

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

СОСТАВ, СТРУКТУРА И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ  
КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ В ВОДНООРГАНИЧЕСКИХ И  
ОРГАНИЧЕСКИХ ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ  
ГАЛОГЕНИДЫ d-МЕТАЛЛОВ

Выполнил:

*Богачев Никита Александрович*

Уровень образования:

*аспирантура*

Научный руководитель:

*д.х.н., профессор Никольский А.Б.*

Санкт-Петербург

2018 г.

*Эту работу я посвящаю  
сотрудникам и студентам лаборатории химии растворов  
Института химии СПбГУ, а также руководителю лаборатории  
Скрипкину Михаилу Юрьевичу*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ .....	5
ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	14
2.1. СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРИТЕЛЯ .....	14
2.1.1. Классификация, свойства и структура индивидуальных растворителей .....	14
2.1.2. Строение и свойства смешанных растворителей .....	22
2.1.2.1. Водно-органические растворители .....	23
2.1.2.2. Смеси органических растворителей с 1,4-диоксаном .....	28
2.1.2.3. Бинарные системы DMA-DMSO и DMA-DMF .....	29
2.2. СОЛЕВЫЕ КОМПОНЕНТЫ .....	31
2.2.1 Кислотно-основные свойства частиц солевых компонентов .....	31
2.2.2 Природа межатомной связи в солевых компонентах .....	33
2.3. СОЛЬВАТАЦИЯ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ .....	34
2.3.1. Конкурирующая сольватация в смешанных растворителях .....	34
2.3.2. Кристаллосольваты галогенидов и сульфатов никеля, меди и кадмия с водой, DMSO, DMA, DMF и 1,4-диоксаном .....	37
2.3.2.1. Сольваты хлорида меди(II) .....	38
2.3.2.2. Сольваты хлорида никеля .....	39
2.3.2.3. Сольваты галогенидов кадмия .....	41
2.3.2.4. Сольваты сульфатов меди, никеля и кадмия .....	44
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	46
3.1. Измерение растворимости (определение концентрации насыщенного раствора) .....	48
3.2. Определение состава кристаллосольватов .....	48
3.3. Диффракционные методы исследования .....	49
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	50

4.1. РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР-ТВЕРДАЯ ФАЗА В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ .....	51
4.2. РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР-ТВЕРДАЯ ФАЗА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ .....	62
4.2.1. Тройные системы, содержащие хлорид меди(II) .....	64
4.2.2. Тройные системы, содержащие хлорид никеля .....	68
4.2.3. Тройные системы, содержащие хлорид кадмия .....	71
4.2.4. Тройные системы, содержащие бромид кадмия .....	75
4.2.5. Тройные системы, содержащие иодид кадмия .....	82
4.2.6. Тройные системы, содержащие сульфаты меди, никеля и кадмия .....	88
4.2.7. Результаты анализа равновесия раствор-твердая фаза в тройных системах .....	90
4.3. СОСТАВ И СТРУКТУРА СОЛЬВАТОВ .....	92
4.3.1. Системы, в которых кристаллизуются сольваты с островным мотивом структуры .....	94
4.3.2. Системы с кристаллизацией сольватов цепочечного мотива структуры .....	104
4.3.3. Системы с кристаллизацией сольватов островного и цепочечного мотивов структуры .....	109
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	114
БЛАГОДАРНОСТИ .....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	118
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	130
Приложение 1. Диаграммы равновесия раствор – твердая фаза в тройных системах, содержащих соли меди, никеля и кадмия и смешанный растворитель при 25 <sup>0</sup> С. ....	130
Приложение 2. Кристаллографические параметры сольватов по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) .....	157

## СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

### *Латинские символы*

$D_N$  – донорное число (англ. – Donor number), ккал/моль, по Гутману

$A_N$  – акцепторное число (англ. – Acceptor number), безразмерная эмпирическая величина, по Гутману

$T$  – абсолютная температура, К

$n_D^{20}$  – показатель преломления

$g$  – параметр структурированности жидкости по Кирквуду, безразмерная эмпирическая величина

### *Греческие символы*

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость

$\mu$  – дипольный момент, Д

$\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>

$\mu^*$  – параметр мягкости молекул растворителя по шкале Маркуса

$\sigma_{an}$  – параметр мягкости аниона по шкале Маркуса

$\sigma_{kat}$  – параметр мягкости катиона по шкале Маркуса

$\eta$  – вязкость, мПа·с

### *Аббревиатуры*

Теория ЖМКО – теория Жестких и Мягких Кислот и Оснований (англ. HSAB – Hard and Soft Acid-Base theory)

Э.О. – Электроотрицательность элемента

### *Сокращения названий органических соединений*

DMSO – dimethylsulfoxide, диметилсульфоксид

DMA – dimethylacetamide, N,N-диметилацетамид

DMF – dimethylformamide, N,N-диметилформаид

DX – 1,4-dioxane, 1,4-диоксан.

## ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ

Сольваты солей переходных элементов представляют большой интерес для исследователей, связанных с разными областями химии. В первую очередь это связано с возможностью применения таких соединений в качестве катализаторов, представляющих собой более дешевые и более простые для синтеза аналоги комплексов металлов платиновой группы [1], а также с возможностью их использования в качестве основных компонентов биологически активных веществ [2]. Рост интереса исследователей к сольватам как катализаторам обнаруживается при анализе научных публикаций последних десяти лет. Среди этих работ необходимо отметить обзор 2014 года [1], посвященный комплексам сульфоксидов, в том числе диметилсульфоксида, с некоторыми d-металлами, их синтезу и применению. Возможность замены известных каталитических систем более дешевыми (а зачастую и более простыми в синтезе) аналогами приводит к необходимости создания оптимальных методов синтеза таких соединений, среди которых синтез из растворов является наиболее предпочтительным. Эта задача представляет также и фундаментальный интерес для развития координационной химии, и химии элементоорганических соединений: полученные результаты исследования условий формирования и строения сольватов, содержащих относительно «простые» лиганды, помогут усовершенствовать существующие стратегии синтеза комплексных соединений, сокращая временные и финансовые затраты, и позволяя осуществлять направленный дизайн комплексных соединений с заданным строением и свойствами. Особенный интерес представляет синтез смешанно-лигандных сольватов, так как наличие нескольких лигандов позволяет более тонко варьировать каталитические свойства комплекса.

Описанные в литературе методы синтеза сольватов (например, [3 – 5]) используют два разных подхода. Первый заключается в непосредственном выделении сольватов в виде кристаллических соединений из насыщенных растворов солей d-металлов в растворителе, молекулы которого являются лигандами в выделяемом комплексе. Второй подход: синтез сольватов из многокомпонентных жидких систем, одним из компонентов которых является растворитель-лиганд, а другие компоненты «инертны» с точки зрения комплексообразования и являются только средой для синтеза, позволяя создавать необходимые соотношения ионов металла и лиганда. «Инертность» таких компонентов обусловлена, как правило, значительно более низкой донорной способностью по сравнению с молекулами лиганда. Ярким примером использования такого подхода к синтезу сольватов может служить синтез комплексов иодида кадмия с диметилсульфоксидом (DMSO) [6]: сольваты составов  $\text{Cd}(\text{DMSO})\text{I}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{DMSO})_2\text{I}_2$  и  $\text{Cd}(\text{DMSO})_3\text{I}_2$  получали из смесей иодида кадмия, этанола и диметилсульфоксида, в которых мольное отношение солевого компонента и DMSO соответственно равны 1:1, 1:2 и 1:3. Однако такой жидкофазный способ синтеза смешанно-лигандных сольватов, в которых молекулы растворителя имеют схожую донорную способность, осложняется явлением конкурирующей сольватации, которое ограничивает возможность синтеза комплексных форм по рассчитанным соотношениям компонентов многокомпонентной синтетической среды.

Выявление условий формирования сольватов в многокомпонентных растворах представляют и фундаментальный интерес. Это связано, главным образом, с отсутствием полноценной теории конденсированного состояния и теории растворов электролитов, позволяющих предсказывать условия направленного синтеза соединений из растворов. Учение о растворах, оформившееся в самостоятельную область научных исследований еще полтора века назад, до настоящего момента оказывается привлекательным разделом междисциплинарных теоретических разработок и экспериментальных исследований как со стороны химии, так и физики.

Начиная с работ Менделеева, Аррениуса и Каблукова, изучение свойств растворов электролитов и растворимости обрело систематический характер, и в течение XX столетия были получены многочисленные экспериментальные данные о растворимости различных соединений в индивидуальных и смешанных растворителях, физических свойствах таких многокомпонентных систем, а также о строении равновесных с насыщенным раствором твердых фаз. Несмотря на этот существенный прогресс, единая теория растворов, которая, в том числе, должна связывать свойства компонентов раствора с получаемыми соединениями, на сегодняшний день не существует.

На протяжении последних 20 лет в СПбГУ неорганическая химия многокомпонентных жидких систем развивается в направлении изучения нескольких групп объектов: систем, содержащих два солевых компонента и растворитель (например, [7]), а также систем, состоящих из бинарного растворителя и солевого компонента (например, [8, 9]). Ко второму направлению относится и данная работа, посвященная изучению формирования комплексных сольватов солей некоторых d-элементов в смешанных растворителях. Исследования тройных систем, содержащих бинарный растворитель, известны [10 – 16], но довольно редки, и ограничиваются изучением систем, содержащих галогениды одно- и двухзарядных ионов металлов s-блока периодической системы элементов, а также смеси спиртов, эфиров и воды, то есть систем, в которых слабо выражен или не проявляется феномен конкурирующей сольватации. Низкая растворимость и отсутствие комплексообразования в таких системах позволяют аппроксимировать результаты исследований методами термодинамики в рамках таких моделей как, например, eNRLT [17] или eUNIQUAC [18, 19], являющихся расширенными модификациями формализма теории Дебая-Хюккеля. На основании данных подходов становится возможным определить коэффициенты активности компонентов раствора, а, следовательно, рассчитать растворимость солей). Однако при переходе к объектам иного порядка сложности, то есть к системам,



компоненты которых участвуют в большем количестве равновесных процессов, включая ацидокомплексобразование, расчет становится менее точным, а в подавляющем большинстве случаев и вовсе не представляется возможным. Поэтому остается актуальным экспериментальный подход к определению условий равновесия раствор – твердая фаза в таких сложных системах и поиск корреляций между свойствами компонентов системы и условиями (в первую очередь, концентрационными границами) формирования, а также строением кристаллизующихся сольватов.

В настоящей работе этот подход применен к тройным системам, содержащим галогениды и сульфаты меди, никеля и кадмия, а также бинарные смеси растворителей диметилсульфоксида (DMSO), N,N-диметилацетамида (DMA), N,N-диметилформамида (DMF), 1,4-диоксана (DX) и воды. Выбор солевых компонентов обусловлен, в первую очередь, возможностью экстраполировать полученные в ходе исследования результаты на соединения других двухвалентных металлов, соединения которых часто используются в качестве катализаторов. Другим критерием выбора послужила экономическая доступность этих солей и относительная простота их использования в работе: двухзарядные ионы кадмия, никеля и меди стабильны в водных и неводных растворах в аэробных условиях. В качестве компонентов бинарного растворителя выбраны растворители, молекулы которых обладают донорным атомом одной природы (атом кислорода), и которые широко распространены в практике жидкофазного синтеза. Использование таких тройных систем в качестве модельных объектов исследования позволяет проследить влияние ряда ключевых свойств как солевых компонентов, так и индивидуальных и смешанных растворителей на условия формирования и строение индивидуальных и смешанно-лигандных сольватов, образующихся в этих системах.

В связи с этим **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. Выявление связи строения сольватов и формы изотерм растворимости со свойствами компонентов.

**Научная новизна работы:**

Определена растворимость галогенидов и сульфатов меди, никеля и кадмия в 27 бинарных водно-органических и смешанных органических растворителях 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 строением и условиями кристаллизации сольватов. Показано, что структурный мотив строения кристаллосольватов (островной или полимерный) определяется мягкостью солевого компонента. Определены условия положительных и отрицательных отклонений растворимости в тройной системе от аддитивных величин.

**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 условия образования кристаллосольватов в бинарных и тройных системах;
3. Донорная способность растворителя и строение твердой фазы как основные факторы, определяющие растворимость солей в тройных системах.

В ходе работы были использованы такие **экспериментальные методы**, как:

- Комплексометрическое определение концентрации насыщенного раствора;
- Элементный анализ;

- Рентгеноструктурный анализ;
- Рентгенофазовый анализ;
- ИК-спектроскопия;

**Теоретическая** важность исследования связана с отсутствием на сегодняшний день теории растворов электролитов, способной описывать свойства раствора и условия образования гетерогенных систем на всем диапазоне концентраций, температур и составов, что, в частности, зачастую приводит к невозможности направленного жидкофазного синтеза материалов с заданным составом и свойствами. Полученные экспериментальные данные и обнаруженные при обработке результатов корреляции позволяют расширить экспериментальную основу для создания теоретических моделей многокомпонентных растворов, включив в нее тройные системы, содержащие соли переходных металлов.

**Практическая значимость работы** определяется дополнением справочных данных по растворимости солей переходных металлов в смешанных растворителях, описанием структуры и условий образования впервые полученных индивидуальных и смешанных кристаллосольватов. Данные об изменении растворимости солей в тройных системах могут быть использованы в технологии производства минеральных солей применительно к методам концентрирования и высаливания. Кристаллосольваты, содержащие органические растворители, могут найти применение в синтезе катализаторов и металлоорганических каркасных структур как исходные реагенты, обладающие 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).

**Личный вклад автора.** Все экспериментальные результаты, приведенные в данной работе, 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.

**Апробация работы:**

1. Результаты работы опубликованы в ряде отечественных и международных научных журналов. Всего опубликовано 8 статей [20 – 26, 102], непосредственно отражающих результаты данного исследования.
2. Отдельные части работы также представлены на 14 конференциях:
  - 1) 16<sup>th</sup> International Symposium on Solubility Phenomena and related properties (2014 г., Karlsruhe, Germany);
  - 2) IX Международная конференция молодых ученых по химии "Менделеев-2015"(2015 г., СПб, Россия);
  - 3) XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (2015 г., Иваново, Россия);
  - 4) 34<sup>th</sup> International Conference on Solution Chemistry (2015, Prague, Czech Republic);
  - 5) X студенческая конференция ИХ СПбГУ (2015, СПб, Россия);
  - 6) 17<sup>th</sup> International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes (2016 г., Geneva, Switzerland);
  - 7) IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (2016 г., Иваново, Россия);
  - 8) XI студенческая конференция ИХ СПбГУ (2016, СПб, Россия);

- 9) X Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев-2017» (2017 г., СПб, Россия);
- 10) XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (2017 г., Нижний Новгород, Россия);
- 11) Всероссийская конференция молодых ученых «Ломоносов 2017» (2017 г., Москва, Россия);
- 12) XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения) (2017 г., Иваново, Россия);
- 13) International Student Conference "Science and Progress-2017" (2017, СПб, Россия);
- 14) VI Межвузовский конкурс-конференция научных работ студентов имени А.А. Яковкина (с международным участием) "Физическая химия - основа новых технологий и материалов) (2017, СПб, Россия);

Настоящая работа представлена на 180 страницах и состоит из 39 рисунков, 31 таблицы, список литературы содержит 102 ссылки.

## ГЛАВА 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Данное исследование посвящено изучению влияния свойств компонентов тройных систем  $MX - S_1 - S_2$ , где  $MX$  – солевой компонент (сульфаты и хлориды меди(II), никеля и кадмия, бромид и иодид кадмия),  $S_1$ ,  $S_2$  – кислороднодонорные растворители, на состав и условия кристаллизации комплексных кристаллических сольватов. Нижеследующий обзор разделен на три части. В первой части рассматриваются наиболее важные для данной работы свойства индивидуальных и смешанных растворителей. Вторая часть посвящена свойствам солевых компонентов. Последняя часть обзора содержит информацию о комплексообразовании в бинарных и тройных системах, а также о свойствах и строении кристаллосольватов, получаемых из таких систем.

### 2.1. СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРИТЕЛЯ

#### 2.1.1. Классификация, свойства и структура индивидуальных растворителей

В данной работе рассматриваются растворители, находящиеся в обычных условиях в жидком агрегатном состоянии и относящихся к разным классам химических веществ: диметилсульфоксид, N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид, 1,4-диоксан.

Для данной работы наиболее важны три группы свойств растворителей: структурированность, донорная и акцепторная способность, а также кислотно-основные характеристики. Для количественной оценки каждого из этих свойств удобно пользоваться такими характеристиками растворителей как: температуры кипения ( $T_{\text{кип}}$ ) и плавления ( $T_{\text{пл}}$ ), дипольный момент ( $\mu$ ), диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ), коэффициент рефракции ( $n_D$ ), параметр структурированности по Кирквуду ( $g$ ), мягкость ( $\mu^*$ ), донорное ( $D_N$ ) и акцепторное числа ( $A_N$ ), плотность ( $\rho$ ) и вязкость ( $\eta$ ). Численные значения для каждого из этих параметров приведены в таблицах 1, 3 и 4, физический смысл этих характеристик раскрыт ниже.

Таблица 1. Физические свойства растворителей

Растворитель	T <sub>пл</sub> , °C	T <sub>кип</sub> , °C	μ, D	ρ, г/см <sup>3</sup>	η, 10 <sup>-3</sup> , мПа·с
Вода	0	100	1.84	1.0	0.89
DMSO	18	190	4.05	1.1	2.473
DMA	- 20	165	3.72	0.94	0.919
DMF	- 61	153	3.81	0.95	0.796
DX	11.8	101	0.45	1.03	1.177

Жидкое агрегатное состояние вещества характеризуется наличием межмолекулярных связей, существующих в определенных пределах температуры и давления. В жидкости образование таких связей происходит несколькими способами: за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий и образования водородных связей. Среди рассмотренных в работе растворителей, представленных в таблице 1, только вода и DMF образуют жидкую фазу за счет совместного влияния этих двух типов взаимодействий. Сильная полярность молекулы воды обеспечивает реализацию ориентационного (диполь-дипольного) взаимодействия, в то же время наличие в молекуле сильно электроотрицательного атома кислорода с двумя неподеленными парами электронов (таблица 2) позволяет образовывать классическую водородную связь Н-О между разными молекулами воды. В диметилформамиде слабая водородная связь образуется за счет формильного атома водорода.

Таблица 2. Электроотрицательность элементов O, H, S по Л. Полингу.

Элемент	Электроотрицательность
O	3.5
S	2.6
H	2.1

Дискуссия о структуре жидкой воды продолжается в научной литературе по настоящий момент, что вызвано сложностью и разнообразием форм молекулярных ассоциатов, образуемых водой [27]. Согласно современным представлениям в жидкой воде существуют в динамическом равновесии

одиноким молекулы и небольшие кластеры из 5-6 молекул воды, характеризующиеся определенной ориентацией молекул за счет водородных связей относительно друг друга. Такие кластеры «подвижны», в течение короткого времени они разрушаются и происходит перестройка молекул воды с образованием нового кластера.

Органические растворители, представленные в таблице 1, в свою очередь, существуют в виде жидкости только за счет ван-дер-ваальсовых связей. Так как все они обладают ненулевым дипольным моментом, межмолекулярные связи образуются по ориентационному механизму: молекулы взаимодействуют друг с другом, притягиваясь противоположно направленными полюсами. Наиболее полярная связь присутствует в молекулах DMSO ( $S^{\delta+}=O^{\delta-}$ ), в молекулах DMA и DMF такие полюсы приходятся, в основном, на карбонильную группу  $C^{\delta+}=O^{\delta-}$ . Отдельная молекула DX в основном состоянии симметрична относительно атомов кислорода и не имеет дипольного момента. Небольшой дипольный момент молекул жидкого диоксана обусловлен тем, что он представляет собой смесь из 65% молекул в конформации «кресло», не имеющей дипольного момента, и 35% в конформации «ванна» [28].

Сила взаимодействия между диполями зависит от их взаимной ориентации. Если дипольные моменты двух диполей расположены вдоль одной прямой и одинаково направлены, то сила притяжения пропорциональна произведению электрических моментов диполей. Для качественной оценки относительной межмолекулярной «связанности» полярных растворителей за счет сил ван-дер-ваальса в определенных изотермо-изобарических условиях достаточно сравнить значения их дипольных моментов  $\mu$ . Для представленного в таблице 1 набора растворителей значения  $\mu$  уменьшаются в ряду:



Таким образом, от DMSO к DX уменьшается полярность молекул и энергия межмолекулярных связей в жидком состоянии для этих растворителей.



Наличие межмолекулярных сил заставляет жидкость существовать в упорядоченном виде. Молекулы не просто ориентируются друг к другу согласно векторам диполей, но организуют определенную многомерную сеть из молекулярных ансамблей, величина которых зависит от природы растворителя. Описание строения однокомпонентной жидкости с этой точки зрения возможно с помощью введения понятий о структуре жидкости и ее структурированности. Существует ряд определений структуры жидкости [29], кодирующих это понятие необходимым образом для каждого конкретного случая. В данной работе под структурой жидкости понимается «статистическая упорядоченность взаимодействующих атомно-молекулярных частиц в элементарном объеме при заданных условиях» [29]. Из этого определения следует, что, хотя жидкость не обладает дальним порядком, как твердое тело, при постоянных условиях для нее можно выделить некоторый объем, в котором соотношения компонентов, их взаимное расположение и количество связей между ними будут, в среднем, постоянными. Поэтому для описания структуры жидкости, состоящей из связанных частиц одного сорта, достаточно описать расположение этих частиц относительно друг друга и количество возможных межмолекулярных связей.

*Таблица 3. Коэффициент преломления, диэлектрическая проницаемость и структурированность растворителей по Кирквуду.*

Растворитель	$n_D^{20}$	$\epsilon$	$g$
Вода	1.333	78.36	2.57
DMSO	1.479	46.45	0.99
DMA	1.4384	37.78	1.50
DMF	1.4269	36.71	1.01
DX	1.4203	2.21	1.01

Образование и водородных, и Ван-дер-Ваальсовых связей обусловлено полярностью молекул растворителя, поэтому обычно об упорядоченности структуры растворителя судят по величине дипольного момента и связанным с ним диэлектрической проницаемости и коэффициенту рефракции. Связь между коэффициентом рефракции  $n_D$  и проницаемостью  $\epsilon$  можно найти путем объединения уравнений Клаузиуса-Моссотти и Лоренц-Лорентца:

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$$

Кроме того, дипольный момент и диэлектрическая проницаемость являются показателями, характеризующими растворяющие способности растворителя для солей. В общем случае растворимость ионных соединений возрастает симбатно увеличению диэлектрической проницаемости растворителя и повышению полярности его молекул.

Рассматривая в качестве основного типа взаимодействий растворенное вещество – растворитель электростатические силы, можно предположить, что лучшими растворяющими способностями для ионных соединений обладает вода. Наихудшими – 1,4-диоксан.

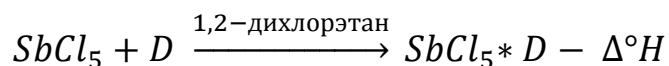
Структурированность как свойство жидкости можно оценить с помощью корреляционного параметра Кирквуда  $g$  [30], рассчитываемого из уравнения:

$$\frac{4\pi N\rho}{9kTM} g\mu^2 = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)^2}$$

где  $N$  – число Авогадро,  $\rho$  – плотность,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $M$  – молекулярная масса,  $\mu$  – дипольный момент,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость в среде,  $\varepsilon_\infty$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Этот параметр является мерой упорядоченности взаимного расположения молекул растворителя в жидком состоянии и показывает отклонение значения диэлектрической проницаемости растворителя от значения, которое он имел бы в случае отсутствия взаимодействия между молекулами при условии одинаковых значений поляризуемости и дипольного момента. Для неструктурированных растворителей параметр лежит в пределах  $1.3 \geq g \geq 0.7$  по определению. Из рассчитанных и сведенных в таблицу 3 значений параметра Кирквуда видно, что из представленных растворителей только вода и DMA являются структурированными растворителями.

Рассмотрение электронного строения растворителей позволяет судить о способности молекул растворителя участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях. С точки зрения электронной теории кислот и оснований Льюиса, все представленные в таблице 1 растворители можно отнести к основаниям, что обусловлено наличием неподелённых электронных пар на атомах кислорода, азота и серы. Для изучаемых в данной работе объектов образование координационной связи молекула растворителя – катион металла осуществляется для всех растворителей через атом кислорода. Способность образовывать донорно-акцепторные связи с кислотами Льюиса количественно можно охарактеризовать с помощью донорных чисел ( $D_N$ ), предложенных В. Гутманом [31]. В основу метода определения донорных чисел Гутман положил реакцию взаимодействия 1 моль исследуемого основания D с 1 моль пентахлорида сурьмы (V) в среде 1,2-дихлорэтана:



Теплота образования комплекса между галогенидом сурьмы и растворителем, выраженная в ккал/моль и взятая для удобства с обратным знаком, и является донорным числом растворителя. Значения донорных чисел представлены в таблице 4.

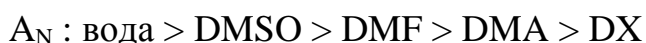
Сравнение этих величин позволяет прийти к заключению, что наиболее донорным лигандом, образующим наиболее прочные сольвокомплексы, является диметилсульфоксид, а наименее – 1,4-диоксан, причем остальные растворители по этому параметру распределяются между ними так:



В целом же необходимо отметить, что разность в значении донорных чисел между DMSO, DMA и DMF составляет всего 1-2 ккал/моль, что ограничивает применимость донорного числа для сравнения этих растворителей как значимой величины, характеризующей отличие донорной способности их молекул. Кроме того, донорное число, определяемое таким образом, ничего не говорит о донорных способностях разных атомов внутри

одной молекулы, и предполагается, что  $D_N$  характеризует нуклеофильность всей молекулы в целом.

Кислотные свойства растворителя, т.е. способность выступать в кислотно-основных взаимодействиях акцептором электронной пары, по Гутману характеризует акцепторное число  $A_N$ , измеряемое методом ЯМР [32]. Акцепторное число – химический сдвиг на ядрах  $^{31}\text{P}$  в спектрах ЯМР триэтилфосфиноксида в исследуемом растворителе. Шкала акцепторных чисел нормирована: значение 100 имеет  $\text{SbCl}_5$ , а растворителем с нулевым значением  $A_N$  выступает *n*-гексан. Используя эту шкалу для оценки кислотности растворителей, можно заключить, что кислотность понижается в ряду:



Вода имеет наибольшее значение акцепторного числа, превышающее в среднем в 3 раза величины  $A_N$  для диметилсульфоксида и амидов, и в пять раз – для диоксана. Из представленных растворителей вода – единственный протогенный растворитель, подвергающийся самодиссоциации с образованием ионов гидроксония, обладающих сильным акцепторным характером. Для органических растворителей проявление кислотных свойств обусловлено существованием резонансных форм структур и флуктуаций электронной плотности по сульфоксидной и карбонильной группам.

Кислотно-основные свойства растворителей также можно описать в рамках теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона [33]. В соответствии с этой теорией, кислоты и основания Льюиса делятся на жёсткие и мягкие, причём мягкие кислоты преимущественно реагируют с мягкими основаниями, а жёсткие кислоты — с жёсткими основаниями. Удобную для сравнения различных растворителей количественную характеристику мягкости предложил И. Маркус в своих работах [34, 35].

Количественная шкала мягкости по Маркусу для растворителей, названная  $\mu^*$ -шкала, основана на термодинамическом подходе к описанию

кислотно-основных взаимодействий, происходящих в растворе при сольватации. Мягкость растворителя D определяется следующим образом:

$$\mu^* (D) = \frac{1}{2} \frac{\{\Delta^\circ G_{tr}(Na^+) + \Delta^\circ G_{tr}(K^+)\} - \Delta^\circ G_{tr}(Ag^+)}{100}$$

где  $\Delta^\circ G_{tr}(M^+)$  - свободная энергия Гиббса переноса иона  $M^+$  из воды в растворитель D.

В соответствии с этим определением мягкости, значение  $\mu^*$  для воды равно 0. В целом, чем больше значение параметра  $\mu^*$ , тем более мягким основанием является растворитель, и тем более прочными будут его связи с мягкими кислотами. Среди растворителей, представленных в данной работе, наиболее мягким является DMSO, самым жестким – вода:

$$\mu^*: \text{DMSO} > \text{DMA} > \text{DMF} > \text{вода} \approx \text{DX}$$

Таблица 4. Донорно-акцепторные свойства растворителей

Растворитель	$D_N$ , ккал/моль	$A_N$	$\mu^*$
Вода	18	54.8	0
DMSO	29.8	19.3	0.22
DMA	27.8	13.6	0.17
DMF	26.6	16.0	0.11
DX	14.8	10.8	не определен

Данных для 1,4 – диоксана нет вследствие низкой растворимости ионных соединений, в том числе и пентахлорида сурьмы, в этом растворителе. Однако в рамках данного подхода можно считать, что величины мягкости воды и 1,4 – диоксана примерно равны. Как было упомянуто выше, для молекулы DMSO характерна конкуренция в проявлении донорных свойств между атомом серы и кислорода. С точки зрения теории ЖМКО диметилсульфоксид является одновременно мягким и жестким основанием [36]. Эта двойственная природа обеспечивается разной мягкостью серы и кислорода: атом серы придает молекуле свойства мягкого основания, кислород – свойства жесткого. С большинством катионов, являющихся кислотами, DMSO образует связь посредством донирования электронной пары кислорода. В комплексах с мягкими кислотами – платиной Pt(II) и палладием Pd(II) координация

происходит через атом серы, в комплексах родия Rh(III) и рутения Ru(III) – присутствуют оба типа координации [37, 38]. В общем случае такая координация через атом серы характерна для металлов платиновой группы элементов. В таблице 4 параметр мягкости диметилсульфоксида представлен с учетом координации через атом кислорода. Необходимо отметить также, что для донорного числа Гутмана и параметра мягкости Маркуса наблюдается симбатность в изменении их значений. Так как оба эти параметра количественно характеризуют кислотность молекул растворителя их можно использовать взаимозаменяемо. Обсуждение данных, полученных в настоящей работе, базируется преимущественно на использовании донорного числа, которое имеет более общий физический смысл, в отличие от параметра мягкости, являющегося относительной величиной, нормированной на свойства одного из обсуждаемых в работе растворителей, и связанного не только с теплотой образования комплексов в растворе, но и с энтропией изменения структуры растворителя при внесении в него иона.

#### 2.1.2. Строение и свойства смешанных растворителей

Свойства бинарного растворителя можно описать как суперпозицию свойств отдельных его компонентов, во многих случаях неаддитивную, как показывает эксперимент. Такие характеристики смешанного растворителя, как вязкость, диэлектрическая проницаемость, плотность и другие, зависят не только от состава смешанного растворителя, но и от образования новых связей между молекулами разного сорта, а также от наличия конкурирующей сольватации. Донорная способность и мягкость частиц при образовании бинарного растворителя не изменяются, так как являются микросвойствами соединений. Поэтому главными аспектами свойств бинарных смесей, подлежащими обсуждению, являются вопросы о строении смешанного жидкого растворителя, о возникающих в нем ассоциатах, и о структурированности двойных систем.

### 2.1.2.1. Водно-органические растворители

Для любого бинарного смешанного растворителя, состоящего из компонентов С и D, можно выделить три вида межмолекулярных взаимодействий: между одноименными молекулами С-С, D-D, а также гетеромолекулярные взаимодействия С-D. Характер связи между разноименными молекулами может сильно отличаться от взаимодействий частиц одного сорта. Для водно-органических систем такое отличие обусловлено возможностью образования водородных связей между молекулами воды и органическим компонентом смеси, что сказывается на структурированности водно-органических смесей, для которых ассоциированность как правило сильнее, чем для индивидуальных компонентов.

Силу межмолекулярных взаимодействий в первую очередь позволяют оценить величины энтальпий образования смешанного растворителя. Теплоты смешения для водно-органических систем определялись неоднократно [39 – 41]. Как правило, на всем интервале смешения растворителей наблюдаются одна или несколько особых точек, в которых изотерма теплоты смешения проходит через экстремумы или перегибы (таблица 5).

Таблица 5. Теплоты испарения индивидуальных растворителей и избыточные теплоты образования бинарных смесей

Бинарный растворитель	Особые точки кривой теплот смешения	
	$X_{орг}$	$\Delta H_{см}, Дж/моль$
Вода – DMSO	0.35	- 2850
Вода – DMA	0.34	- 2932
Вода – DMF	0.34	- 2243
Вода – DX	0.12	- 550
	0.45	0
	0.8	600

DMSO и амиды являются протофильными растворителями, для которых характерно легкое разрушение собственной структуры при смешении с протогенными веществами. Так, образование бинарного растворителя из воды

и этих соединений – сильно экзотермический процесс, протекающий с разрывом собственных ван-дер-ваальсовых связей и приводящий к появлению новых структур, в первую очередь за счет образования водородных связей. Для DMSO известно, что собственная цепочечная структура растворителя (рис. 1) изменяется при добавлении воды, что приводит к образованию в смешанном растворителе новых структур с высокой степенью упорядоченности (рис. 2) [36]. Вероятно, аналогичные процессы протекают при взаимодействии воды с амидами.

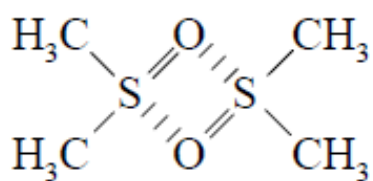


Рисунок 1

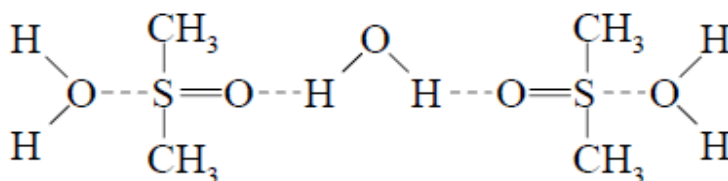


Рисунок 2

Как было сказано в п. 1.1. наиболее прочные гомомолекулярные ассоциаты образует диметилацетамид. Следует заметить, как видно из таблицы 5, что для систем вода-амиды и вода-DMSO максимальные значения теплот смешения лежат в области мольной доли органического компонента 0.35. Состав таких смесей примерно соответствует соотношению органический растворитель: вода 1:2. Действительно, результаты расчета методами молекулярной динамики, данные по дифракции нейтронов, ИК-спектроскопии [42 – 46] показывают, что наиболее прочные ассоциаты также имеют состав 1:2. Также известно, что в смесях вода-DMSO до области состава растворителей 1:1 и после доминируют разные структуры [47]. В системах с содержанием DMSO более 50 мольных процентов вода, главным образом, связана с двумя молекулами DMSO с помощью водородных связей. В области до 50% DMSO вода имеет собственную структуру, построенную из тетраэдров, соединенных водородными связями. Молекулы диметилсульфоксида выступают акцепторами водородной связи, образуя локальные ассоциаты состава 1:2. И хотя только один из типов структур стремится доминировать в смеси выше и ниже эквимолярного соотношения компонентов, эти структуры сосуществуют вместе, особенно в области переходных соотношений обоих растворителей.



Аналогичные выводы можно сделать и для похожих по описываемым свойствам диметилацетамида и диметилформамида в их смесях с водой.

