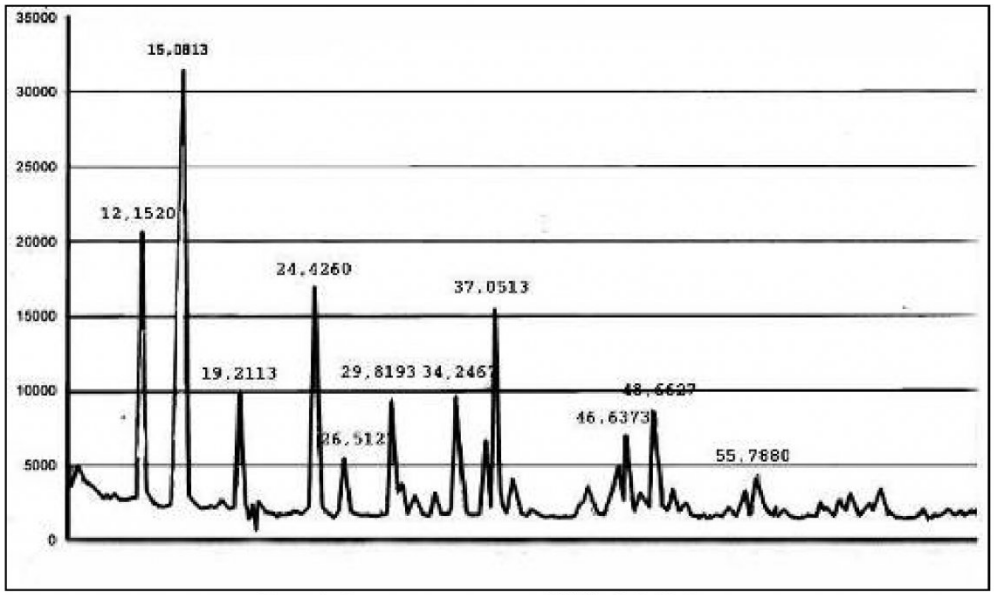

Рис. 4. Рентгенограмма $CdCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$

Образцы закристаллизовались из водных растворов $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$ с ε-капролактамом в мольных соотношениях 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 и 1:6. Для сравнения были сняты рентгенограммы исходных веществ (рис. 3, 4).

Обнаружено, что индивидуальные соединения кадмия с **ε**-капролактамом соответствуют составу 1:1 (**3**) и 1:2 (**4**).

Соединения **1**, **2**, **3**, **4** представляют собой вещества хорошо растворимые в воде, бутаноле, этаноле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, ацетоне, ацетонитриле (комплекс **2** не растворяется в ацетоне и ацетонитриле), в растворах кислот, нерастворимые в толуоле).

ИК спектроскопическим методом установлен способ координации лигандов с комплексообразователями. ИК спектры образцов регистрировались на инфракрасном Фурье-спектрометре System-2000 фирмы "Perkin-Elmer"; образцы запрессовывались в таблетки с KBr.

В комплексах **3** и **4** смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы **ε**-капролактама (1665 $см^{-1}$) в низкочастотную область на 20-45 $см^{-1}$ свидетельствует о координации **ε**-капролактама с комплексообразователем через атом кислорода карбонильной группы (рис. 5).

Понижение частоты валентных колебаний связи S=O до 1013 $см^{-1}$ в комплексе **2** и до 1026 $см^{-1}$ в комплексе **1** (в спектре ДМСО полоса поглощения валентных колебаний связи S=O реги стрируется при 1055 $см^{-1}$ [3]), а также смещение полосы поглощения группы C–S в высокочастотную область до 880 $см^{-1}$ в соединении **2** и до 712

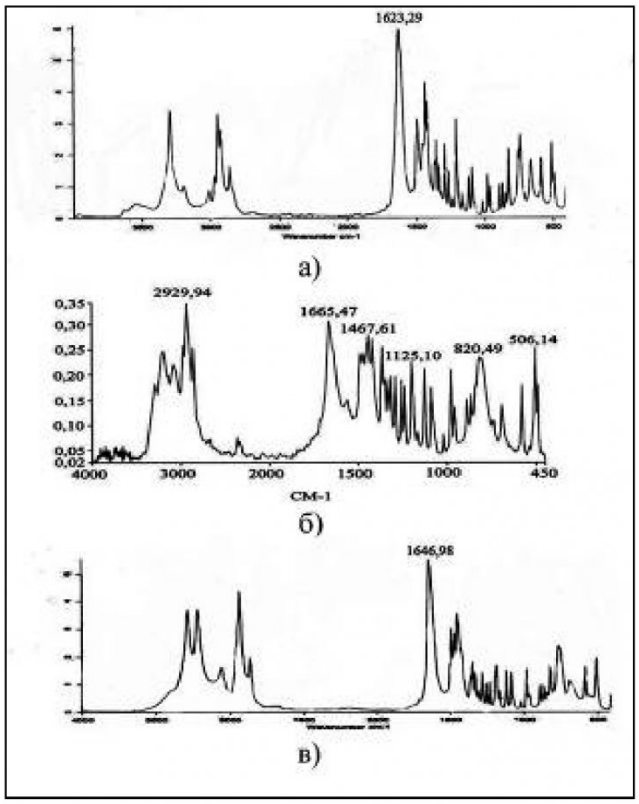

Рис. 5. ИК-спектры соединений кадмия и ε-капролактама: а) $CdCl_2$·ε-капролактам (1:1); б) ε-капролактам; в) $CdCl_2$·ε-капролактам (1:2)

