

На правах рукописи

Богачев Никита Александрович

СОСТАВ, СТРУКТУРА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ  
КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ  
В СИСТЕМАХ СОЛЬ *d*-ЭЛЕМЕНТА –  
БИНАРНЫЙ КИСЛОРОДДОНОРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург  
2018

Работа выполнена в Институте химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор,  
**Никольский Алексей Борисович**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор,  
начальник управления гидрометаллургии  
ЗАО «Полиметалл Инжиниринг» / Полиметалл УК  
**Воробьев-Десятовский Николай Владимирович**

доктор химических наук, профессор,  
директор института прикладной химии и экологии,  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный  
университет промышленных технологий и дизайна»  
**Новоселов Николай Петрович**  
**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова  
Российской академии наук

Защита состоится «24» \_\_\_\_\_ мая \_\_\_\_\_ 2018 года в \_\_15.00\_\_ часов на заседании диссертационного совета № Д212.232.41 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д 41/43.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета (Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета \_\_\_\_\_ /С.М. Шугуров/

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Изучение свойств кристаллосольватов переходных металлов является перспективным направлением современной неорганической и координационной химии в связи с возможностью их применения в качестве металлокомплексных катализаторов, более дешевых и легче синтезируемых, чем комплексы платиновых металлов, а также в качестве основных компонентов лекарственных средств и противобактериальных и противоопухолевых агентов. Возможность замены известных каталитических систем более дешевыми аналогами определяет актуальность разработки оптимальных методов синтеза таких соединений. Для решения этой задачи необходимо развитие фундаментальных разделов неорганической и координационной химии, касающихся конкурентных процессов сольватации и комплексообразования в системах соль  $d$ -элемента – бинарный растворитель.

Исследование процессов формирования сольватов, содержащих относительно «простые» лиганды, необходимо для совершенствования стратегии синтеза комплексных соединений с заданным строением и свойствами при сокращенных временных и финансовых затратах. Особый интерес представляет синтез смешаннолигандных сольватов, так как наличие нескольких различных лигандов позволяет тонко варьировать каталитические свойства комплекса.

Относительно простым способом синтеза таких соединений может быть выделение их из насыщенных многокомпонентных растворов. Исследования тройных систем, содержащих бинарный растворитель, известны, но довольно редки, и ограничиваются, главным образом, изучением систем, содержащих галогениды одно- и двухзарядных ионов металлов  $s$ -блока периодической системы, а также смеси спиртов, эфиров и воды, то есть систем, в которых феномен конкурирующей сольватации слабо выражен или не проявляется, что позволяет успешно выполнять термодинамическое моделирование фазовых равновесий в таких системах на основании данных об активностях компонентов системы. Однако при переходе к более сложным объектам, то есть к системам, компоненты которых участвуют в большем количестве равновесных процессов, включая ацидокомплексообразование, моделирование становится менее точным, а в подавляющем большинстве случаев не представляется возможным. Поэтому систематическое экспериментальное исследование систем, осложненных ацидокомплексообразованием, и поиск корреляций между свойствами компонентов системы и условиями формирования, а также строением кристаллизующихся сольватов остается актуальным.

Данная работа выполнена в соответствии с планами грантов РФФИ № 14-03-01003 «Генезис химических форм в гетерогенных водно-солевых системах» и № 15-03-05139 «Равновесные и лазерно-индуцированные неравновесные процессы в многокомпонентных системах, содержащих ионы  $3d$ -металлов». Исследования также были поддержаны грантами совместной программы DAAD и СПбГУ «Дмитрий Менделеев», Мероприятие 5 СПбГУ и европейской рамочной программы ACTINET'13.

**Цель работы** – раскрыть влияние свойств компонентов на состав, структуру и условия формирования кристаллосольватов в системах соль d-элемента – бинарный кислороддонорный растворитель. В рамках данной работы были сформулированы следующие **задачи**:

1. Экспериментальное измерение растворимости галогенидов и сульфатов меди, никеля и кадмия в бинарных растворителях при 25°C;
2. Определение состава и структуры кристаллизующихся сольватов;
3. Анализ полученных результатов и выявление связи строения сольватов и формы изотерм растворимости со свойствами компонентов.

**Объекты исследования.** В качестве основных объектов исследования были выбраны тройные системы  $MX_2 - S_1 - S_2$ , где  $M = Cu, Ni, Cd$ ;  $X = Cl, Br, I, \frac{1}{2} SO_4$ ;  $S_1, S_2 =$  диметилсульфоксид (DMSO), N,N-диметилацетамид (DMA), N,N-диметилформамид (DMF), 1,4-диоксан (DX) и вода. Выбор солевых компонентов обусловлен, в первую очередь, возможностью экстраполировать полученные в ходе исследования результаты на системы с солями других двухвалентных металлов, соединения которых часто используются в качестве катализаторов. Другим критерием выбора послужила стабильность двухзарядных ионов кадмия, никеля и меди в водных и неводных растворах в аэробных условиях. В качестве компонентов бинарного растворителя выбраны неограниченно смешивающиеся друг с другом кислороддонорные растворители, широко применяемые в практике жидкофазного синтеза. Использование выбранных тройных систем в качестве модельных объектов исследования позволяет проследить влияние ряда ключевых свойств солевых компонентов, и индивидуальных и смешанных растворителей на условия формирования и строение индивидуальных и смешаннолигандных сольватов, образующихся в этих системах.

**Научная новизна.** Впервые получены изотермы растворимости для 27 тройных систем, содержащих бинарный водно-органический и смешанный органический растворителях и галогениды, и сульфаты меди, никеля и кадмия при 25°C. Впервые установлены условия образования, состав и структура 13 кристаллосольватов. Проведен анализ связи свойств компонентов тройных систем соль-бинарный растворитель с формой диаграмм растворимости, а также со строением и условиями кристаллизации сольватов. Показано, что мотив структуры кристаллосольватов (островной или цепочечный) определяется мягкостью частиц солевого компонента. Определены условия положительных и отрицательных отклонений растворимости в тройной системе от аддитивных величин.