Особый случай представляет система диоксан-вода. Зависимость теплоты смешения растворителей от соотношения компонентов этой двойной системы имеет сложный характер. При мольной доле диоксана 0.12 наблюдается экзотермический эффект, который в среднем в 5-6 раз меньше экзо эффекта, наблюдающегося для сульфоксидных и амидных систем. Этот эффект обусловлен гидрофобной гидратацией, заключающейся в упрочнении связей между молекулами воды за счет гидрофобного взаимодействия с молекулами диоксана. В области состава бинарного растворителя, близкой к мольному соотношению компонентов 1:1, энтальпия смешения равна нулю. Максимальный эндотермический эффект смешения находится в области составов с мольной долей 1,4-диоксана 0.7-0.8. В этой концентрационной области эндотермический эффект обусловлен наибольшей деструктурированностью смеси, связанной с полным разрывом связей вода-вода и доминированием собственной структуры диоксана, в которой отдельные молекулы воды заключены внутри кластеров, образованных органическим растворителем. К такому же заключению позволяет прийти и анализ интегралов Кирквуда-Баффа для этой системы [48]. Необходимо отметить, что кластерная структура смеси диоксан – вода является одной из важных отличительных особенностей таких смесей. Согласно данным масс-спектрометрии, ЯМР-релаксации и метода дифракции рентгеновских лучей [49], число водородных связей между диоксаном и водой монотонно убывает только в области состава растворителя  $0.3 \leq X_{DX} \leq 0.9$ , а до области  $X_{DX} = 0.3$  число водородных связей резко уменьшается два раза: в точке  $X_{DX} = 0.1$  и в точке  $X_{DX} = 0.2$ . Эти данные говорят об изменении кластерной структуры системы в зависимости от ее состава. До первой точки в структуре преобладает льдоподобная собственная структура воды, в которой можно обнаружить включения молекул диоксана. В коротком интервале  $0.15 \leq X_{DX} \leq 0.2$  структура жидкости изменяется, водородные связи между молекулами воды

разорваны и формируются кластеры, состоящие из одной или двух молекул диоксана, связанных с несколькими молекулами воды. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния и результаты изучения системы методом нейтронной дифракции [50] также показывают, что за точкой  $X_{DX} = 0.2$  собственная структура воды полностью отсутствует.

Зависимость диэлектрической проницаемости, вязкости, плотности, молярной теплоемкости, а также структурированности смешанных водно-органических растворителей от состава растворителя исследовалась в работах [28, 51 – 56]. Эта зависимость носит нелинейный характер. Для всех смешанных водно-органических растворителей наблюдается отрицательное отклонение экспериментальных значений проницаемости смеси от аддитивных, что свидетельствует о меньшей структурированности смешанного растворителя по сравнению с его компонентами. К такому же выводу приводит и анализ вязкости  $\eta$  и скорости звука  $u$  в смешанных водно-органических растворителях. В таблице 6 приведены максимальные значения этих свойств жидкой среды.

*Таблица 6. Свойства водно-органических бинарных растворителей. В скобках указана молярная доля органического компонента в смеси.*

Бинарный растворитель	$\eta_{\text{макс}}, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$u_{\text{макс}}, \text{ м/с}$
Вода – DMSO	3.75 (0.35)	1715 (0.3)
Вода – DMA	4.03 (0.27)	1696 (0.2)
Вода – DMF	2.43 (0.3)	1679 (0.2)
Вода – DX	1.87 (0.3)	1572 (0.18)

Также при образовании смешанного растворителя происходит изменение и донорно-акцепторных свойств компонентов смеси. Как было сказано выше, донорная способность и мягкость частиц являются микросвойствами компонентов и не изменяются при образовании бинарного растворителя, однако обнаружено, что акцепторное число не подчиняется этому правилу на всем диапазоне составов вода-органический растворитель (таблица 7) [57].

На рис. 3а – 4б экспериментальная зависимость акцепторного числа от мольной доли органического компонента в смеси сопоставлена с данными, рассчитанными для идеального случая (линия I), при котором акцепторное число уменьшается линейно.

Таблица 7. Зависимость акцепторного числа от мольной доли органического компонента смеси

$X_{\text{орг}}$	Акцепторное число смеси вода-органический растворитель		
	DХ	DMF	DMSO
0	54.8		
0.1	49.7	50.2	50.7
0.25	43.7	44.2	44.4
0.5	37.7	35.3	35.1
0.75	31.2	28.0	27.6
0.9	25.2	23.1	23.4
0.95	22.0	-	-
1	10.8	16	19.3

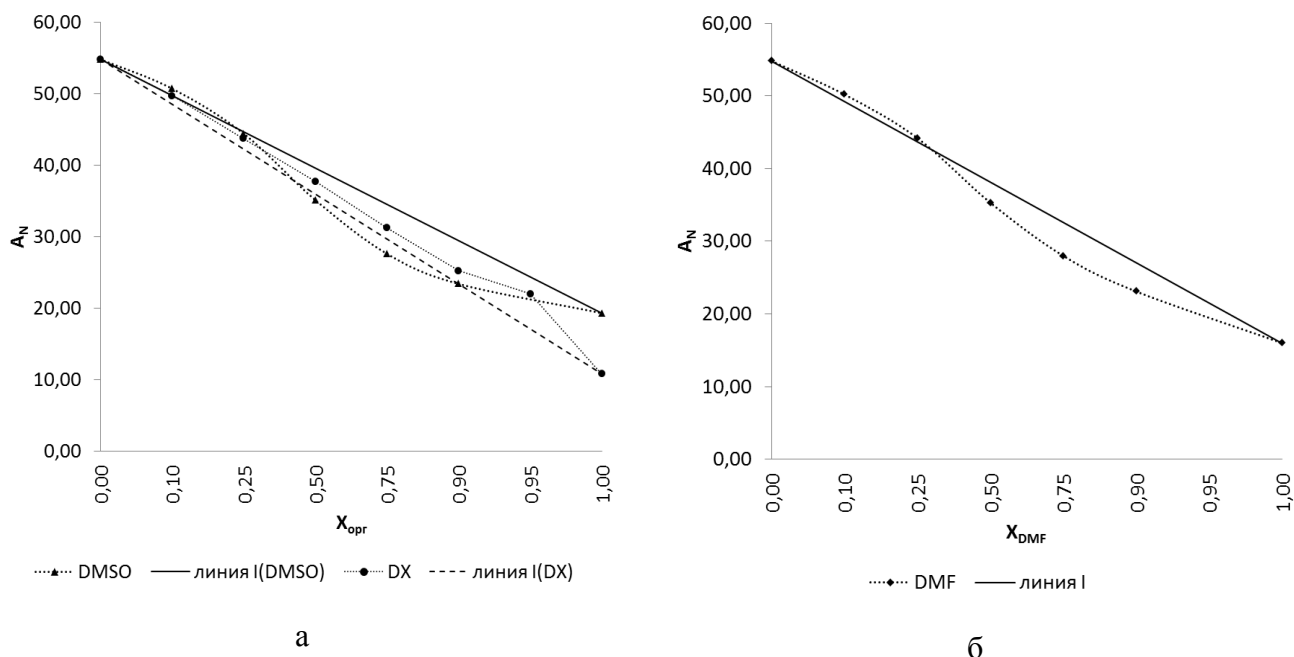


Рисунок 3. Зависимость акцепторного числа смешанного растворителя от мольной доли органического компонента в смеси.

Как видно из графиков, акцепторное число в случае смесей DMSO-вода и DMF-вода изменяется нелинейно, максимальное отклонение от линейности

наблюдается в области повышенного содержания органического растворителя. Это связано с разупорядочением структуры растворителя.

#### 2.1.2.2. Смеси органических растворителей с 1,4-диоксаном

В настоящей работе из смешанных органических систем, содержащих 1,4-диоксан, рассматриваются только системы DMA-DX и DMSO-DX.

Термохимические данные, полученные для системы 1,4-диоксан – диметилсульфоксид [58], показывают, что процесс образования смешанного растворителя из этих двух компонентов является эндотермическим, а максимум  $\Delta_{см}H^\circ$  находится в области эквимолярного соотношения компонентов и равняется 346 Дж/моль. Эндозффект образования смеси связан с разрушением собственной структуры растворителей, образующих смесь. Наличие особой точки в области соотношения компонентов 1:1 свидетельствует о том, что в этой точке строение бинарного растворителя наиболее разупорядочено, а межмолекулярные ассоциаты имеют минимальную прочность. Об этом же говорит минимальное значение вязкости, наблюдающееся в точке 0.5 мольной доли диоксана. В то же время слабое взаимодействие между молекулами разноименных компонентов имеет место, так как растворители смешиваются в любых пропорциях и не наблюдается расслаивания компонентов.

Избыточный мольный объем смеси DMSO-DX имеет максимальное отрицательное отклонение также в области мольной доли диоксана 0.5 [59]. О слабом характере связи в ассоциатах DMSO : DX говорит и максимальное отклонение акустического сопротивления среды, имеющего место для системы в точке 0.45 мольной доли диоксана [60].

Для системы DX – DMA данные о теплотах смешения в литературе отсутствуют. Исходя из общих представлений о процессах, происходящих в смешанном растворителе, можно предположить, что максимальная энтальпия смешения для этой системы также будет наблюдаться в области соотношения компонентов растворителя 1:1, а по величине будет чуть ниже

соответствующего значения для системы DX – DMSO по причине более прочной связанности молекул диметилацетамида друг с другом.

Согласно данным о диэлектрической проницаемости смеси и параметра Кирквуда  $g$  [30], в системе DMA-DX наблюдается отрицательное небольшое (порядка 5 единиц) отклонение диэлектрической проницаемости смеси от рассчитанной аддитивной величины. Отрицательное отклонение свидетельствует о том, что межмолекулярное взаимодействие в бинарном растворителе слабее, чем в индивидуальных, что приводит к уменьшению структурированности системы. Отрицательная избыточная величина параметра Кирквуда также свидетельствует об уменьшении структурированности смеси относительно чистых компонентов. Для системы DMA-DX максимальное отклонение параметра  $g$  от рассчитанного идеального наблюдается в области мольной доли диоксана 0.6 – 0.9 и составляет 0.26 единиц. Зависимость вязкости в системе амид-диоксан от состава смеси имеет линейный характер [61].

### 2.1.2.3. Бинарные системы DMA-DMSO и DMA-DMF

Исследования структуры смешанных растворителей DMSO-DMA и DMA-DMF крайне редки и данные о взаимодействиях в этих системах отрывочны. Однако, благодаря подобию основных свойства DMA и DMF, мы считаем возможным использовать существующие результаты исследования системы DMSO-DMF для качественной характеристики бинарного растворителя DMSO-DMA.

Изучение смеси диметилсульфоксида с диметилацетамидом с точки зрения диэлектрических свойств бинарной системы [30] показывает, что для этой системы характерно положительное  $\epsilon_{\text{макс}}^E$ . Это свидетельствует о наличии структурирующих процессов в смеси, приводящих к большей ассоциированности получающейся смеси, чем в индивидуальных растворителях. В первую очередь это связано с повышением числа сонаправленно лежащих диполей в смеси, увеличивающих поляризованность бинарного растворителя. Однако магнитуда отклонения составляет лишь

около 2 единиц, что говорит о слабости подобного синергизма. Изменение параметра Кирвкуда  $g$  в смеси относительно индивидуальных компонентов также нелинейно и имеет положительное отклонение от максимальных значений в области мольной доли DMSO 0.2-0.6. Этот факт подтверждает увеличение структурированности смеси относительно исходных соединений. Известна максимальная избыточная теплота смешения DMSO с DMF [62], которая составляет порядка 180 Дж/моль и находится в области состава смешанного растворителя 1:1. Вероятно, аналогичное значение для системы DMSO-DMA будет лежать в этой же области концентраций, однако величина теплового эффекта будет ниже, так как межмолекулярные взаимодействия будут слабее, поскольку DMA имеет меньший дипольный момент и меньшую способность к образованию водородных связей, чем DMF. Согласно данным рентгеновской дифракции этой смеси на микроуровне наблюдается гетерогенность, обусловленная формированием кластеров одноименных молекул, подобных структуре чистых растворителей.

Изучение молекулярной структуры смеси амидов предпринималось методами вискозиметрии и ЯМР [63]. Результаты этих исследований показали возможность образования комплексов состава 6DMA:4DMF в соответствующей области соотношения компонентов при мольной доле DMA равной 0.6.

По совокупности представленных в этой главе свойств индивидуальных и смешанных растворителей можно сделать несколько общих выводов.

1) Все используемые в данной работе растворители являются кислороднодонорными, причем для амбидентаного DMSO нуклеофильные взаимодействия предпочтительно протекают по механизму образования донорной связи через атом кислорода. Донорная способность индивидуальных растворителей уменьшается в ряду:



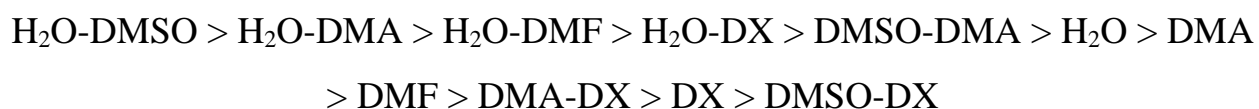
Донорная способность как микросвойство молекулы не изменяется в зависимости от условий среды и для каждого растворителя, взятого отдельно, имеет те же характеристики, что и в составе бинарной смеси.

2) Основность растворителя, оцениваемая с помощью донорного числа  $D_N$  по Гутману, изменяется в ряду:



3) Все растворители (как индивидуальные, так и бинарные), кроме воды, являются слабоассоциированными жидкостями, существующими в виде связанных молекулярных агрегатов разной размерности.

4) Структурированность смешанных растворителей меньше, чем их индивидуальных компонентов. В целом структурированность уменьшается в ряду:



5) Для бинарных органических растворителей характерен только один механизм образования межмолекулярных связей – диполь-дипольное взаимодействие, в то время как для водно-органических систем процессы ассоциации дополнительно осложняются образованием водородных связей.

## 2.2. СОЛЕВЫЕ КОМПОНЕНТЫ

В данной главе литературного обзора рассмотрены основные свойства используемых в исследовании галогенидов и сульфатов никеля, меди и кадмия.

### 2.2.1 Кислотно-основные свойства частиц солевых компонентов

Все используемые в данной работе соли являются электролитами и при растворении распадаются на ионы, образующие ацидо- и сольвокомплексы. В работах И. Маркуса [64 – 69] была изучена термодинамика сольватации катионов и анионов и энергии Гиббса переноса ионов из одного растворителя в другой, на основе чего были предложены параметры мягкости для ионов, являющиеся количественным выражением теории ЖМКО для оценки взаимодействия ионов с молекулами растворителя, то есть характеризующими

относительную силу катионов как кислот Льюиса в донорно-акцепторном взаимодействии (и наоборот для анионов). Маркус исходил из предположения, что значительная часть энергии на образование иона компенсируется энергией сольватации. Согласно определению [69], мягкость катионов  $\sigma_{kat}$  может быть рассчитана по уравнению:

$$\sigma_{kat} = \frac{[\sigma_A(M^{m+}) - \sigma_A(H^+)]}{\sigma_A(H^+)}$$

Где  $\sigma_A(M^{m+})$  – параметр мягкости по Арланду для катиона с зарядом  $m^+$  (или протона  $H^+$  в знаменателе) который рассчитывается как:

$$\sigma_A = \frac{[\sum_{i=1}^m I_i + \Delta H_h^0]}{m}$$

Числитель в этом уравнении представляет собой сумму последовательных потенциалов ионизации частицы, имеющей заряд  $m$ , и энтальпию гидратации этой частицы. Аналогичные уравнения, с заменой потенциала ионизации энергией сродства к электрону, для анионов приводят к получению параметра мягкости анионов:

$$\sigma_{an} = \frac{[\sigma_B(X^{a-}) - \sigma_B(OH^-)]}{\sigma_A(H^+)}$$

$$\sigma_B = \frac{[-E_a + \Delta H_h^0]}{a}$$

Таблица 8. Параметры мягкости рассматриваемых в работе ионов по шкале Маркуса.

Параметры для катионов		Параметры для анионов	
Катион	$\sigma_{kat}$	Анион	$\sigma_{an}$
$Ni^{2+}$	- 0.11	$SO_4^{2-}$	- 0.31
$Cu^{2+}$	+ 0.39	$Cl^-$	- 0.16
$Cd^{2+}$	+ 0.59	$Br^-$	+ 0.10
		$I^-$	+ 0.40

Знак перед величиной  $\sigma$  указывает на свойство частицы – положительные значения соответствуют мягким ионам, отрицательные – жестким. Чем выше значение мягкости частицы, тем она мягче, и тем прочнее, согласно теории Пирсона, будут образуемые комплексы между этой частицей и мягкой частицей-партнером в кислотно-основном взаимодействии. Согласно



представленным в таблице значениям параметров мягкости, катионы меди и кадмия являются мягкими, а катион никеля – жестким. Мягкость анионов увеличивается в ряду  $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ .

### 2.2.2 Природа межатомной связи в солевых компонентах

Природа связи между атомами оказывает ключевое влияние на растворимость соединения, его сольватацию и образование кристаллических сольвокомплексов. Известно, что соединения, межатомная связь в которых характеризуется большим вкладом электростатического взаимодействия обладают большей растворимостью в полярных растворителях (в растворителях с большей диэлектрической проницаемостью) в отличие от соединений с преобладанием ковалентной связи. Этот факт соответствует эмпирическому принципу «подобное растворяется в подобном». Оценить полярность связи в солевом компоненте можно по значениям электроотрицательности атомов.

Таблица 9. Электроотрицательность элементов и теплоты плавления галогенидов

Электроотрицательность по Полингу			
Элемент	Э.О.	Соединение	$\Delta$ (Э.О.)
Cu	1.9	$\text{CuCl}_2$	1.26
Ni	1.91	$\text{NiCl}_2$	1.25
Cd	1.69	$\text{CdCl}_2$	1.47
Cl	3.16	$\text{CdBr}_2$	1.27
Br	2.96	$\text{CdI}_2$	0.97
I	2.66		

Согласно представленным в таблице данным, сила электростатического взаимодействия между частицами возрастает в ряду:



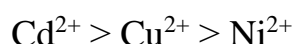
Из этого следует, что более высокие значения растворимости в воде можно ожидать для сульфатов и хлорида кадмия. Остальные соли будут иметь относительно более высокую растворимость в менее полярных органических растворителях. Этот подход к предсказанию растворимости ограничен представлениями только теории электролитической диссоциации и не

учитывает процесса образования комплексов между ионами в растворе и молекулами растворителя и ацидокомплексов, непосредственно определяющих строение кристаллизующихся из растворов соединений и влияющих на концентрацию насыщенного раствора. Поэтому подход, основанный на соответствии разницы электроотрицательности атомов соли и полярности растворителя может быть применен только в случае обсуждения систем, для которых характерно слабое комплексообразование, а равновесной твердой фазой является несольватированный солевой компонент.

Более подробная информация о влиянии комплексообразования на растворимость соли и строение кристаллических соединений содержится в следующей главе литературного обзора.

Таким образом можно сделать ряд выводов о свойствах солевых компонентов, используемых в данной работе:

1) Используемые в работе соли имеют различную мягкость согласно теории жестких и мягких кислот и оснований; мягкость катионов уменьшается в ряду:



При этом ион никеля является жестким ионом по шкале Маркуса. Мягкость анионов уменьшается в ряду:



2) Ионный характер связи увеличивается для галогенидов кадмия при переходе от иодида к хлориду. Хлорид кадмия обладает более ионной связью, чем хлориды никеля и меди, в которых степень ионности связи практически одинакова.

## 2.3. СОЛЬВАТАЦИЯ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ

### 2.3.1. Конкурирующая сольватация ионов d-металлов в смешанных растворителях и ее влияние на строение равновесной твердой фазы и растворимость солей

В работе [70], посвященной сольватации ионов кобальта, меди (II) и кадмия в индивидуальных органических и смешанных водно-органических

растворителях было предложено разделять тройные системы на три группы в зависимости от формы изотермы растворимости. На диаграмме равновесия раствор-твердая фаза в тройной системе  $MX - S_1 - S_2$ , где  $S_1$  и  $S_2$  – растворители, для каждой тройной системы можно провести линию (Add), соединяющую растворимости соли в индивидуальных растворителях (Рис. 4). Эта линия представляет собой гипотетическую изотерму растворимости в смешанном растворителе при условии полного отсутствия гетеромолекулярных взаимодействий между растворителями и независимой растворимости солевого компонента в каждом из растворителей смеси. Распределение систем по типам происходит согласно расположению экспериментальной изотермы растворимости (Exp) относительно аддитивной линии (Add) на диаграмме.

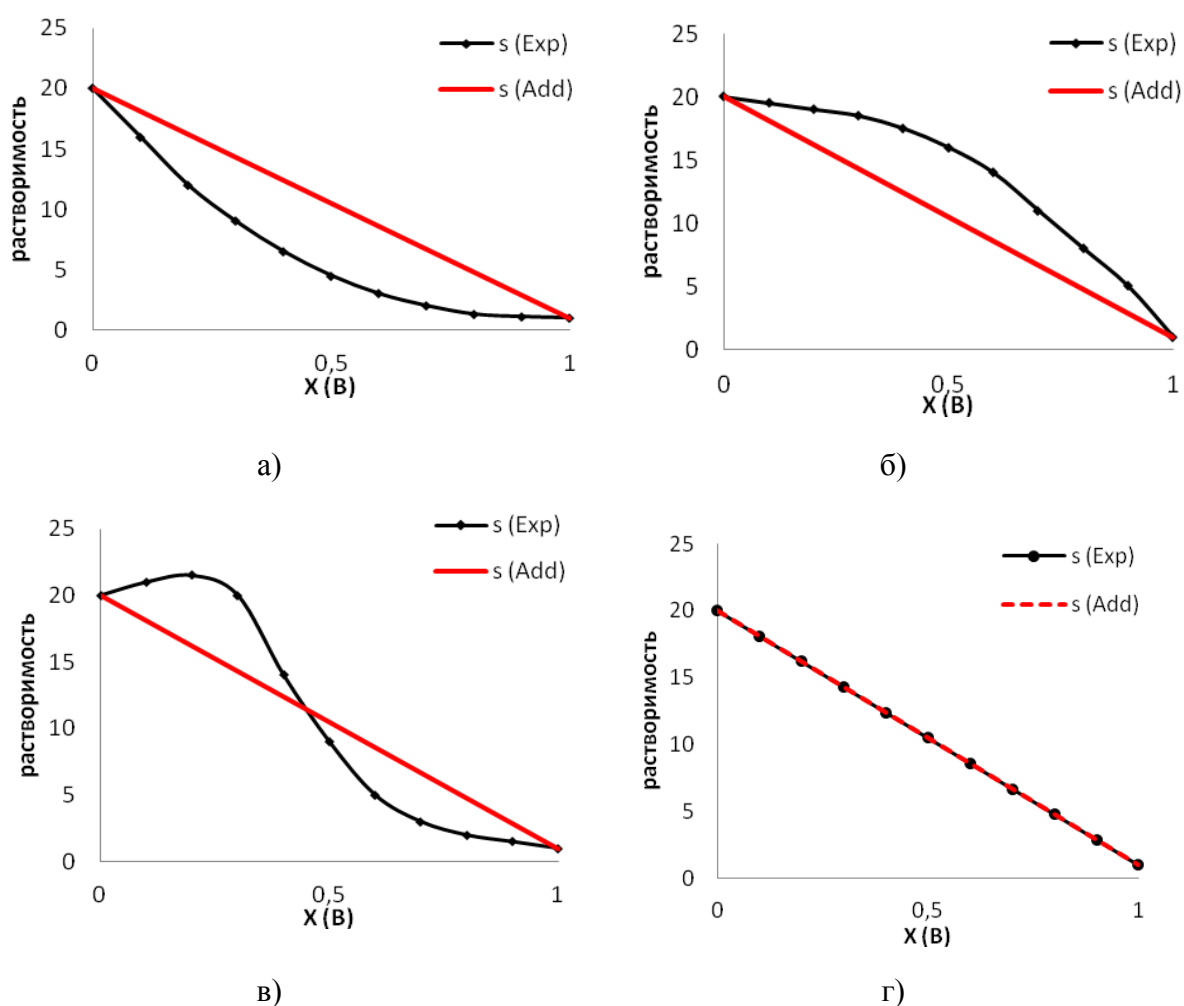


Рисунок 4. Типы диаграмм растворимости

В цитируемой работе экспериментально наблюдались только три первых типа, так как свойства тройных систем не являются аддитивными. Основным фактором, определяющим принадлежность системы к одному из типов, связан со строением твердой фазы, кристаллизующейся в индивидуальных растворителях. Так, к системам, в которых наблюдаются положительные отклонения растворимости от аддитивности (рис. 4-б), относятся системы, содержащие в качестве солевого компонента бромид меди и иодид кадмия: соли не образуют кристаллогидратов, из органического растворителя кристаллизуются в виде сольватов ионного строения вида  $[M(S)_6][MX_4]$ , где  $M = Cu, Cd$ ;  $S$  – растворитель,  $X$  – галогенид-ион. Для таких систем свойственно сильное комплексообразование и сольватация, приводящие к координационному диспропорционированию. К типу «а» (рис. 4-а), относятся системы, в которых кристаллизуются полимерные сольваты. В растворе для таких систем характерны либо ассоциация (ионная в случае сульфатов металлов, молекулярная в случае бинарного растворителя вода – диоксан), либо конкуренция сольватации и комплексообразования (в системах, содержащих хлориды кадмия и никеля и бромиды кобальта и кадмия). В системах, где изотерма растворимости пересекает линию аддитивности (рис. 4-в), из водного раствора кристаллизуется полимерный кристаллогидрат, из органического – координационная пара. В растворе наблюдается конкуренция сольватации и комплексообразования, причем с увеличением доли органического растворителя равновесие смещается в сторону ацидокомплексов. Хлорид меди(II) образует системы этого типа.

Методами электронной и колебательной (ИК) спектроскопии был определен состав первой координационной сферы ионов металлов в индивидуальных и смешанных растворителях и показана генетическая связь между формой изотермы растворимости, составом комплексных форм в растворе и строением кристаллизующихся соединений. Было отмечено сходство составов внутренней сферы сольвокомплекса и равновесной твердой фазы, наблюдаемое в системах, в которых кривая растворимости проходит

выше гипотетической прямой, соединяющей крайние точки изотермы. В целом, в системах где растворимость лежит выше линии, соединяющей крайние точки, состав сольватной сферы в насыщенных растворах коррелирует с составом равновесной твердой фазы: после достижения определенной концентрации раствора состав с сольватной оболочки уже не меняется, наблюдается формирование прекурсоров твердой фазы.

Конкурирующая сольватация некоторых солей меди в смеси DMSO - DX была изучена в работе [71]. Ионы меди селективно сольватируются молекулами диметилсульфоксида вследствие большей его основности, в то время как анионы сольватированы молекулами диоксана. Аналогичные исследования для смеси DMA-DMF [72] показывают, что в координационной сфере иона меди содержания DMF превосходит содержание молекул DMA. К таким же результатам привел и анализ системы  $Ni^{2+}$ -DMA-DMF. Возможная причина этого, по мнению авторов, заключается в разнице размеров молекул лигандов: более объемный диметилацетамид менее выгоден для сольватации чем DMF, несмотря на разницу в донорной способности ( $D_N(\text{DMF}) = 26.6$  ккал/моль,  $D_N(\text{DMA}) = 28.7$  ккал/моль), что обеспечивается препятствием метильной группой вращению молекулы DMA по оси связи C-N, приводящему к снижению энтропии сольватации. Конкурирующая сольватация анионов в смесях вода-DMF и вода-DMSO [73] приводит к предпочтительной гидратации анионов, причем доля органических молекул в сольватной сфере ионов увеличивается по мере роста мягкости анионов в ряду  $Cl^- < Br^- < I^-$ , а в случае смеси с диметилсульфоксидом предпочтительная гидратация выражена слабее, чем в системе вода-DMF.

### 2.3.2. Кристаллосольваты галогенидов и сульфатов никеля, меди и кадмия с водой, DMSO, DMA, DMF и 1,4-диоксаном

Кристаллосольваты солей меди, никеля и кадмия представляют интерес вследствие ряда проявляемых химических свойств и структурных особенностей, что позволяет найти им применение в таких областях, как создание катализаторов (например для реакций восстановления

циклогенксанона до спирта, окисления сульфидов до сульфоксидов, окислительного аминирования алкенов до шестичленных азотсодержащих гетероциклов и др. [1, 74]), тонкослойное осаждение, получение оксидных пленок и наночастиц металлов [75], использование сольватов в биологических исследованиях вследствие их биоактивности (например, использование сольвата хлорида меди с диметилсульфоксидом для расщепления молекул ДНК [2]). Поэтому некоторые аддукты этих солей с DMSO, DMA, DMF и диоксаном были описаны ранее в литературе. Кроме иодида кадмия, все остальные соли образуют кристаллогидраты с разным содержанием воды, строение которых известно и также приведено в данном разделе.

#### 2.3.2.1. Сольваты хлорида меди(II)

Сольваты  $[\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2]_n$  и  $[\text{CuCl}_2(\text{DMSO})]_n$  неоднократно обсуждались в литературе [4, 76, 77] как объект исследования магнитной восприимчивости одномерных координационных полимеров, а также как возможный катализатор и агент для расщепления ДНК *in vitro*. Сольваты синтезировали из тройных систем, содержащих диметилсульфоксид, этанол и хлорид меди, причем соединение  $[\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2]_n$  можно получить кристаллизацией из чистого диметилсульфоксида. Координационный полиэдр атома меди в этом соединении представляет собой тригональную бипирамиду, цепочечная структура организуется с помощью мостикового хлоролиганда, объединяющего полиэдры  $\text{CuCl}_3\text{O}_2$ . Молекулы DMSO расположены в аксиальных позициях, в экваториальных позициях расположены три атома хлора.

Диоксанат хлорида меди и диаквабидиоксанат хлорида меди были получены в работах [78, 79]. Оба соединения имеют полимерное строение. Сольват, содержащий воду, образует цепочечную структуру, в то время как сольват  $[\text{CuCl}_2(\text{DX})_{0.75}]_n$  образует слоистую структуру, в которой отдельные цепи связаны с помощью диоксана в общую сеть. Атомы меди в этом сольвате имеют координационные числа 5 и 6. В смешано-лигандном сольвате

$[\text{CuCl}_2(\text{DX})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  все атомы меди окружены шестью лигандами, находящимися в *транс*-положении, атомы хлора не являются мостиковыми. Сольват  $[\text{CuCl}_2(\text{DMF})_2]_2$  синтезирован [80] из бинарной системы хлорид меди (II) – диметилформамид и представляет собой соединение островного мотива структуры, которое содержит два атома меди, каждый из которых окружен пятью лигандами: тремя атомами хлора и двумя молекулами DMF. При этом два атома хлора выступают в качестве мостиковых лигандов, связывая металлоцентры в одну структуру. В работе [81] авторы описывают соединение  $[\text{CuCl}_2(\text{DMF})_2]_2$  как неустойчивое и подверженное разложению при повышении температуры ( $T_{\text{разл}} = 69 - 70^\circ\text{C}$ ).

Соединение  $\text{CuCl}_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$  было получено [82] случайно в работе, посвященной синтезу комплекса меди с 3,5-дигидроксibenзойной кислотой. Сольват выделили из смеси этой кислоты с водой и DMF (объемное соотношение растворителей 1:1). Сольват имеет полимерное строение, организующееся за счет образование мостиковых связей между металлоцентрами через атомы хлора. Координационное число атомов меди равно пяти.

Таблица 10. Сольваты хлорида меди

Сольват	Тип строения	Условия получения	Ссылка
$\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2$	1D- полимер	$\text{CuCl}_2\text{-DMSO-EtOH}$	4, 76
$\text{CuCl}_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$	1D-полимер	$\text{CuCl}_2\text{-DMF-H}_2\text{O}$	82
$[\text{CuCl}_2(\text{DMF})_2]_2$	Мономер	$\text{CuCl}_2\text{-DMF}$	80
$[\text{CuCl}_2(\text{DX})_{0.75}]_n$	2D-Полимер	$\text{CuCl}_2\text{-DX}$	79
$[\text{CuCl}_2(\text{DX})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	1D-Полимер	$\text{CuCl}_2\text{-DX-H}_2\text{O}$	78
$[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	Мономер	$\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	

### 2.3.2.2. Сольваты хлорида никеля

Сольваты хлорида никеля с диметилсульфоксидом исследованы в группе Ингмара Персона [3] в цикле работ по изучению комплексов солей с DMSO. Сольват  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{NiCl}_4]$  содержит два иона, в которых никель имеет координационные числа 4 и 6. Также в работе был получен сольват

мономерного состава  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]\text{Cl}_2(\text{DMSO})$ . Оба сольвата синтезированы из раствора хлорида никеля в диметилсульфоксиде.

Сольват  $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{NiCl}_4]$  был синтезирован из тройной системы этанол-DMF-хлорид никеля и структурно охарактеризован в работе [74]. Структура соединения представлена ионной парой, содержащей катион  $[\text{Ni}(\text{DMF})_6]^{2+}$ , в котором лиганды находятся в вершинах октаэдра и координированы к атому никеля через атом кислорода, и анион  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , представляющий собой правильный тетраэдр. В Кембриджской базе данных (83) имеются данные о структуре смешанно-лигандного сольвата мономерного строения  $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ .

О синтезе сольвата  $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DX})_2$  сообщалось в работе [84]. Кристаллы были получены пропусканием паров диоксана через раствор хлорида никеля в смеси вода-метанол. Структура этого сольвата представляет собой полимер цепочечного строения, в котором каждый ион никеля находится в октаэдрическом лигандном окружении. Молекулы воды, диоксана, выступающего в качестве мостика и связывающего разные металлоцентры в цепь, а также атомы хлора находятся в *транс*-положении относительно друг друга. Некоординированные молекулы диоксана находятся в полости между цепями полимера и формируют водородные связи с координированными молекулами воды обеих цепей, связывая всю структуру таким образом в общую сеть. В работе [85] была изучена растворимость хлорида никеля в тройной системе  $\text{NiCl}_2\text{-DX-H}_2\text{O}$ . В качестве равновесных твердых фаз были получены комплексы составов  $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DX})$  и  $\text{NiCl}_2(\text{DX})$ , которые не были структурно охарактеризованы, однако авторы предполагают октаэдрическое строение первого, и плоскоквадратное строение второго сольвата на основании корреляции между цветом соединения и геометрией комплексов никеля.



Таблица 11. Сольваты хлорида никеля

Сольват	Тип строения	Система для синтеза	Ссылка
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{NiCl}_4]$	Ионная пара	$\text{NiCl}_2\text{-DMSO}$	3
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]\text{Cl}_2(\text{DMSO})$	Мономер	$\text{NiCl}_2\text{-DMSO}$	3
$[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{NiCl}_4]$	Ионная пара	$\text{NiCl}_2\text{-DMF-EtOH}$	74
$[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$	Мономер	-	83
$\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DX})\text{Cl}_2](\text{DX})\}_n$	2D-Полимер	$\text{NiCl}_2\text{-DX-MeOH-H}_2\text{O}$	84
$\text{NiCl}_2(\text{DX})$	(Полимер)	$\text{NiCl}_2\text{-DX-H}_2\text{O}$	85
$[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$	Мономер	$\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	85

### 2.3.2.3. Сольваты галогенидов кадмия

Работы, посвященные синтезу и исследованию сольватов галогенидов кадмия с диоксаном встречаются в литературе ранее всех других сольватов, рассматриваемых в данной работе. В статье [86] сообщается, что такие соединения могут быть получены непосредственным добавлением диоксана к растворам солей в этаноле. Все соли образуют комплексы с диоксаном в мольном отношении 1:1, при этом образуются полимерные соединения, в которых мостиковым лигандом выступают как молекулы растворителя, так и ацидолиганды. В работе [87] получение диоксанового комплекса бромида кадмия проводили из водного раствора, соотношения компонентов для синтеза не указаны. В работе [88] сообщается о структуре сольвата хлорида кадмия: соединение относится к 3D-полимерам, архитектура которых реализуется за счет бидентатной природы молекул диоксана, и возможности атома хлора образовывать мостиковые связи. При этом, в соединении наблюдается два типа атомов кадмия: один окружен шестью лигандами, второй – связан только с четырьмя атомами хлора. В данном случае сольват был получен из четверной системы, содержащей 1,4-бис-(триазол-1-ил-метил)-бензол, хлорид кадмия, воду и диоксан (в соотношении 1:1); смесь кипятили полчаса, затем выделяли кристаллы сольвата медленным упариванием раствора.

