

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

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

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОЛЕЙ ЦИНКА И КАДМИЯ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И $\epsilon$ -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 бы-

ли использованы кристаллические  $ZnCl_2 \cdot nH_2O$ ,  $ZnSO_4$ ,  $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ ,  $\epsilon$ -капролактam 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  $\epsilon$ -капролактamом проведен рентгенофазовый анализ образцов на дифрактометре ДРОН – 2,0 на  $MoK_\alpha$  излучении (рис. 1, 2).

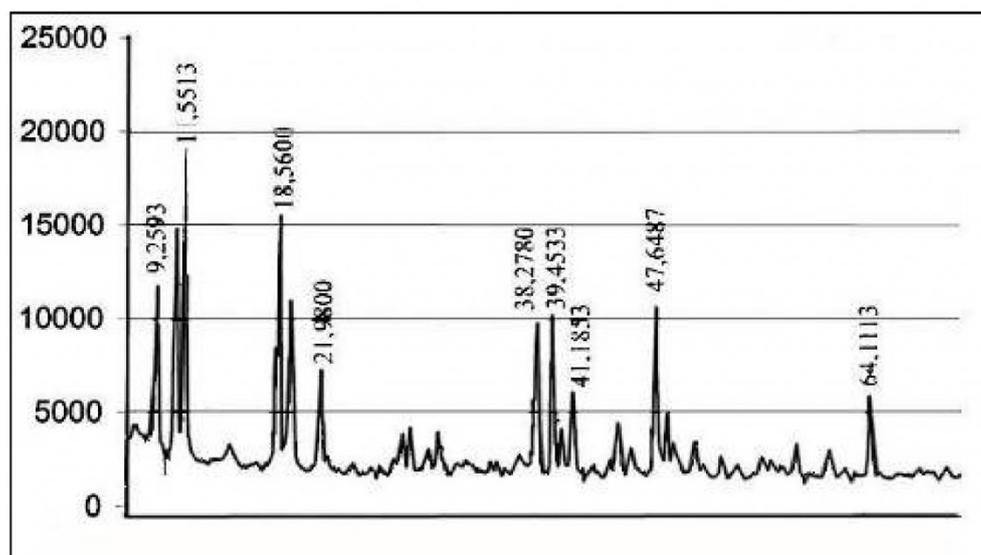


Рис.1. Рентгенограмма соединения  $CdCl_2 \cdot \epsilon$ -капролактam (1:1)