**Практическая значимость работы.** Полученные данные о растворимости солей в тройных системах могут быть использованы в технологии производства минеральных солей применительно к методам концентрирования и высаливания. Кристаллосольваты, содержащие органические растворители, являются перспективными исходными реагентами для синтеза катализаторов и металлоорганических каркасных структур, поскольку обладают более высокой растворимостью по сравнению с чистыми солями, а также могут быть использованы как самостоятельные катализаторы, противоопухолевые агенты и

селективные сорбенты. Результаты работы используются в учебных дисциплинах «Термодинамика водно-солевых систем», «Современные методы исследования структуры растворов» (магистратура СПбГУ), «Химия неорганических соединений в растворах» (бакалавриат СПбГУ), «Строение водно-органических и органических растворов электролитов» (аспирантура СПбГУ).

**На защиту выносятся:**

1. Результаты экспериментального исследования равновесия раствор-твердая фаза в системах  $MX_2 - S_1 - S_2$ , где  $M = Cu, Ni, Cd$ ;  $X = Cl, Br, I, \frac{1}{2} SO_4$ ;  $S_1, S_2 = DMSO, DMA, DMF, DX$ , вода;

2. Мягкость солевого компонента и донорная способность растворителя как основные факторы, влияющие на тип строения и состав кристаллосольватов в бинарных и тройных системах;

3. Донорная способность растворителя и строение твердой фазы как основные факторы, определяющие растворимость солей в тройных системах.

**Апробация результатов.** Представленные в работе результаты опубликованы в ряде отечественных и международных научных журналов, всего опубликовано 8 статей. Отдельные части работы также были представлены на 14 конференциях: 16<sup>th</sup> International Symposium on Solubility Phenomena and related properties (2014 г., Karlsruhe, Germany); IX Международная конференция молодых ученых по химии "Менделеев-2015" (2015 г., СПб, Россия); XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (2015 г., Иваново, Россия); 34<sup>th</sup> International Conference on Solution Chemistry (2015, Prague, Czech Republic); X студенческая конференция ИХ СПбГУ (2015, СПб, Россия); 17<sup>th</sup> International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes (2016 г., Geneva, Switzerland); IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (2016 г., Иваново, Россия); XI студенческая конференция ИХ СПбГУ (2016, СПб, Россия); X Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев-2017» (2017 г., СПб, Россия); XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (2017 г., Нижний Новгород, Россия); Всероссийская конференция молодых ученых «Ломоносов 2017» (2017 г., Москва, Россия); XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения) (2017 г., Иваново, Россия); International Student Conference "Science and Progress-2017" (2017, СПб, Россия); VI Межвузовский конкурс-конференция научных работ студентов имени А.А. Яковкина (с международным участием) "Физическая химия - основа новых технологий и материалов" (2017, СПб, Россия).

**Степень достоверности результатов.** Высокая степень достоверности результатов определяется воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных разными методами и в разное время, с использованием

современного оборудования Научного Парка СПбГУ для элементного, рентгеноструктурного, рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии.

**Личный вклад соискателя.** Все экспериментальные результаты, приведенные в диссертации, получены автором и частично студентами первого и второго курсов при выполнении курсовых работ под руководством и при непосредственном участии автора. Автор принимал участие в выборе темы исследования, определении цели и задач, обсуждении полученных результатов, поиске и анализе необходимых литературных данных. Подготовка материалов работы к публикации и написание статей осуществлялись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из четырех глав основного текста, выводов, списка литературы и приложения. Общий объем диссертации составляет 129 страниц машинописного текста (с учетом раздела «Приложение» - 180 страниц). Работа включает в себя 39 рисунков и 31 таблицу (без учета таблиц раздела «Приложения»). Библиографический список состоит из 102 наименований работ отечественных и зарубежных авторов, ссылок на описание программного обеспечения, а также ссылок на номера структурных данных соединений в Кембриджской кристаллографической базе данных (CCSD). В приложении даны кристаллографические данные для впервые полученных соединений, а также значения растворимости солевых компонентов в бинарных растворителях.

### **Основное содержание работы.**

#### **Глава 1. Введение**

Во введении кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, актуальность исследований, научная новизна и практическая ценность работы. Сформулированы цель и основные задачи исследования.

#### **Глава 2. Обзор литературы**

Обзор литературы разделен на три части. Первая часть посвящена свойствам компонентов бинарного растворителя, а также смесей водно-органических и органических растворителей. На основании анализа литературы показано, что на равновесие раствор-твердая фаза основное влияние оказывают три группы свойств растворителей: структурированность, донорная способность и кислотно-основные характеристики. Все использованные в работе растворители (как индивидуальные, так и бинарные), кроме воды, являются слабо ассоциированными жидкостями, существующими в виде связанных молекулярных агрегатов разной размерности. Все используемые в данной работе растворители являются кислорододонорными, причем для амбидентаного DMSO нуклеофильные взаимодействия предпочтительно протекают по механизму образования связи через атом кислорода. Донорная способность индивидуальных растворителей (характеризуемая донорным числом  $D_N$  по шкале Гутмана) уменьшается в ряду  $DMSO > DMA > DMF > вода > DX$ . В таком же порядке изменяются и значения мягкости растворителей по Маркусу. В целом, анализ литературных данных по свойствам растворителей

(диэлектрическая проницаемость, плотность, вязкость, теплота смешения растворителей, результаты ИК- и ЯМР-спектроскопии) показывает, что структурированность растворителей уменьшается в ряду  $\text{H}_2\text{O-DMSO} > \text{H}_2\text{O-DMA} > \text{H}_2\text{O-DMF} > \text{H}_2\text{O-DX} > \text{DMSO-DMA} > \text{H}_2\text{O} > \text{DMA} > \text{DMF} > \text{DMA-DX} > \text{DX} > \text{DMSO-DX}$ .

Во второй части обзора описываются структура и кислотно-основные свойства (согласно теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона, с использованием шкалы мягкости ионов Маркуса) исследованных в работе солевых компонентов. Отмечено, что мягкость катионов уменьшается в ряду  $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ , причем ион никеля имеет отрицательное значение мягкости, т.е. относится уже к жестким ионам. Мягкость анионов уменьшается в ряду  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ , первые два из них относятся к мягким, последние – к жестким анионам.