Синтез, состав и термодимические свойства ряда аддуктов галогенидов кадмия с диметилформамидом были изучены в работе [5]. Сольваты состава

$\text{CdX}_2(\text{DMF})$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$ ) были получены из тройных систем соль – этанол – DMF, содержащих эквимолярное отношение галогенида кадмия и DMF. Соединения состава  $\text{CdX}_2(\text{DMF})_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) выделены из бинарных смесей соль – DMF, с отношением компонентов 3 моль соли/100 моль растворителя, путем удаления избытка растворителя (кристаллизация выпариванием под вакуумом). Авторы также дали оценку прочности связи металл– органический лиганд исходя из исследования термодинамики разложения комплексов: в соединениях с одинаковым мольным содержанием лиганда прочность связи уменьшается в порядке  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . У соединений с различным содержанием лиганда более прочной связью металл – органический лиганд обладают сольваты с меньшим содержанием диметилформаида.

В работе [89] были синтезированы сольваты хлорида и бромидка кадмия с диметилацетамидом. Соединения были получены кристаллизацией насыщенного раствора солей кадмия в DMA, после чего полученные сольваты выдерживали под вакуумом и сушили над оксидом фосфора(V). Структура соединений неизвестна.

Сольват состава  $[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$  был получен в работе [75]. Соединение получали кристаллизацией в течение 21 дня из смеси DMA-вода, содержащей 2,9 мольных процентов амида. Отношение соли к бинарному растворителю по условиям синтеза составило 1,45 моль / 100 моль растворителя. Соединение представляет собой координационную пару, катионная часть которой представлена октаэдрическим комплексом  $[\text{Cd}(\text{DMA})_6]^{2+}$ , противоионом выступает димерная частица  $[\text{Cd}_2\text{I}_4]^{2-}$ , содержащая иодидные мостики.

Сольваты иодида кадмия с диметилсульфоксидом синтезированы и структурно охарактеризованы в работе [6]. Соединения получены из четверных систем, содержащих метанол или этанол, триэтоксиметан, а также диметилсульфоксид и иодид кадмия, соотношения которых определяли состав получаемого соединения. Сольваты имеют разный тип строения: при низком содержании DMSO в реакционной среде выделяется полимер цепочного строения  $\{[\text{CdI}_2(\text{DMSO})]_n\}$ , при увеличении содержания диметилсульфоксида

в два раза получается сольват мономерного строения  $[\text{Cd}_2\text{I}_4(\text{DMSO})_4]$ , в условиях избытка DMSO кристаллизуется координационная пара  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$ .

Синтез и строение сольватов бромидов и хлоридов кадмия с DMSO, а также смешанно-лигандных сольватов с диметилсульфоксидом и водой были описаны в работе [90]. Условия синтеза сольватов аналогичны описанным выше для сольватов иодида кадмия. Варьирование соотношения бромидов кадмия и диметилсульфоксида позволило выделить ряд полимерных соединений с разным количеством DMSO и воды в структуре. Согласно данной работе, сольват  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdBr}_4]$  изоструктурен соединению  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$ , однако структура соединения не определена вследствие сильной разупорядоченности атомов. В противоположность этому, строение сольвата хлорида кадмия с диметилсульфоксидом имеет более сложный вид и представлено двухцепочечной структурой, в которой цепочки имеют различное содержание DMSO. Одна из цепей может быть описана формулой  $[\text{CdCl}_2(\text{DMSO})_4]_n$ , другая представляет собой бесконечный полимер состава  $[\text{CdCl}_2(\text{DMSO})_3]_n$ , суммарная формула сольвата  $[\text{Cd}_5\text{Cl}_{10}(\text{DMSO})_7]_n$ . Особенностью второй цепи является образование мостиковой структуры не только за счет атомов хлора, но и за счет координации молекул DMSO к обоим металлоцентрам через атом кислорода. Координационные числа кадмия отличаются для разных цепей: в первой цепи находятся только атомы в  $\text{KЧ}(\text{Cd}) = 6$ , во второй цепи –  $\text{KЧ}(\text{Cd}) = 5, 6$ .

Таблица 12. Сольваты галогенидов кадмия

Сольват	Тип строения	Система для синтеза	Ссылка
$[\text{Cd}_5\text{Cl}_{10}(\text{DMSO})_7]_n$	1D-Полимер	$\text{CdCl}_2\text{-DMSO-MeOH}$	90
$\text{CdCl}_2(\text{DMF})$	Нет данных	$\text{CdCl}_2\text{-DMF-EtOH}$	5
$\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2$	Нет данных	$\text{CdCl}_2\text{-DMF}$	5
$[\text{CdCl}_2(\text{DX})]_n$	3D-Полимер	$\text{CdCl}_2\text{-H}_2\text{O-EtOH}$ $\text{CdCl}_2\text{-DX-H}_2\text{O}$	86, 88
$[\text{CdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	1D-полимер	$\text{CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	
$\text{CdCl}_2(\text{DMA})$	Нет данных	$\text{CdCl}_2\text{-DMA}$	89
$\text{CdBr}_2(\text{DMA})$	Нет данных	$\text{CdBr}_2\text{-DMA}$	89
$\text{CdBr}_2(\text{DMF})$	Нет данных	$\text{CdBr}_2\text{-DMF}$	5

$[\text{CdBr}_2(\text{DX})]_n$	3D-Полимер	$\text{CdBr}_2\text{-H}_2\text{O-EtOH}$	86, 87
$[\text{CdBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	1D-полимер	$\text{CdBr}_2\text{-H}_2\text{O}$	
$\{[\text{CdBr}_2(\text{DMSO})_m(\text{H}_2\text{O})]_n\}$	1D-Полимер	$\text{CdBr}_2\text{-DMSO-EtOH}$	90
$[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdBr}_4]$	Ионная пара	$\text{CdBr}_2\text{-DMSO-EtOH}$	90
$\{[\text{CdI}_2(\text{DMSO})]_n\}$	1D-Полимер	$\text{CdI}_2\text{-DMSO-EtOH}$	6
$[\text{Cd}_2\text{I}_4(\text{DMSO})_4]$	Мономер	$\text{CdI}_2\text{-DMSO-EtOH}$	6
$[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$	Ионная пара	$\text{CdI}_2\text{-DMSO-EtOH}$	6
$[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$	Ионная пара	$\text{CdI}_2\text{-DMA-H}_2\text{O}$	75
$\text{CdI}_2(\text{DMF})$	Нет данных	$\text{CdI}_2\text{-DMF-EtOH}$	5
$\text{CdI}_2(\text{DMF})_2$	Нет данных	$\text{CdI}_2\text{-DMF}$	5
$[\text{CdI}_2(\text{DX})]_n$	Полимер	$\text{CdI}_2\text{-H}_2\text{O-EtOH}$	86

#### 2.3.2.4. Сольваты сульфатов меди, никеля и кадмия

Нам не удалось найти в литературе данные о сольватах сульфатов меди, никеля и кадмия с органическими растворителями, за исключением сведений о сульфате меди, для которого известны соединения составов  $\text{CuSO}_4(\text{DMSO})$  и  $\text{CuSO}_4(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})_{3.5}$  [70]. Эти соединения получены из тройной системы  $\text{CuSO}_4\text{-DMSO-H}_2\text{O}$  как равновесные твердые фазы на разных участках диаграммы растворимости сульфата меди. Структура соединений неизвестна.

Таблица 13. Сольваты сульфатов меди, никеля и кадмия

Сольват	Тип строения	Система для синтеза
$\text{CuSO}_4(\text{DMSO})$	н/д	$\text{CuSO}_4\text{-DMSO-H}_2\text{O}$
$\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$	Мономер	$\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$	Мономер	$\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$
$\text{CdSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{3/8}$	3D-Полимер	$\text{CdSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Основными выводами по данному разделу являются:

- 1) Сольватация ионов кадмия, никеля и меди, а также образование кристаллических сольватных комплексов, широко изучена для двойных систем соль – вода и для некоторых систем, содержащих смешанный водно-органический растворитель.
- 2) Обсуждаемые сольваты могут иметь различный структурный мотив: полимерный (при этом возможно образование трехмерных каркасных соединений в случае сольватов с диоксаном), мономерный и ионные

соединения, в которых наблюдается координационное диспропорционирование и образование металлоцентров с разным лигандным окружением и координационными числами.

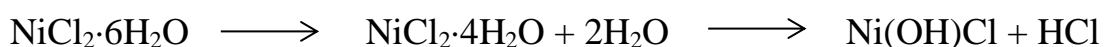
3) Форма диаграмм равновесия раствор-твердая фаза для тройных систем соль – бинарный водно-органический растворитель, как показано на примере водно-органических систем, коррелирует с изменением структуры кристаллизующихся на разных участках изотерм соединениях. Для концентрированных насыщенных растворов наблюдается подобие строения доминирующих комплексных форм в растворе и в твердой фазе.

### ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основными задачами экспериментальной работы были:

- 1) Очистка солей меди, никеля, кадмия, а также растворителей DMSO, DMA, DMF, 1,4-диоксана и воды;
- 2) Приготовление двух- и трехкомпонентных насыщенных растворов при 25 °С;
- 3) Измерение растворимости солей в бинарных растворителях;
- 4) Определение состава и структуры равновесной с насыщенным раствором твердой фазы;

Все используемые в работе реагенты имели квалификацию «ХЧ», «Ч» или «ЧДА». Соли перед работой подвергали однократной или двойной перекристаллизации, после чего полученные кристаллогидраты солей выдерживали в муфельной печи в течение 12 – 24 часов до получения безводных соединений при соответствующей температуре (данные приведены в таблице 14, [91, 92]). Иодид кадмия, не образующий кристаллогидратов при 25 °С, выдерживали при 100 °С до удаления абсорбированной воды. Хлорид никеля (II) прокаливали ступенчато: в течение 24 часов кристаллогидрат  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  прокаливали при температуре 60 °С, затем температуру повышали до 130 °С и прокаливали еще в течение 12 часов. Полученную соль растирали в ступке и прокаливали еще при 220 °С в течение 12 часов. Полученный безводный хлорид никеля проверяли на чистоту посредством комплексонометрического анализа. Ступенчатый процесс обезвоживания вызван необходимостью минимизировать протекание гидролиза соединения, который может произойти во время частичного выделения кристаллизационной воды при 60 °С. Гидролиз приводит к образованию нерастворимого гидроксохлорида никеля согласно схеме:



После прокаливания все соли хранили в эксикаторе над серной кислотой.

Таблица 14. Температуры полной дегидратации солей меди, никеля и кадмия

Соль	Формула исходного гидрата	T, °C
CuCl <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	120
NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	220
CdCl <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O	200
CdBr <sub>2</sub>	CdBr <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	100
CdSO <sub>4</sub>	CdSO <sub>4</sub> ·8/3H <sub>2</sub> O	125

Подготовка растворителей к работе осуществлялась разными способами. Диметилсульфоксид, диметилацетамид и диметилформамид выдерживали над оксидом бария в течение недели, затем подвергали перегонке при пониженном давлении. Во всех экспериментах использовалась дистиллированная вода, полученная с помощью автоматического дистиллятора. 1,4-диоксан квалификации «ЧДА» использовался без дополнительной очистки. Чистоту растворителей определяли методом ИК-спектроскопии и титрованием по Фишеру. Для работы использовали органические растворители с максимально допустимой концентрацией воды не более 5000 ppm (0,5 %<sub>масс.</sub>) Все органические растворители хранили в плотно закрытых емкостях над молекулярными ситами марки А4.

Насыщенные растворы готовили в стеклянных виалах с пластиковыми пробками. Установления равновесия достигали двумя способами: методом изотермического насыщения и методом снятия пересыщения. В обоих случаях рассчитанный необходимый объем одного или двух растворителей отмеряли и переносили в виалу с помощью дозаторов «Биохит Proline». При постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки к растворителю добавляли небольшими порциями соль. Для систем с низкой растворимостью насыщение наступало довольно быстро, что определялось визуально по долго не растворяющемуся осадку под раствором. Такие растворы переносили в воздушный термостат, где выдерживали при 25,0 °C (±0,05 °C) при перемешивании в течение 2-4 дней, после чего растворы оставляли отстаиваться еще на несколько дней. Для систем с высокой растворимостью

по мере добавления соли раствор становился вязким, что затрудняло равномерное перемешивание и дальнейшее насыщение. Такие растворы нагревали на водяной бане до растворения осадка и понижения вязкости, после чего переносили в термостат. Если в течение нескольких суток кристаллизации в растворе не происходило, процедуру повторяли. После появления кристаллов, виалу с раствором также выдерживали при постоянной температуре в термостате без перемешивания в течение 7-30 дней (более длительный период насыщения требовался в случае систем с хлоридом никеля). Об установлении равновесия судили по неизменности концентрации ионов металла в растворе над осадком с помощью титрования: если концентрация иона металла не менялась в течение нескольких дней, систему считали пришедшей к равновесию.

### *3.1. Измерение растворимости*

*(определение концентрации насыщенного раствора)*

Концентрацию насыщенного раствора определяли **методом комплексометрического титрования** образца жидкой фазы. Гетерогенные системы готовились таким образом, чтобы количество выпадающего осадка было минимально, и его образование не влияло существенным образом на состав растворителя. Образец титровали раствором ЭДТА в присутствии аммиачного буфера ( $\text{pH} = 9$ ), в качестве индикатора использовали Хромоген черный Т (для солей кадмия) и Мурексид (для солей меди и никеля) [93]. Если осадок представлял собой мелкодисперсный порошок, медленно оседающий в жидкости, что затрудняло забор жидкой фазы, содержимое виал дополнительно центрифугировали.

Погрешность определения растворимости для метода химического анализа определяется ошибкой титрования, ошибкой отбора пробы, ошибкой термостатирования и составляет примерно 0,5%.

### *3.2. Определение состава кристаллосольватов*

Мелкодисперсные осадки отделяли от раствора на центрифуге, после чего сушили между листами фильтровальной бумаги. Некоторые соединения



удалось выделить в кристаллическом виде. Каждый осадок в первую очередь подвергался химическому анализу. Путем титрования образца твердой фазы с ЭДТА определяли массовую долю солевого компонента кристаллосольвата. Содержание растворителя в сольватах определяли **методами С,Н,Н-элементного анализа** для индивидуальных и смешанных органических сольватов, и методом подбора коэффициентов при лигандах для смешанных водно-органических сольватов. Заключение о составе кристаллосольвата делали на основе сравнения рассчитанного возможного состава сольвата и полученных данных при титровании и С,Н,Н- анализа. В отдельных случаях дополнительно для идентификации состава сольвата использовали **метод ИК-спектроскопии**. Анализ осуществлялся на инфракрасном Фурье-спектрометре IRAffinity-1 в области среднего ИК диапазона. Съемку ИК-спектров образцов порошков сольватов проводили с использованием приставки неполного внутреннего отражения (НПВО).

### *3.3. Диффракционные методы исследования*

Состав и структуру кристаллических твердых фаз определяли **методом рентгеноструктурного анализа** монокристалла (РСА). Анализ проводили на монокристалльных дифрактометрах Agilent Technologies (Oxford Diffraction) «Xcalibur» и «Supernova», результаты обрабатывали с помощью программного пакета ShelXS [94], ShelXL [95], Mercury\_3.9 и Olex2 [96]. Для подтверждения идентичности соединений, выделенных на одной ветви изотермы при разных соотношениях растворителей, использовали **метод рентгенофазового анализа** (РФА). Анализ РФА проводили на исследовательском комплексе Bruker «D8 DISCOVER».

## ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе экспериментального исследования тройных систем, содержащих соли никеля, меди и кадмия, а также смешанные водно- и органо-органические бинарные растворители, были получены диаграммы равновесия раствор-твердая фаза при 25 °С и определено строение кристаллизующихся в этих системах соединений. Всего в работе было изучено 27 новых тройных систем. Для каждой из них определена зависимость растворимости солевого компонента от состава бинарного растворителя, установлены области кристаллизации разных твердых фаз, а также состав, и в ряде случаев строение этих кристаллизующихся соединений. При обсуждении полученных результатов использованы также литературные данные по родственным системам. Таким образом, в данной главе проанализированы экспериментальные результаты для 39 трехкомпонентных систем, содержащих смешанный растворитель и соль переходного металла. Для всех исследованных в этой работе тройных систем определены условия и области кристаллизации сольватов, из которых 13 ранее не были известны.

Для удобства рассмотрения и анализа результатов работы данная глава разделена на три части. В первой анализируются корреляции между растворимостью солей в бинарных системах и ключевыми свойствами систем, рассмотренных в литобзоре. Во второй части проведен анализ изменения растворимости солей в смешанных растворителях при варьировании состава растворителя, раскрывающий основные тенденции изменения растворимости солей в тройной системе в зависимости от свойств компонентов, а также описаны условия формирования сольватов различного строения в тройных системах. В третьей части проанализирована структура сольватов, кристаллизующихся в бинарных и тройных системах и ее связь со свойствами компонентов этих систем.

#### 4.1. РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР-ТВЕРДАЯ ФАЗА В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

В данной работе обсуждение влияния свойств компонентов исследованных бинарных систем на состав, структуру и условия кристаллизации образующихся сольватов основано на теории жестких и мягких кислот и оснований ЖМКО (см. раздел 1.1), позволяющей связать свойства компонентов раствора с силой взаимодействий между ними и объяснить растворимость солей в разных растворителях. В качестве формального численного выражения жесткости и мягкости катионов и анионов использовалась шкала Маркуса [69], а для растворителей - также донорные и акцепторные числа по Гутману [31, 32], позволяющие оценить термодинамическую выгодность взаимодействия разных растворителей с одним и тем же катионом при образовании донорно-акцепторных связей. Согласно подходу ЖМКО более устойчивые комплексы образуются частицами, относящемуся к одному типу, и обладающими сопоставимой мягкостью: мягкие частицы (ионы или молекулы) образуют более устойчивые комплексы с мягкими частицами, жесткие – с жесткими. При этом, предполагается что, чем более прочную связь образуют частицы в растворе, тем ниже должна быть растворимость солевого компонента. Также известно, что соли, образованные частицами с большой разницей в электроотрицательности склонны к более высокой растворимости в полярных растворителях, и наоборот. Вклад электростатического взаимодействия в связь между катионами и анионами в исследуемых солях увеличивается в следующем ряду параллельно с разностью электроотрицательностей атомов:



Полученные экспериментальные данные сопоставлены с параметрами ЖМКО в таблицах 15 и 16.

Как видно из таблицы 15 отчетливой корреляции между растворимостью солей и свойствами компонентов тройной системы не наблюдается. Можно было ожидать, что при постоянстве катиона и аниона,

исходя из принципов ЖМКО, что растворимость соли будет изменяться симбатно уменьшению донорного числа растворителя.

Таблица 15. Свойства компонентов бинарной системы соль - растворитель и растворимость хлоридов меди, никеля и кадмия.

Солевой компонент		Растворитель	D <sub>N</sub> , ккал/моль	ε	s, моль/100 моль р-ля
Соль	σ <sub>катион</sub>				
CuCl <sub>2</sub>	+ 0.38	DMSO	29,8	46,45	0,97
		DMA	27,8	37,78	25,4
		DMF	26,6	36,71	9,65
		H <sub>2</sub> O	18	78,36	10,45
		DX	14,8	2,21	≈ 0
NiCl <sub>2</sub>	- 0.11	DMSO	29,8	46,45	3,54
		DMA	27,8	37,78	10,14
		DMF	26,6	36,71	2,8
		H <sub>2</sub> O	18	78,36	9,08
		DX	14,8	2,21	≈ 0
CdCl <sub>2</sub>	+ 0.58	DMSO	29,8	46,45	21,91
		DMA	27,8	37,78	1,8
		DMF	26,6	36,71	0,38
		H <sub>2</sub> O	18	78,36	13,3
		DX	14,8	2,21	≈ 0

Растворимости разных солей в одинаковых растворителях будут проявлять подобную зависимость концентрации насыщенного раствора от мягкости катиона: чем выше значение мягкости, тем ниже должна быть растворимость соответствующей соли. Ни первая, ни вторая тенденция не проявляются на практике. Например, растворимость хлорида меди(II) в DMSO (0,97 моль/100 моль) в десять раз меньше, чем в менее донорном диметилформамиде (9,65 моль/100 моль), а в близком по свойствам к DMSO диметилацетамиде растворимость соли еще в два раза выше (25,4 моль / 100 моль растворителя).

Не наблюдается также и отчетливой корреляции между растворимостью и диэлектрической проницаемостью растворителей. Среди рассматриваемого набора солей, хлориды меди и никеля обладают меньшей степенью

электростатического взаимодействия между атомами, чем хлорид кадмия, вследствие чего можно ожидать, что растворимость первых двух будет иметь более высокие значения в растворителях с меньшим значением  $\epsilon$ , в то время как хлорид кадмия согласно такому подходу покажет большую растворимость в более полярных растворителях.

Таблица 16. Свойства компонентов бинарной системы соль - растворитель и растворимость галогенидов кадмия.

Солевой компонент		Растворитель	$D_N$ , ккал/моль	$\epsilon$	s, моль/100 моль р-ля
Соль	$\sigma_{\text{аниона}}$				
CdCl <sub>2</sub>	- 0.16	DMSO	29,8	46,45	21,9
		DMA	27,8	37,78	1,8
		DMF	26,6	36,71	0,4
		H <sub>2</sub> O	18	78,36	13,3
		DX	14,8	2,21	≈ 0
CdBr <sub>2</sub>	+ 0.1	DMSO	29,8	46,45	22,7
		DMA	27,8	37,78	26,2
		DMF	26,6	36,71	23,0
		H <sub>2</sub> O	18	78,36	7,6
		DX	14,8	2,21	≈ 0
CdI <sub>2</sub>	+ 0.4	DMSO	29,8	46,45	20,1
		DMA	27,8	37,78	30,2
		DMF	26,6	36,71	30,9
		H <sub>2</sub> O	18	78,36	4,3
		DX	14,8	2,21	≈ 0

Сравнение растворимости галогенидов кадмия приводит к аналогичным выводам: корреляции между растворимостью соли и донорной способностью растворителя не наблюдается, равно как и корреляции растворимости с диэлектрической проницаемостью. Так, например, для бромида кадмия растворимость в DMSO оказывается максимальной (22,7 моль/100 моль), хотя полярность связи Cd-Hal минимальна в иодиде кадмия и можно было ожидать, что наибольшую концентрацию насыщенного раствора имеет система CdI<sub>2</sub>-DMSO (20,1 моль/ 100 моль). Хлорид кадмия имеет с этой точки зрения

аномально высокую растворимость (21,9 моль/100 моль) в DMSO, а в более полярной воде растворимость меньше (13,3 моль/100 моль).

Таким образом, анализ связи растворимости с основными характеристиками как солевых компонентов, так и растворителя, показывает, что эта зависимость носит более сложный характер и не может быть обнаружена при анализе только этих параметров – донорной способности, диэлектрической проницаемости растворителя и мягкости частиц солевого компонента. Подобный анализ постулирует прямой характер связи между свойствами исходных компонентов системы и растворимостью, но не учитывает дальнейшие процессы комплексообразования, наличествующего в подобных системах, и приводящего к образованию комплексных соединений, кристаллизующихся в виде твердой фазы из насыщенных растворов.

Если в корреляционный анализ включать данные о строении твердой фазы, то сама процедура анализа осложняется тем, что сравнению подлежат только те системы, в которых происходит образование идентичных по строению (изоструктурных) сольватов, так как только в этом случае появляется возможность выделить структурные параметры сольватов, влияющих на растворимость. Такой подход является более обоснованным, в связи с тем, что в равновесии с насыщенным раствором находится именно кристаллический сольват, но не индивидуальный солевой компонент. И этот путь рассуждений предполагает анализ следующих факторов: структурный тип кристаллических сольватов, природа донорного атома сольволиганда, сила кулоновского взаимодействия между комплексными ионами в случае образования соединений островного мотива структуры, прочность связи металл-лиганд в комплексном ионе, наличие слабых внутри- и межмолекулярных контактов в образующихся соединениях. Можно ожидать, что учет всех этих факторов позволит показать, как строение сольвата связано с растворимостью солевого компонента. В таблицу 17 сведены данные о строении сольватов, кристаллизующихся в исследованных бинарных системах.

Таблица 17. Мотив структуры сольватов, растворимость солевого компонента при 25°C и свойства компонентов бинарных систем. Ссылки на литературу с описанием строения сольватов указаны.

Соль	Растворитель	s, моль/100 моль	Состав равновесной твердой фазы	Мотив структуры	Ссылка
CuCl <sub>2</sub>	DMSO	0,97	{CuCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	полимер	4
	DMA	25,4	CuCl <sub>2</sub> (DMA)	не установлено	
	DMF	9,65	CuCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub>	островной*	80
	H <sub>2</sub> O	10,45	{CuCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	островной	
	DX	0,05	{CuCl <sub>2</sub> (DX) <sub>0.7</sub> } <sub>n</sub>	полимер	78
NiCl <sub>2</sub>	DMSO	3,54	[Ni(DMSO) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]	островной	3
	DMA	10,14	[Ni(DMA) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]	островной	эта работа
	DMF	2,8	[Ni(DMF) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]	островной	74
	H <sub>2</sub> O	9,08	[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	островной	
	DX	0	NiCl <sub>2</sub> (DX)	не установлено	
CdCl <sub>2</sub>	DMSO	21,9	{CdCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>1.4</sub> } <sub>n</sub>	полимер	90
	DMA	1,8	CdCl <sub>2</sub> (DMA)	не установлено	
	DMF	0,4	{CdCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	полимер	5
	H <sub>2</sub> O	13,3	{CdCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> } <sub>n</sub>	полимер	
	DX	0	{CdCl <sub>2</sub> (DX)} <sub>n</sub>	полимер	88
CdBr <sub>2</sub>	DMSO	22,7	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdBr <sub>4</sub> ]	островной	90
	DMA	26,2	{CdBr <sub>2</sub> (DMA)} <sub>n</sub>	полимер	эта работа
	DMF	23,0	{CdBr <sub>2</sub> (DMF)} <sub>n</sub>	полимер	эта работа
	H <sub>2</sub> O	7,6	{CdBr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> } <sub>n</sub>	полимер	
	DX	0	{CdBr <sub>2</sub> (DX)} <sub>n</sub>	полимер	87
CdI <sub>2</sub>	DMSO	20,1	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdI <sub>4</sub> ]	островной	6
	DMA	30,2	[Cd(DMA) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]	островной	75
	DMF	30,9	[Cd(DMF) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]	островной	эта работа
	H <sub>2</sub> O	4,3	CdI <sub>2</sub>	полимер	
	DX	0	{CdI <sub>2</sub> (DX)} <sub>n</sub>	полимер	86

\*Термин «островной» здесь и далее означает наличие отдельных пар комплексный катион - комплексный анион в составе сольвата.

Сульфаты никеля и кадмия не образуют кристаллосольватов, за исключением кристаллогидратов составов  $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$  и  $(\text{CdSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8$ ; сульфат меди, кроме кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$  образует также сольват с диметилсульфоксидом  $\text{CuSO}_4(\text{DMSO})$ . Растворимости этих солей в органических растворителях практически равны нулю, что вызвано низкой диэлектрической проницаемостью этих растворителей, ограничивающими растворимость сульфатов, как соединений с ионным типом связи; и обратное наблюдается для бинарных систем соль – вода.

Из таблицы 17 видно, что все сольваты, кристаллизующиеся в представленных системах, можно разделить на два типа согласно мотиву их структуры: сольваты полимерного строения и островного. Некоторые из соединений являются изоструктурными, что позволяет сопоставить их растворимость со свойствами компонентов. Под изоструктурностью в данном случае понимается не кристаллохимическая идентичность (совпадение пространственной группы симметрии, идентичность координат атомов и т.д.), а выполнение следующих требований: одинаковое координационное число катиона, одноименный донорный атом молекул лиганда, через который осуществляется координационная связь, однотипное строение аниона. Для всех сольватов, представленных в таблице 17, координация осуществляется через атом кислорода молекул растворителя.

Сила кулоновского взаимодействия между комплексными ионами для соединений островного мотива структуры во всех случаях будет зависеть от радиусов металлоцентров и галогенид-ионов, так как заряды комплексных катионов (+2) и анионов (-2) во всех рассматриваемых сольватах одни и те же. В качестве примера структуры катионов и анионов сольватов  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$  и  $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$  представлены на рис. 5 a-d.

Эти сольваты представляют собой ионные пары, в составе которых можно выделить катионную и анионную части. Катионом во всех случаях является комплекс, состоящий из атома металла, окруженного шестью молекулами растворителя, связанных с ним по донорно-акцепторному



механизму связи, и образующих октаэдрическое лигандное окружение. Анионные части в некоторых сольватах различны и представлены несколькими типами: тетраэдрами  $[\text{CdI}_4]^{2-}$  и  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , а также димерной частицей  $[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$ .

Таблица 18. Связь строения сольватов островного мотива структуры и свойств компонентов бинарной системы.

Сольват	$d (\text{M}^{2+} - \text{O}),$ $\text{Å}$	$\sigma_{\text{kat}}$	$\sigma_{\text{ан}}$	$D_{\text{N}},$ ккал/ моль	$S,$ моль/ 100 моль
$[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$	2.250(3) ... 2.291(3)	+ 0.58	+ 0.4	29,8	20,07
$[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdBr}_4]$	-	+ 0.58	+ 0.1	29,8	22,7
$[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$	2.254(3) ... 2.295(3)	+ 0.58	+ 0.4	27,8	30,2
$[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$	2.251(3) ... 2.272(3)	+ 0.58	+ 0.4	26,6	30,9
$[\text{Ni}(\text{DMA})_6][\text{NiCl}_4]$	2.0530(15) ... 2.0669(14)	- 0.11	- 0.16	27,8	10,14
$[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{NiCl}_4]$	2.029(3) ... 2.073(3)	- 0.11	- 0.16	26,6	2,8
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{NiCl}_4]$	2.059(5) ... 2.079(5)	- 0.11	- 0.16	29,8	3,54

Сольваты  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$  и  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdBr}_4]$  полностью изоструктурны и отличаются составом аниона, соответственно разница в растворимости этих соединений в диметилсульфоксиде определяется именно анионом. Согласно теории ЖМКО в паре комплексов  $\text{CdI}_4^{2-}$  и  $\text{CdBr}_4^{2-}$  большую устойчивость следует ожидать в первом случае, так как взаимодействие между ионом кадмия и более мягким иодид-ионом более выгодно, чем между ионом кадмия и менее мягким бромид-ионом. Таким образом, при условии изоструктурного строения аниона, менее растворимым должен быть сольват с анионом состава  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ . Из данных таблицы 18 видно, что этот подход оправдывает себя, и соединение  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$  действительно обладает меньшей растворимостью, чем соединение  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdBr}_4]$ . Оценить

длины связей в сольвате  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdBr}_4]$  невозможно вследствие разупорядоченности структуры, что также отмечалось в работе [90].

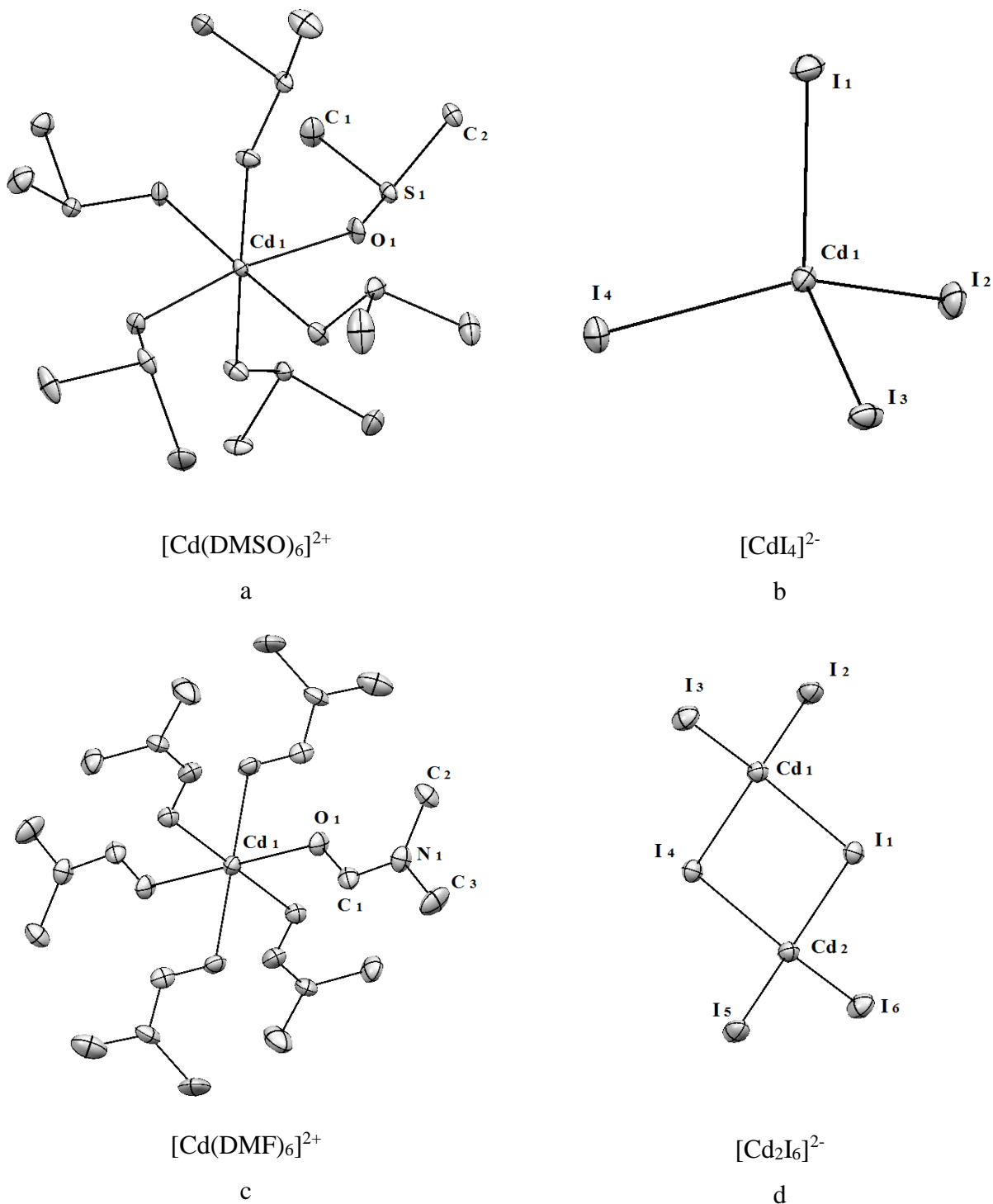


Рисунок 5. Комплексные катионы и анионы некоторых сольватов островного мотива структуры, образующихся в бинарных системах соль-растворитель

Электростатическое взаимодействие комплексных ионов сильнее в случае с сольватом бромида кадмия, что связано с меньшим размером бромид-иона, однако для полученных результатов это свойство структуры не

оказывает эффекта на растворимость. Для сольватов  $[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$  и  $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$  такой порядок рассуждений приводит к аналогичному заключению, единственное отличие заключается в том, что разница в растворимости между этими соединениями определяется различием состава катионов. Так как донорное число DMA больше, чем у DMF, можно сделать вывод, что сольват с DMA будет обладать меньшей растворимостью за счет образования более прочных связей металл-амид. Это рассуждение также находит свое подтверждение в экспериментальных данных.