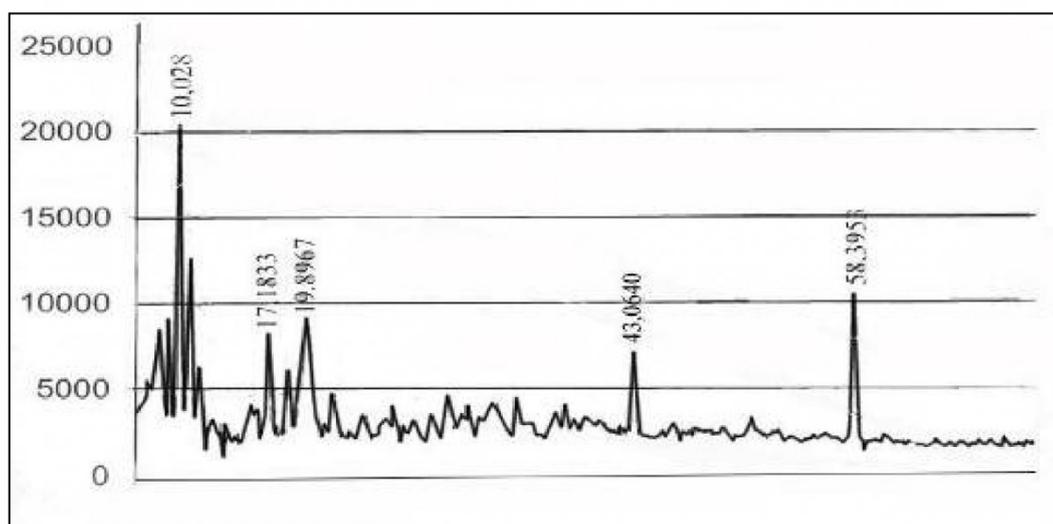
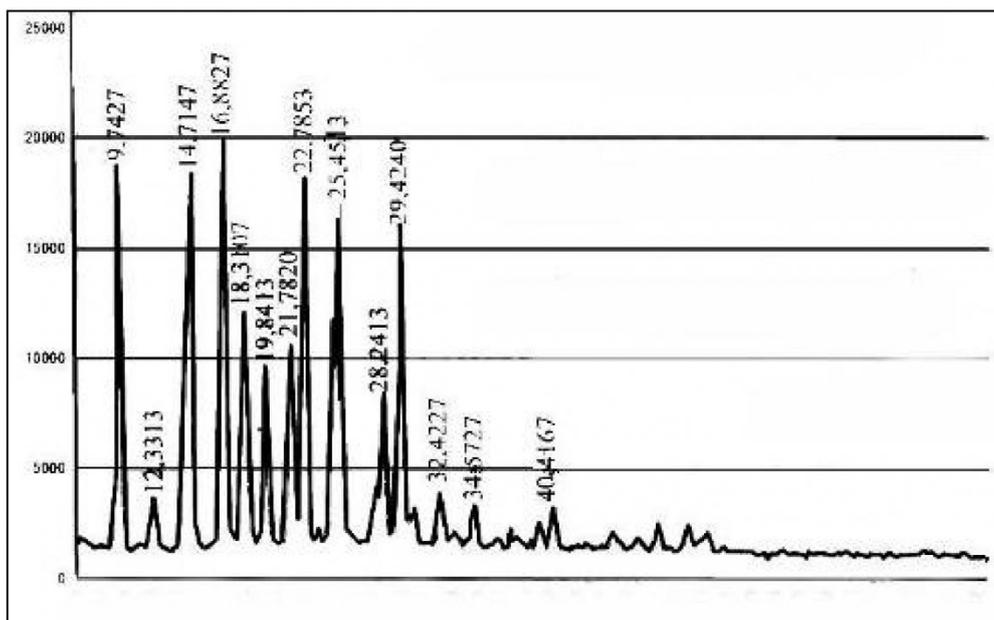
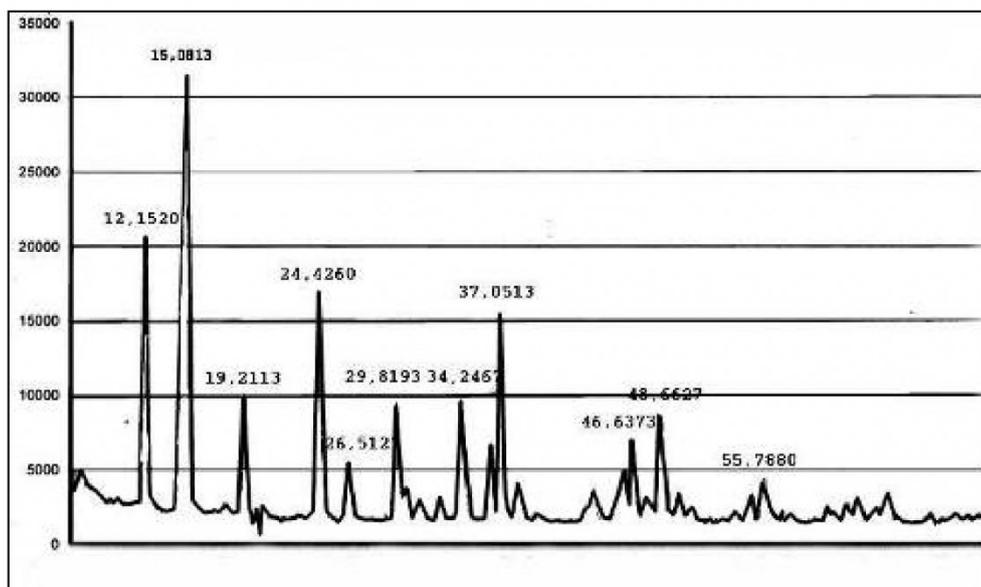


Рис. 2. Рентгенограмма соединения  $CdCl_2 \cdot \epsilon$ -капролактam (1:2)

Рис. 3. Рентгенограмма  $\epsilon$ -капролактамаРис. 4. Рентгенограмма  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ 

Образцы закристаллизовались из водных растворов  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  с  $\epsilon$ -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  $\epsilon$ -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 регистрирова-

лись 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  $\epsilon$ -капролактама ( $1665 \text{ см}^{-1}$ ) в низкочастотную область на  $20\text{-}45 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о координации  $\epsilon$ -капролактама с комплексообразователем через атом кислорода карбонильной группы (рис. 5).