Третья часть содержит анализ процессов конкурирующей сольватации в тройных системах соль – бинарный водно-органический растворитель. Рассмотрены строение и условия синтеза кристаллосольватов галогенидов и сульфатов меди(II), кадмия и никеля. Из литературы следует, что кристаллические сольваты в двойных системах соль – вода и в ряде систем, содержащих смешанный водно-органический растворитель, могут иметь различный мотив структуры: цепочечный (при этом возможно образование трехмерных каркасных соединений в случае сольватов с 1,4-диоксаном), островной и ионный (пары, образованные комплексным катионом и комплексным анионом). В последнем случае наблюдается координационное диспропорционирование и образованием металлоцентров с разным лигандным окружением и различными координационными числами ионов металлов. Форма диаграмм равновесия раствор-твердая фаза для тройных систем соль – бинарный водно-органический растворитель коррелирует с изменением структуры кристаллизующихся на разных участках изотерм соединений. При высоких концентрациях растворов наблюдается подобие строения доминирующих комплексных форм в растворе и в твердой фазе.

### **Глава 3. Экспериментальная часть**

Данная глава посвящена описанию методов исследования. Для определения растворимости использовали методы изотермического насыщения и снятия пересыщения, для идентификации состава и определения структуры кристаллосольватов – методы ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, элементного анализа. Приведено описание процедуры определения растворимости солей в тройных системах, выделения кристаллосольватов и определения их состава и структуры, указаны погрешности методов, а также марки использованного оборудования.

### **Глава 4. Обсуждение результатов**

#### **4.1. Равновесие раствор-твердая фаза в бинарных системах**

В первой части четвертой главы анализируются корреляции между растворимостью солей в бинарных системах и ключевыми свойствами компонентов систем, рассмотренных в литературном обзоре (диэлектрической

проницаемостью растворителей  $\epsilon$ , мягкостью ионов солевого компонента  $\sigma$ , мягкостью молекул  $\mu^*$  и донорным числом растворителей  $D_N$ ), а также строением кристаллосольватов.

Показано, что все сольваты с 1,4-диоксаном малорастворимы, что объясняется как низкой диэлектрической проницаемостью растворителя (минимальной среди исследованных в этой работе), так и цепочечной структурой этих соединений, обусловленной бидентатной природой молекул диоксана.

Наибольшая склонность к формированию сольватов цепочечной структуры обнаружена для солей кадмия: хлорида, и в меньшей степени, бромида (исключением является сольват с диметилсульфоксидом,  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdBr}_4]$ ), то есть для солей, образованных парами существенно различающихся по жесткости ионов. С позиции теории ЖМКО значительное различие в мягкости частиц соли вызывает повышенную конкуренцию между ацидо- и сольволигандами при образовании комплексных форм, что приводит к появлению полимерных структур, содержащих в координационной сфере катиона как сольволиганды, так и ацидолиганды, выступающие в качестве мостика между металлоцентрами. Пример строения такого соединения показан на рисунке 1.

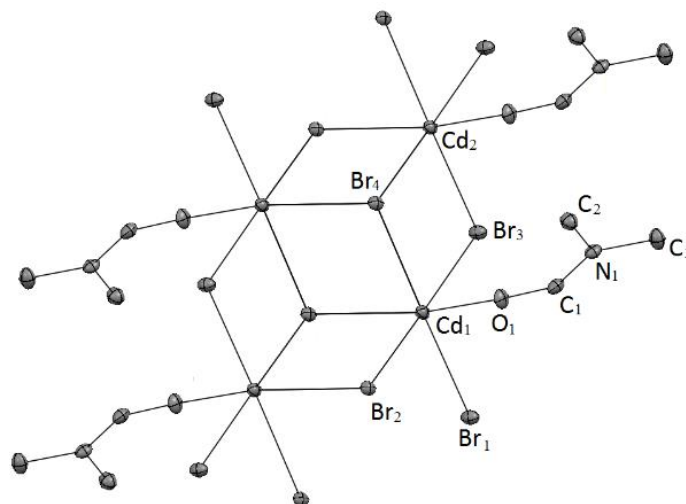


Рисунок 1. Фрагмент структуры сольвата  $\{\text{CdBr}_2(\text{DMF})\}_n$  цепочечного строения. Тепловые колебания атомов изображены с 50% уровнем вероятности. Атомы водорода не указаны.

Напротив, в случае систем, содержащих пары мягких ионов (иодид кадмия) и пары жестких ионов (хлорид никеля), а также высокодонорный растворитель (DMSO, DMA и DMF), наблюдается образование сольватов островной структуры (рисунок 2). Растворимость иодида кадмия в этих системах находится в антибатной зависимости от донорного числа растворителя и увеличивается в ряду  $\text{DMSO} < \text{DMA} < \text{DMF}$ .



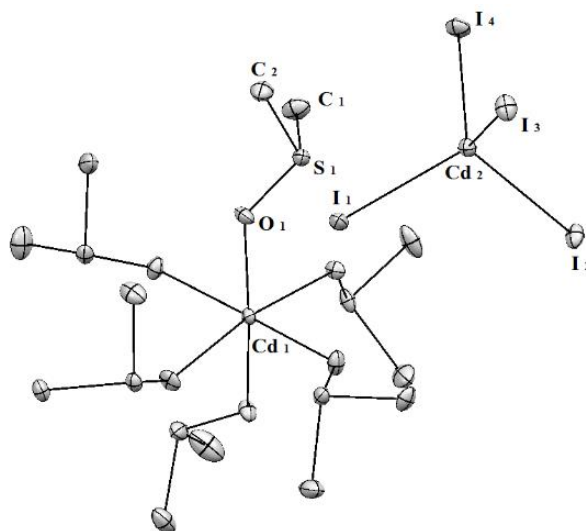


Рисунок 2. Молекулярная структура сольвата  $[Cd(DMSO)_6][CdI_4]$  островного строения. Тепловые колебания атомов изображены с 50% уровнем вероятности. Атомы водорода не указаны.