Слабые водородные контакты между атомами водорода метильных групп и атомами кислорода соседних лигандов наблюдаются в сольвате  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$  (всего 3 связи, длины которых лежат в диапазоне 2,517 – 2,541 Å). Кроме водородных контактов в этом соединении были обнаружены слабые нековалентные взаимодействия между атомами серы и кислорода соседних молекул диметилсульфоксида (два контакта с длинами связи 3,074 Å и 3,223 Å, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов  $\{r(\text{S})+r(\text{O})\}$  составляет 3.32 Å [97]), а также один халькогенный контакт между атомами серы (длина контакта 3.526 Å, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов  $\{r(\text{S})+r(\text{S})\}$  составляет 3.6 Å [*ibid.*]). Наличие таких контактов в данном соединении не обсуждалось ранее [6]. Образование этих связей является основной причиной неравноценности длин связей Cd-O<sub>DMSO</sub> в полиэдре, что связано с оттягиванием электронной плотности с атомов кислорода на атомы серы при образовании нековалентного контакта и уменьшению длин связи металлоцентр – лиганд.

Аналогичные контакты между атомами серы и кислорода соседних лигандов обнаружены и в сольвате  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{NiCl}_4]$ . В этом соединении, согласно структурным данным, представленным в Кембриджской базе данных, образуется шесть пар контактов разной длины, которая находится в пределах 2.977 – 3.306 Å. В противоположность сольватам, описанным выше, в комплексных катионах, содержащих ионы никеля, не формируются водородные контакты. Анализ связи между растворимостью хлорида никеля и

донорной способностью лигандов показывает, что корреляции между ними не наблюдается, и, хотя растворимость для сольвата с менее донорным диметилацетамидом выше, чем для диметилсульфоксида, растворимость сольвата  $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{NiCl}_4]$  имеет аномально низкое значение.

Переходя к обсуждению систем, в которых образуются сольваты полимерного строения, в первую очередь необходимо отметить системы, содержащие 1,4-диоксан, так как с этим растворителем все исследованные в работе соли, кроме сульфатов, образуют полимерные сольваты, называемые в литературе *диоксанатами* [86]. Диоксанаты галогенидов кадмия формируют 3D-полимер, в котором атомы кадмия имеют координационное число 6, две координационные позиции (*цис*-) заняты молекулами 1,4-диоксана (рис. 6). За счет бидентантной природы молекул диоксана и связывания разных металлоцентров, происходит образование трехмерной каркасной структуры сольвата.

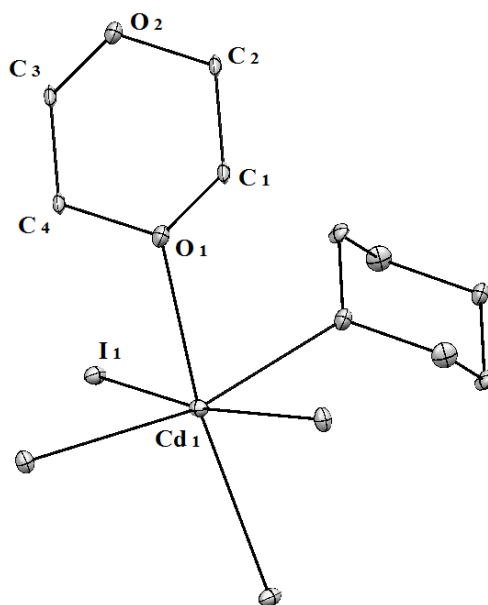


Рисунок 6. Структура координационного полиэдра диоксаната иодида кадмия  
 $\{\text{CdI}_2(\text{DX})\}_n$

Строение сольвата хлорида никеля в диоксаном не установлено, но можно предположить, что это соединение также имеет полимерную структуру. Диоксанат хлорида меди отличается от диоксанатов солей кадмия: сольват  $\{\text{CuCl}_2(\text{DX})_{0.7}\}_n$  имеет слоистую структуру, слои формируются за счет

объединения цепочек чередующихся фрагментов  $[\text{CuCl}_4(\text{DX})]$  и  $[\text{CuCl}_4(\text{DX})_2]$  через молекулы 1,4-диоксана. В октаэдрических звеньях  $[\text{CuCl}_4(\text{DX})_2]$  в отличие от диоксанатов солей кадмия, молекулы сольволиганда находятся в *транс*-положении относительно металлоцентра, что способствует образованию слоистой структуры.

Все диоксанаты обладают низкой растворимостью, что, можно объяснить низкой диэлектрической проницаемостью 1,4-диоксана (минимальной среди исследованных в этой работе), и образованием сольватов полимерного строения.

Наибольшая склонность к формированию полимерных сольватов обнаружена для солей кадмия: хлорида, и в меньшей степени, для бромида (исключением является сольват с диметилсульфоксидом), то есть для солей, образованных парами мягкий катион-жесткий анион. Для хлорида никеля (пара жестких ионов) и иодида кадмия (пара мягких ионов), как было показано выше, образование полимерных структур сольватов с высокодонорными растворителями не характерно. Хлорид меди формирует полимер только в случае с диметилсульфоксидом, а в случае с DMF (предположительно и для соединения с DMA, данных о структуре последнего не получено) образуется сольват островного мотива структуры.

Исходя из проведенного анализа, необходимо отметить основные найденные закономерности. В системах, содержащих пары мягких ионов (иодид кадмия) и пары жестких ионов (хлорид никеля), а также высокодонорный растворитель (DMSO, DMA и DMF) наблюдается образование сольватов островного строения. Растворимость солей в этих системах находится в антибатной зависимости от таких свойств компонентов бинарной системы как донорное число растворителя и мягкость ионов. Так, растворимость иодида кадмия увеличивается в ряду растворителей  $\text{DMSO} < \text{DMA} < \text{DMF}$ , что коррелирует с уменьшением донорного числа растворителя.

Для бинарных систем, в которых образуются сольваты с островным мотивом структуры, можно сформулировать следующие общие

закономерности связи концентрации насыщенного раствора и свойств компонентов системы.

1) Системы, содержащие одинаковый катион, разные анионы и одинаковый растворитель ( $\text{CdI}_2\text{-DMSO}$ ,  $\text{CdBr}_2\text{-DMSO}$ ). Равновесные сольваты в этих системах отличаются друг от друга составом комплексного аниона и различие в растворимости солей может объясняться с позиции теории ЖМКО: более прочную связь образуют ионы кадмия и иода, поэтому растворимость иодида кадмия ниже, чем бромида.

2) Системы, содержащие одинаковый катион, одинаковый анион, разные растворители ( $\text{CdI}_2\text{-DMA}$ ,  $\text{CdI}_2\text{-DMF}$  и  $\text{NiCl}_2\text{-DMSO}$ ,  $\text{NiCl}_2\text{-DMA}$ ,  $\text{NiCl}_2\text{-DMF}$ ). Различия в строении сольватов в этих системах связаны с составом комплексного катиона, поэтому различие в растворимости может быть объяснено с позиций различной донорной способности сольво-лигандов: более основные растворители в роли лигандов 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.

3) Образование полимерных сольватов характерно для систем, содержащих ионы с качественно различной мягкостью: для хлорида и бромида кадмия, образованных мягким катионом и жесткими анионами.

#### 4.2. РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР-ТВЕРДАЯ ФАЗА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Переходя к обсуждению результатов определения растворимости солевого компонента в зависимости от состава бинарного растворителя, необходимо отметить несколько общих особенностей полученных диаграмм равновесия раствор-твердая фаза, рассмотрение которых и будет вестись в этом разделе.

Все обсуждаемые ниже диаграммы представляют собой зависимость концентрации насыщенного раствора тройной системы от состава бинарного растворителя в координатах растворимость солевого компонента (моль соли / 100 моль растворителя) – состав растворителя (мольная доля одного из

компонентов). Все экспериментальные значения растворимости даны в разделе «Приложения». Для обсуждения результатов в данном разделе приведены изотермы растворимости при 25°C. Так как изменение состава бинарного растворителя приводит к формированию сольватов разного строения и имеющих разную растворимость, изотерма растворимости состоит, как правило, из областей повышения и понижения растворимости, отделенных точками локальных минимумов и максимумов. Локальные максимумы растворимости, за исключением нескольких случаев, соответствуют изменению состава равновесных с раствором твердых фаз и делят диаграмму растворимости на области кристаллизации различных сольватов. Эти максимумы приближены к точкам нонвариантного состава тройной системы – точкам смены состава твердых фаз, которые также называют **эвтониками**. Области изотермы, соответствующие кристаллизации сольватов одинакового состава, здесь и далее именуется **ветвями кристаллизации**.

На диаграмме растворимости также можно изобразить линию, соответствующую аддитивной изотерме растворимости, то есть прямую, соединяющую на диаграмме значения растворимости соли в индивидуальных растворителях (в бинарных системах соль-растворитель). Так как эта изотерма для каждой тройной системы типа «соль – А – В» может быть выражена уравнением:

$$S_{\text{соль}} = X_A S_A + (1 - X_A) S_B$$

ее физический смысл заключается в описании зависимости растворимости соли от состава бинарного растворителя, рассчитанной в предположении, что растворимость в смеси растворителей зависит только от их соотношения и является аддитивной величиной. Как отмечено выше, все диаграммы можно разделить на четыре типа согласно взаимному расположению экспериментальной и теоретической (аддитивной) изотерм растворимости (см. рис. 4 в разделе 2.3.1).

Для исследованных систем экспериментально наблюдается только три первых типа, в которых реальная растворимость отклоняется от аддитивных

величин, т.е. свойства тройной системы не являются суперпозицией свойств бинарных систем. Анализ расположения экспериментальной и теоретической изотерм позволяет судить об интенсивности всаливания (высаливания) в разных смесях растворителей, что позволяет использовать данные о растворимости в тройной системе при разработке процессов выделения или концентрирования солей.

Диаграммы растворимости солевых компонентов в бинарных растворителях представлены в разделах 4.2.1 – 4.2.6.

#### 4.2.1. Тройные системы, содержащие хлорид меди(II)

Диаграмма растворимости хлорида меди в бинарном растворителе DMSO – DMA показана на рис. 7. Изотерма состоит из двух участков монотонного изменения растворимости и имеет один локальный минимум в области мольной доли  $X_{DMA} = 0.7$ . Во всей области составов смешанного растворителя наблюдается образование сольвата состава  $\{CuCl_2(DMSO)_2\}_n$ , полимерное строение которого известно из работы [4]. В области значений мольной доли амида в системе  $0 < X(DMA) < 0.6$ , растворимость может быть описана эмпирическим уравнением:

$$S = 0.97 - X_{DMA}, R^2 = 0.9861$$

Таким образом, в области составов смешанного растворителя  $0.6 > X_{DMA} > 0$  растворимость хлорида меди находится в линейной зависимости от содержания в системе диметилсульфоксида. Такую форму кривой растворимости можно объяснить понижением диэлектрической проницаемости в смеси растворителей, что связано, в первую очередь, с разупорядочением собственной структуры диметилсульфоксида и диметилацетамида и уменьшением диэлектрической проницаемости бинарного растворителя. Хлорид меди(II) образован парой жестких частиц согласно теории ЖМКО, и полярность связи Cu-Cl в сольвате  $\{CuCl_2(DMSO)_2\}_n$  относительно высока. Поэтому понижение относительной диэлектрической проницаемости системы при образовании смешанного



растворителя приводит к понижению растворимости сольвата в смеси растворителей относительно его растворимости в диметилсульфоксиде.

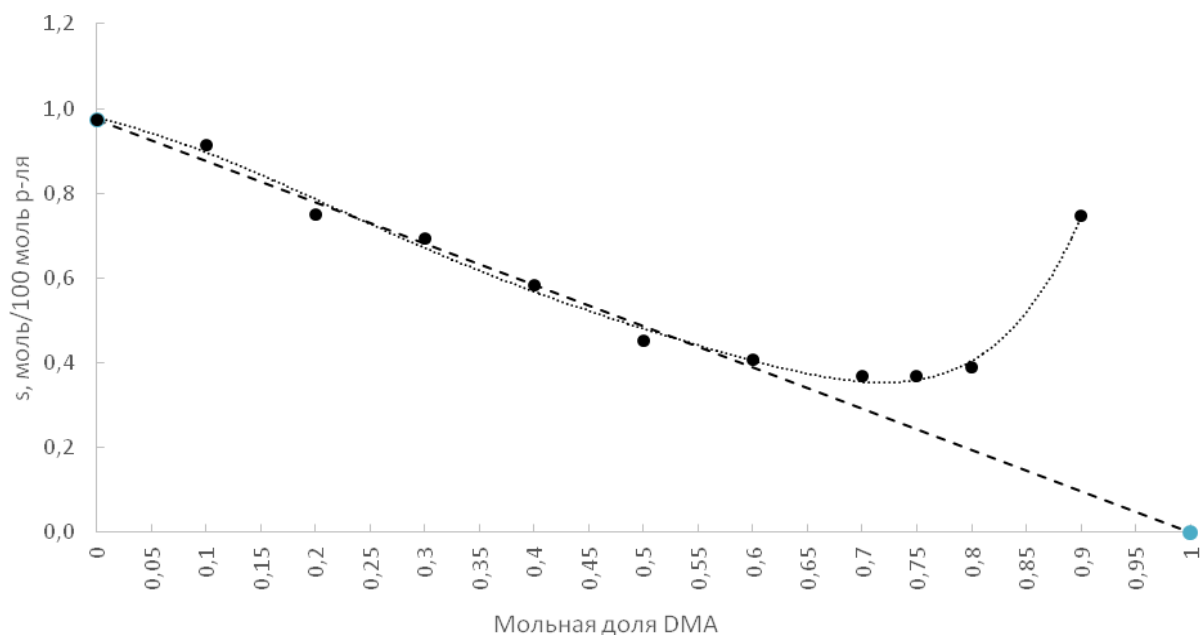


Рисунок 7. Диаграмма растворимости хлорида меди(II) в растворителе DMSO-DMA ( $0 < X(\text{DMA}) < 0,9$ ).

Тройная система  $\text{CuCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$  (рис. 8) подобна описанной выше: изотерма растворимости хлорида меди лежит ниже линии теоретической изотермы (пунктирная линия на диаграмме), максимальное высаливание наблюдается в области  $X_{\text{DX}} = 0,45$ . Кривая растворимости не имеет экстремумов, на всей области составов в системе кристаллизуется сольват состава  $\{\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2\}_n$ , что также можно объяснить разностью в донорной способности растворителей – происходит кристаллизация сольвата, содержащего лиганд диметилсульфоксид с более высоким донорным числом. В пользу такого вывода свидетельствуют результаты исследования сольватации ионов меди в бинарном растворителе DMSO-DX [71], где показано, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  сольватируются преимущественно молекулами диметилсульфоксида.

Исследование водно-органических систем, содержащих в составе растворителя диметилсульфоксид и 1,4-диоксан [8], также показало, что в тройной системе происходит образование сольватов с лигандами, имеющими относительно более высокое донорное число (таблица 19). Для системы  $\text{CuCl}_2$

– DMSO – H<sub>2</sub>O было обнаружено образование смешанного сольвокомплекса CuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) в области составов растворителя  $0.5 > X_{\text{DMSO}} > 0.3$  мольной доли DMSO, а в области с большим содержанием органического растворителя кристаллизуется сольват {CuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>. В системе CuCl<sub>2</sub> – DX – H<sub>2</sub>O растворимость резко понижается в области невысоких концентраций 1,4-диоксана, что связано с образованием смешанного сольвата, полимерного строения, содержащего молекулы воды и 1,4-диоксана. Гомолигандный сольват образуется только в области  $0.9 < X_{\text{DX}} < 1$  мольной доли органического компонента.

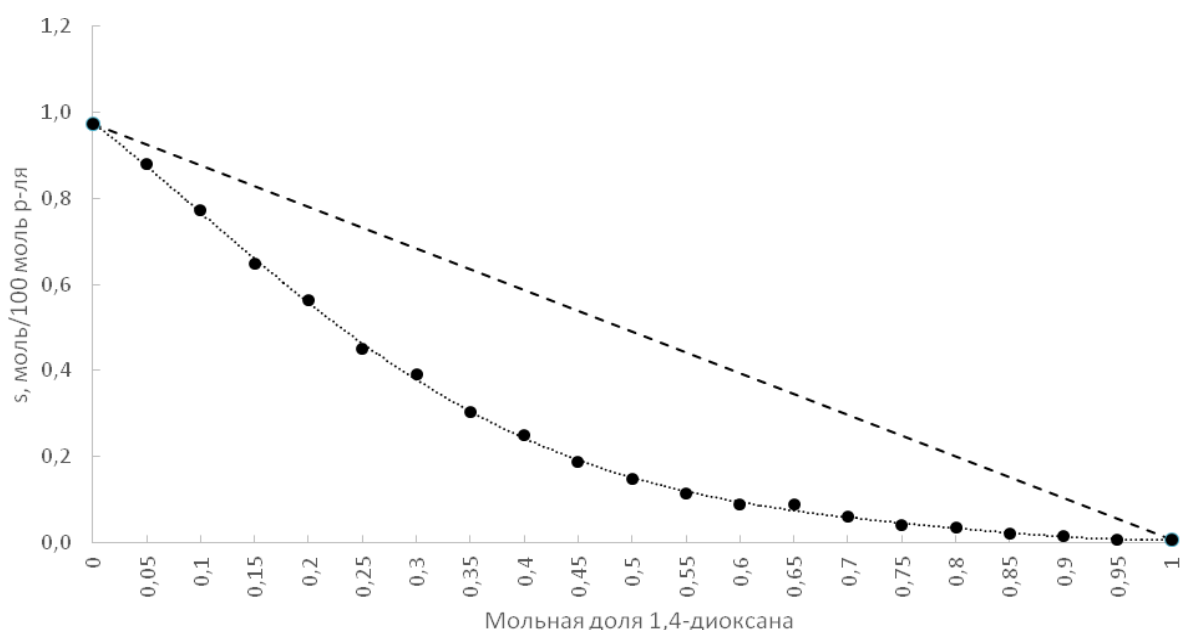


Рисунок 8. Диаграмма растворимости хлорида меди(II) в растворителе DMSO-DX

Диаграмма растворимости хлорида меди в системе CuCl<sub>2</sub>-DMA-DX (рис. 9) отличается от описанных выше. Близкие донорные числа диметилацетамида и диметилсульфоксида позволяют ожидать подобия форм диаграмм равновесия раствор-твёрдая фаза для систем DMSO-DX и DMA-DX. Можно ожидать, что в обоих случаях на всем протяжении изотермы растворимости будет кристаллизоваться сольват, содержащий более донорный лиганд, растворимость которого будет плавно уменьшаться при повышении содержания 1,4-диоксана в системе. Однако результаты эксперимента показывают, что в амидной системе зависимость растворимости хлорида меди

от состава растворителя носит более сложный характер. Изотерма растворимости имеет локальный максимум в точке, соответствующей мольной доле 1,4-диоксана  $X_{DX} = 0.1$ . Практически на всем протяжении изотермы растворимости кристаллизуется сольват  $CuCl_2(DMA)$ , и только в области  $1 > X_{DX} > 0.9$  равновесной твердой фазой является монодиоксидат  $\{CuCl_2(DX)\}_n$ . Большое поле кристаллизации соединения  $CuCl_2(DMA)$  по сравнению с сольватом с диоксаном связано с более высоким значением донорного числа у диметилацетамида, чем у 1,4-диоксана, как и в случае систем с диметилсульфоксидом.

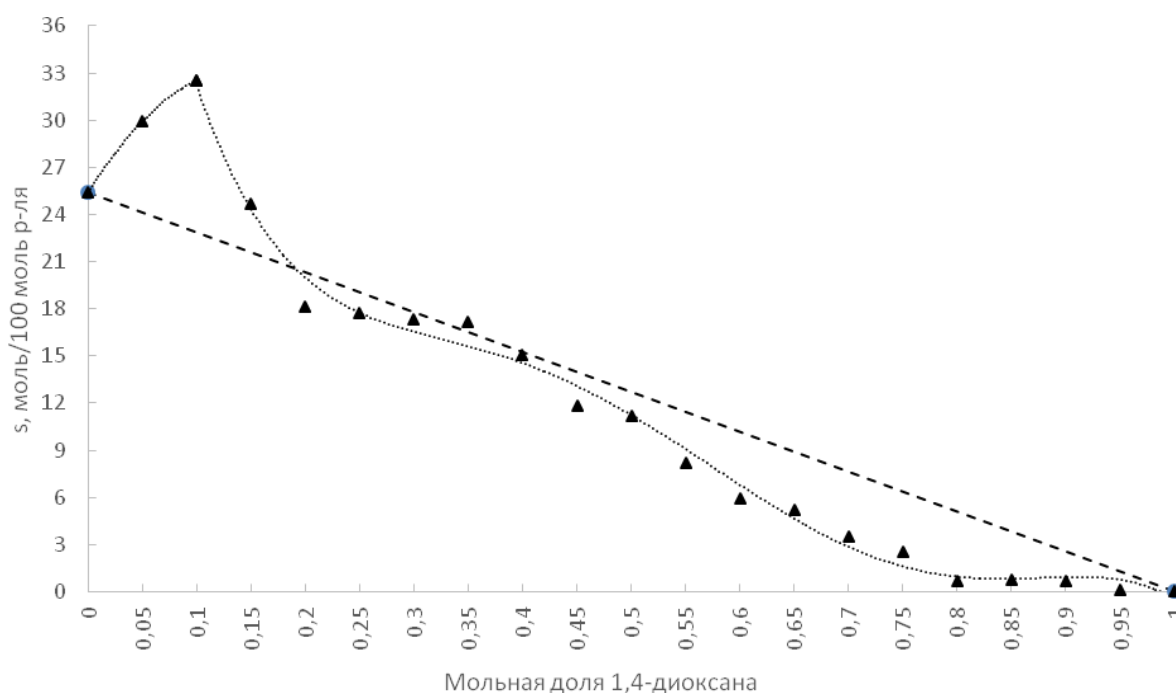


Рисунок 9. Диаграмма растворимости хлорида меди(II) в растворителе DMA-DX.

Составы сольватов и области их кристаллизации для описанных систем указаны в таблице 20. Данные для водно-органических систем взяты из [8]. Как видно, для всех трех орвано-органических систем наблюдается подобие расположения областей кристаллизации сольватов, содержащих лиганды с более высоким значением донорного числа. Для всех систем можно отметить максимальную протяженность ветвей кристаллизации сольватов, содержащих молекулы более донорного лиганда. Понижение растворимости хлорида меди(II) в смеси растворителей по отношению к аддитивной изотерме

растворимости наблюдается во всех случаях (за исключением небольшого участка изотермы в системе  $\text{CuCl}_2 - \text{DMA} - \text{DX}$ ).

Таблица 19. Области кристаллизации и составы сольватов в тройных системах, содержащих хлорид меди(II)

Тройная система	Область изотермы	Состав сольвата
$\text{CuCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DMA}$	$0 < X_{\text{DMA}} < 0.9$	$\{\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2\}_n$
	$0.95 < X_{\text{DMA}} < 1$	$\text{CuCl}_2(\text{DMA})$
$\text{CuCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$	$0 < X_{\text{DX}} < 0.9$	$\{\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2\}_n$
	$0.95 < X_{\text{DX}} < 1$	$\{\text{CuCl}_2(\text{DX})_{0.7}\}_n$
$\text{CuCl}_2 - \text{DMA} - \text{DX}$	$0 < X_{\text{DX}} < 0.9$	$\text{CuCl}_2(\text{DMA})$
	$0.95 < X_{\text{DX}} < 1$	$\{\text{CuCl}_2(\text{DX})_{0.7}\}_n$
$\text{CuCl}_2 - \text{DMSO} - \text{H}_2\text{O}$	$0 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.65$	$\{\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2\}_n$
	$0.7 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.85$	$\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})$
	$0.9 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 1$	$\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$
$\text{CuCl}_2 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$	$0 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.56$	$\text{CuCl}_2(\text{DMF})_2$
	$0.6 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.84$	$\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})$
	$0.85 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.97$	$\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})$
	$0.98 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 1$	$\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$
$\text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{DX}$	$0 < X_{\text{DX}} < 0.1$	$\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$
	$0.15 < X_{\text{DX}} < 0.45$	$\text{CuCl}_2(\text{DX})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
	$0.5 < X_{\text{DX}} < 0.9$	$\text{CuCl}_2(\text{DX})_2(\text{H}_2\text{O})$
	$0.9 < X_{\text{DX}} < 1$	$\{\text{CuCl}_2(\text{DX})_{0.7}\}_n$

#### 4.2.2. Тройные системы, содержащие хлорид никеля.

На рис. 10 и 11 изображены диаграммы растворимости хлорида никеля при  $25^\circ\text{C}$  в смесях  $\text{DMSO-DMA}$  и  $\text{DMSO-DX}$  соответственно. В обеих системах наблюдается высаливание солевого компонента, и изотерма растворимости расположена ниже линии аддитивной растворимости. На всем интервале составов смешанного растворителя кристаллизуется сольват,  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{NiCl}_4]$ , содержащий более донорный лиганд диметилсульфоксид (таблица 20). Необходимо отметить сходство этих систем с аналогичными тройными системами, содержащими хлорид меди(II): во всех случаях кристаллизуется только сольват, содержащий в своем составе диметилсульфоксид, а изотерма растворимости находится ниже аддитивной

прямой. Упомянутая в разделе 2.1. область линейной зависимости растворимости хлорида меди от содержания диметилацетамида в системе, находит аналог и в случае системы  $\text{NiCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DMA}$ . Для этой системы кривая растворимости имеет перегиб, как и в системе с хлоридом меди(II) в области  $0.75 < X_{\text{DMA}} < 0.8$ , после которого монотонный ход изотермы изменяется и наблюдается резкое повышение растворимости.

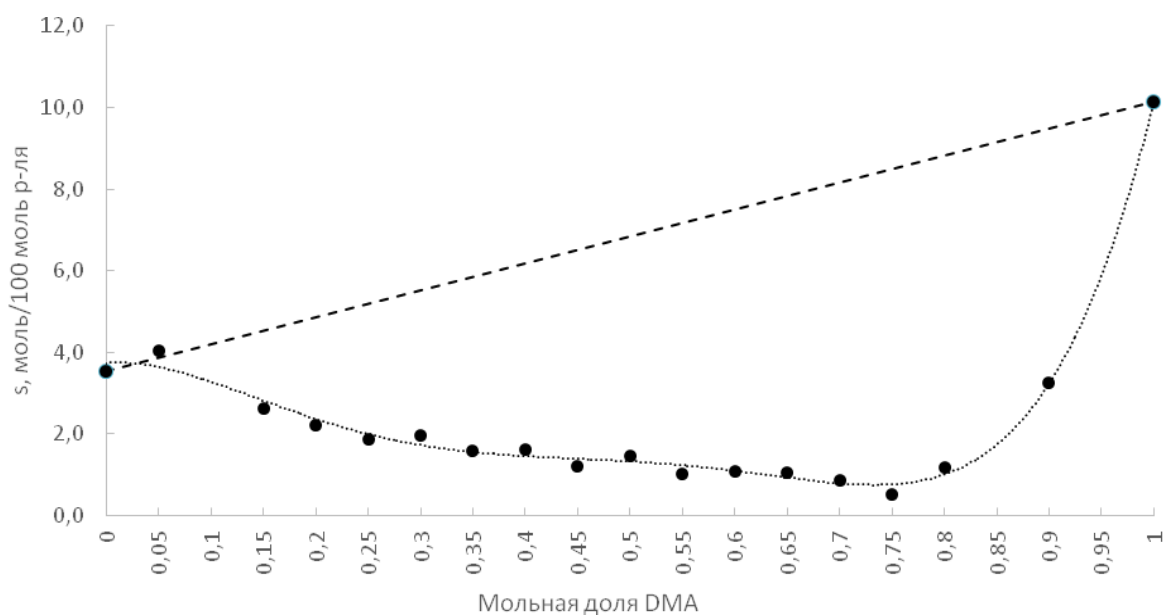


Рисунок 10. Диаграмма растворимости хлорида никеля в растворителе DMSO-DMA

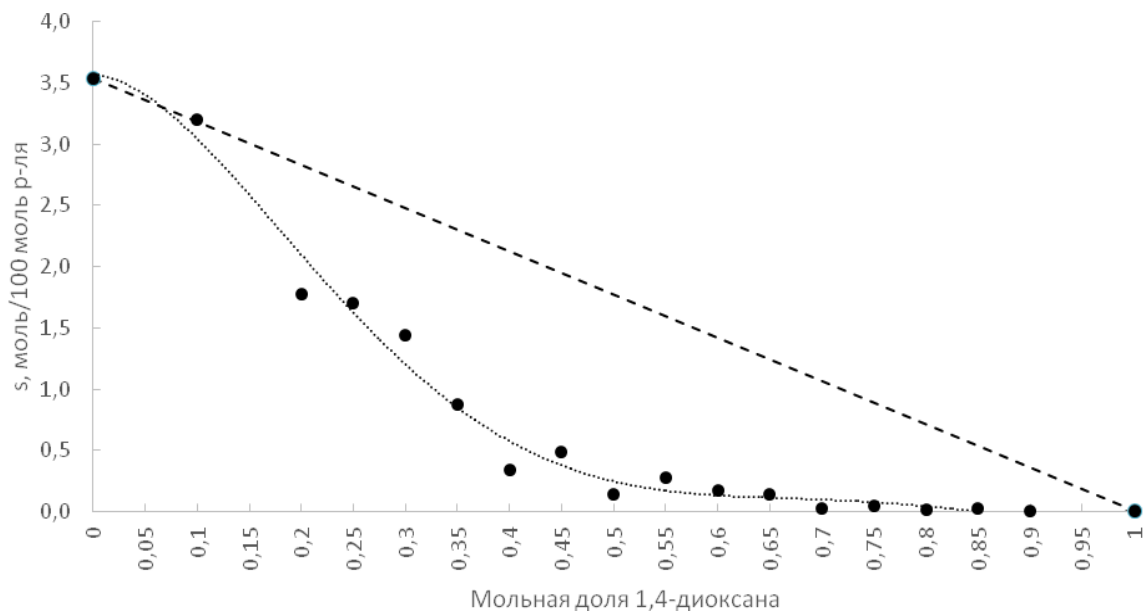


Рисунок 11. Диаграмма растворимости хлорида никеля в растворителе DMSO-DX

Возможно, в данном случае имеет место то же объяснение, как и для системы с солью меди: бинарный растворитель обладает меньшей диэлектрической

проницаемостью, чем индивидуальный растворитель диметилсульфоксид, что приводит к понижению концентрации насыщенного раствора в тройной системе.

В таблице 20 показаны области кристаллизации и составы сольватов в тройных системах, содержащих хлорид никеля. Данные для водно-органических систем (с диметилсульфоксидом и амидами) получены в [98], данные для системы вода-диоксан известны из литературы [85].

Таблица 20. Области кристаллизации и составы сольватов в тройных системах, содержащих хлорид никеля

Тройная система	Область изотермы	Состав сольвата
NiCl <sub>2</sub> – DMSO – DMA	$0 < X_{\text{DMA}} < 0.9$	[Ni(DMSO) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]
	$X_{\text{DMA}} = 1$	[Ni(DMA) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]
NiCl <sub>2</sub> – DMSO – DX	$0 < X_{\text{DX}} < 0.9$	[Ni(DMSO) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]
	$X_{\text{DX}} = 1$	NiCl <sub>2</sub> (DX)
NiCl <sub>2</sub> – DMSO – H <sub>2</sub> O	$0 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.05$	[Ni(DMSO) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]
	$0.05 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.2$	[Ni(DMSO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>
	$0.25 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.63$	NiCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
	$0.65 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.9$	NiCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub>
	$0.95 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 1$	[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
NiCl <sub>2</sub> – DMA – H <sub>2</sub> O	$0 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.03$	[Ni(DMA) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]
	$0.05 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.95$	[Ni(DMA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	$X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$	[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
NiCl <sub>2</sub> – DMF – H <sub>2</sub> O	$0 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.05$	[Ni(DMF) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]
	$0.1 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.75$	[Ni(DMF) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>
	$0.8 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.9$	[Ni(DMF) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	$0.95 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 1$	[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
NiCl <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O – DX	$X_{\text{DX}} = 0$	[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	$0.02 < X_{\text{DX}} < 0.99$	NiCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (DX)
	$X_{\text{DX}} = 1$	NiCl <sub>2</sub> (DX)

Из таблицы видно, что во всех тройных системах, как содержащих бинарный органический, так и водно-органический растворитель, суммарная протяженность ветвей изотермы, которым соответствуют сольваты, содержащие более донорный лиганд, максимальна. В системах, содержащих в качестве компонентов только органические растворители, не обнаружено

образование смешаннолигандных сольватов, в то время как они образуются во всех водно-органических системах. Согласно структурным данным для гетеролигандных сольватов, молекулы более донорного лиганда всегда присутствуют в координационной сфере никеля в этих соединениях, хотя и постепенно замещаются на менее донорные молекулы воды по мере увеличения содержания воды в тройной системе. Такие результаты объяснимы с позиции теории ЖМКО, так как жесткий ион никеля должен образовывать предпочтительно связи с более жесткими частицами, которыми в данном случае будут являться молекулы воды и ионы хлора. Вероятно, поэтому во всех гетеролигандных сольватах, кроме  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  и  $\text{NiCl}_2(\text{DMSO})_5(\text{H}_2\text{O})_4$ , содержание жестких лигандов (молекул воды и в некоторых случаях ионов хлора) в координационной сфере никеля выше, чем мягких молекул органического растворителя.

#### 4.2.3. Тройные системы, содержащие хлорид кадмия

На рис. 12 – 14 изображены диаграммы растворимости хлорида кадмия в смесях органических растворителей, в таблице 21 указаны области кристаллизации и составы сольватов, кристаллизующихся из этих, а также из водно-органических тройных систем. Системы с бинарными растворителями DMSO-DX и DMA-DX имеют схожие профили изотерм растворимости: концентрация насыщенного раствора в этих системах плавно изменяется при повышении концентрации 1,4-диоксана в системе. В системе с диметилсульфоксидом происходит образование сольвата, представляющего собой ионную пару, что необходимо отметить как неожиданный результат, так как в индивидуальных растворителях образуются полимерные соединения. Область кристаллизации такого смешанного сольвата находится в широких пределах  $0.05 < X_{\text{DX}} < 0.9$ , т.е. охватывает практически всю область составов смешанного растворителя. Образование сольвата  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{Cd}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2(\text{DX})$  островного строения вызвано, вероятно, повышением донорной способности молекул диметилсульфоксида при смешивании с диоксаном вследствие разрушения собственной структуры

DMSO, что в свою очередь увеличивает долю диметилсульфоксида в составе твердой фазы по сравнению с сольватом, образующимся в бинарной системе  $\text{CdCl}_2$ -DMSO.