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

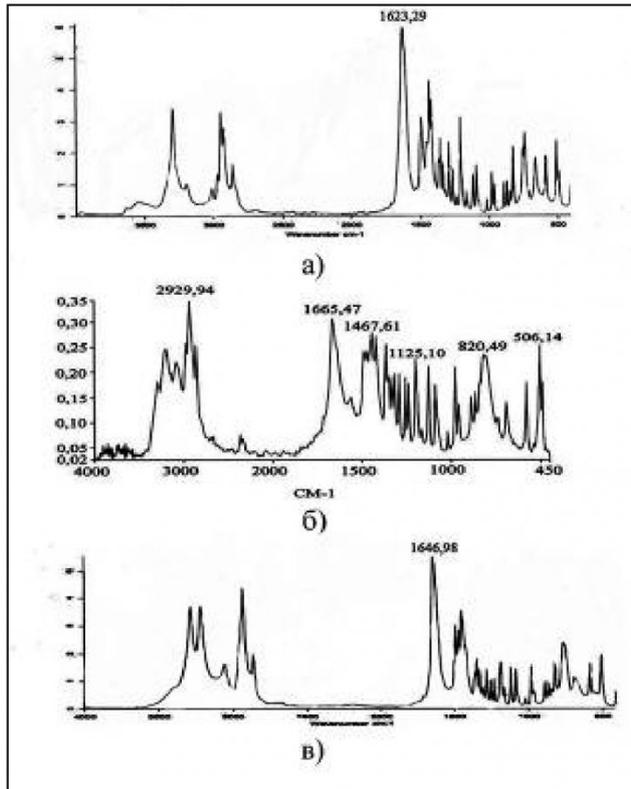


Рис. 5. ИК-спектры соединений кадмия и  $\epsilon$ -капролактама: а)  $\text{CdCl}_2 \cdot \epsilon$ -капролактама (1:1); б)  $\epsilon$ -капролактама; в)  $\text{CdCl}_2 \cdot \epsilon$ -капролактама (1:2)

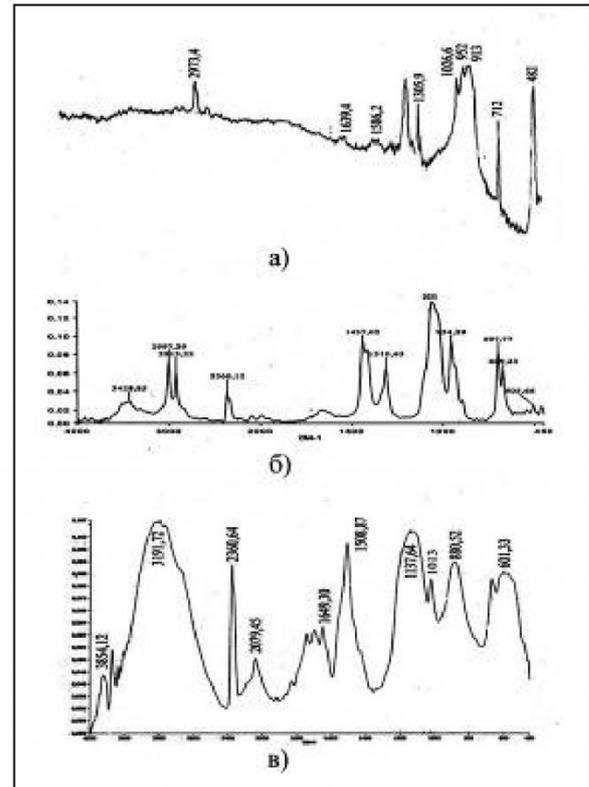


Рис. 6. ИК-спектры соединений солей цинка и ДМСО: а)  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{DMCO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; б) ДМСО; в)  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{DMCO}$

$\text{cm}^{-1}$  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** состави-

ли соответственно ( $d \cdot 10^{-3}$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ): 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**,

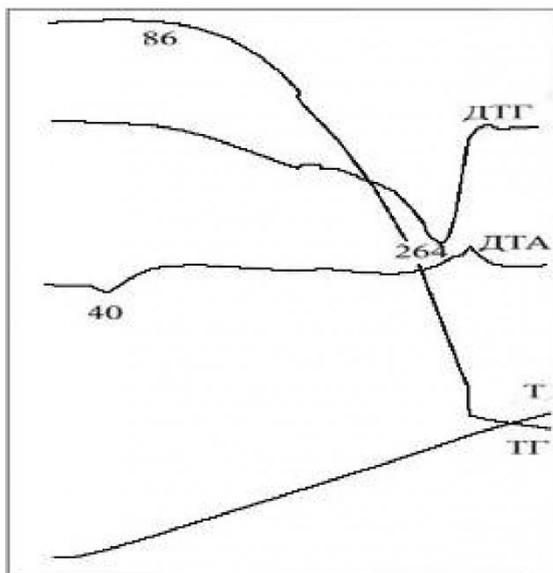


Рис. 7. Дериватограмма соединения  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{DMCO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