Показано, что связь концентрации насыщенного раствора и свойств компонентов бинарной системы может быть обнаружена при учете строения кристаллизующихся сольватов (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость растворимости иодида кадмия и хлорида никеля (s) от состава сольватов островного строения и свойств компонентов бинарной системы.

Сольват	$\sigma_{\text{катион}}$	$\sigma_{\text{анион}}$	$D_N$ , ккал/моль	s, моль/100 моль
$[Cd(DMSO)_6][CdI_4]$	+ 0.58	+ 0.4	29,8	20,07
$[Cd(DMSO)_6][CdBr_4]$		+ 0.1	29,8	22,7
$[Cd(DMA)_6][Cd_2I_6]$		+ 0.4	27,8	30,2
$[Cd(DMF)_6][Cd_2I_6]$		+ 0.4	26,6	30,9
$[Ni(DMSO)_6][NiCl_4]$	- 0.11	- 0.16	29,8	3,54
$[Ni(DMA)_6][NiCl_4]$			27,8	10,14
$[Ni(DMF)_6][NiCl_4]$			26,6	2,8

В системах, содержащих одинаковый катион, разные анионы и одинаковый растворитель ( $CdI_2 - DMSO$ ,  $CdBr_2 - DMSO$ ) образуются подобные по строению сольваты  $[Cd(DMSO)_6][CdI_4]$  и  $[Cd(DMSO)_6][CdBr_4]$ , которые отличаются составом комплексного аниона. Большая мягкость иодида-лиганда определяет большую устойчивость соответствующих ацидокомплексов кадмия, а как следствие, приводит к меньшей растворимости соответствующего соединения.

В системах, содержащих одинаковый солевой компонент и различные растворители ( $CdI_2 - DMA$ ,  $CdI_2 - DMF$  и  $NiCl_2 - DMSO$ ,  $NiCl_2 - DMA$ ,  $NiCl_2 - DMF$ ), происходит кристаллизация сольватов с разными составами комплексных катионов (например  $[Ni(DMA)_6][NiCl_4]$  и  $[Ni(DMSO)_6][NiCl_4]$ ), поэтому различие в растворимости может быть объяснено различной донорной способностью молекул лиганда: более основные растворители образуют более прочные связи с

металлоцентром, что понижает растворимость солей, из которых образованы такие сольваты. Эта закономерность соблюдается для всех указанных случаев, кроме системы хлорид никеля – диметилацетамид.

#### 4.2. Равновесие раствор-твердая фаза в тройных системах

На основе анализа собственных и литературных данных по равновесию раствор – твердая фаза в системах соль – бинарный растворитель показано, что эти системы можно разделить на четыре типа в зависимости от взаимного расположения экспериментальной и аддитивной изотерм растворимости соли. Согласно этой классификации, в системах может наблюдаться понижение (высаливание) или повышение (всаливание) концентрации насыщенного раствора относительно аддитивных значений растворимости, либо на диаграмме могут наблюдаться области и всаливания, и высаливания (четвертый тип – совпадение реальной и аддитивной изотерм во всем диапазоне составов – экспериментально не наблюдается).

Показано, что положительные отклонения растворимости от аддитивности наблюдаются во всех системах, содержащих иодид кадмия – соль, образованную парой мягких ионов (за исключением систем  $\text{CdI}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{DX}$  и  $\text{CdI}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ ). Примеры таких систем показаны на рисунках 3 и 4.

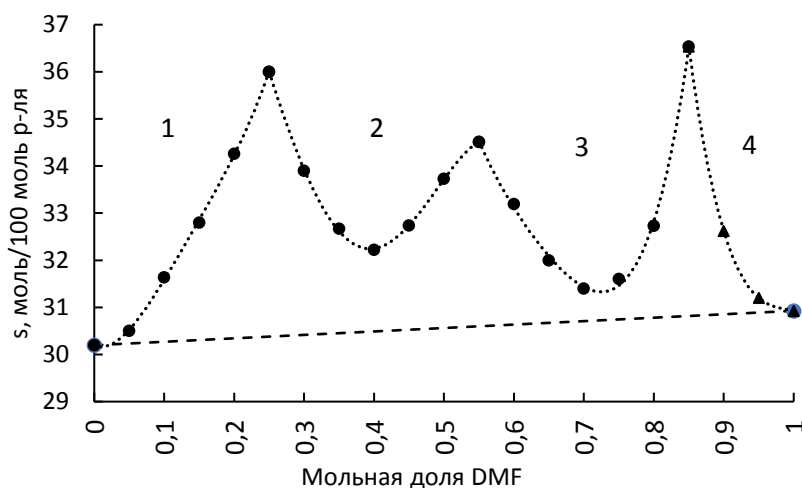


Рисунок 3. Всаливание  $\text{CdI}_2$  в системе  $\text{CdI}_2\text{-DMA-DMF}$ . Аддитивная изотерма показана пунктирной линией. Ветви кристаллизации и сольваты: 1 –  $[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ , 2 –  $[\text{Cd}(\text{DMF})_2(\text{DMA})_4][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ , 3 –  $[\text{Cd}(\text{DMF})_4(\text{DMA})_2][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ , 4 –  $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ .