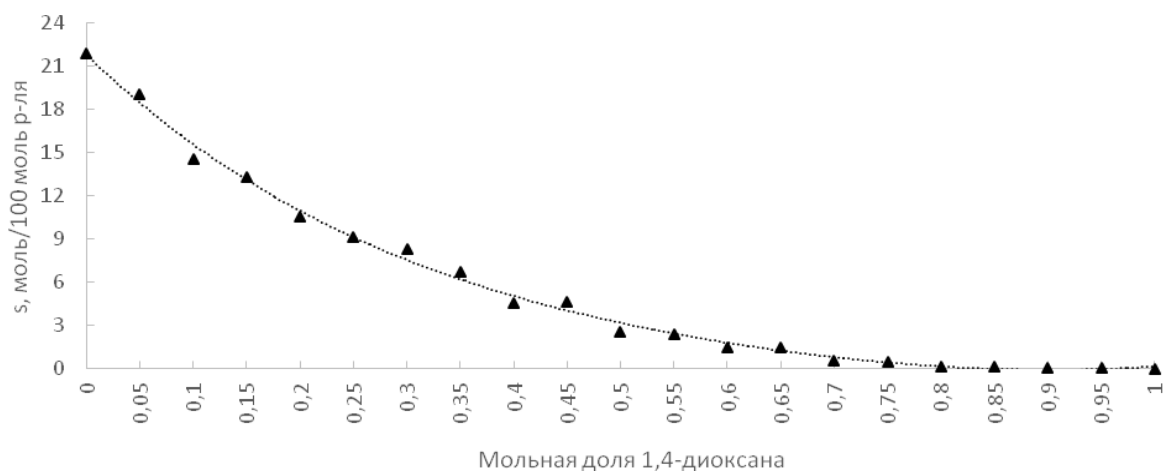


Рисунок 12. Диаграмма растворимости хлорида кадмия в растворителе DMSO-DX

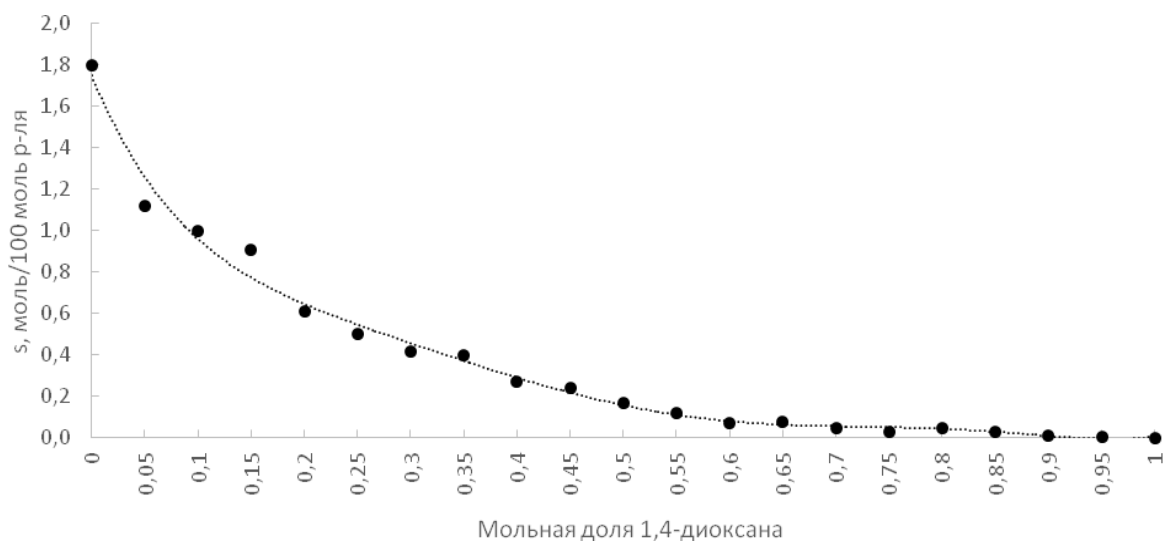


Рисунок 13. Диаграмма растворимости хлорида кадмия в растворителе DMA-DX

В системе  $\text{CdCl}_2$ -DMA-DX смешанный сольват  $\text{CdCl}_2(\text{DMA})_{0,5}(\text{DX})_{0,5}$  образуется в более узкой области составов и находится в области большего содержания молекул 1,4-диоксана в системе ( $0,65 < X_{\text{DX}} < 0,95$ ). Структуру этого сольвата исследовать не удалось из-за его кристаллизации из раствора в виде мелкодисперсного порошка, что характерно для полимерных соединений.

Для системы  $\text{CdCl}_2$ -DMA-DMF (рис. 14) по данным рентгенофазового анализа (РФА) порошков сольватов было обнаружено четыре ветви



кристаллизации, соответствующие четырем неидентичным твердым фазам. Две центральные ветви ( $0.15 < X_{\text{DMF}} < 0.2$  и  $0.25 < X_{\text{DMF}} < 0.5$ ) соответствуют, согласно данным ИК-спектроскопии, кристаллизации сольватов смешаннолигандного состава. (рис. 15). Строение сольвата  $\{\text{CdCl}_2(\text{DMF})_{0.5}(\text{DMA})_{0.5}\}_n$  подробно обсуждено в главе 3, раздел 3.3. Это соединение, как и сольват  $\{\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2\}_n$ , представляет собой полимер, в котором молекулы двух амидов находятся в *транс*-положении относительно атомов кадмия. Соединение, кристаллизующееся на ветви изотермы  $0.15 < X_{\text{DMF}} < 0.2$ , может соответствовать изомерному сольвату, в котором молекулы двух амидов расположены в *цис*-положении, или чередуются в полимерной цепи. На всем диапазоне составов бинарного растворителя в этой системе наблюдается повышение растворимости хлорида кадмия. Это объясняется высокой конкуренцией в процессе сольватации между близкими по свойствам амидами, что усиливает комплексообразование в этой системе и незначительно повышает растворимость.

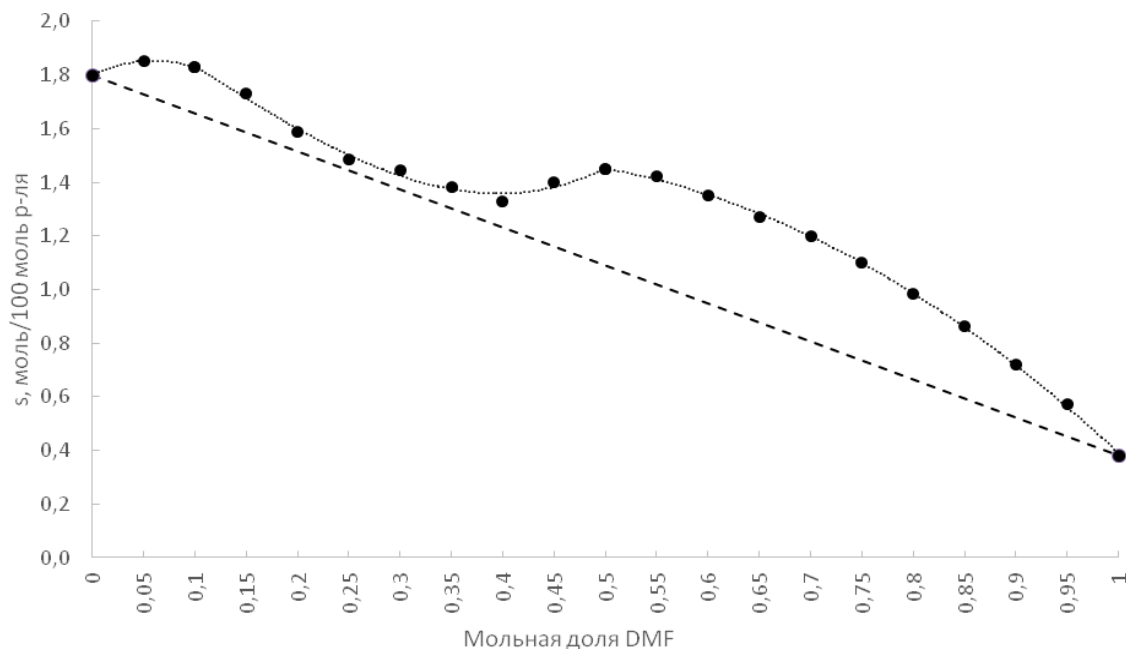


Рисунок 14. Диаграмма растворимости хлорида кадмия в растворителе DMA-DMF

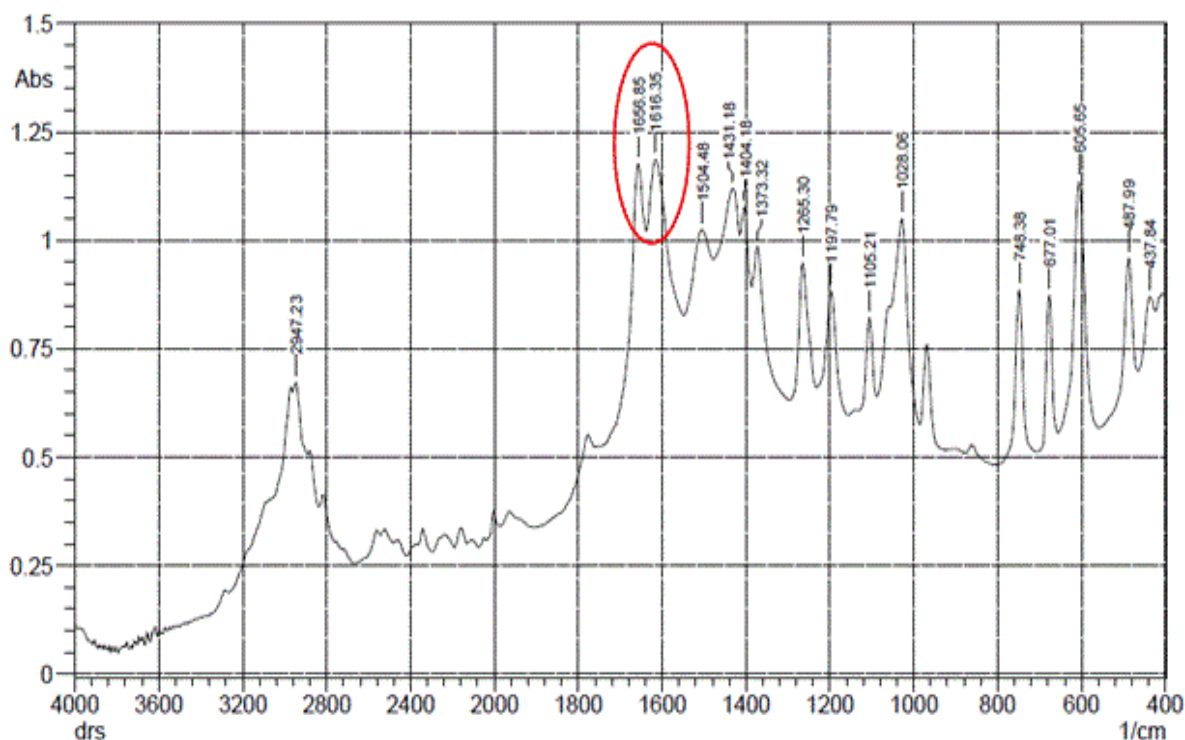


Рисунок 15. ИК-спектр сольвата, образующегося в области состава  $0.15 < X_{DMF} < 0.2$  в системе  $CdCl_2$ -DMA-DMF. На диаграмме выделены частоты, соответствующие валентным колебаниям связи  $C=O$  в координированных молекулах амидов:  $\nu_{DMA}(C=O) = 1616.35 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{DMF}(C=O) = 1656.85 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 21. Области кристаллизации и составы сольватов в тройных системах, содержащих хлорид кадмия

Тройная система	Область изотермы	Состав сольвата
$CdCl_2 - DMSO - DX$	$X_{DX} = 0$	$\{CdCl_2(DMSO)_{1,4}\}_n$
	$0.05 < X_{DX} < 0.9$	$[Cd(DMSO)_6][Cd(DMSO)Cl_3]_2(DX)$
	$0.95 < X_{DX} < 1$	$\{CdCl_2(DX)\}_n$
$CdCl_2 - DMA - DX$	$0 < X_{DX} < 0.6$	$CdCl_2(DMA)$
	$0.65 < X_{DX} < 0.95$	$CdCl_2(DMA)_{0.5}(DX)_{0.5}$
	$X_{DX} = 1$	$\{CdCl_2(DX)\}_n$
$CdCl_2 - DMA - DMF$	$0 < X_{DMF} < 0.1$	$CdCl_2(DMA)$
	$0.15 < X_{DMF} < 0.2$	$CdCl_2(DMF)_x(DMA)_y$
	$0.25 < X_{DMF} < 0.5$	$\{CdCl_2(DMF)_{0.5}(DMA)_{0.5}\}_n$
	$0.55 < X_{DMF} < 1$	$\{CdCl_2(DMF)_2\}_n$
$CdCl_2 - DMSO - H_2O$	$0 < X_{H_2O} < 0.6$	$\{CdCl_2(DMSO)_{1,4}\}_n$
	$0.65 < X_{H_2O} < 0.95$	$CdCl_2(DMSO)_{1.5}(H_2O)_2$
	$X_{H_2O} = 1$	$CdCl_2(H_2O)_4$

CdCl <sub>2</sub> – DMA – H <sub>2</sub> O	0 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.33	CdCl <sub>2</sub> (DMA)
	0.35 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.63	CdCl <sub>2</sub> (DMA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)
	0.63 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.95	CdCl <sub>2</sub> (DMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1	CdCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
CdCl <sub>2</sub> – DMF – H <sub>2</sub> O	0 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.73	{CdCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> } <sub>n</sub>
	0.75 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.95	CdCl <sub>2</sub> (DMF)
	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1	CdCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
CdCl <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O – DX	0 < X <sub>DX</sub> < 0.15	CdCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
	0.2 < X <sub>DX</sub> < 0.4	CdCl <sub>2</sub> (DX)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	0.45 < X <sub>DX</sub> < 0.7	CdCl <sub>2</sub> (DX)(H <sub>2</sub> O)
	0.75 < X <sub>DX</sub> < 0.95	CdCl <sub>2</sub> (DX) <sub>1,5</sub>
	X <sub>DX</sub> = 1	{CdCl <sub>2</sub> (DX)} <sub>n</sub>

Из таблицы 21 видно, что во всех тройных системах, содержащих как бинарный органический, так и водно-органический растворитель, протяженность ветвей изотермы, которым соответствуют сольваты, содержащие более донорный лиганд, максимальна. Для всех проанализированных систем, за исключением системы CdCl<sub>2</sub>-DMA-DMF, наблюдается понижение растворимости соли относительно линии аддитивной растворимости, и во всех тройных системах образуются сольваты смешанного состава, включающие в себя молекулы обоих растворителей. Особенность указанной системы объясняется усилением комплексообразования, что вызвано близкими свойствами амидов. В отличие от систем с хлоридом никеля, в связи с полимерным строением соединений, в координационной сфере кадмия находятся как атомы хлора, так и молекулы растворителей.

#### 4.2.4. Тройные системы, содержащие бромид кадмия.

На рис. 16, 17, 19, 20 изображены диаграммы растворимости бромида кадмия в бинарных органических и водно-органических растворителях, области кристаллизации и составы сольватов указаны в таблице 22.

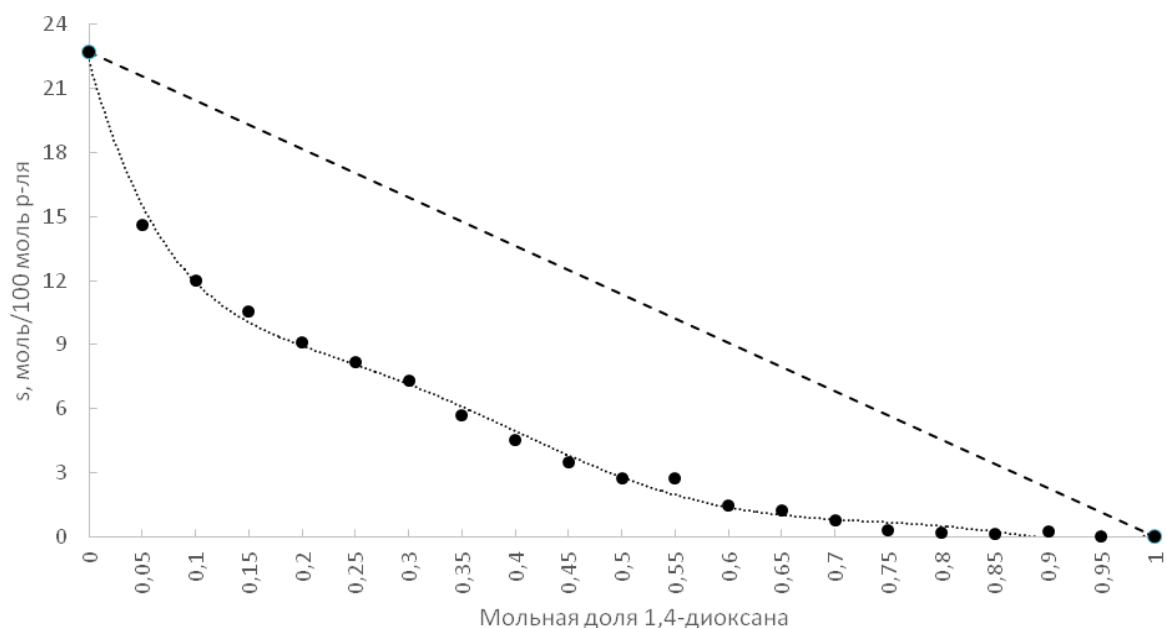


Рисунок 16. Диаграмма растворимости бромида кадмия в растворителе DMSO-DX

Диаграмма растворимости бромида кадмия в системе DMSO-DX подобна описанным выше аналогичным диаграммам с этим растворителем для других солей: растворимость соли плавно уменьшается при увеличении содержания диоксана в тройной системе, и наблюдается высаливание бромида кадмия в виде сольвата  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][(\text{Cd}(\text{DMSO})\text{Br}_3)]_2(\text{DX})$  на всем интервале составов бинарного растворителя. Сольват аналогичного строения был обнаружен и в системе  $\text{CdCl}_2\text{-DMSO-DX}$ . Как отмечено в предыдущем разделе, образование такого соединения связано с тем, что добавление 1,4-диоксана к диметилсульфоксиду увеличивает донорную способность последнего, что приводит к увеличению содержания DMSO в твердой фазе. Изотерма растворимости бромида кадмия в смеси амидов имеет более сложный вид и состоит из трех ветвей кристаллизации. На двух крайних ветвях образуются сольваты, формирующиеся и в соответствующих бинарных системах соль-амид, а на центральной ветви согласно данным ИК-спектроскопии образуется гомолигандный сольват, содержащий только молекулы DMA, растворителя с большим донорным числом, (рис. 18). Элементный анализ сольватов, отобранных на всех трех ветвях, показал практически идентичное содержание азота для всех образцов (расчетное содержание азота в сольвате с

диметилацетамидом  $X_N = 3.89\%$ , в сольвате с диметилформамидом –  $X_N = 4.05\%$ , с учетом погрешности метода определения в  $\pm 0.4\%$ , результаты анализа свидетельствуют об образовании сольвата с соотношением соль : амид = 1:1).

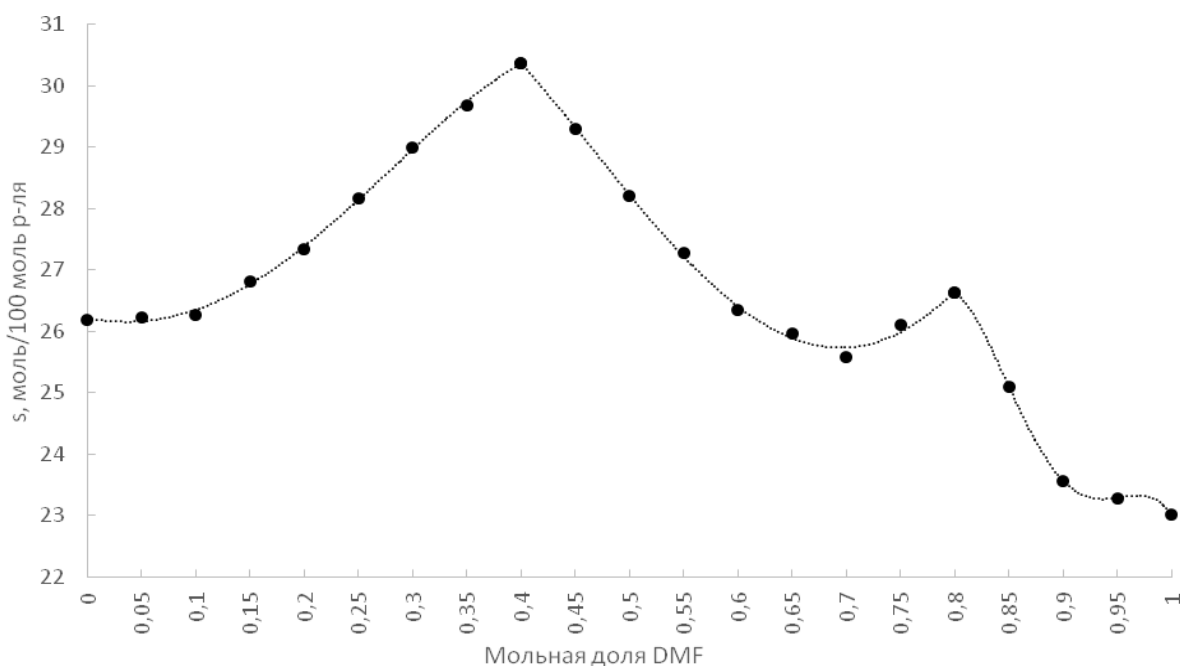


Рисунок 17. Диаграмма растворимости бромида кадмия в растворителе DMA-DMF

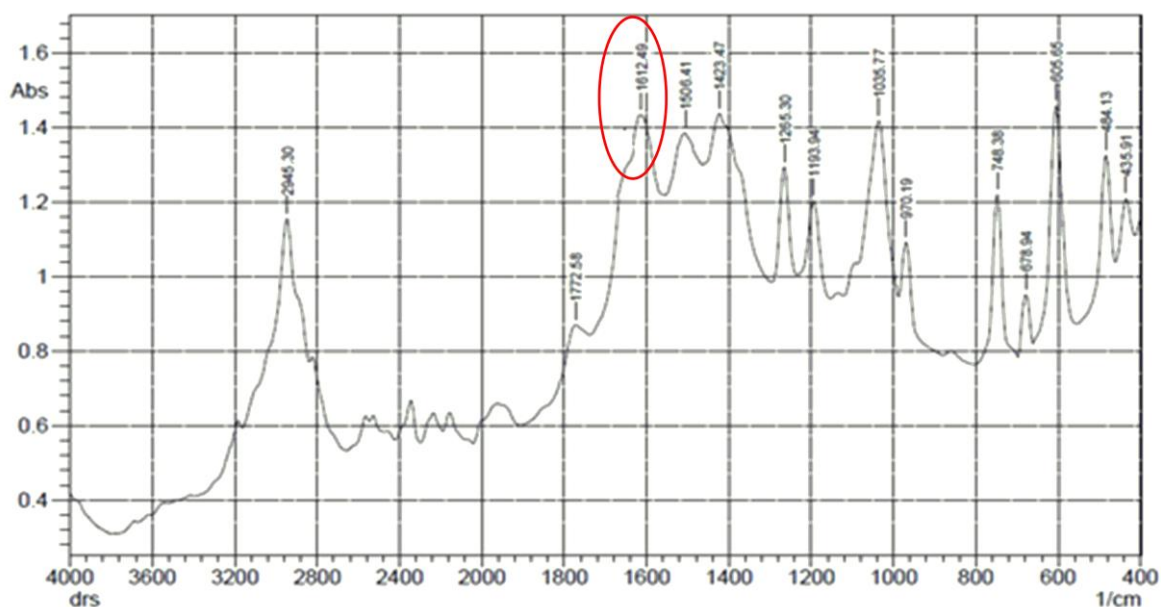


Рисунок 18. ИК-спектр сольвата, образующегося в области состава  $0.4 < X_{DMF} < 0.75$  в системе  $CdBr_2$ -DMA-DMF. На диаграмме выделена частота, соответствующая валентным колебаниям связи  $C=O$  в координированной молекуле DMA:  $\nu_{DMA}(C=O) = 1612.49 \text{ см}^{-1}$ .

Массовая доля углерода и водорода меньше в образцах для области изотермы  $0.8 < X_{DMF} < 1$ . Этот результат согласуется с данными ИК-спектроскопии и соответствует сольвату  $\{CdBr_2(DMF)\}_n$ . Исходя из этих результатов можно предположить, что в области изотермы  $0.4 < X_{DMF} < 0.75$  кристаллизуется соединение состава  $CdBr_2(DMA)$ , которое структурно отличается от сольвата  $\{CdBr_2(DMA)\}_n$ , и представляет собой другую полиморфную модификацию.

В водно-органических системах с DMF и DMA обнаружено понижение растворимости бромида кадмия на всем концентрационном диапазоне состава смешанного растворителя, что можно видеть на рис. 19. Линейная аппроксимация значений растворимости бромида кадмия в этих системах в области от 0.05 до 1 мольной доли амида позволяет предложить следующие уравнения зависимости растворимости соли (s) от мольной доли органического компонента (X):

Для системы  $CdBr_2$ -DMF- $H_2O$ :

$$s = 24,04 \times X_{DMF} - 1,72, R^2 = 0.9885$$

Для системы  $CdBr_2$ -DMA- $H_2O$ :

$$s = 26,01 \times X_{DMA} - 1,80, R^2 = 0.9817$$

Эти уравнения показывают, что растворимость солей в этих системах линейно зависит от содержания органического растворителя. Подобный профиль изотерм растворимости, где протяженный интервал составов тройной системы можно описать линейной зависимостью растворимости от содержания более донорного растворителя, были отмечены для систем  $CuCl_2$ -DMSO-DMA и  $NiCl_2$ -DMSO-DMA. В целом, системы бромид кадмия – вода – амид весьма близки друг к другу по виду изотерм растворимости, и по составу твердых фаз, кристаллизующихся в тройной системе, а также по протяженности ветвей кристаллизации этих соединений (таблица 22). Как и в случаях с хлоридами меди(II) и никеля, в этих системах на области  $0.05 < X_{H_2O} < 0.95$  кристаллизуются только гомолигандные сольваты, соответствующие соединениям, образующимся в бинарных подсистемах  $CdBr_2$ -амид.

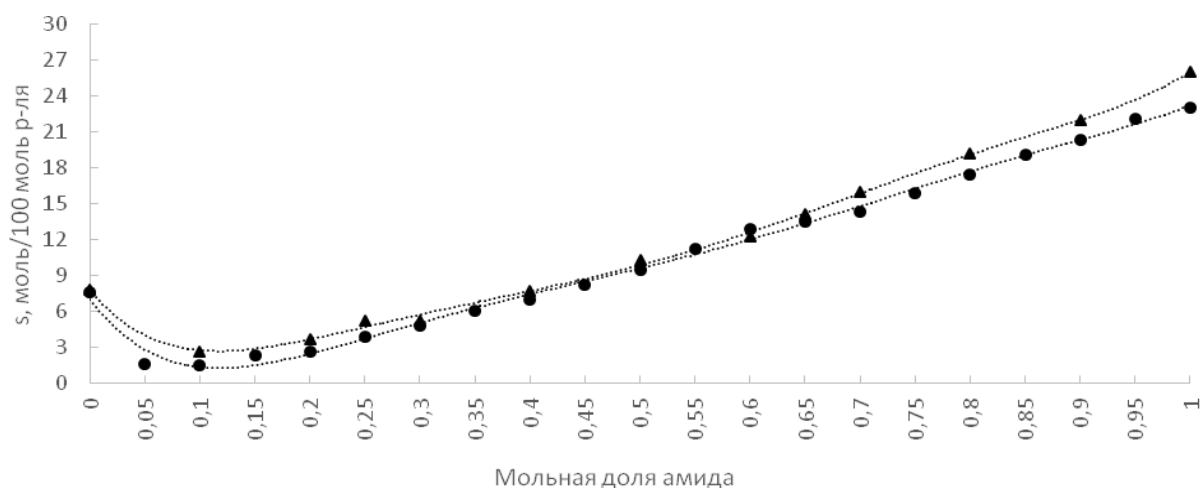


Рисунок 19. Диаграмма растворимости бромида кадмия в системах вода-амид

На рис. 20 представлена изотерма растворимости бромида кадмия в бинарном растворителе DMSO – вода. Изотерма имеет сложный вид и содержит два локальных максимума в точках с мольной долей DMSO  $X_{\text{DMSO}} = 0.75$  и  $X_{\text{DMSO}} = 0.9$ , что позволяет разделить кривую растворимости на три области, в каждой из которых кристаллизуется отдельное соединение.

Можно выявить еще одну особую точку, если совместить изотерму и линию аддитивной растворимости. Пересечение такой гипотетической и реальной изотерм происходит в области около 0.35 мольной доли диметилсульфоксида (точка Н), в которой, согласно данным [42, 47] обнаруживается самая устойчивая форма межмолекулярных ассоциатов состава  $\text{DMSO}(\text{H}_2\text{O})_2$ . Из диаграммы видно, что до точки Н наблюдается отклонение от линии аддитивной растворимости в сторону меньших значений концентрации соли, после точки пересечения линий – повышение растворимости. Вероятно, высаливание бромида кадмия на первом участке связано с повышенным содержанием несвязанной с диметилсульфоксидом воды в этой области, для которой значения растворимости соли ниже, чем в DMSO. За точкой Н наблюдается всаливание бромида кадмия, так как доминирующей молекулярной формой в растворе становятся ассоциаты из молекул DMSO, связанных с меньшим числом молекул воды. Это увеличивает сольватирующую способность DMSO и повышает растворимость соли, приближая ее к значениям растворимости в чистом органическом

растворителе, в котором кристаллизуется сольват островного мотива структуры  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdBr}_4]$ , растворимость которого больше, чем полимерного  $\text{CdBr}_2(\text{DMSO})_2$ .

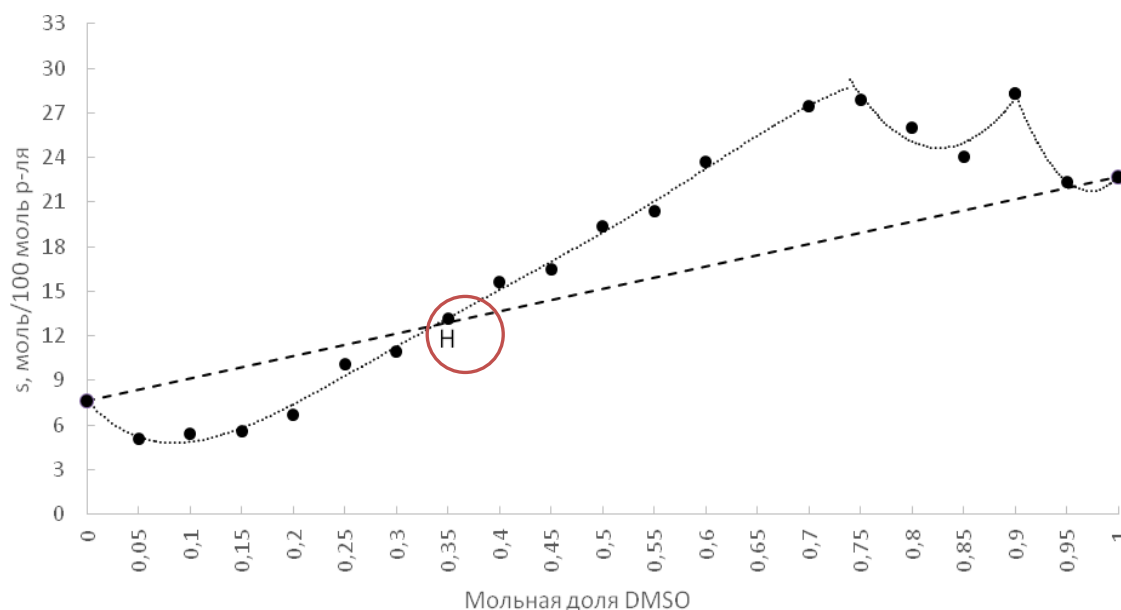


Рисунок 20. Диаграмма растворимости бромида кадмия в системе DMSO-вода

В системе  $\text{CdBr}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{DX}$  наблюдается резкое уменьшение растворимости при небольшом добавлении диоксана к насыщенному раствору бромида кадмия в воде: резкое падение растворимости соли с 7.6 моль/100 моль до 0.16 моль/100 моль происходит уже при 0.05 мольной доле 1,4-диоксана. При варьировании состава бинарного растворителя в системе происходит последовательная смена состава равновесных твердых фаз (таблица 22), точки смены состава твердой фазы находятся в областях содержания 1,4-диоксана с мольной долей 0.45 и 0.9. Эти особые точки изотермы соответствуют структурным изменениям смешанного растворителя (согласно калориметрическим данным, данным по Рэлеевскому рассеянию света и расчетам интеграла Кирквуда-Баффа [48] для системы 1,4-диоксан – вода). Для тройных систем, содержащих бромид кадмия, также наблюдается описанная выше тенденция в изменении состава кристаллизующихся сольватов: во всех случаях протяженность ветвей кристаллизации сольватов, содержащих молекулы более донорного растворителя, максимальна.



Таблица 22. Области кристаллизации и составы сольватов в тройных системах, содержащих бромид кадмия

Тройная система	Область изотермы	Состав сольвата
CdBr <sub>2</sub> – DMSO – DX	$X_{DX} = 0$	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdBr <sub>4</sub> ]
	$0.05 < X_{DX} < 0.9$	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][(Cd(DMSO)Br <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (DX)]
	$0.95 < X_{DX} < 1$	{CdBr <sub>2</sub> (DX)} <sub>n</sub>
CdBr <sub>2</sub> – DMA – DMF	$0 < X_{DMF} < 0.35$	{CdBr <sub>2</sub> (DMA)} <sub>n</sub>
	$0.4 < X_{DMF} < 0.75$	CdBr <sub>2</sub> (DMA)
	$0.8 < X_{DMF} < 1$	{CdBr <sub>2</sub> (DMF)} <sub>n</sub>
CdBr <sub>2</sub> – DMSO – H <sub>2</sub> O	$0 < X_{H_2O} < 0.1$	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdBr <sub>4</sub> ]
	$0.15 < X_{H_2O} < 0.25$	{CdBr <sub>2</sub> (DMSO)(H <sub>2</sub> O)} <sub>n</sub>
	$0.3 < X_{H_2O} < 0.95$	CdBr <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>
	$X_{H_2O} = 1$	CdBr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
CdBr <sub>2</sub> – DMA – H <sub>2</sub> O	$0 < X_{H_2O} < 0.95$	{CdBr <sub>2</sub> (DMA)} <sub>n</sub>
	$X_{H_2O} = 1$	CdBr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
CdBr <sub>2</sub> – DMF – H <sub>2</sub> O	$0 < X_{H_2O} < 0.95$	{CdBr <sub>2</sub> (DMF)} <sub>n</sub>
	$X_{H_2O} = 1$	CdBr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
CdBr <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O – DX	$X_{DX} = 0$	CdBr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
	$0.05 < X_{DX} < 0.4$	CdBr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	$0.45 < X_{DX} < 0.9$	CdBr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (DX) <sub>0,5</sub>
	$0.95 < X_{DX} < 1$	{CdBr <sub>2</sub> (DX)} <sub>n</sub>

Сольваты смешанного состава были обнаружены только в системах в системах, содержащих диоксан. Повышение растворимости соли в смеси растворителей по отношению к аддитивной изотерме было обнаружено только для системы CdBr<sub>2</sub>-DMA-DMF, и частично для CdBr<sub>2</sub>-DMSO-H<sub>2</sub>O. Как уже было описано для системы CdCl<sub>2</sub> – DMA – DMF, незначительное повышение концентрации насыщенного раствора может быть связано с усилением комплексообразования в бинарном растворителе DMA-DMF, что вызвано сопоставимой донорной способностью амидов. Во втором случае повышение растворимости наблюдается в области повышенного содержания диметилсульфоксида, и обусловлено трансформацией твердой фазы из полимерного соединения в сольват с островным мотивом структуры, растворимость которого выше.