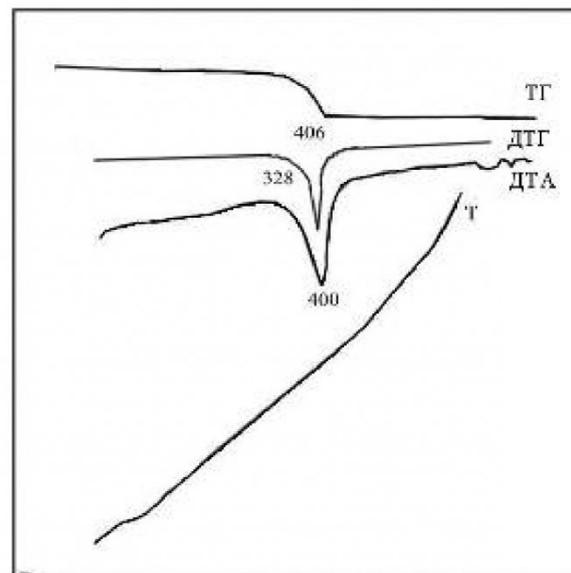


Рис. 8. Дериватограмма соединения  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{DMCO}$

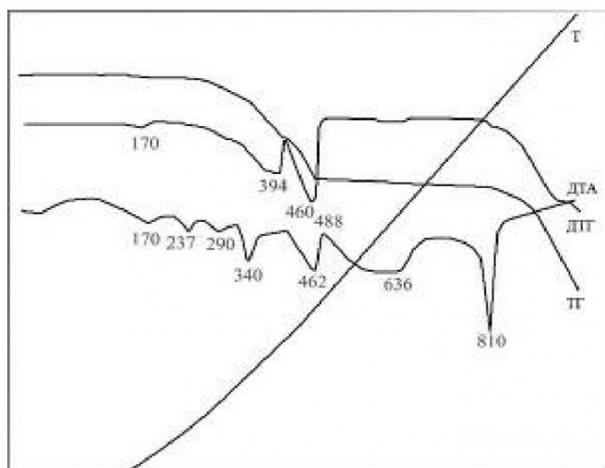


Рис. 9. Дериватограмма соединения  $\text{CdCl}_2 \cdot \epsilon$ -капролактама (1:1)

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. Эндозффект в интервале температур 394–460 °С соответствует разложению  $\epsilon$ -капролактама, связанного с ионом кадмия.

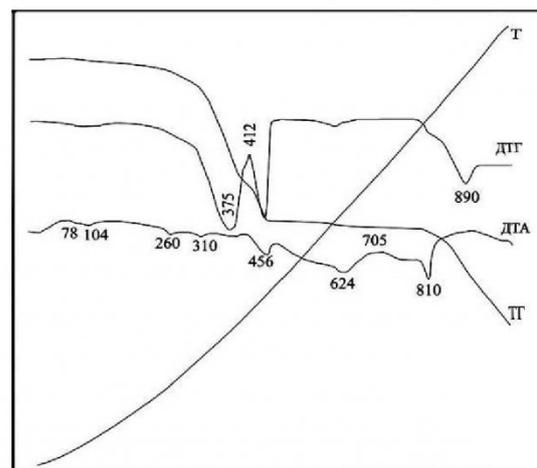


Рис. 10. Дериватограмма соединения  $\text{CdCl}_2 \cdot \epsilon$ -капролактама (1:2)

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  $\epsilon$ -капролактама.

#### Выводы

Разработаны условия синтеза и получены в кристаллическом состоянии соединения:  $[\text{Zn}(\text{ДМСО})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ ;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{ДМСО}$ ;  $\text{CdCl}_2 \cdot \epsilon$ -капролактама (1:1);  $\text{CdCl}_2 \cdot \epsilon$ -капролактама (1:2).

Установлен способ координации лиганда с комплексообразователем. Координация  $\epsilon$ -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(изотиоцианато)хроматы (III) комплексов редкоземельных элементов с  $\epsilon$ -капролактамом / Е. В. Черкасова, Э. С. Татарина, Т. Г. Черкасова // Ползуновский вестник, 2006. – № 2-1. С.20-22.

□ Авторы статьи:

Татарина  
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](mailto: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