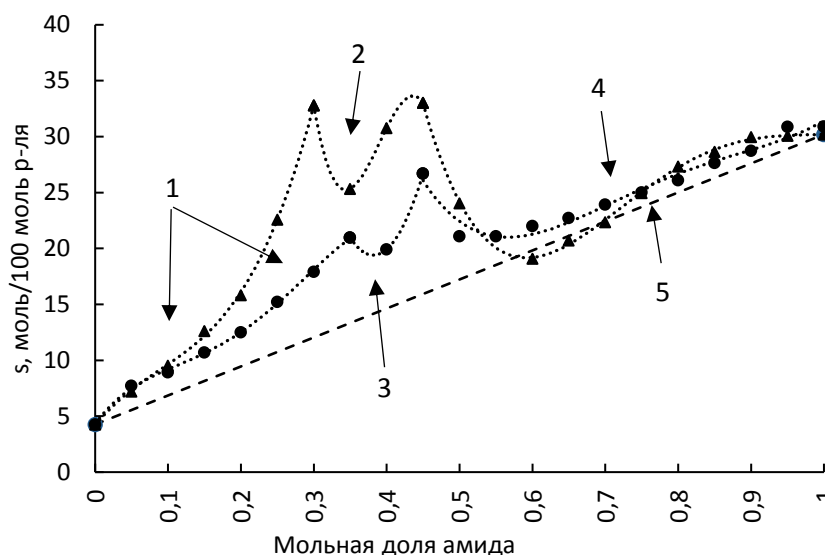


Рисунок 4. Всаливание  $CdI_2$  в системах  $CdI_2$ -DMF-вода (●) и  $CdI_2$ -DMA-вода (▲). Аддитивная изотерма показана пунктирной линией. Ветви кристаллизации и сольваты: 1 –  $CdI_2$ , 2 –  $\{[Cd(DMA)_6](CdI_2(DMA))_n\}$ , 3 –  $\{CdI_2(DMF)\}_n$ , 4 –  $[Cd(DMF)_6][Cd_2I_6]$ , 5 –  $[Cd(DMA)_6][Cd_2I_6]$ .

Полярность связи между катионом и анионом в этой соли минимальна, что определяет большое влияние комплексообразования на растворимость. Исключения связаны с формированием сольвата цепочечной структуры в случае бинарного растворителя 1,4-диоксан – вода, и образованием сольвата  $[Cd(DMSO)_6][Cd(DMSO)I_3]_2(DX)$  в случае системы  $CdI_2 - DMSO - DX$ . Растворимость  $[Cd(DMSO)_6][Cd(DMSO)I_3]_2(DX)$  в значительной мере зависит от диэлектрической проницаемости бинарного растворителя, что связано с высоким вкладом кулоновского взаимодействия между тремя частицами: катионом  $[Cd(DMSO)_6]^{2+}$  и двумя анионами  $[Cd(DMSO)I_3]^-$ . Всаливание также характерно и для всех систем, образованных бинарным растворителем DMF-DMA. Отчетливо выраженная конкуренция сольватационных процессов в этих системах с близкими свойствами молекул растворителя уменьшает пороговую концентрацию комплексных форм, необходимых для формирования твердой фазы, что приводит к повышению растворимости.

Отрицательные отклонения растворимости наблюдаются в большинстве исследованных систем и определяются, главным образом, двумя факторами: понижением диэлектрической проницаемости системы при образовании бинарного растворителя и формированием цепочечной структуры (особенно в случае сольватов с 1,4-диоксаном). Наиболее ярко проявляется связь диэлектрической проницаемости растворителя и растворимости для систем, содержащих сульфаты меди, никеля и кадмия, в которых не образуются устойчивые ацидокомплексы. Растворимость солей в тройных системах, содержащих воду, понижается симбатно уменьшению диэлектрической проницаемости смеси растворителей (рисунок 5). Исключением является система  $CuSO_4 - DMSO - H_2O$ , в которой происходит кристаллизация сольватов с диметилсульфоксидом.

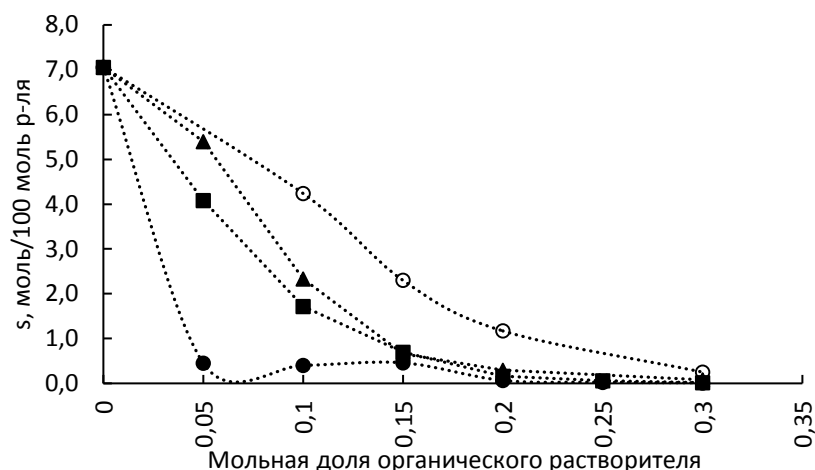


Рисунок 5. Растворимость сульфата кадмия в водно-органических растворителях (область  $0 < X_{орг} < 0.35$ ). На диаграмме обозначены: система с DMSO –  $\circ$ , система с DMA –  $\blacktriangle$ , система с DMF –  $\blacksquare$ , система с диоксаном –  $\bullet$ .

Полярность растворителя также играет основную роль в системах, содержащих хлориды никеля и меди(II) – соли, образованные парами наиболее жестких среди рассматриваемых в данной работе ионов и характеризующиеся высокой полярностью связи металл-лиганд. Во всех тройных системах с хлоридом никеля и меди наблюдается отрицательное отклонение изотермы растворимости от аддитивных величин (рисунок 6). Исключение составляют системы  $\text{CuCl}_2$  – амид – вода,  $\text{CuCl}_2$  – DMA – DX, в которых наблюдается незначительное всаливание хлорида меди в областях, соответствующих образованию сольватов островного строения.

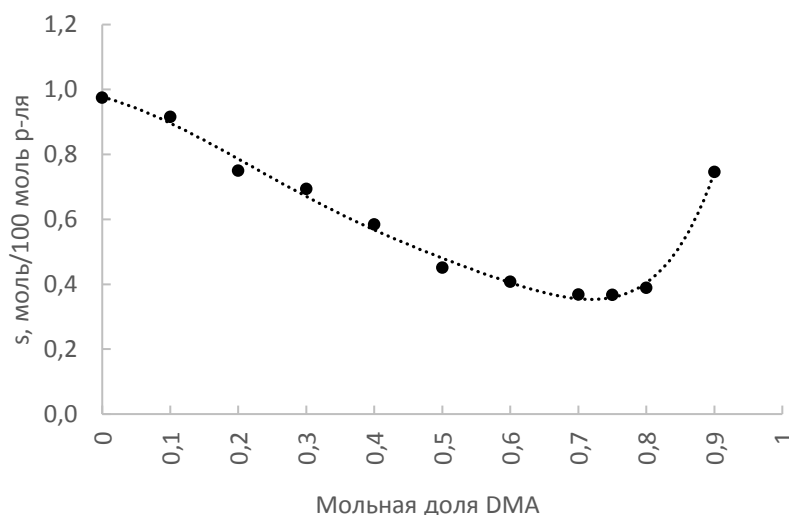


Рисунок 6. Высаливание  $\text{CuCl}_2$  в системе  $\text{CuCl}_2$ -DMSO-DMA (участок изотермы  $0 < X_{DMA} < 0.9$ ). Аддитивная изотерма не показана, растворимость хлорида меди в DMA равна 25,4 моль/100 моль. Ветви кристаллизации и сольваты:  $0 < X_{DMA} < 0.95 - \{\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2\}_n$ ,  $X_{DMA} = 1 - \text{CuCl}_2(\text{DMA})$ .