#### 4.2.5. Тройные системы, содержащие иодид кадмия.

Диаграммы растворимости иодида кадмия в смесях высокодонорных растворителей DMSO-DMA и DMSO-DMF представлены на рис. 21. Изотермы растворимости для этих систем схожи, расположены выше гипотетической изотермы растворимости и имеют три ветви кристаллизации. На крайних ветвях в обеих системах наблюдается кристаллизация гомолигандных сольватов, соответствующих сольватам, образующимся в индивидуальных растворителях. На центральной ветви в обоих случаях кристаллизуются сольваты, содержащие молекулы обоих растворителей. Центральная ветвь в системе с диметилацетамидом протяжённее ( $0.25 < X_{\text{DMA}} < 0.85$ ), чем в системе с диметилформамидом ( $0.35 < X_{\text{DMF}} < 0.7$ ). Точки смены состава твердых фаз находятся около локальных максимумов изотерм, причем в этих областях для обеих систем наблюдается резкое повышение растворимости относительно аддитивных величин.

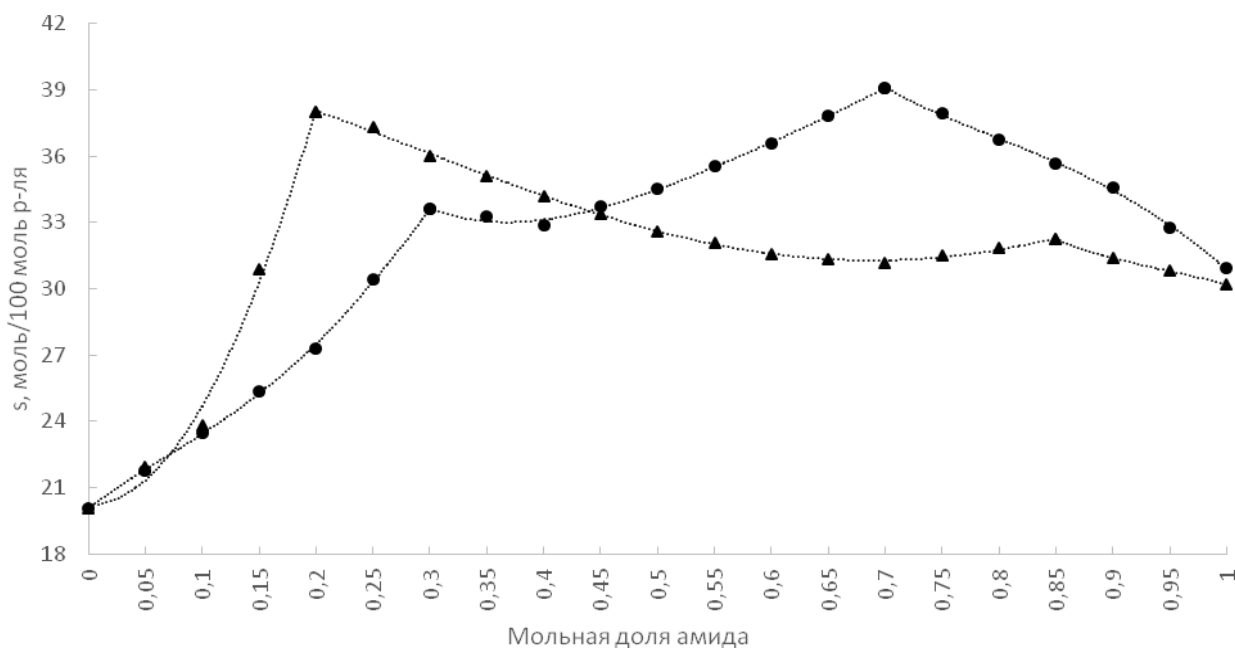


Рисунок 21. Диаграммы растворимости иодида кадмия в растворителях DMSO-DMA (▲), DMSO-DMF (●).

Сольваты, образующиеся на этих ветвях, имеют разное соотношение молекул лигандов:  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_4(\text{DMF})_2][\text{Cd}_2\text{I}_6]$  и  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_2(\text{DMA})_4][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ . Подробно строение этих соединений рассмотрено в разделе 3.3.

Диаграммы растворимости  $\text{CdI}_2$  в смесях DMSO-DX и DMA-DX представлены на рис. 22. Система  $\text{CdI}_2$  – DMSO – DX подобна рассмотренным выше системам  $\text{CdBr}_2$  – DMSO – DX и  $\text{CdCl}_2$  – DMSO – DX. Растворимость плавно уменьшается при увеличении в системе содержания диоксана. Наблюдается образование двух сольватов:  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{Cd}(\text{DMSO})_3]_2(\text{DX})$ , содержащего оба растворителя, и  $\{\text{CdI}_2(\text{DX})\}_n$ , содержащего только диоксан. В системе  $\text{CdI}_2$  – DMA – DX наблюдается образование только гомолигандных сольватов на двух ветвях кристаллизации, смена которых происходит в точке состава  $X_{\text{DX}} = 0.45$ .

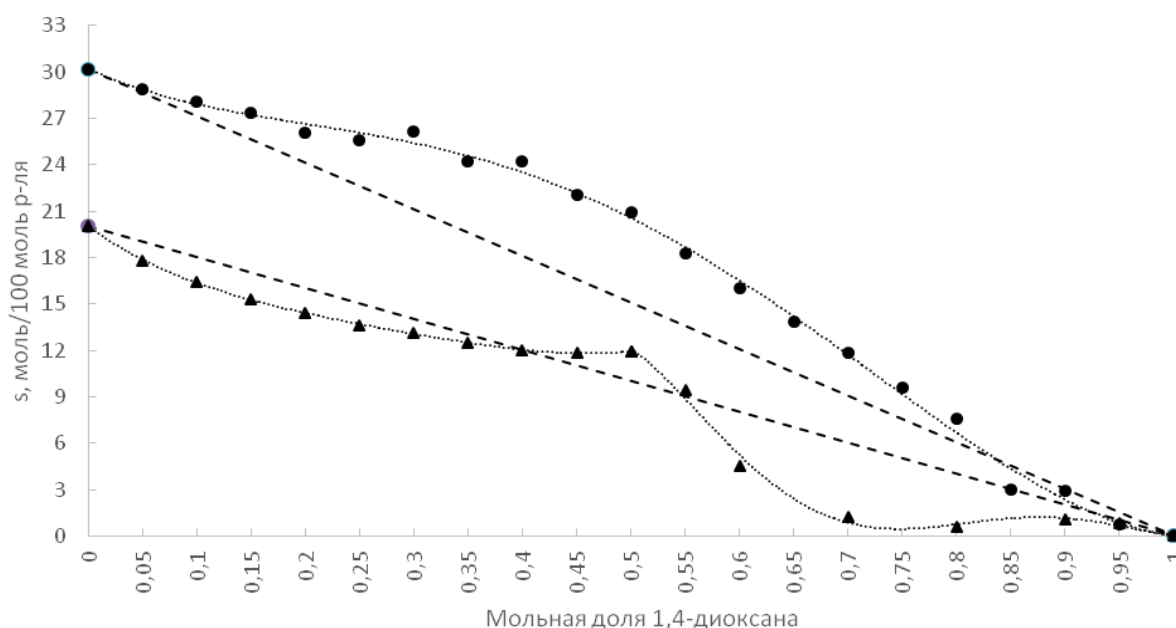


Рисунок 22. Диаграммы растворимости иодида кадмия в растворителях DMSO-DX (▲) и DMA-DX (●).

Исследование системы  $\text{CdI}_2$ -DMA-DMF представляло интерес в связи с близостью свойств компонентов бинарного растворителя: оба амида незначительно отличаются по своей донорной способности, проницаемости и мягкости (таблицы 3 и 4), что заставляет ожидать высокой конкуренции, отсутствия предпочтительной сольватации одним из растворителей в процессе сольватации ионов кадмия, небольшого отклонения растворимости от гипотетической изотермы, а также образования ряда изоструктурных сольватов. Диаграмма растворимости в этой системе представлена на рис. 23.

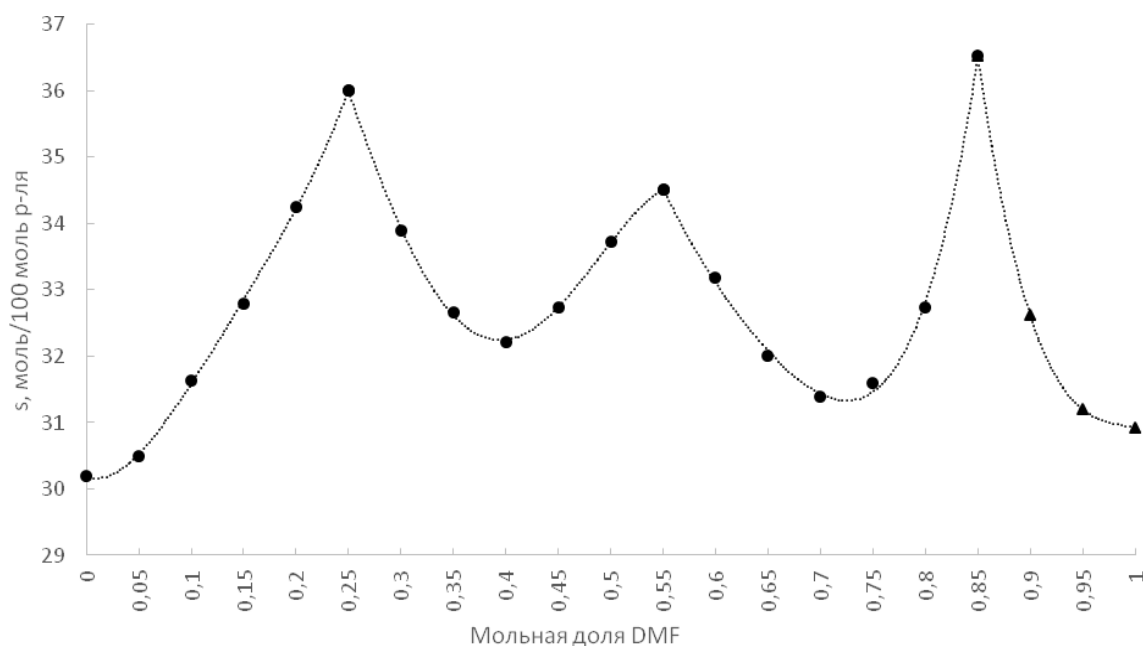


Рисунок 23. Диаграмма растворимости иодида кадмия в растворителе DMA-DMF

Изотерма растворимости в этой системе состоит из четырех ветвей. На прилегающих к бинарным системам ветвях кристаллизуются гомолигандные сольваты, образующиеся также и в индивидуальных растворителях. На центральных ветвях кристаллизуются соединения гетеролигандные, причем их состав находится в зависимости от соотношения компонентов растворителя: на ветви  $0.3 < X_{DMF} < 0.5$  образуется комплекс  $[Cd(DMA)_4(DMF)_2][Cd_2I_6]$ , а на ветви  $0.55 < X_{DMF} < 0.8$  –  $[Cd(DMA)_2(DMF)_4][Cd_2I_6]$ . Растворимость иодида кадмия меняется резко в области точек эвтоник, на всем протяжении изотермы наблюдается высаливающий эффект смешанного растворителя.

Диаграммы растворимости иодида кадмия в четырех водно-органических растворителях приведены на рис. 24 и 25, составы равновесных твердых фаз и области их образования – в таблице 23. В трех системах из четырех (кроме  $CdI_2 - DX - H_2O$ ) растворимость лежит выше аддитивных значений, локальные максимумы на изотермах приближены к точкам эвтоник. В системе с 1,4-диоксаном наблюдается высаливание соли в виде сольвата  $\{CdI_2(DX)\}_n$  на всем диапазоне составов смешанного растворителя. Локальный максимум на изотерме в области  $X_{DX} = 0.4$  не является точкой

смены твердой фазы, и скорее связан со структурными изменениями бинарного растворителя, позволяющими минимизировать энергетические затраты при образовании раствора.

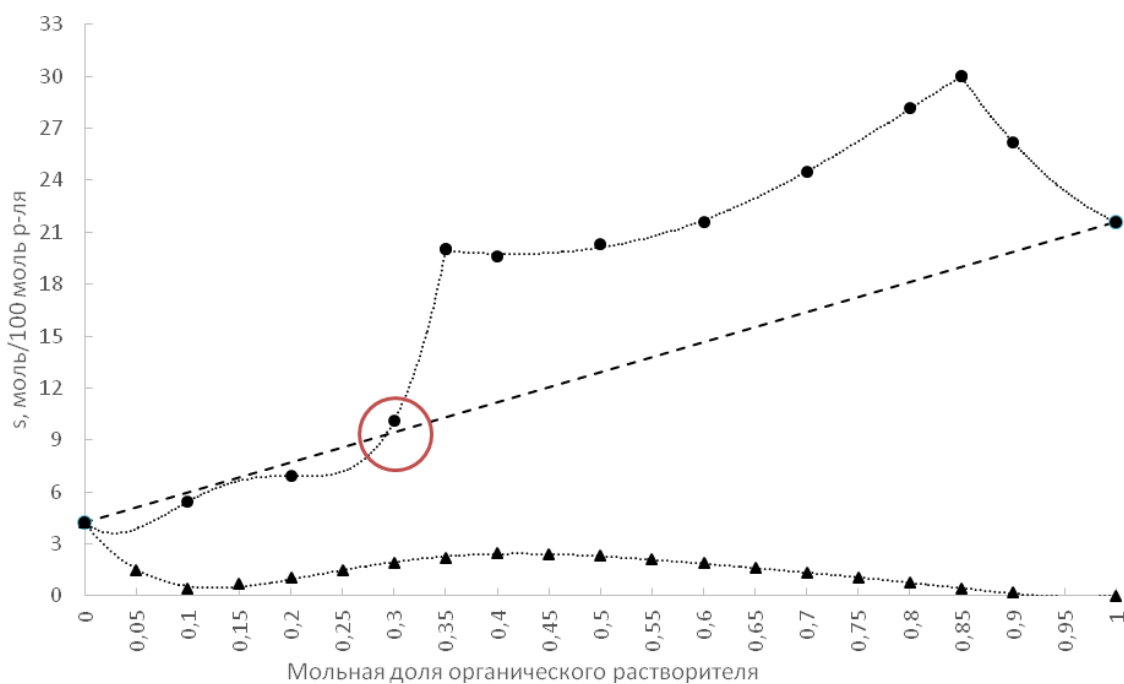


Рисунок 24. Диаграммы растворимости иодида кадмия в системах DMSO-вода (●) и 1,4-диоксан – вода (▲).

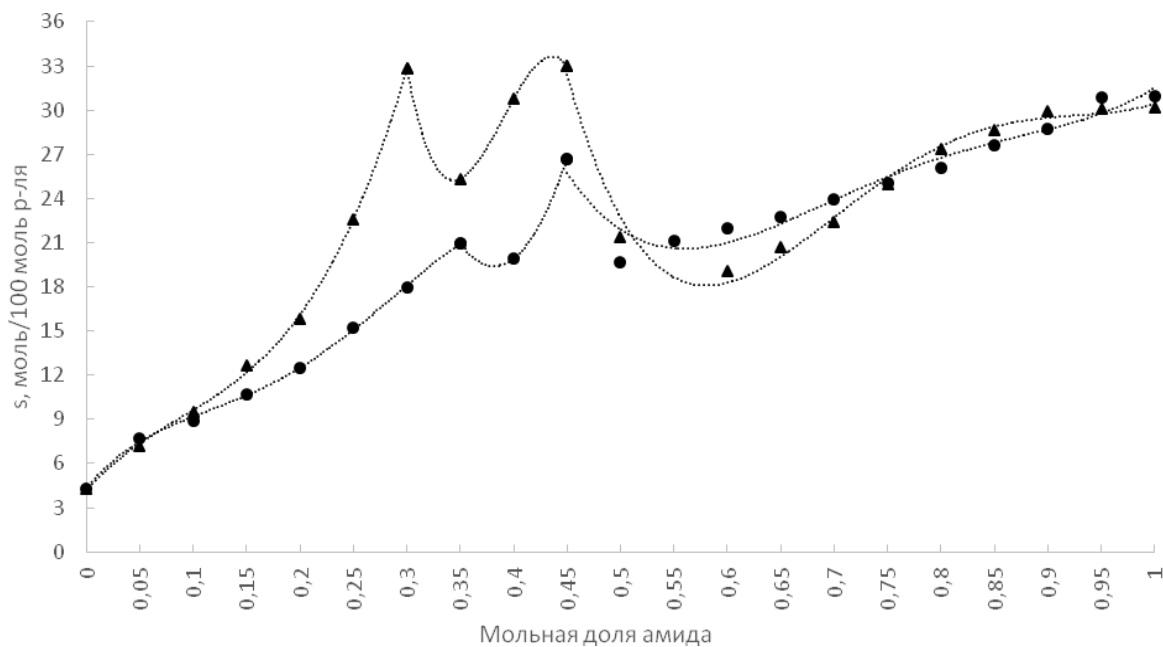


Рисунок 25. Диаграммы растворимости иодида кадмия в системах амид-вода. DMA (▲), DMF (●).

Действительно, как было отмечено в ряде работ по исследованию смеси диоксан – вода в этой области составов смешанного растворителя наблюдается изменение доминирующих форм молекулярных ассоциатов. В области  $X_{DX} = 0.5$  энтальпия смешения растворителей равна нулю [41], что свидетельствует о максимальной деструктурированности смешанного растворителя и может являться причиной повышения растворимости. Вторая половина изотермы прилегает к линии аддитивной растворимости.

Изотермы растворимости систем, содержащих смеси воды и амида, подобны друг другу, для них наблюдается совпадение областей кристаллизации сольватов  $CdI_2$ (амид) аналогичного состава, но разного строения (таблица 23). Примечательно, что для этих систем в области большего содержания воды сольват не образуется, и происходит кристаллизация несольватированного иодида кадмия.

Растворимость иодида кадмия в смеси вода – DMSO изменяется скачкообразно в области  $X_{DMSO} = 0.3$ , где резко увеличивается отклонение изотермы растворимости от аддитивной. В этой области (отмечена красным кругом на рис. 24) обнаруживается самая устойчивая форма межмолекулярных ассоциатов состава  $DMSO*(H_2O)_2$ . [99]. Из диаграммы видно, что до этой области наблюдается совпадение положения экспериментально полученных значений растворимости и линии аддитивной растворимости, при ее переходе растворимость повышается. Всего изотерма состоит из трех ветвей кристаллизации, на которых последовательно кристаллизуются соединения  $[Cd(DMSO)I_2]_n$ ,  $[Cd(DMSO)_4CdI_4]$  и  $[Cd(DMSO)_6][CdI_4]$ , их растворимость повышается в соответствии с изменением структурного типа: сольват  $[Cd(DMSO)I_2]_n$  существует в виде полимера,  $[Cd(DMSO)_4CdI_4]$  – электронейтральный мономер,  $[Cd(DMSO)_6][CdI_4]$  – комплекс, представляющий собой ионную пару.

Таблица 23. Области кристаллизации и составы сольватов в тройных системах, содержащих иодид кадмия

Тройная система	Область изотермы	Состав сольвата
CdI <sub>2</sub> – DMSO – DMA	$0 < X_{DMA} < 0.2$	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdI <sub>4</sub> ]
	$0.25 < X_{DMA} < 0.85$	[Cd(DMSO) <sub>2</sub> (DMA) <sub>4</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
	$0.9 < X_{DMA} < 1$	[Cd(DMA) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
CdI <sub>2</sub> – DMSO – DMF	$0 < X_{DMA} < 0.3$	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdI <sub>4</sub> ]
	$0.35 < X_{DMA} < 0.7$	[Cd(DMSO) <sub>4</sub> (DMF) <sub>2</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
	$0.75 < X_{DMA} < 1$	[Cd(DMF) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
CdI <sub>2</sub> – DMSO – DX	$X_{DX} = 0$	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdI <sub>4</sub> ]
	$0.05 < X_{DX} < 0.95$	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][Cd(DMSO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (DX)
	$X_{DX} = 1$	{CdI <sub>2</sub> (DX)} <sub>n</sub>
CdI <sub>2</sub> – DMA – DX	$0 < X_{DX} < 0.45$	[Cd(DMA) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
	$0.5 < X_{DX} < 1$	{CdI <sub>2</sub> (DX)} <sub>n</sub>
CdI <sub>2</sub> – DMA – DMF	$0 < X_{DMA} < 0.25$	[Cd(DMA) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
	$0.3 < X_{DMA} < 0.5$	[Cd(DMA) <sub>4</sub> (DMF) <sub>2</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
	$0.55 < X_{DMA} < 0.8$	[Cd(DMA) <sub>2</sub> (DMF) <sub>4</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
	$0.85 < X_{DMA} < 1$	[Cd(DMF) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
CdI <sub>2</sub> – DMSO – H <sub>2</sub> O	$0 < X_{H_2O} < 0.1$	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdI <sub>4</sub> ]
	$0.15 < X_{H_2O} < 0.65$	[Cd(DMSO) <sub>4</sub> CdI <sub>4</sub> ]
	$0.7 < X_{H_2O} < 0.95$	[Cd(DMSO) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>
	$X_{H_2O} = 1$	CdI <sub>2</sub>
CdI <sub>2</sub> – DMA – H <sub>2</sub> O	$0 < X_{H_2O} < 0.5$	[Cd(DMA) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
	$0.55 < X_{H_2O} < 0.65$	{[Cd(DMA) <sub>6</sub> ](CdI <sub>2</sub> (DMA)) <sub>n</sub> }
	$0.7 < X_{H_2O} < 1$	CdI <sub>2</sub>
CdI <sub>2</sub> – DMF – H <sub>2</sub> O	$0 < X_{H_2O} < 0.55$	[Cd(DMF) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
	$0.6 < X_{H_2O} < 0.65$	{CdI <sub>2</sub> (DMF)} <sub>n</sub>
	$0.7 < X_{H_2O} < 1$	CdI <sub>2</sub>
CdI <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O – DX	$X_{DX} = 0$	CdI <sub>2</sub>
	$0.05 < X_{DX} < 1$	{CdI <sub>2</sub> (DX)} <sub>n</sub>

Ни в одной водно-органической системе не обнаружено образования смешанных сольватов иодида кадмия, так как эта соль кадмия не образует в условиях эксперимента кристаллогидратов. Протяженность ветвей кристаллизации сольватов, в состав которых входят молекулы более донорных растворителей, максимальна, как уже отмечалось для всех других описанных в предыдущих разделах систем, в частности и для тройных систем,

содержащих смешанный органический растворитель и иодид кадмия. Исключением является система  $\text{CdI}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{DX}$ , в которой на всем интервале составов бинарного растворителя образуется сольват  $\{\text{CdI}_2(\text{DX})\}_n$ ; это связано с тем, что при  $25^\circ\text{C}$  иодид кадмия не образует гидратов, и поэтому конкуренция между молекулами 1,4-диоксана и водой выражена слабее, чем в аналогичных тройных системах с бромидом и хлоридом кадмия, а также с хлоридами меди(II) и никеля.

#### 4.2.6. Тройные системы, содержащие сульфаты меди, никеля и кадмия.

В свете того, что сульфаты кадмия, никеля и меди обладают довольно низкой растворимостью ( $S < 0.01$  моль/100 моль) в органических растворителях, и не образуют с ними (за исключением сульфата меди с диметилсульфоксидом) сольватов, исследование тройных систем, содержащих смешанный органический растворитель, представлялось нецелесообразным. Были исследованы четыре водно-органические системы, содержащие сульфат кадмия (диаграммы представлены на рис. 26). Равновесие раствор – твердая фаза для сульфата меди было исследовано ранее [70].

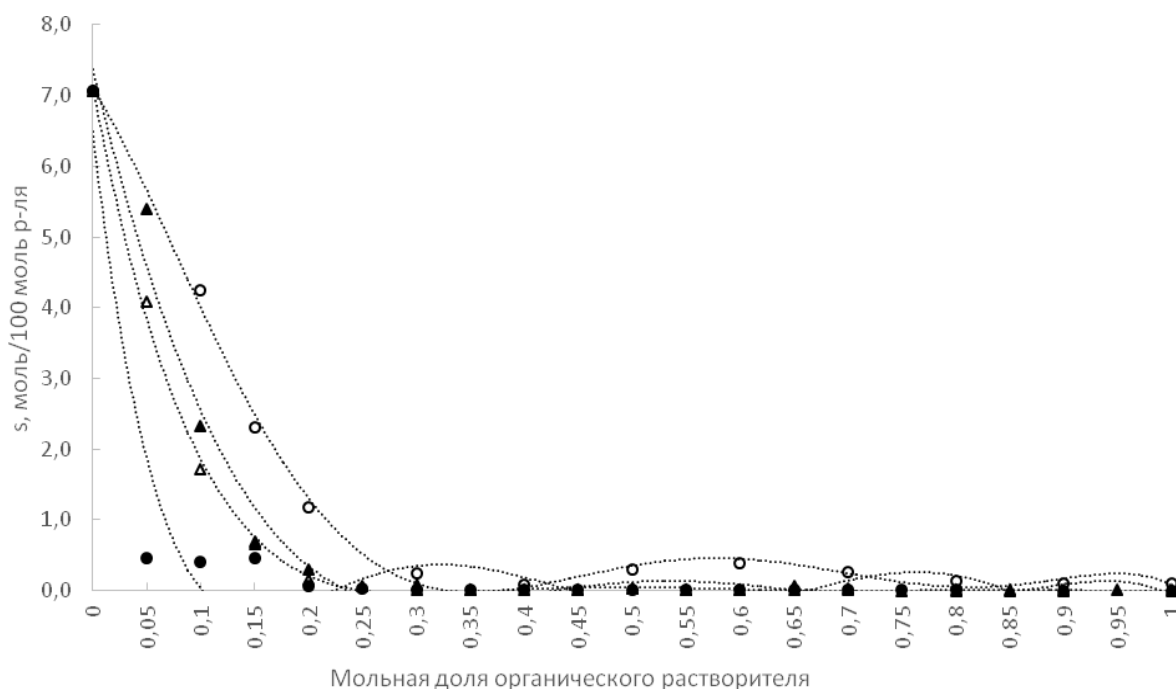
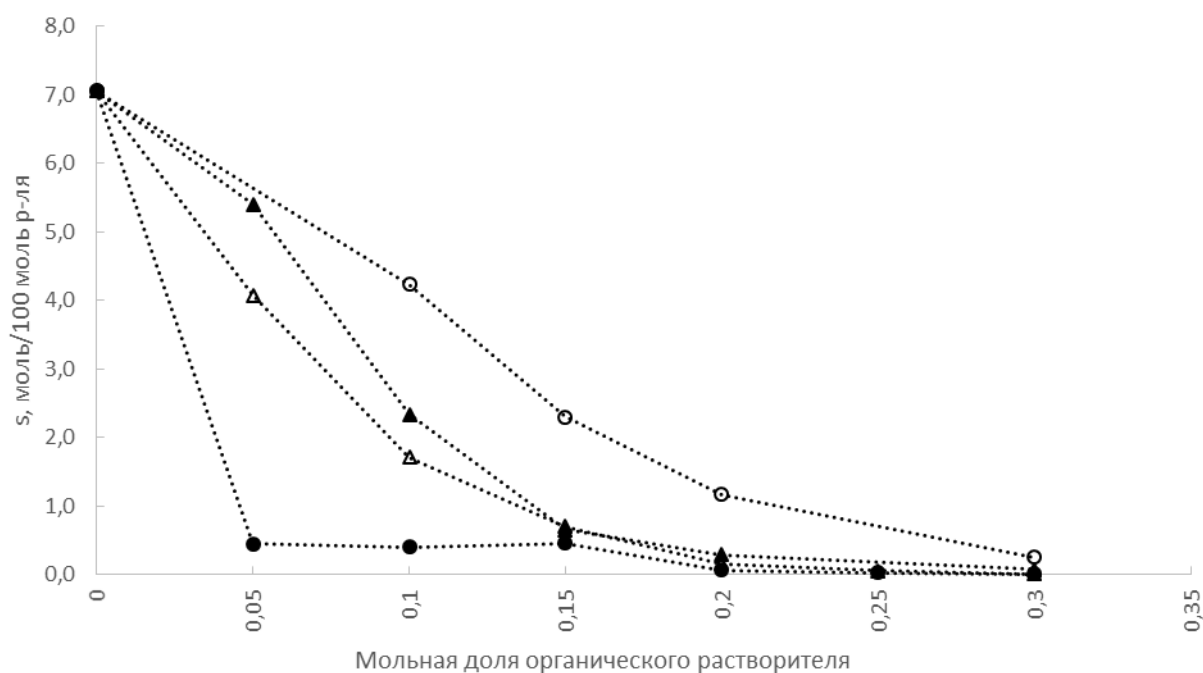


Рисунок 26. Диаграммы растворимости сульфата кадмия в водно-органических растворителях. На диаграмме обозначены: система с DMSO – ○, система с DMA – ▲, система с DMF – ■, система с диоксаном – ●.



Для всех представленных систем наблюдается резкое понижение растворимости соли при переходе от воды к смешанному растворителю, причем градиент уменьшения растворимости находится в симбатной зависимости от уменьшения диэлектрической проницаемости органического растворителя. Так, в системах с наименее полярным растворителем 1,4-диоксаном, растворимость резко уменьшается практически до минимального значения уже в области мольной доли диоксана  $X_{DX} = 0.05$  (рис. 27).



*Рисунок 27. Диаграммы растворимости сульфата кадмия в водно-органических растворителях (область высокого содержания воды). На диаграмме обозначены: система с DMSO –  $\circ$ , система с DMA –  $\blacktriangle$ , система с DMF –  $\blacksquare$ , система с диоксаном –  $\bullet$ .* На изотермах растворимости присутствуют несколько ветвей, на которых последовательно кристаллизуются гидраты с уменьшающейся долей воды в своем составе при переходе от бинарной системы вода-соль к системе вода-органический растворитель. Области кристаллизации и составы гидратов даны в таблице 24.

Таблица 24. Области кристаллизации и составы сольватов в тройных системах, содержащих сульфат кадмия

Тройная система	Область изотермы	Состав сольвата
CdSO <sub>4</sub> – DMSO – H <sub>2</sub> O	0 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.4	CdSO <sub>4</sub>
	0.45 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.95	CdSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1	CdSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8/3</sub>
CdSO <sub>4</sub> – DMA – H <sub>2</sub> O	0 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.35	CdSO <sub>4</sub>
	0.4 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.5	CdSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)
	0.55 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.95	CdSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1	CdSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8/3</sub>
CdSO <sub>4</sub> – DMF – H <sub>2</sub> O	0 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.3	CdSO <sub>4</sub>
	0.35 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.5	CdSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)
	0.55 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.95	CdSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1	CdSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8/3</sub>
CdSO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O – DX	X <sub>DX</sub> = 0	CdSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8/3</sub>
	0.05 < X <sub>DX</sub> < 0.15	CdSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	0.2 < X <sub>DX</sub> < 1	CdSO <sub>4</sub>
CuSO <sub>4</sub> – DMSO – H <sub>2</sub> O	0 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.42	CuSO <sub>4</sub> (DMSO)
	0.45 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0.6	CuSO <sub>4</sub> (DMSO)(H <sub>2</sub> O) <sub>3.5</sub>
	0.6 < X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 1	CuSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>

#### 4.2.7. Результаты анализа равновесия раствор-твердая фаза в тройных системах

1) Положительные отклонения растворимости от аддитивности наблюдаются во всех системах, содержащих иодид кадмия – соль, образованную парой мягких ионов (за исключением систем CdI<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – DX и CdI<sub>2</sub> – DMSO – DX). Полярность связи между атомами в этой соли меньше, чем в остальных исследованных солях, что является причиной повышенного влияния комплексообразования на растворимость. Исключения связаны с формированием полимерного сольвата в случае бинарного растворителя 1,4-диоксан – вода, и образованием сольвата [Cd(DMSO)<sub>6</sub>][Cd(DMSO)I<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(DX) в случае системы CdI<sub>2</sub> – DMSO – DX, растворимость которого в значительной мере зависит от диэлектрической проницаемости бинарного растворителя

вследствие электростатической природы связи между комплексными частицами сольвата.

2) Отрицательные отклонения наблюдаются в большинстве систем. Во всех системах, содержащих сульфаты меди, никеля и кадмия, что вызвано также низкими значениями диэлектрической проницаемости смесей растворителей, а также отсутствием сильного сольвокомплексобразования. Интенсивность понижения растворимости в тройных системах, содержащих воду, находится в симбатной зависимости от уменьшения диэлектрической проницаемости смеси растворителей. Исключением является система  $\text{CuSO}_4\text{-DMSO-H}_2\text{O}$ , в которой происходит образование комплексов с диметилсульфоксидом, что повышает растворимость сульфата меди. Во всех системах, содержащих в качестве одного из компонентов бинарного растворителя 1,4-диоксан, понижение растворимости вызвано низкой диэлектрической проницаемостью таких смесей, а также образованием сольватов, в которых молекулы 1,4-диоксана выступают в качестве мостикового бидентантного лиганда (часто с трехмерной структурой), обладающей крайне низкой растворимостью. Отрицательное отклонение изотермы растворимости относительно аддитивных значений наблюдается и во всех системах, содержащих хлорид никеля – соль, образованную парой наиболее жестких среди рассматриваемых в данной работе ионов и характеризующуюся максимальным в рассматриваемом ряду вкладом электростатической составляющей в связь металл-лиганд. Как следствие, именно для этой соли влияние диэлектрической проницаемости на комплексообразование должно наблюдаться наиболее отчетливо. Так как диэлектрическая проницаемость в смесях растворителей понижается относительно значений в индивидуальных растворителях, во всех тройных системах наблюдается высаливание хлорида никеля. Во всех системах, содержащих дихлорид меди, за исключением систем  $\text{CuCl}_2$  – амид – вода,  $\text{CuCl}_2$  – DMA – DX, высаливание вызвано влиянием низкой диэлектрической проницаемости смеси на растворимость соли, образованной жесткими ионами, и формированием сольватов полимерного строения.

Исключения связаны с образованием сольватов островного строения хлорида меди(II) с амидами, что приводит к незначительному всаливанию хлорида меди в областях изотермы, в которых преобладает содержание амидов;

- всех системах с хлоридом и бромидом кадмия (за исключением тройных систем  $\text{CdCl}_2$  ( $\text{CdBr}_2$ ) – DMA – DMF, а также  $\text{CdBr}_2$  – DMSO –  $\text{H}_2\text{O}$ ), что связано как с низкой диэлектрической проницаемостью бинарных растворителей, так и с тем, что во всех этих системах образуются сольваты полимерного строения. Исключения для систем с бинарным растворителем DMA-DMF вызвано, вероятно, высокой конкуренцией в процессе сольватации между молекулами двух подобных по свойствам растворителей. В системе  $\text{CdBr}_2$  – DMSO –  $\text{H}_2\text{O}$ , наблюдается диапазон составов бинарного растворителя, на котором происходит всаливание бромида кадмия, что связано с образованием сольвата островного строения.

3) Растворимость в тройных системах, содержащих два растворителя и солевой компонент, имеет связь со свойствами бинарного растворителя (диэлектрическая проницаемость), свойствами солевого компонента (природа кристаллической решетки), и с типом структуры сольватов. Эта связь имеет сложный характер, поэтому доминирующее влияние каждого из указанных факторов наблюдается лишь в отдельных случаях, а в общем случае каждая тройная система может быть охарактеризована только с учетом влияния всех факторов.

4) Протяженность полей кристаллизации сольватов меняется симбатно донорной силе растворителя, входящего в состав соединения: во всех системах большую суммарную протяженность имеют ветви кристаллизации сольватов, содержащих лиганд с большим донорным числом.