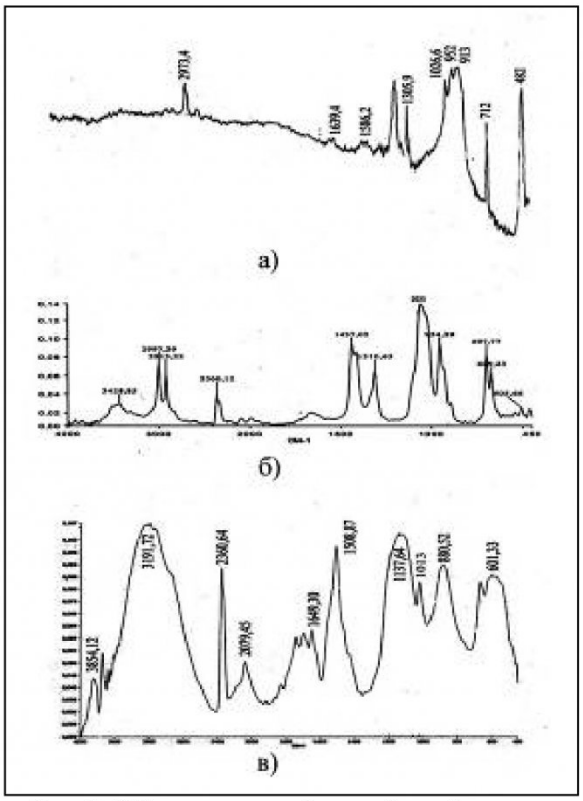

Рис. 6. ИК-спектры соединений солей цинка и ДМСО: а) $ZnCl_2$·4ДМСО·$2H_2O$; б) ДМСО; в) $ZnSO_4$·4 ДМСО

см$^{-1}$ в соединении **1** свидетельствует о координации ДМСО с цинком через атом кислорода группы S=O (рис. 6).

Содержание цинка в соединении **2** определили гравиметрическим методом по сульфату цинка [4] (найдено: 13,49 %, вычислено: 13,74 %).

Определенные пикнометрическим методом в толуоле, плотности соединений **1**, **2**, **3**, **4** составили соответственно (d·10^{-3}, кг/м^3): 1,25, 1,03, 1,80, 1,57.

Температура плавления комплекса **4** определенная визуально-термическим методом составила 88 °С. Соединения **1**, **2**, **3** не плавятся.

Термический анализ образцов проведен на дериватографе Q–1500D на воздухе при температуре 20–900 °С. Дериватограммы соединений **1, 2,**