Отрицательные отклонения растворимости от аддитивной величины также обнаружены для всех систем с хлоридом и бромидом кадмия, что связано как с низкой диэлектрической проницаемостью бинарных растворителей, так и с тем,

что во всех этих системах образуются сольваты полимерного строения. Исключением являются тройные системы  $\text{CdCl}_2$  ( $\text{CdBr}_2$ ) – DMA – DMF, а также  $\text{CdBr}_2$  – DMSO –  $\text{H}_2\text{O}$ . В случае систем с растворителем DMA-DMF, как было сказано выше, это объясняется высокой конкуренцией в процессе сольватации между молекулами двух подобных по свойствам растворителей. В системе  $\text{CdBr}_2$  – DMSO –  $\text{H}_2\text{O}$ , наблюдается узкий диапазон составов бинарного растворителя, на котором происходит всаливание бромида кадмия, что связано с образованием сольвата островного строения.

Анализ связи свойств растворителя и состава и условий кристаллизации сольватов показал, что протяженность полей кристаллизации сольватов меняется симбатно донорной силе растворителя, входящего в состав соединения: во всех системах большую суммарную протяженность имеют ветви кристаллизации, соответствующих формированию сольватов с более донорным лигандом. В таблице 2 этот вывод проиллюстрирован для некоторых систем:  $\text{CuCl}_2$ -DMSO-DX, в которой не формируются сольваты смешанного состава,  $\text{CdI}_2$ -DMSO-DMA, в которой формируется смешаннолигандный сольват, и для системы  $\text{NiCl}_2$ -DMSO- $\text{H}_2\text{O}$ , в которой формируется наибольшее число сольватов смешанного состава. Во всех трех системах области кристаллизации сольватов, содержащих диметилсульфоксид, имеют большую протяженность, чем области кристаллизации сольватов с менее донорными DMA, водой и 1,4-дихсаном. Высокая степень общности указанной закономерности подтверждается ее соблюдением во всех 39 рассмотренных в работе системах.

Таблица 2. Области кристаллизации некоторых сольватов с диметилсульфоксидом

Состав растворителя	Соль	Область изотермы	Состав сольвата
DMSO-DMA	$\text{CdI}_2$	$0 < X_{\text{DMA}} < 0.2$	$[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$
		$0.25 < X_{\text{DMA}} < 0.85$	$[\text{Cd}(\text{DMSO})_2(\text{DMA})_4][\text{Cd}_2\text{I}_6]$
		$0.9 < X_{\text{DMA}} < 1$	$[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$
DMSO-DX	$\text{CuCl}_2$	$0 < X_{\text{DX}} < 0.9$	$\{\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2\}_n$
		$0.95 < X_{\text{DX}} < 1$	$\{\text{CuCl}_2(\text{DX})_{0.7}\}_n$
DMSO- $\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2$	$0 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.05$	$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{NiCl}_4]$
		$0.05 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.2$	$[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$
		$0.25 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.63$	$\text{NiCl}_2(\text{DMSO})_5(\text{H}_2\text{O})_4$
		$0.65 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.9$	$\text{NiCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_9$
		$0.95 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 1$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$

### 4.3. Состав и структура сольватов

В третьей части обсуждения результатов проводится анализ структурных характеристик впервые полученных кристаллосольватов. Показано, что структурный тип сольватов, кристаллизующихся в бинарных системах сохраняется и для тройных систем. Если тройная система образована бинарными подсистемами, в которых кристаллизуются сольваты островного строения, то и

в тройной системе кристаллизуются сольваты островного строения. Аналогичная ситуация наблюдается и для случая подсистем, в которых образуются цепочечные структуры. Исключением является система  $\text{CdCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ , в которой происходит кристаллизация сольвата смешанного состава островного строения, что вызвано повышением основности диметилсульфоксида в бинарном растворителе по сравнению с индивидуальным веществом, приводящем к увеличению его содержания в твердой фазе. Эффект усиления донорной способности DMSO проявляется и для других аналогичных систем  $\text{CdX}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ . Во всех этих случаях кристаллизуются сольваты смешанного состава  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{Cd}(\text{DMSO})\text{Hal}_3]_2(\text{DX})$ , где Hal = Cl, Br, I (рисунок 7), в которых содержание диметилсульфоксида выше, чем в сольватах, соответствующих бинарным системам соль-DMSO.

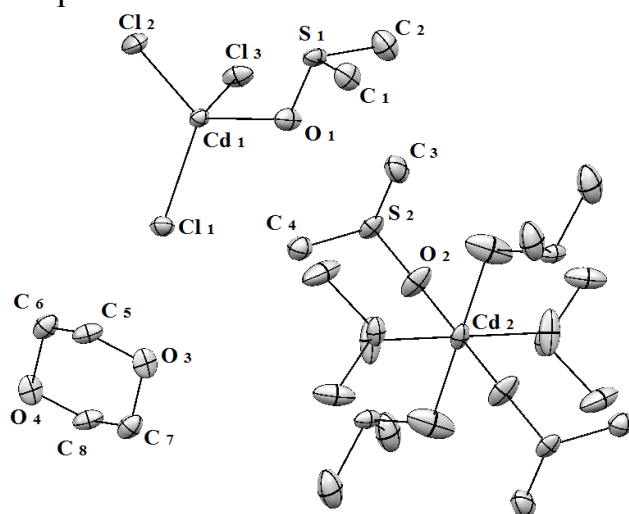


Рисунок 7. Фрагмент структуры сольвата  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{Cd}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2(\text{DX})$ . Тепловые колебания атомов изображены с 50% уровнем вероятности. Атомы водорода не указаны.