#### 4.3. СОСТАВ И СТРУКТУРА СОЛЬВАТОВ

В предыдущем разделе показано, что растворимость соли в тройной системе в значительной степени зависит от структурного типа сольватов, кристаллизующихся в различных концентрационных областях составов растворителя, а также от природы связи между структурными единицами

этого сольвата (атомами и лигандами). Все проанализированные тройные системы можно разделить на три группы согласно строению кристаллизующихся твердых фаз в индивидуальных растворителях, образующих соответствующие тройные системы. К первой группе относятся тройные системы, образованные бинарными подсистемами, в которых кристаллизуются сольваты островного типа строения. Ко второй группе относятся системы, образованные бинарными подсистемами, в которых происходит кристаллизация сольватов полимерного типа строения. К третьей группе относятся системы, в которых происходит кристаллизация сольватов как полимерного, так и островного строения. В таблицу 25 сведены рассмотренные в данной работе тройные системы, содержащие галогениды металлов. Системы, содержащие сульфаты кадмия и меди относятся к группе систем с полимерным типом строения сольватов.

Таблица 25. Классификация тройных систем соль – бинарный растворитель согласно типу строения сольватов в индивидуальных растворителях. Курсивом выделены системы, впервые исследованные в данной работе.

Островной тип строения сольватов	Полимерный тип строения сольватов	Сольваты как полимерного, так и островного типа строения
$\text{NiCl}_2 - \text{DMSO} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 - \text{DMA} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DMA}$ $\text{CdI}_2 - \text{DMSO} - \text{DMA}$ $\text{CdI}_2 - \text{DMSO} - \text{DMF}$ $\text{CdI}_2 - \text{DMA} - \text{DMF}$	$\text{CuCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ $\text{CdBr}_2 - \text{DMA} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdBr}_2 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdBr}_2 - \text{DX} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdBr}_2 - \text{DMA} - \text{DMF}$ $\text{CdCl}_2 - \text{DMSO} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdCl}_2 - \text{DMA} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdCl}_2 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdCl}_2 - \text{DX} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ $\text{CdCl}_2 - \text{DMA} - \text{DMF}$ $\text{CdCl}_2 - \text{DMA} - \text{DX}$ $\text{CdI}_2 - \text{DX} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 - \text{DMA} - \text{DX}$ $\text{CuCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DMA}$ $\text{NiCl}_2 - \text{DX} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ $\text{CdBr}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ $\text{CdBr}_2 - \text{DMSO} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdI}_2 - \text{DMSO} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdI}_2 - \text{DMA} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdI}_2 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdI}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ $\text{CdI}_2 - \text{DMA} - \text{DX}$

#### 4.3.1. Системы, в которых кристаллизуются сольваты с островным мотивом структуры

Системы островного мотива строения сольватов характеризует мономерный (или островной) тип строения твердых фаз, кристаллизующихся из индивидуальных растворителей. Как можно было ожидать, сольваты, кристаллизующиеся в смеси растворителей в таких системах, также имеют островное строение и представляют собой ионные пары или дискретные комплексы. Из всех анализируемых систем в настоящей работе только семь можно отнести к этому типу. Из этих систем удалось выделить в виде монокристаллов пять новых соединений, структура которых была определена методом рентгеноструктурного анализа, а состав дополнительно установлен методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

В бинарных подсистемах иодид кадмия – амид кристаллизуются изоструктурные сольваты  $[\text{Cd}(\text{амид})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ , состоящие из комплексных катионов и анионов. В катионе атом кадмия окружен шестью молекулами амида, а в анионе два атома кадмия тетраэдрически окружены атомами иода, два из которых являются мостиковыми ( $\mu_2\text{-I}$ ). На рис. 28 показано строение сольвата  $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ , структура которого впервые определена в данной работе, строение сольвата  $[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$  известно из литературы [75]. Значения длин связей и углов для обоих сольватов даны в таблице 27. В кристаллической структуре сольвата иодида кадмия с DMF наблюдаются псевдослои, в них октаэдры  $[\text{Cd}(\text{DMF})_6]$  чередуются с димерами  $[\text{Cd}_2\text{I}_6]$ . В структуре присутствуют нековалентные контакты между мостиковым атомом иода и формильным атомом углерода в молекуле амида. Длина такого контакта равна 3.536(5) Å, что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов иода и углерода на 0,15 Å, углы  $\text{C}\cdots\text{I}-\text{Cd}_2$  и  $\text{H}-\text{C}\cdots\text{I}$  равны  $170.3(1)^\circ$  и  $82.9(1)^\circ$ , соответственно. Образование нековалентного контакта также подтверждается различием в длинах связей Cd-O в катионе: два лиганда, атомы которых участвуют в образовании контакта, расположены ближе к металлоцентру, чем другие лиганды  $[\text{r}(\text{Cd}-\text{O})$  равны 2.251(4) Å и 2.272(4)/2.282(3) Å,

соответственно]. Уменьшение длины связи в этом случае вызвано, вероятно, повышением электронной плотности на атомах кислорода за счет частичного переноса электронной плотности с атома иода на атом углерода при образовании контакта. В соединении  $[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$  такого контакта не наблюдается.

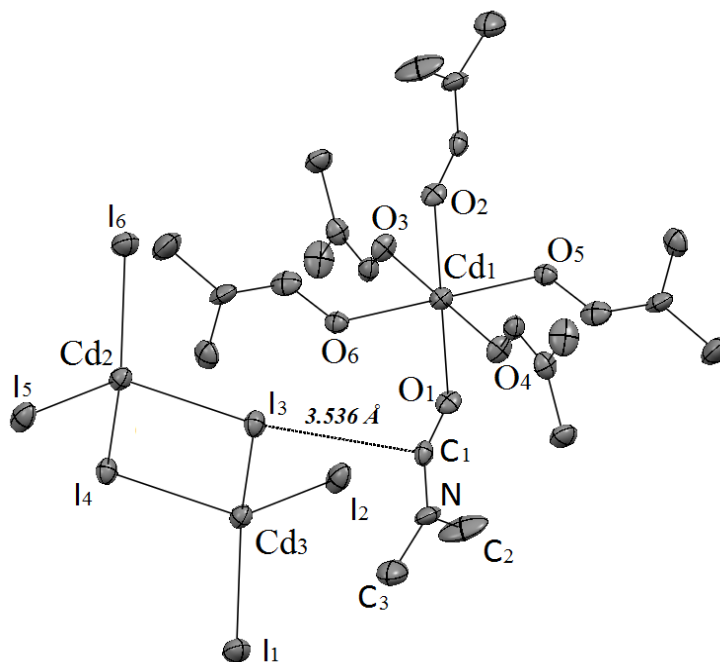


Рисунок 28. Молекулярное строение сольвата  $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ . Тепловые колебания атомов изображены с 50% уровнем вероятности.

Сравнение структурных параметров двух сольватов показывает, что в случае сольвата с диметилформамидом молекулы DMF лежат в одной плоскости с атомом кадмия, в отличие от молекул DMA в структуре  $[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ , для которых два из шести торсионных углов Cd-O-C-N равны  $151,65^\circ$ . В катионе  $[\text{Cd}(\text{DMA})_6]^{2+}$  можно выделить два лиганда в аксиальных позициях, для которых длина связи Cd-O<sub>амид</sub> имеет значительно большие значения (2.295(5) Å), чем для экваториальных (2.254(5) Å и 2.265(5) Å). Связь Cd-O<sub>амид</sub> для экваториальных лигандов короче, чем связи в катионе  $[\text{Cd}(\text{DMF})_6]^{2+}$ , что объясняется разницей в донорной способности молекул амидов – диметилацетамид имеет более высокое донорное число ( $D_N(\text{DMA}) = 27,8$  ккал/моль,  $D_N(\text{DMF}) = 26,6$  ккал/моль). Повышение длин связи Cd-O<sub>амид</sub> в аксиальных лигандах, вероятно, вызвано стерическим эффектом,

оказываемым метильной группой DMA, за счет которого более объемный лиганд находится дальше от атома кадмия. В дополнение необходимо отметить, что в сольвате с диметилацетамидом, в отличие от сольвата с DMF, образуются слабые водородные контакты между метильным радикалом ацетила и атомами кислорода соседних лигандов. Длина таких связей находится в диапазоне значений 2.388 Å – 2.692 Å, всего образуется 5 контактов.

В связи тем, что два амида отличаются друг от друга по свойствам лишь незначительно, можно было ожидать, что в смеси DMA-DMF возможно образование десяти сольватов, строение которых будет отличаться соотношением количества сольволигандов в составе катионной части комплекса (рис. 29).

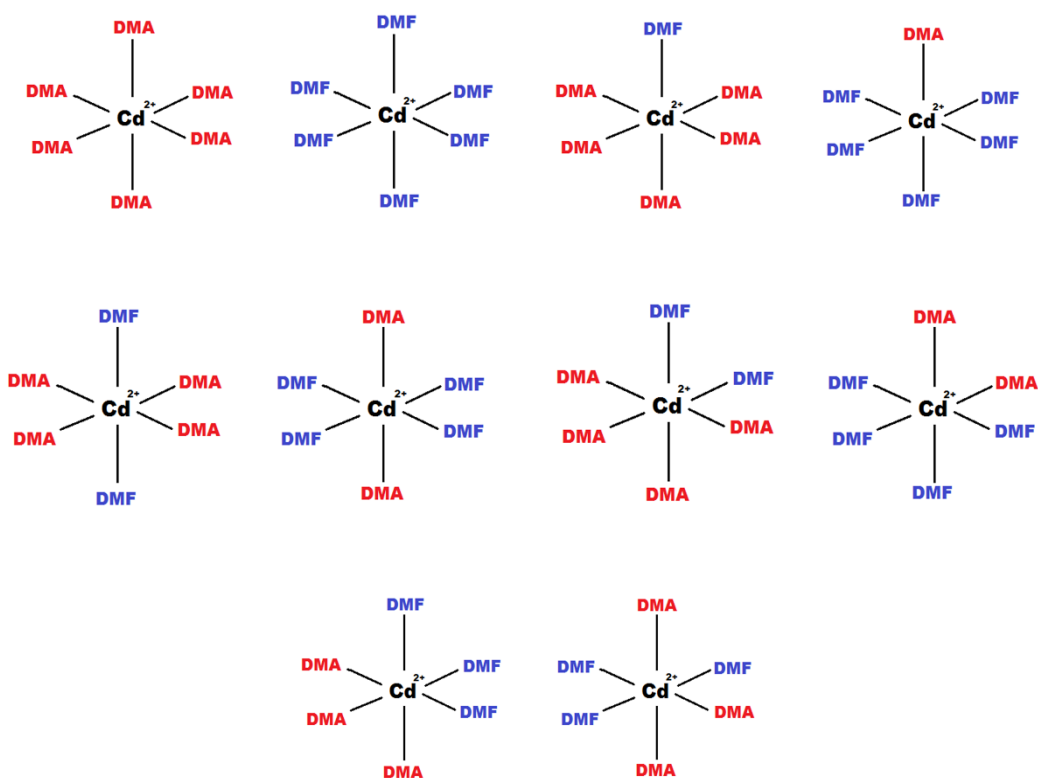


Рисунок 29. Вероятное строение катионных комплексов сольватов иодида кадмия с амидами в тройной системе  $CdI_2$ -DMA-DMF.

Результаты исследования показали, что в тройной системе происходит образование только четырех кристаллических сольватов, два из которых соответствуют сольватам, кристаллизующимся из бинарных систем, и два другие содержат молекулы разных амидов в соотношениях 4:2 и 2:4.



Разноименные сольво-лиганды находятся в *транс*-положении относительно друг друга; состав аниона во всех случаях одинаков. Области кристаллизации этих сольватов в тройной системе симметричны относительно центра диапазона составов бинарного растворителя, а протяженность соответствующих ветвей изотермы растворимости иодида кадмия практически идентична. На рис. 30 показано строение катионной части сольвата  $[\text{Cd}(\text{DMA})_2(\text{DMF})_4][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ .

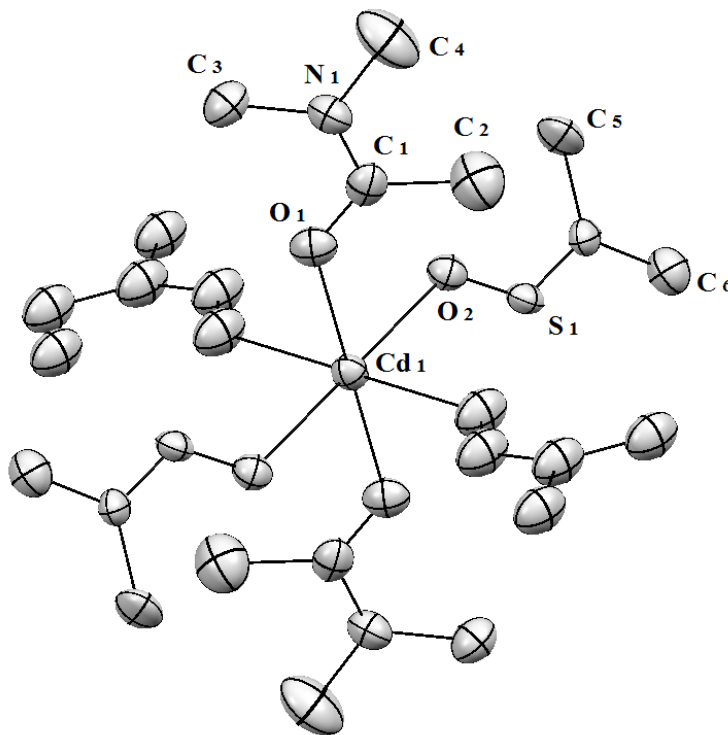


Рисунок 30. Молекулярное строение катионной части сольвата  $[\text{Cd}(\text{DMA})_2(\text{DMF})_4][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ . Тепловые колебания атомов изображены с 50% уровнем вероятности. Атомы водорода не показаны

Такое же предположение о возможном строении сольватов, выделяющихся в твердую фазу, было сделано и относительно систем DMSO-DMA и DMSO-DMF, также содержащих иодид кадмия. Единственное отличие этих систем от тройной системы, содержащей амиды, состоит в строении анионной части сольвата  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$ , кристаллизующегося из бинарной системы  $\text{CdI}_2$ -DMSO, содержащего комплексный анион, представленный тетраэдром  $\text{CdI}_4$ . Согласно экспериментальным данным в каждой из этих двух систем кристаллизуется только по три соединения: два, соответствующие сольватам,

образующимся в бинарных системах и гетеролигандный сольват. Анионная часть комплексов имеет состав  $Cd_2I_6$ , а соотношения сольво-лигандов для сольватов разных систем различны: в системе  $CdI_2$ -DMSO-DMA соотношение DMSO:DMA = 2:4, а в системе  $CdI_2$ -DMSO-DMF соотношение DMSO:DMF = 4:2. Несмотря на близкие свойства амидов, это отличие вызвано, вероятно, образованием водородных контактов в координационной сфере кадмия в катионной части комплекса в соединении с диметилацетамидом, в котором донором протонов для образования контакта выступает ацетильная группа диметилацетамида. Водородные контакты стабилизируют этот комплекс и способствуют его осаждению в виде твердой фазы. Строение катионной части сольвата  $[Cd(DMSO)_2(DMA)_4][Cd_2I_6]$  показано на рис. 31.

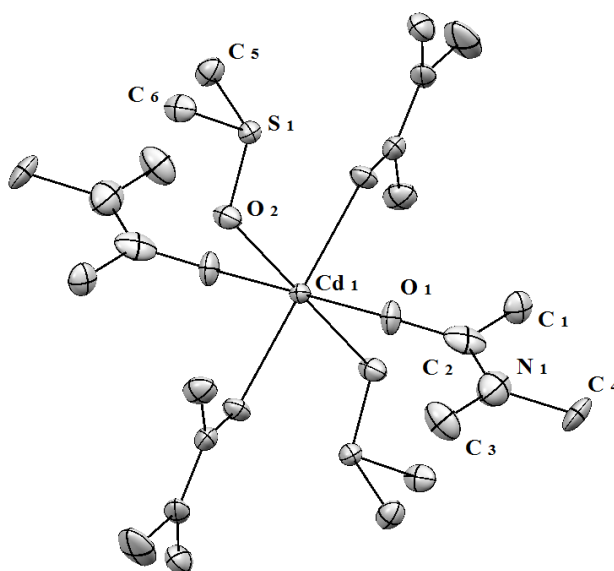


Рисунок 31. Молекулярное строение катионной части сольвата  $[Cd(DMSO)_2(DMA)_4][Cd_2I_6]$ . Тепловые колебания атомов изображены с 50% уровнем вероятности. Атомы водорода не показаны.

Сольват  $[Cd(DMSO)_2(DMA)_4][Cd_2I_6]$  имеет более протяженную ветвь кристаллизации, чем аналогичный смешанный сольват с диметилформамидом. Как и в случае с сольватами  $[Cd(DMA)_2(DMF)_4][Cd_2I_6]$  и  $[Cd(DMA)_4(DMF)_2][Cd_2I_6]$ , разноименные лиганды в этих соединениях находятся в *транс*-положении относительно друг друга.

В соединениях  $[Cd(DMSO)_4(DMF)_2][Cd_2I_6]$  и  $[Cd(DMSO)_6][CdI_4]$  были также обнаружены нековалентные контакты [100] между атомами серы и серы

и кислорода соседних лигандов диметилсульфоксида. Длины этих контактов указаны в таблицах 26 и 27. В структуре гетеролигандного сольвата присутствуют только контакты S...O, которые имеют промежуточную длину по отношению к аналогичным контактам в сольватной оболочке катиона  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ , в которой два таких контакта.

Таблица 26. Длины связей металл-лиганд и слабых контактов в гомолигандных соединениях иодида кадмия с DMSO, DMA и DMF.

Длина связи, Å	$[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$	$[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$	$[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$
Cd-O	2.254(6) ... 2.295(6)	2.251(4) ... 2.282(3)	2,291(4) ... 2,250(4)
Средняя Cd-I	2.7047(8)	2.725(7)	2.7812(5)
Средняя Cd-( $\mu_2$ -I)	2.8647(8)	2.850(7)	-
S...O	-	-	3,074 ... 3,223 (2 шт)
S...S	-	-	3,526
CH <sub>2</sub> -H...O	2.388 ... 2.692 (5 шт)	-	2,517 ... 2,541 (3 шт)

Таблица 27. Длины связей металл-лиганд и слабых контактов в катионных комплексах гетеролигандных соединений иодида кадмия с DMSO, DMA и DMF

Катион	Длина связи (контакта), Å				
	Cd-O <sub>DMA</sub>	Cd-O <sub>DMF</sub>	Cd-O <sub>DMSO</sub>	S...O	CH <sub>2</sub> -H...O
$[\text{Cd}(\text{DMA})_2(\text{DMF})_4]^{2+}$	2.246 ... 2.279	2.303	-	-	2,443 (2шт)
$[\text{Cd}(\text{DMA})_4(\text{DMF})_2]^{2+}$	2.279 ... 2.289	2.249	-	-	2,508 ... 2,686 (6 шт)
$[\text{Cd}(\text{DMSO})_2(\text{DMA})_4]^{2+}$	2.269 ... 2.301	-	2.254	-	2,470 ... 2,667 (6 шт)
$[\text{Cd}(\text{DMSO})_4(\text{DMF})_2]^{2+}$	-	2.312	2.253 ... 2.275	3.144	2,520 ... 2,561 (4 шт)

В системах с хлоридом никеля в водно-органическом растворителе наблюдается тенденция к образованию островных структур ( $\text{NiCl}_2 - \text{DMSO} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 - \text{DMA} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DMA}$ ). Из бинарных систем хлорида никеля с DMSO, DMA и DMF выделяются соединения, изоструктурные сольватам иодида кадмия с диметилсульфокидом: они также содержат катионную часть, представленную октаэдрическим комплексом, и анионную в виде тетраэдра  $\text{NiCl}_4$ . В системе  $\text{NiCl}_2 - \text{DMSO} - \text{H}_2\text{O}$  наблюдается образование ряда соединений смешанного состава, выделяющихся в виде твердой фазы из насыщенных растворов:  $\text{NiCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_9$ ,  $\text{NiCl}_2(\text{DMSO})_5(\text{H}_2\text{O})_4$ ,  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ . Во всех сольватах молекулы обоих растворителей входят в первую координационную сферу катиона никеля, о чем свидетельствует присутствие в ИК-спектрах этих соединений полос валентных колебаний  $\nu(\text{SO})$  при  $930\text{--}940\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{SC}_2)$  при  $680\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_a(\text{SC}_2)$  при  $720\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta(\text{OH}_2)$  при  $1740\text{ см}^{-1}$  и  $\nu(\text{OH})$  при  $3220\text{--}3360\text{ см}^{-1}$ . Для соединения  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  был выполнен рентгеноструктурный анализ, полученная структура показана на рис. 32.

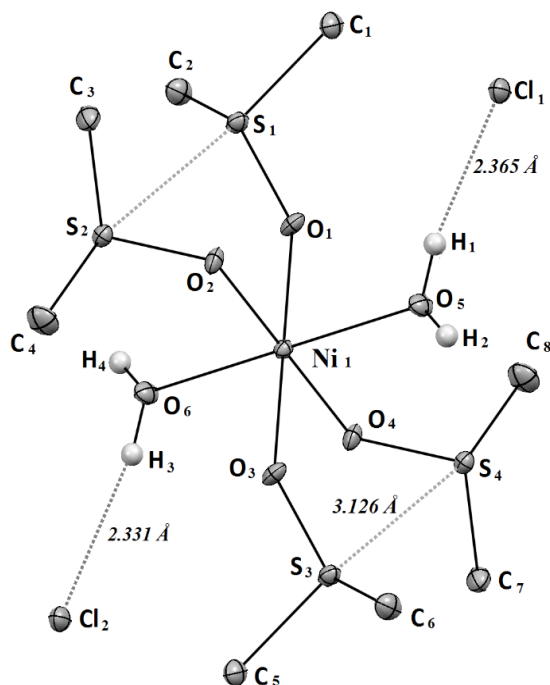


Рисунок 32. Молекулярное строение сольвата  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ . Тепловые колебания атомов изображены с 50% уровнем вероятности. Атомы водорода не указаны (за исключением атомов молекул воды).

Сольват  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  представляет собой комплекс, в котором молекулы диметилсульфоксида и воды входят в первую координационную сферу иона никеля, формируя комплексный катион  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , а ионы хлора находятся вне первой координационной сферы. Координационный полиэдр иона никеля представляет собой слабо искаженный октаэдр, в котором аква-лиганды расположены в *транс*-положении относительно молекул диметилсульфоксида, и образуют водородные связи с ионами хлора ( $r(\text{H}\dots\text{Cl}) = 2.331 - 2.365 \text{ \AA}$ , угол  $(\text{O}-\text{H}\dots\text{Cl}) = 163,347^\circ$ ). Связь  $\text{HO}-\text{H} \dots \text{Cl} \dots \text{H}-\text{OH}$  является мостиковой, и связывает отдельно стоящие катионы в общую структуру таким образом, что молекулы воды катионных комплексов ложатся на одну ось, и это препятствует образованию водородных контактов между аква-лигандами соседних полиэдров. В координационном полиэдре средняя длина связи  $\text{Ni}-\text{O}_{\text{DMSO}}$  равна длине связи  $\text{Ni}-\text{O}_{\text{вода}}$  ( $2,07 \text{ \AA}$ ).

В сольвате  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  присутствуют нековалентные контакты, образованные слабыми халькогенными связями между атомами серы, а также атомами серы и кислорода соседних молекул DMSO. Подобные контакты  $\text{S}\cdots\text{O}$  присутствуют и в сольвате  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{NiCl}_4]$  (согласно структуре этого соединения, депонированной в Кембриджской базе кристаллографических данных [101]). В сольвате можно обнаружить шесть пар контактов, длина которых меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, эти длины находятся в диапазоне значений  $2.977 - 3.306 \text{ \AA}$ .

В сольвате  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  расстояние между атомами серы экваториальных молекул DMSO составляет  $r(\text{S}\dots\text{S}) = 3,126 \text{ \AA}$ , что меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы ( $r_{\text{вдв}}(\text{S}-\text{S}) = 3,6 \text{ \AA}$ ) [97]. Образование таких контактов в сольвате  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  и их отсутствие в  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{NiCl}_4]$  вызвано отталкиванием между гидрофобными метильными группами DMSO и аква-лигандами, что заставляет молекулы диметилсульфоксида ориентироваться относительно друг друга таким образом, что атомы серы располагаются под углом  $\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3 = 167,705^\circ$  с образованием халькогенной связи. В сольвате  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$

такой контакт более короткий  $r(S...S) = 3.526 \text{ \AA}$ , чем контакты в вышеописанном сольвате хлорида никеля, что может быть связано с большим радиусом иона кадмия, заставляющего молекулы DMSO находиться дальше друг от друга. В катионе  $[Cd(DMSO)_6]^{2+}$  находятся еще и контакты S-O, длина которых  $3,074 \text{ \AA}$  и  $3,223 \text{ \AA}$ . Наличие этих связей также косвенно подтверждается уменьшением длины связи Cd-O для атомов кислорода молекул DMSO, что вызвано смещением электронной плотности с атома кислорода при образовании нековалентной связи (таблица 26).

В системе  $NiCl_2$ -DMA- $H_2O$  кристаллизуется сольват  $[Ni(DMA)_2(H_2O)_4]Cl_2(H_2O)_2$  в диапазоне составов смеси с мольной долей воды  $0.05 < X_{H_2O} < 0.95$ . Сольват такого состава известен из [89], но его структура не была определена. Это единственный гетеросольват, который кристаллизуется в данной системе при  $25^\circ C$ .

Этот сольват состоит из комплексного катиона  $[Ni(DMA)_2(H_2O)_4]^{2+}$  и анионов хлора, а также двух молекул воды, находящихся за пределами сольватной оболочки никеля. Координационный полиэдр атома никеля представляет собой искаженный октаэдр, в вершинах которого находятся молекулы воды и диметилацетамида. Молекулы DMA занимают *транс*-положение относительно атома никеля, длина связи  $r(Ni-O_{DMA}) = 2,046 \text{ \AA}$ , в экваториальном положении расположены молекулы воды (средняя длина связи  $r(Ni-O_{вода}) = 2,06 \text{ \AA}$ ). Как связанные с ионом никеля молекулы воды, так и находящиеся вне сольватной сферы, участвуют в образовании водородных контактов с ионами хлора, длина таких контактов  $2,34 \text{ \AA}$  и  $2,26 \text{ \AA}$  соответственно. Кроме того молекулы воды, находящиеся вне сольватного полиэдра, образуют две водородные связи с молекулами координированной воды двух соседних катионных комплексов ( $r(H...O) = 1,937 \text{ \AA}$  и  $1,983 \text{ \AA}$ ). Система таких водородных связей между молекулами воды и ионами хлора обеспечивает существование сети слабых контактов, образуя слоистую структуру сольвата.

Наличие только двух молекул DMA во внутренней сфере соединения в отличие от сольвата  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ , содержащего четыре молекулы DMSO, практически на всем диапазоне составов смешанного растворителя можно объяснить меньшей донорной способностью диметилацетамида по сравнению с диметилсульфоксидом.

Соединение  $[\text{Ni}(\text{DMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  изоструктурно сольвату  $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , охарактеризованному ранее [83], и образующемуся в системе  $\text{NiCl}_2 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$  в области низкого содержания DMF в тройной системе ( $0.8 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.9$ ). Длина связи Ni-O<sub>DMA</sub> в соединении  $[\text{Ni}(\text{DMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (2,046 Å) больше длины связи Ni-O<sub>DMF</sub> в соединении с DMF (2,02 Å), что объясняется большей основностью молекулы диметилформамида (таблица 28).

Таблица 28. Длины связей металл – лиганд в гомо- и гетеролигандных сольватах хлорида никеля с DMA, DMF, DMSO и водой.

Сольват	Длина связи (контакта), Å			
	Ni-O <sub>DMSO</sub>	Ni-O <sub>амид</sub>	Ni-O <sub>вода</sub>	Ni-Cl
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{NiCl}_4]$	2.059 ... 2.079	-	-	
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	2.0486(16) ... 2.0926(16)	-	2.0702(18)	2.251 ... 2.325
$[\text{Ni}(\text{DMA})_6][\text{NiCl}_4]$	-	2.0530(15) ... 2.0669(14)	-	-
$[\text{Ni}(\text{DMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	-	2.046	2.06	2.265(5) ... 2.2891(6)
$[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{NiCl}_4]$	-	2.262 ... 2.270	-	-
$[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	-	2.0195(16)	2.0548(18) ... 2.0811(16)	2.029 ... 2.073
$[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	-	2.058(2)	2.077	2.4182

Второй гетеролигандный сольват, кристаллизующийся в системе  $\text{NiCl}_2 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$  в области состава бинарного растворителя  $0.1 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.75$  имеет состав

$[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ . Это соединение представляет собой мономерный комплекс, состоящий из ионов никеля, окруженных шестью лигандами разного типа: двумя атомами хлора, двумя молекулами воды и двумя молекулами DMF. Это соединение является промежуточным в ряду кристаллизующихся из тройной системы  $\text{NiCl}_2 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$  сольватов и занимает положение между сольватом  $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  и соединением  $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{NiCl}_4]$ . По мере уменьшения содержания воды в тройной системе содержание молекул воды в составе сольвата уменьшается, ионы хлора начинают входить в координационную сферу никеля (сольват  $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ ), а затем, в области высоких концентраций амида в системе и в чистом диметилформамиде, переходят в состав комплексного аниона  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ .

Связи  $\text{Ni}-\text{O}_{\text{DMF}}$  в сольвате  $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$  длиннее, чем в сольвате  $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  и составляют  $2,058(2) \text{ \AA}$ , длина связи молекулы воды с ионом никеля в полиэдре ( $r(\text{Ni}-\text{O}_{\text{вода}}) = 2,077 \text{ \AA}$ ) равна средней длине аналогичной связи в сольвате  $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . Расстояния  $\text{Ni}-\text{Cl}$  одинаковы и составляют  $2,4182 \text{ \AA}$ .

Из всей группы систем островного типа строения сольваты смешанного состава не образуются только в системе  $\text{NiCl}_2\text{-DMSO-DMA}$ .

#### 4.3.2. Системы с кристаллизацией сольватов цепочечного мотива структуры.

В этой группе находится большая часть проанализированных систем. Во всех этих системах, в смешанном растворителе происходит образование полимерных соединений, за исключением системы  $\text{CdCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ , в которой на всем диапазоне составов бинарного растворителя образуется сольват островного строения, что, как было отмечено в разделе 2.3. связано с повышением донорной способности диметилсульфоксида в смеси с 1,4-диоксаном.

В ходе исследования тройных систем  $\text{CdBr}_2 - \text{DMA} - \text{DMF}$ ,  $\text{CdCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ ,  $\text{CdCl}_2 - \text{DMA} - \text{DMF}$  были выделены и впервые структурно



охарактеризованы следующие сольваты:  $\{\text{CdBr}_2(\text{DMA})\}_n$ ,  $\{\text{CdBr}_2(\text{DMF})\}_n$ ,  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{Cd}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2(\text{DX})$ ,  $\{\text{Cd}(\text{DMA})_{0.5}(\text{DMF})_{0.5}\text{Cl}_2\}_n$ .

Соединения  $\{\text{CdBr}_2(\text{DMA})\}_n$ ,  $\{\text{CdBr}_2(\text{DMF})\}_n$  близки по строению. В обеих структурах наблюдаются бесконечные цепочки типа  $\{\text{CdBr}_2(\text{амид})\}_n$ , не имеющие контактов между собой. Как пример строения этих сольватов, фрагмент полимерной структуры сольвата  $\{\text{CdBr}_2(\text{DMF})\}_n$  представлен на рис. 33, значения длин связей и углов для обоих соединений даны в таблице 29.

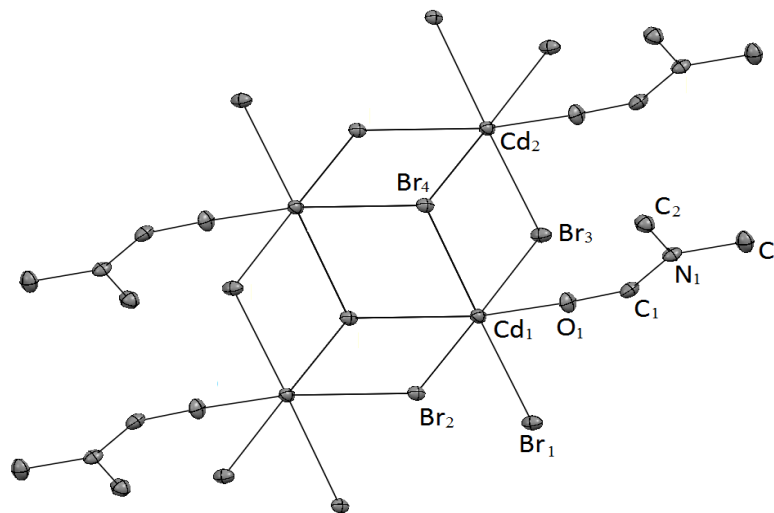


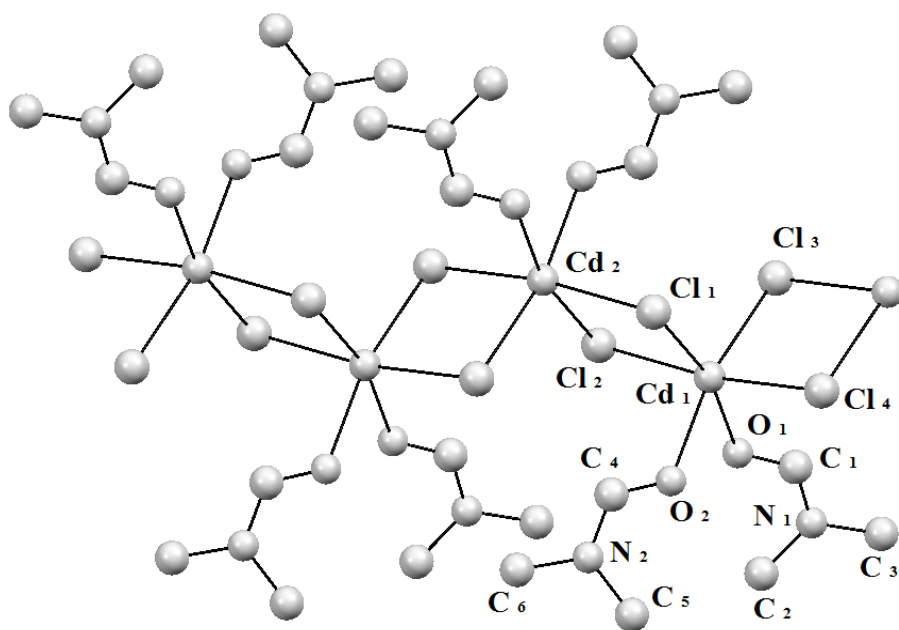
Рисунок 33. Фрагмент структуры сольвата  $\{\text{CdBr}_2(\text{DMF})\}_n$ . Тепловые колебания атомов изображены с 50% уровнем вероятности. Атомы водорода не показаны.

Таблица 29. Длины связей металл – лиганд и значение валентных углов для сольватов бромидов кадмия с амидами.