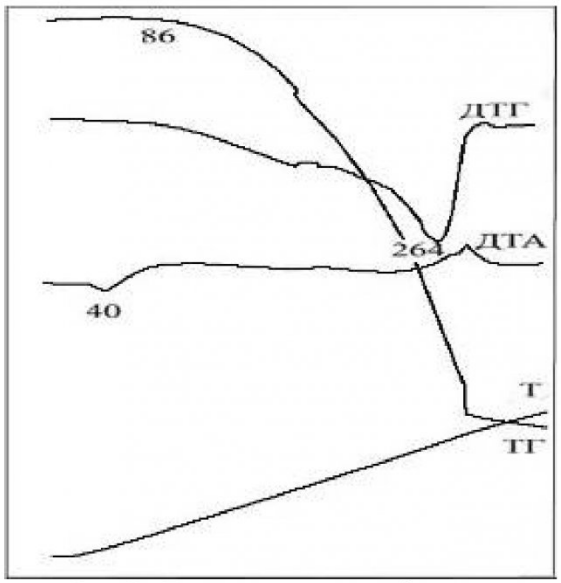

Рис. 7. Дериватограмма соединения $ZnCl_2$·4ДМСО·$2H_2O$

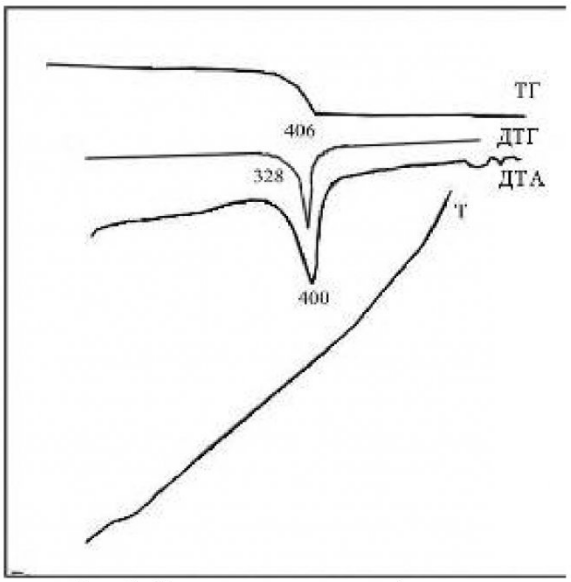

Рис. 8. Дериватограмма соединения $ZnSO_4$·4ДМСО

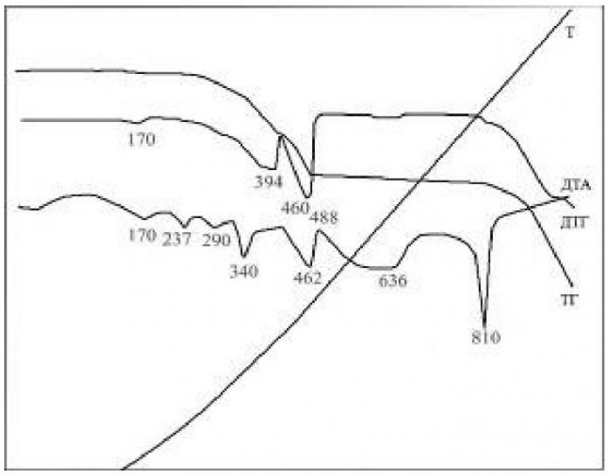

Рис. 9. Дериватограмма соединения $CdCl_2$·ε-капролактам (1:1)

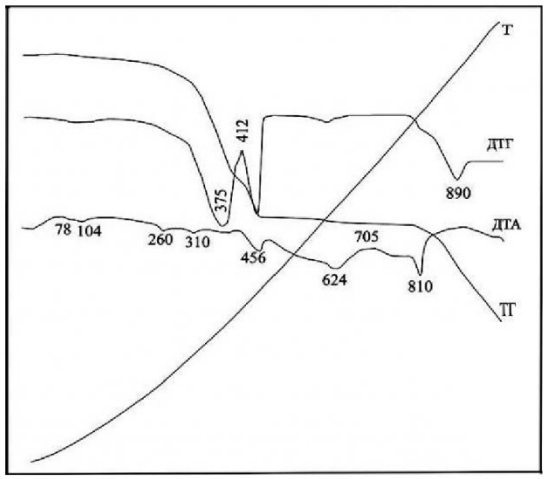

Рис. 10. Дериватограмма соединения $CdCl_2$·ε-капролактам (1:2)

3 и **4** представлены на рис. 7-10. В комплексе **1** (рис. 7.) эндотермический эффект при 40 °С не сопровождается изменением массы вещества. В интервале температур 86–300 °С и выше наблюдается резкое уменьшение массы образца. Скорость потери массы максимальна при 264 °С.

В комплексе **2** (рис. 8.) эндотермический эффект при 400 °С сопровождается значительным уменьшением массы вещества, что соответствует отщеплению молекул ДМСО.

В комплексе **3** (рис. 9.) эндотермический эффект при 170 °С сопровождается незначительным изменением массы вещества. Эндоэффект в интервале температур 394–460 °С соответствует разложению е-капролактама, связанного с ионом кадмия.

В комплексе **4** (рис.10.) в интервале 78–104 °С наблюдается небольшое изменение массы образца, что обусловлено удалением гигроскопической воды. Эндотермический эффект в интервале температур 375–456 °С соответствует разложению е-капролактама.

Выводы

Разработаны условия синтеза и получены в кристаллическом состоянии соединения: $[Zn(ДМСО)_4(H_2O)_2]Cl_2$; $ZnSO_4$·4ДМСО; $CdCl_2$·ε-капролактам (1:1); $CdCl_2$·ε-капролактам (1:2).

Установлен способ координации лиганда с комплексообразователем. Координация ε-капролактама с кадмием и диметилсульфоксида с цинком осуществляется через атом кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кукушкин Ю. Н.* Химия координационных соединений. – М. : Высш. школа, 1985. – 455 с.

2. Успехи химии координационных соединений / под ред. Яцимирского К. Б. – Киев: Наук. думка, 1981. – 300 с.

3. *Накамото К.* ИК спектры и спектры неорганических координационных соединений. – М. : Мир,1966. – 412 с.

4. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. – Л. : Химия, 1965. – 976 с.

5. *Черкасова Е. В.* Гекса(изотиоционато)хроматы (III) комплексов редкоземельных элементов с ε-капролактамом / Е. В. Черкасова, Э. С.Татаринова, Т. Г. Черкасова // Ползуновский вестник, 2006. – № 2-1. С.20-22.

Авторы статьи:

Татаринова
Эльза Семёновна
– канд. хим. наук,
доц. каф. химии и технологии
неорганических веществ
КузГТУ
Тел. 8(3842) 58-05-76
E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Бобровникова
Алена Александровна
- студентка 5 курса
химико-технологического
факультета, гр. ХН-041,
КузГТУ.
Тел: 8(3842)64-66-63

Гиниятуллина
Юлия Радиковна
- студентка 5 курса
химико-технологического
факультета, гр. ХН-041,
КузГТУ.
Тел: 89235111165