Также в этом разделе впервые показано, что для сольватов островного строения, содержащих в составе комплексного катиона молекулы диметилсульфоксида, характерно образование нековалентных контактов между атомами серы, а также серы и кислорода соседних лигандов. Именно эти контакты наряду с классическими водородными связями в случае наличия аквалигандов определяют конформации молекул в первой координационной сфере иона металла. Как пример, на рисунке 8 приведена структура сольвата  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ , в котором кроме классических водородных связей между атомами хлора и аквалигандами происходит образование халькогенных связей  $\text{S} \cdots \text{S}$  внутри сольватной оболочки никеля.

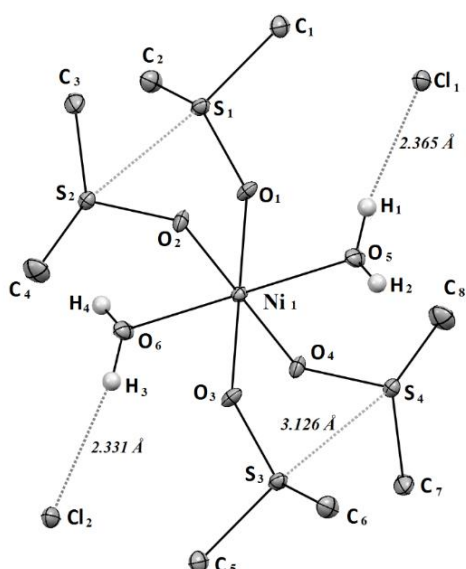


Рисунок 8. Молекулярное строение сольвата  $[Ni(DMSO)_4(H_2O)_2]Cl_2$ . Тепловые колебания атомов изображены с 50% уровнем вероятности. Атомы водорода не указаны (за исключением атомов молекул воды).

Халькогенные контакты не единственные слабые контакты, стабилизирующие сольватную оболочку у некоторых сольватов. Для сольватов с диметилацетамидом было также обнаружено, что сольватная оболочка в ряде случаев стабилизирована и водородными контактами между ацетильной группой амида и атомом кислорода одного из соседних лигандов. В таблице 3 приведены межатомные расстояния для таких контактов в некоторых соединениях.

Таблица 3. Длины слабых контактов в структуре некоторых сольватов

Сольват	Межатомное расстояние, Å		
	$CH_2 \cdots H \cdots O$	$S \cdots O$	$S \cdots S$
$[Cd(DMSO)_6][CdI_4]$	2,52(5) ... 2,54(5) (3 шт)	3,074 ... 3,223 (2 шт)	3,526
$[Cd(DMSO)_4CdI_4]$	-	-	3,18
$[Ni(DMSO)_6][NiCl_4]$	-	2,977 ... 3,306	-
$[Ni(DMSO)_4(H_2O)_2]Cl_2$	-	-	3,349
$[Cd(DMA)_6][Cd_2I_6]$	2,39(5) ... 2,69(5) (5 шт)	-	-
$[Cd(DMSO)_4(DMF)_2][Cd_2I_6]$	2,52(5) ... 2,56(5) (4 шт)	3,144	-
$[Cd(DMA)_4(DMF)_2][Cd_2I_6]$	2,50(5) ... 2,68(5) (6 шт)	-	-

## Основные результаты работы

1) Измерена растворимость галогенидов и сульфатов меди(II), никеля и кадмия, в водно-органических и бинарных органических растворителях в зависимости от состава смешанного растворителя при 25°C. Всего исследовано

27 новых тройных систем и дополнительно проанализировано еще 12, описанных в литературе;

2) Методом рентгеноструктурного анализа определена структура 13 новых соединений. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджской базе данных (CCSD).

## **Выводы**

1) Структурный мотив кристаллосольватов определяется относительной мягкостью ионов: образование сольватов с островным мотивом структуры происходит преимущественно в системах, содержащих пары либо мягких, либо жестких ионов (иодид кадмия, хлорид никеля), независимо от донорной способности растворителя. Образование сольватов цепочечной структуры характерно для систем, содержащих ионы, сильно различающиеся по мягкости (хлорид и бромид кадмия);

2) Для изученных тройных систем характерно сохранение структурного мотива сольватов, кристаллизующихся в бинарных подсистемах;

3) Разрушение собственной структуры диметилсульфоксида при переходе от бинарной системы  $CdX_2 - DMSO$  к тройной  $CdX_2 - DMSO - 1,4$ -диоксан приводит к увеличению содержания DMSO в образующемся сольвате и смене структурного мотива сольвата с цепочечного на островной;

4) В изученных соединениях с островным мотивом структуры, содержащих DMSO, реализуется то взаимное расположение лигандов в координационной сфере катиона, при котором образуются халькогенные контакты между атомами соседних молекул DMSO. В случае сольватов с DMA в сольватной оболочке наблюдаются также водородные контакты между ацетильной группой амида и атомом кислорода соседнего лиганда;

5) Составы сольватов и области их кристаллизации зависят от донорного числа компонентов бинарного растворителя: большую суммарную протяженность имеют ветви кристаллизации соединений, содержащих лиганд с большим донорным числом;

6) Понижение диэлектрической проницаемости при переходе от индивидуального растворителя к бинарному приводит к отрицательным отклонениям растворимости от аддитивных величин. Положительные отклонения наблюдаются для систем с ярко выраженной конкуренцией сольватационных процессов, обусловленной близкой основностью растворителей (системы  $MX_2 - DMA - DMF$ ), и для систем, содержащих мягкие катион и анион ( $CdI_2$ ).

## **Список основных работ по теме диссертации**

*В журналах, рекомендованных ВАК:*

1. N.A. Bogachev, A.O. Gorbunov, A.A. Tikhomirova, O.S. Pushikhina, M.Yu. Skripkin, A.B. Nikolskii // Russian Journal of General Chemistry, 2015, Vol. 85, No. 11, pp. 2509–2512; DOI: 10.1134/S107036321511002X;



2. A.O. Gorbunov, N.A. Tsyruľnikov, A.A. Tikhomirova, N.A. Bogachev, M.Yu. Skripkin, A.B. Nikolskii, O.N. Pestova // Russian Journal of General Chemistry, 2016, Vol. 86, No. 4, pp. 771–777; DOI: 10.1134/S1070363216040022;
3. N.A. Bogachev, A.O. Gorbunov, A.B. Nikolskii, M.Yu. Skripkin // Russian Journal of General Chemistry, 2016, Vol. 86, No. 7, pp. 1539–1544; DOI: 10.1134/S107036321607001X;
4. N.A. Bogachev, N.A. Tsyruľnikov, A.O. Gorbunov, A.B. Nikolskii, M.Yu. Skripkin, K.A. Burkov // Russian Journal of General Chemistry, 2016, Vol. 86, No. 11, pp. 2405–2409; DOI: 10.1134/S1070363216110013;
5. N. A. Bogachev, N. A. Tsyruľnikov, G. L. Starova, M. Yu. Skripkin, A. B. Nikolskii // Russian Journal of General Chemistry, 2017, Vol. 87, No. 11, pp. 2748–2749; DOI: 10.1134/S1070363217110378;
6. N. A. Bogachev, G. L. Starova, A. V. Razzhivin, M. Yu. Skripkin, A. B. Nikolskii // Russian Journal of General Chemistry, 2018, Vol. 88, No. 1, pp. 1–6; DOI: 10.1134/S1070363218010012;
7. N. A. Bogachev, D. A. Lyubichev, A. B. Nikolskii, M. Yu. Skripkin // Russian Journal of General Chemistry, 2018, Vol. 88, No. 2, pp. 1–8;
8. The Electronic Spectra and the Structures of the Individual Copper(II) Chloride and Bromide Complexes in Acetonitrile According to Steady-State Absorption Spectroscopy and DFT/TD-DFT Calculations // P. Olshin, M. Kashina, O. Myasnikova, A. Gorbunov, N. Bogachev, V. Kompanets, S. V. Chekalin, V. Kochemirovsky, M. Skripkin, A. S. Mereshchenko // Chemical Physics, 2018, Vol. 503, pp. 14–19; DOI: 10.1016/j.chemphys.2018.01.020.

*В других изданиях:*

1. M. Skripkin, A. Gorbunov, N. Tsyruľnikov, N. Bogachev, A. Tikhomirova. Solubility of some transition metals halides in organic and mixed aqua-organic solvents // 16th International Symposium on Solubility Phenomena and related properties, Karlsruhe, Germany, 2014 г.;
2. N. A. Bogachev, M. Yu. Skripkin, A. B. Nikolsky. Solid-solution equilibrium in ternary systems containing mixed water-organic and binary organic solvent and cadmium halides // IX Международная конференция молодых ученых по химии "Менделеев-2015", СПб, Россия, 2015 г.;
3. Н.А. Богачев, М.Ю. Скрипкин, А.Б. Никольский. Равновесие раствор-твердая фаза в тройных водно-органических системах, содержащих соли кадмия // XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам», Иваново, Россия, 2015 г.;
4. М.А. Захаржевский, Н.А. Богачев. Синтез и определение термической устойчивости кристаллосольватов состава  $CdX_2(Solv)_y$  ( $x=Br, I$ ; Solv – диметилформамид, диметилацетамид, 1,4-диоксан, диметилсульфоксид) // X студенческая конференция ИХ СПбГУ, СПб, Россия, 2015г.;
5. M. Yu. Skripkin, I. V. Zamyatin, A.O. Gorbunov, N. Bogachev, K. Burkov. Solid phase formation in ternary aqueous and aqua-organic saline systems // 17th

International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes, Geneva, Switzerland, 2016 г.;

6. О.С. Пушихина, Н.А. Богачев, М.Ю. Скрипкин. Структура и термическая устойчивость кристаллосольватов  $CdI_2 \cdot xA \cdot yB$ , где А, В: DMSO, 1,4-диоксан, DMA, DMF, вода. // IX Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново, Россия, 2016 г.;

7. О.С. Пушихина, Н.А. Богачев, М.Ю. Скрипкин. Особенности образования кристаллосольватов в системах  $CdI_2 - DMSO - Solv$ , где Solv = DMA, DMF, DX и  $H_2O$  // XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков, Нижний Новгород, Россия, 2017 г.;

8. М.В. Толмачев, О.С. Пушихина, Н.А. Богачев, М.Ю. Скрипкин. Растворимость и формирование кристаллических фаз в системах  $CdX_2 - DMSO - DX$  (X – Cl, Br, I) при 25°C // Всероссийская конференция молодых ученых «Ломоносов 2017», Москва, Россия, 2017 г.;

9. М.В. Толмачев, О.С. Пушихина, Н.А. Богачев, М.Ю. Скрипкин. Растворимость и строение равновесных кристаллических фаз в системах  $CdX_2 - S - DX$  (X – Cl, Br, I; S – диметилсульфоксид, диметилацетамид; DX – 1,4-диоксан) при 25° С. // XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения), Иваново, Россия, 2017 г.;

10. M. Tolmachev, O. Pushikhina, N. Bogachev, M. Skripkin. Solubility and Solid Phase Formation in Ternary Systems  $CdX_2 - S - DX$  (X=Cl, Br, I; S=dimethylsulfoxide, N,N-dimethylacetamide; DX=1,4-dioxane) at 298 K. // International student conference "Science and progress", СПб, Россия, 2017 г.;

11. М.В. Толмачев, О.С. Пушихина, Н.А. Богачев, М.Ю. Скрипкин. Растворимость галогенидов кадмия и структуры кристаллизующихся соединений в тройных системах  $CdX_2 - S - DX$  (X=Cl, Br, I; S=диметилсульфоксид, N,N-диметилацетамид; DX=1,4-диоксан) при 298 К. // VI Межвузовский конкурс-конференция научных работ студентов имени А.А. Яковкина (с международным участием) «Физическая химия - основа новых технологий и материалов», СПб, Россия, 2017 г.