Длина связи, Å	$\{\text{CdBr}_2(\text{DMF})\}_n$	$\{\text{CdBr}_2(\text{DMA})\}_n$
Cd-( $\mu_3$ -Br)	2.755(8) – 2.866(8)	2.780(8) – 2.834(8)
Cd-( $\mu_2$ -Br)	2.706(8) – 2.726(8)	2.710(8) – 2.808(8)
Cd-O <sub>амид</sub>	2.258(5)	2.257(5) – 2.266(5)
Угол, °		
Cd-O-C	124.50(5)	138.01(5) – 138.52(5)

В этих соединениях атомы кадмия находятся в центре искаженного октаэдра, в вершинах которого расположены пять атомов галогенов и молекула лиганда. Полиэдры  $\text{CdBr}_5\text{O}$  в сольватах формируют бесконечные цепи за счет

образования  $\mu_2$ - и  $\mu_3$ -мостиковых связей через атомы брома. Длина связи Cd-O<sub>DMF</sub> (2,258(5) Å) практически равна длине Cd-O<sub>DMA</sub> (2,257(5) Å) в сольватах бромида кадмия. Сольват  $\{\text{Cd}(\text{DMA})_{0.5}(\text{DMF})_{0.5}\text{Cl}_2\}_n$  кристаллизуется на ветви изотермы CdCl<sub>2</sub> – DMA – DMF в области состава бинарного растворителя  $0.25 < X_{\text{DMF}} < 0.5$ . Исходя из состава сольватов, образующихся в бинарных системах хлорид кадмия – амид, CdCl<sub>2</sub>(DMA) и  $\{\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2\}_n$  можно предполагать, что эти сольваты не обладают подобной структурой, как в случае тройных систем островного типа строения сольватов, например CdI<sub>2</sub>-DMA-DMF. На рис. 34 показан фрагмент полимерной структуры сольвата  $\{\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2\}_n$  [5]. Исходя из строения этого соединения, можно ожидать, что сольват  $\{\text{Cd}(\text{DMA})_{0.5}(\text{DMF})_{0.5}\text{Cl}_2\}_n$  будет иметь одну из структур, изображенных на рис. 35.



*Рисунок 34. Фрагмент полимерной структуры сольвата  $\{\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2\}_n$ . Рисунок выполнен по структурным данным, депонированным в Кембриджскую кристаллографическую базу данных.*

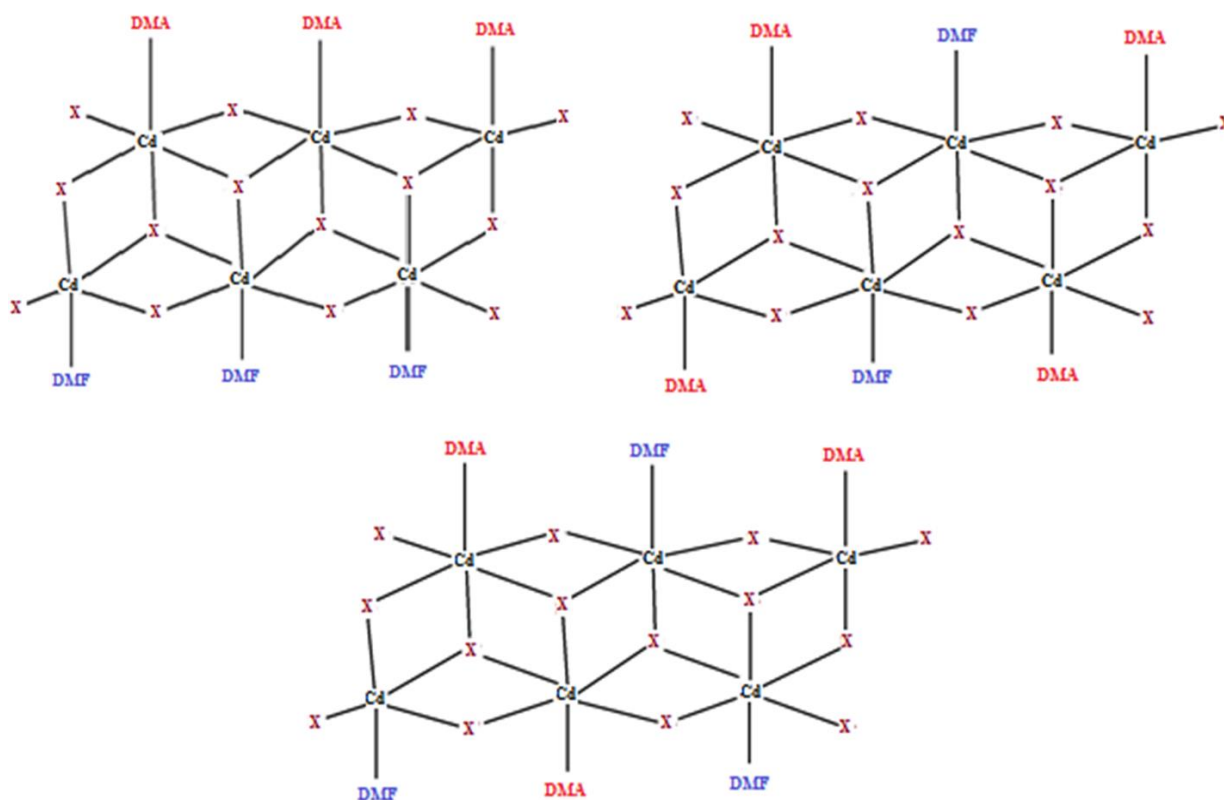


Рисунок 35. Вероятное строение полимерной структуры сольвата хлорида кадмия с амидами в тройной системе  $CdCl_2$ -DMA-DMF.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа сольват  $\{Cd(DMA)_{0.5}(DMF)_{0.5}Cl_2\}_n$  обладает структурой, представленной на рис. 36.

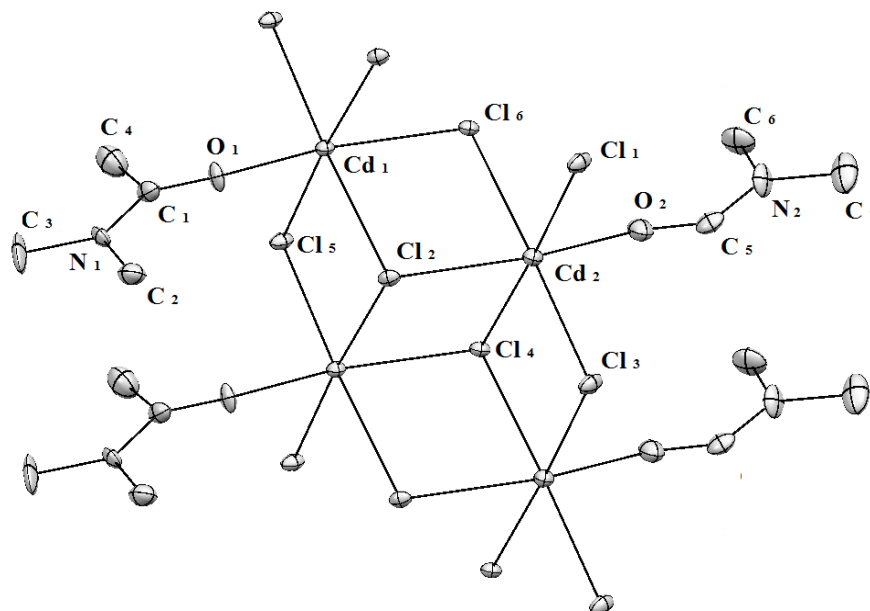


Рисунок 36. Фрагмент полимерной структуры сольвата  $\{Cd(DMA)_{0.5}(DMF)_{0.5}Cl_2\}_n$

В этом соединении, молекула разноименных амидов находятся по разные стороны полимерной цепи, образованной чередующимися октаэдрами

$\text{CdOCl}_5$ , соединенными между собой посредством  $\mu_2$ - и  $\mu_3$ -мостиковых связей через атомы хлора. В противоположность этому, сольват  $\{\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2\}_n$  состоит из чередующихся октаэдров  $\text{CdO}_2\text{Cl}_4$ , соединенных аналогично. Длины связи металл-лиганд в смешанном сольвате идентичны и составляют  $r(\text{Cd}-\text{O}_{\text{DMA}}) = 2,261(10) \text{ \AA}$  и  $r(\text{Cd}-\text{O}_{\text{DMF}}) = 2,261(11) \text{ \AA}$ , что короче длин связи  $\text{Cd}-\text{O}_{\text{DMF}}$  в сольвате  $\{\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2\}_n$  ( $r(\text{Cd}-\text{O}_{\text{DMF}}) = 2,329 \text{ \AA}$ ). Различие в длинах связей, очевидно, объясняется различием в строении полимерных цепей.

Сольват  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{Cd}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2(\text{DX})$  образуется на всем диапазоне состава смешанного растворителя  $\text{DMSO}-\text{DX}$  в тройной системе, содержащей хлорид кадмия. Этот сольват обладает островным строением, и в его структуре можно выделить три комплексные частицы: катион  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6]^{2+}$  и два аниона  $[\text{Cd}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]^-$ , а также молекулы 1,4-диоксана, которые находятся во внешней сфере и не координированы непосредственно к атомам кадмия.

Строение анионной части этого сольвата показано на рис. 37.

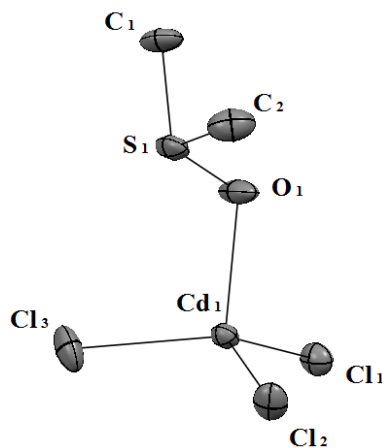


Рисунок 37. Молекулярное строение аниона в соединении

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

Длины связи  $\text{Cd}-\text{O}_{\text{DMSO}}$  в катионе и анионе практически одинаковы и составляют для аниона  $r(\text{Cd}-\text{O}_{\text{DMSO}}) = 2,254(7) \text{ \AA}$ , для катиона находятся в интервале значений  $2,250(8) \text{ \AA} < r(\text{Cd}-\text{O}_{\text{DMSO}}) < 2,286(7) \text{ \AA}$ . Водородные связи, как и другие не ковалентные контакты, в этом соединении отсутствуют, несмотря на подобие катионной части этого сольвата и катиона в соединении

$[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$ . В данном случае молекулы DMSO расположены таким образом, что атомы серы и кислорода разных лигандов не сближены друг с другом на расстояния меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов.

#### 4.3.3. Системы с кристаллизацией сольватов островного и цепочечного мотивов структуры

Тройные системы смешанного типа реализуются в тех случаях, когда кристаллосольваты, образующиеся в бинарных подсистемах имеют различный тип – островной или полимерный.

В этой группе из тройных систем  $\text{CdBr}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ ,  $\text{CdI}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ ,  $\text{CdI}_2 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CdI}_2 - \text{DMA} - \text{H}_2\text{O}$  были выделены и впервые структурно охарактеризованы следующие соединения:  
 $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{Cd}(\text{DMSO})\text{Br}_3]_2(\text{DX})$ ,  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{Cd}(\text{DMSO})\text{I}_3]_2(\text{DX})$ ,  
 $\{\text{CdI}_2(\text{DMF})\}_n$  и  $\{[\text{Cd}(\text{DMA})_6](\text{Cd}_5\text{I}_{12})_n\}_m$ .

Сольваты  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{Cd}(\text{DMSO})\text{Br}_3]_2(\text{DX})$  и  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{Cd}(\text{DMSO})\text{I}_3]_2(\text{DX})$  изоструктурны описанному выше соединению аналогичного состава с хлоридом кадмия, и также кристаллизуются практически на всем диапазоне составов смешанного растворителя. Длины связей в этих соединениях представлены в таблице 30.

Таблица 30. Длины связей металл – лиганд в сольватах смешанного состава галогенидов кадмия с диметилсульфоксидом и 1,4-диоксаном состава  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{Cd}(\text{DMSO})\text{X}_3]_2(\text{DX})$ , X – атом галогена

Длина связи Cd-O <sub>DMSO</sub> , Å	X		
	Cl	Br	I
Частица			
$[\text{Cd}(\text{DMSO})_6]$	2.250(8) ... 2,286(7)	2.252 (4) ... 2.302(4)	2.242(11) ... 2,291(11)
$[\text{Cd}(\text{DMSO})\text{Hal}_3]$	2,254(7)	2.238(5)	2,236(17)

Как видно из таблицы 30 длина связи Cd-O<sub>DMSO</sub> уменьшается в анионе при замене атома хлора как ацидолиганда на бром и иод. Это связано с тем, что ион хлора проявляет только σ- и π-донорные свойства, в то время как ионы

брома и иода являются также и  $\pi$ -акцепторами. Это приводит к снижению положительного заряда на ионе кадмия при образовании связи Cd-Cl, в отличие от связей иона кадмия с другими ацидолигандами, что увеличивает электронное отталкивание между молекулой DMSO и ионом кадмия, и увеличивает расстояние Cd-O<sub>DMSO</sub> в анионе [Cd(DMSO)Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

Сольват {CdI<sub>2</sub>(DMF)}<sub>n</sub> подобен по строению рассмотренным выше соединениям {CdBr<sub>2</sub>(DMA)}<sub>n</sub> и {CdBr<sub>2</sub>(DMF)}<sub>n</sub> (см. рис. 33). Длины связи Cd-O<sub>DMF</sub> (2,258(5) Å) и Cd-O<sub>DMA</sub> (2,257(5) Å) в сольватах бромида кадмия короче, чем в сольвате иодида кадмия (2,276(4) Å). Эта разница может быть объяснена с позиции теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). Галогенид-ионы и молекулы амида являются основаниями, конкурирующими за координационное место в сольватной сфере кадмия. Ион кадмия Cd<sup>2+</sup>, согласно шкале мягкости ионов по Маркусу [69], имеет положительное значение параметра мягкости  $\sigma(\text{Cd}^{2+}) = +0.59$ , и согласно принципу ЖМКО, образует более прочные связи с ионом иода ( $\sigma(\text{I}^-) = +0.4$ ), чем с ионом брома ( $\sigma(\text{Br}^-) = +0.1$ ). Соответственно ожидается, что энергия связи Cd-I больше, чем связи Cd-Br, это способствует уменьшению энергии (и удлинению) связи Cd-O<sub>DMF</sub> в соединении {CdI<sub>2</sub>(DMF)}<sub>n</sub>.

Сольват {[Cd(DMA)<sub>6</sub>](Cd<sub>5</sub>I<sub>12</sub>)<sub>n</sub>}<sub>n</sub> отличается по своему строению от других сольватов иодида кадмия с высокодонорными лигандами DMSO, DMA и DMF, и содержит в своей структуре как островную катионную часть [Cd(DMA)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, так и бесконечную полимерную анионную часть, образованную чередующимися октаэдрами CdI<sub>6</sub> и тетраэдрами CdI<sub>4</sub>, в которой на один октаэдрический приходится четыре тетраэдрических фрагмента. Структура катиона и фрагмент полимерной части структуры представлены на рис. 38а и 38б, значения длин связей и углов даны в таблице 31.

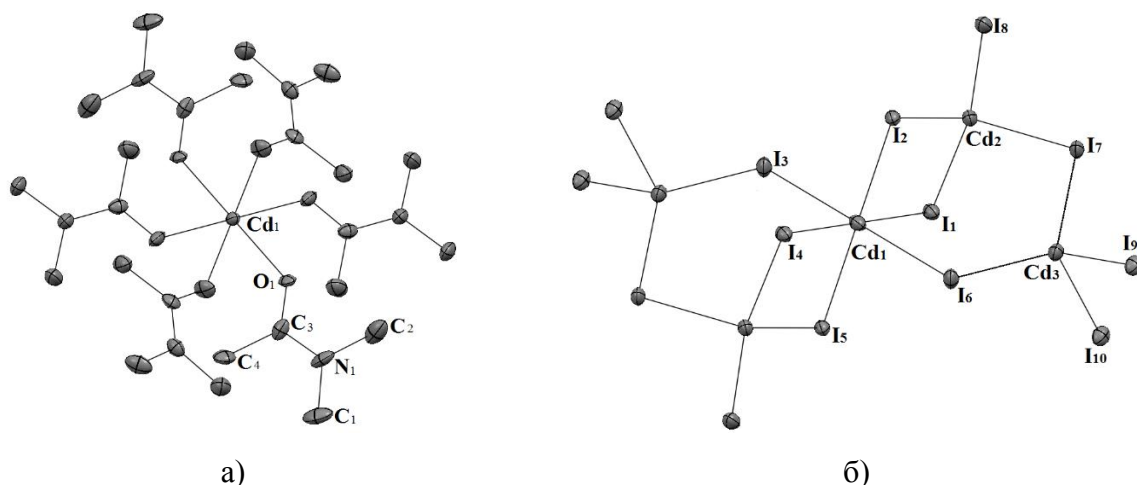


Рисунок 38. а) Катионная часть сольвата  $\{[Cd(DMA)_6](Cd_5I_{12})_n\}_n$ , атомы водорода пропущены, б) Фрагмент полимерной части сольвата  $\{[Cd(DMA)_6](Cd_5I_{12})_n\}_n$ . Тепловые колебания атомов представлены на уровне 50% вероятности.

Таблица 31. Длины связей и валентные углы в сольвате  $\{[Cd(DMA)_6](Cd_5I_{12})_n\}_n$ . Индексы соответствуют нумерации атомов на рисунке 38.

СВЯЗЬ	Длина связи, Å
Cd <sub>1</sub> -I <sub>1</sub>	3.029(4)
Cd <sub>1</sub> -I <sub>2</sub>	2.868(4)
Cd <sub>1</sub> -I <sub>6</sub>	3.134(4)
Cd <sub>2</sub> -I <sub>1</sub>	2.785(7)
Cd <sub>2</sub> -I <sub>2</sub>	2.800(6)
Cd <sub>2</sub> -I <sub>7</sub>	2.868(5)
Cd <sub>2</sub> -I <sub>8</sub>	2.686(6)
Cd <sub>3</sub> -I <sub>6</sub>	2.720(6)
Cd <sub>3</sub> -I <sub>7</sub>	2.773(6)
Cd <sub>3</sub> -I <sub>9</sub>	2.862(6)
Cd <sub>3</sub> -I <sub>10</sub>	2.842(6)
Cd-O <sub>DMA</sub>	2.243(4) ... 2.306(4)
Угол	градусы
I <sub>1</sub> -Cd <sub>1</sub> -I <sub>2</sub>	90.60
I <sub>1</sub> -Cd <sub>1</sub> -I <sub>6</sub>	90.45
I <sub>6</sub> -Cd <sub>1</sub> -I <sub>5</sub>	89.55
Cd-O-C	126.2(3) ... 143.4(4)
Cd-O-C-N	130.6(5) ... 172.0(4)

Катионы  $[\text{Cd}(\text{DMA})_6]^{2+}$  в составе сольватов  $[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$  и  $\{[\text{Cd}(\text{DMA})_6](\text{Cd}_5\text{I}_{12})_n\}_n$  имеют аналогичную структуру. Два торсионных угла  $\text{Cd}-\text{O}-\text{C}-\text{N}$  равны  $130,6^\circ$ , в отличие от остальных четырех ( $172,0^\circ$ ), что свидетельствует о сохранении неэквивалентности расположения молекул DMA и в этой структуре. Длины связей  $\text{Cd}-\text{O}_{\text{DMA}}$  не равны друг другу и лежат в интервале  $2.243(4) - 2.306(4) \text{ \AA}$ , меньшая из них короче связей  $\text{Cd}-\text{O}_{\text{DMF}}$  и  $\text{Cd}-\text{O}_{\text{DMA}}$  в катионах сольватов иодида кадмия с DMF и DMA.

Необходимо отметить также структурную особенность сольвата  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_4\text{CdI}_4]$ , который кристаллизуется в системе  $\text{CdI}_2-\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$ . Строение этого сольвата известно [6], хотя авторы этой работы не указывали, что в структуре этого соединения также присутствует нековалентный контакт между атомами серы соседних молекул DMSO, который уже обсуждался для некоторых соединений выше. Строение этого соединения показано на рис. 39.

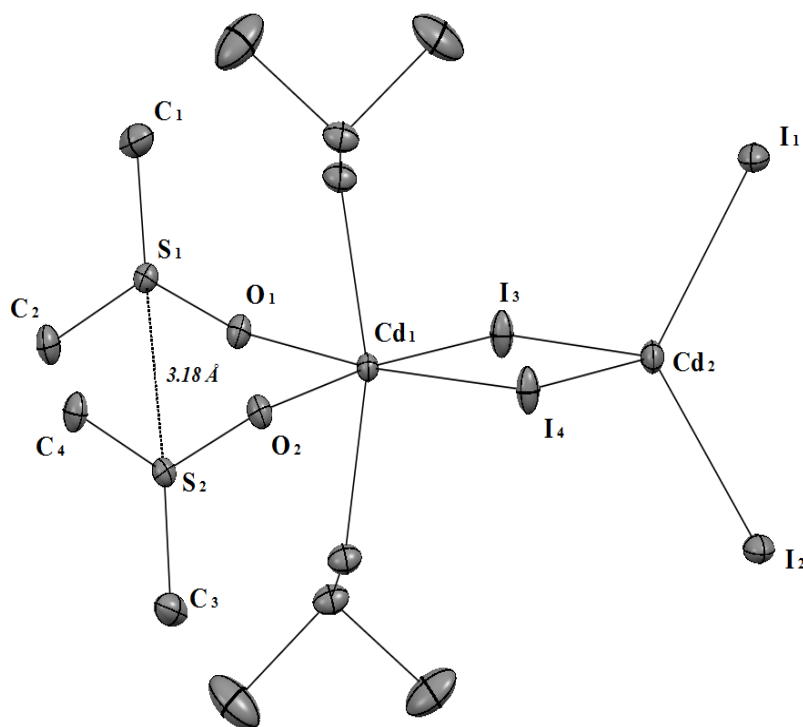


Рисунок 39. Молекулярное строение сольвата  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_4\text{CdI}_4]$ . Тепловые колебания атомов изображены с 50% уровнем вероятности. Атомы водорода пропущены.

Халькогенный контакт  $\text{S} \dots \text{S}$  в этом соединении образуется между молекулами DMSO, находящимися в одной плоскости с мостиковыми  $\mu_2$ -атомами иода, и длина этого контакта составляет  $r(\text{S} \dots \text{S}) = 3,18 \text{ \AA}$ , что на  $0.42 \text{ \AA}$  меньше суммы



ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы. Из всех описанных в этой работе контактов S...S этот является наиболее коротким.

В заключение главы можно сформулировать несколько основных закономерностей в формировании сольватов в разных тройных системах.

1) Наблюдается тождественность структурного типа сольватов, кристаллизующихся в тройных и бинарных системах. Исключение – система  $\text{CdCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$ , в которой происходит кристаллизация сольвата  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{Cd}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2(\text{DX})$ , что вызвано повышением донорной способности диметилсульфоксида в бинарном растворителе, приводящем к увеличению его содержания в твердой фазе;

2) Образование сольватов островной структуры происходит в системах, содержащих хлорид никеля (образован парой жестких ионов), а также иодид кадмия (образован парой мягких ионов, независимо от донорной способности растворителя (кроме систем с 1,4-диоксаном, образующим полимеры).

3) Кристаллизация сольватов смешанного состава не имеет жесткой зависимости от свойств компонентов системы и связана с индивидуальными особенностями каждой отдельной системы;

4) В соединениях островного строения, содержащих DMSO, присутствуют нековалентные контакты между атомами серы и кислорода соседних лигандов, что в отдельных случаях определяет конформацию молекул растворителя в координационной сфере. В случае DMA в сольватной оболочке в ряде случаев наблюдаются также и водородные контакты между ацетильной группой амида и атомом кислорода одного соседнего лиганда.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1) Измерена растворимость хлоридов меди(II), никеля и кадмия, галогенидов кадмия, а также сульфатов кадмия в бинарных водно- и органико-органических растворителях в зависимости от состава смешанного растворителя при 25°C. Всего исследовано 27 тройных систем;
- 2) Методом рентгеноструктурного анализа определена структура 13 новых соединений. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджскую базу данных (CCSD).
- 3) Структурный мотив кристаллосольватов определяется относительной мягкостью ионов: образование сольватов с островным мотивом структуры происходит преимущественно в системах, образованных парами либо мягких либо жестких ионов (иодид кадмия, хлорид никеля), независимо от донорной способности растворителя. Образование полимерных сольватов характерно для систем, содержащих ионы, сильно различающиеся по мягкости (хлорид и бромид кадмия);
- 4) Для изученных тройных систем характерно сохранение структурного мотива сольватов, кристаллизующихся в бинарных подсистемах;
- 5) Разрушение собственной структуры диметилсульфоксида при переходе от бинарной системы  $CdX_2 - DMSO$  к тройной  $CdX_2 - DMSO - 1,4\text{-диоксан}$  приводит к увеличению содержания DMSO в образующемся сольвате и смене структурного мотива сольвата с полимерного на островной;
- 6) 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;
- 7) 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;

8) 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  $\text{MX}_2 - \text{DMA} - \text{DMF}$ ), и для систем, содержащих мягкие катион и анион ( $\text{CdI}_2$ ).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит Научный Парк СПбГУ за предоставленную возможность проведения инструментальных исследований и отдельно следующие ресурсные центры и сотрудников за непосредственную помощь в экспериментальной работе:

- 1) РЦ «Методы анализа состава вещества» и лично ведущих специалистов Соколову Ольгу Борисовну, Козлову Анну Александровну и Стаканову Юлию Юрьевну;
- 2) РЦ «Образовательный ресурсный центр по направлению химия» и лично специалистов Григорьева Якова Михайловича и Ваганова Дмитрия Александровича;
- 3) РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и лично специалистов Борисова Евгения Вадимовича и Ольшина Павла Константиновича;
- 4) РЦ «Рентгендифракционные методы исследования» и лично заместителя директора Платонову Наталию Владимировну, специалистов Старову Галину Леонидовну, Касаткина Игоря Алексеевича и Суслонова Виталия Валерьевича;
- 5) РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и лично ведущего инженера Числова Михаила Владимировича, инженера Цветова Никиту Сергеевича и директора Звереву Ирину Алексеевну.

Отдельную благодарность за разностороннюю помощь на всех стадиях работы автор выражает сотрудникам кафедры общей и неорганической химии Института химии СПбГУ, в первую очередь за содержательную критику результатов исследования.

Главные слова благодарности посвящаются сотрудникам и студентам лаборатории химии растворов, в которой была выполнена эта работа, Мерещенко Андрею Сергеевичу, Пестовой Ольге Николаевне, Кудреву Андрею Глебовичу, Цырульникову Николаю, Тихомировой Анастасии, Горбунову Артему, Пушихиной Ольге, Разживину Александру, Кравченко

Анастасии, Смолко Наталье, Самохваловой Светлане, Устимчук Дарье, Дмитриеву Виктору, Захаржевскому Максиму, Иванову Павлу, Рубичевой Любе, Смирновой Оксане, Любичеву Дмитрию, Макаровой Анастасии, Михееву Александру, Толмачеву Максиму, Копытко Олегу, Субботину Антону, а также научным наставникам Скрипкину Михаилу Юрьевичу, Никольскому Алексею Борисовичу и Буркову Киму Александровичу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sipos G., Drinkel E. E., Dorta R. The emergence of sulfoxides as efficient ligands in transition metal catalysis // *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 3834–3860; DOI: 10.1039/C4CS00524D
2. Surendra Babu M. S., Krishna P. G., Reddy K. H., Philip G. H. Synthesis, characterization, electrochemical studies, DNA binding, and cleavage activity of mixed copper(II) oxime DMSO complexes // *Journal Main Group Chemistry*, 2009, 8, 2, 101–114; DOI: 10.1080/10241220902977620
3. Bobicz D., Kristiansson O., Persson I. Reactivity of five- and six-coordinated solvates. A complex formation and crystallographic study of the nickel(II) bromide and iodide systems in dimethyl sulfoxide and N,N-dimethylpropyleneurea // *Dalton Trans.*, 2002, 4201–4205; DOI: 10.1039/b204128f
4. Ravindran K., Drumheller J.E. AC magnetic susceptibility of  $\text{CuCl}_2 - \text{DMSO}$ : a quasi 1D ferromagnet // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1992, 104, 107, 833-834; DOI: 10.1016/0304-8853(92)90382-X
5. De Oliveira O. A., Chagas P., Airoidi C. Synthesis, Characterization, and Thermochemistry of Adducts of Zinc, Cadmium, and Mercury Halides with N,N-Dimethylformamide // *Inorg. Chem.* 1983, 22, 136-140; DOI: 10.1021/ic00143a030
6. Nieuwenhuyzen M., Wen H., Wilkins C. J. // Cadmium Iodide Complexes with Dimethylsulphoxide, and their Crystal Structures // *Z. anorg. allg. Chem*, 1992, 615, 143–148; DOI: 10.1002/zaac.19926150929
7. Skripkin M. Yu., Zamyatin I. V., Chernykh L. V. Solubility in the Ternary System Water–Cadmium Bromide–Copper(II) Bromide // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, 74, 7, 1082–1084; DOI: 10.1023/A:1013090128286
8. Gorbunov A. O., Spektor K. K., Skripkin M. Yu., Tsyrlunikov N. A. Solution–Solid Phase Equilibrium in the Systems Copper(II) Halide–Aprotic Organic Solvent–Water // *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, 82, 6, 1053–1057; DOI: 10.1134/S1070363212060023
9. Stepakova L. V., Skripkin M. Yu., Korneeva V. V., Grigoriev Ya. M., Burkov K. A. Organic Solvent Effect on the Solution–Solid Phase Equilibria in the Systems

- CuCl<sub>2</sub>-L-H<sub>2</sub>O (L = DMSO, DMF, Acetonitrile) at 25°C // Russian Journal of General Chemistry, 2009, 79, 6, 1053–1056; DOI: 10.1134/S1070363209060012
10. Pinhoa S. P., Macedob E. A. Experimental measurement and modelling of KBr solubility in water, methanol, ethanol, and its binary mixed solvents at different temperatures // J. Chem. Thermodynamics 2002, 34, 337–360; DOI:10.1006/jcht.2001.0856
11. Li M., Constantinescu D., Wang L., Mohs A., Gmehling J. Solubilities of NaCl, KCl, LiCl, and LiBr in Methanol, Ethanol, Acetone, and Mixed Solvents and Correlation Using the LIQUAC Model // Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49, 4981–4988; DOI: 10.1021/ie100027c
12. Li J.-T., Wang J.-K., Wang Y.-L. Solubility of KCl and MgCl<sub>2</sub> in Binary Solvents Formed by Acetone and Water in the Temperature Range between (293.15 and 323.15) K // J. Chem. Eng. Data, 2007, 52, 1069–1071; DOI: 10.1021/je700017b
13. Krienke H., Ahn-Ercan G., Barthel J. Alkali metal halide solutions in 1,4-dioxane–water mixtures. A Monte Carlo simulation study // Journal of Molecular Liquids, 2004, 109, 115–124; DOI:10.1016/j.molliq.2003.08.019
14. Hildebrandt W. H., Cocks F. H. Low temperature crystallization of glasses in the H<sub>2</sub>O-NaCl-dimethyl sulphoxide ternary system // Journal of Material Science, 1974, 9, 9, 1325–1330; DOI: 10.1007/BF00551851
15. Chiavone-Filho O., Rasmussen P. Solubilities of Salts in Mixed Solvents // J. Chem. Eng. Data 1993, 38, 367–369; DOI: 10.1021/je00011a009
16. Eysseltov´a J., Malkova Z. Solubility in the Systems MCl (M = Na, K) –1,4-Dioxane–Water at 25 °C // J. Solution Chem., 2006, 35, 1329–1334; DOI 10.1007/s10953-006-9061-x
17. B. Mock et al. Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems // AIChE journal, 1986, 32, 10, 1655–1664; DOI: 10.1002/aic.690321009
18. Thomsen K., Iliuta M. C., Rasmussen P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor–liquid–liquid–solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)–

- water–salt systems // *Chemical Engineering Science*, 2004, 59, 17, 3631–3647; DOI: 10.1016/j.ces.2004.05.024
19. Chen C.-C., Mathias P. M. Applied thermodynamics for process modeling // *AIChE journal*, 2002, 48, 2, 194–200; DOI: 10.1002/aic.690480202
20. Bogachev N.A., Gorbunov A.O., Tikhomirova A.A., Pushikhina O.S., Skripkin M.Yu., Nikolskii A.B. Solubility of d-elements salts in organic and aqueous-organic solvents: I. Copper, cobalt, and cadmium sulfates // *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, 85, 11, 2509–2512; DOI: 10.1134/S107036321511002X
21. Gorbunov A.O., Tsyruľnikov N.A., Tikhomirova A.A., Bogachev N.A., Skripkin M.Yu., Nikolskii A.B., Pestova O.N. Solubility of d-element salts in organic and aqueous-organic solvents: II. Effect of halocomplex formation on solubility of cobalt bromide and chloride and nickel chloride // *Russian Journal of General Chemistry*, 2016, Vol. 86, No. 4, pp. 771–777; DOI: 10.1134/S1070363216040022
22. Bogachev N.A., Gorbunov A.O., Nikolskii A.B., Skripkin M.Yu. Solubility of d-elements salts in organic and aqueous-organic solvents: III. Influence of intermolecular association on solubility of cadmium bromide and iodide // *Russian Journal of General Chemistry*, 2016, Vol. 86, No. 7, pp. 1539–1544; DOI: 10.1134/S107036321607001X
23. Bogachev N.A., Tsyruľnikov N.A., Gorbunov A.O., Nikolskii A.B., Skripkin M.Yu., Burkov K.A. Solubility of d-elements salts in organic and aqueous-organic solvents: IV. Solubility of cadmium chloride // *Russian Journal of General Chemistry*, 2016, Vol. 86, No. 11, pp. 2405–2409; DOI: 10.1134/S1070363216110013
24. Bogachev N. A., Tsyruľnikov N. A., Starova G. L., Skripkin M. Yu., Nikolskii A. B. Solubility of salts of d-elements in organic and water-organic solvents: V. Inner-sphere chalcogen S–S contacts in the  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  solvate // *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, Vol. 87, No. 11, pp. 2748–2749; DOI: 10.1134/S1070363217110378



25. Bogachev N. A., Starova G. L., Razzhivin A. V., Skripkin M. Yu., Nikolskii A. B. Solubility of d-Element Salts in Organic and Aqueous–Organic Solvents: VI. Structure and Thermal Stability of Cadmium Iodide and Bromide Solvates with Dimethylacetamide and Dimethylformamide // *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, Vol. 88, No. 1, pp. 1–6; DOI: 10.1134/S1070363218010012
26. Богачев Н.А., Любичев Д.А., Никольский А.Б., Скрипкин М.Ю. Растворимость хлорида меди (II) в смешанных органических кислороднодонорных растворителях // *Журнал общей химии*, 2018, Т. 88.
27. Д. Эйзенберг, В. Кауцман. Структура и свойства воды. Гидрометеиздат, Ленинград, 1975
28. Ahn-Ercan G., Krienke H., Schmeer G. Structural and dielectric properties of 1,4-dioxane – water mixtures // *Journal of Molecular Liquids*, 2006, 129, 75–79; DOI:10.1016/j.molliq.2006.08.004
29. Концентрированные и насыщенные растворы, под ред. Кутепова А.М. Издательство «Наука», Москва, 2002.
30. Sengwa R.J., Sankhla S., Khatri V. Dielectric characterization and molecular interaction behaviour in binary mixtures of amides with dimethylsulphoxide and 1,4-dioxane // *Journal of Molecular Liquids*, 2010, 151, 17–22; DOI:10.1016/j.molliq.2009.10.011
31. Gutmann V. Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds // *Coordination Chemistry Reviews*, 1976, 18, 225-255; DOI: 10.1016/S0010-8545(00)82045-7
32. Mayer U., Gutmann V., Gerger W. The Acceptor Number: A Quantitative Empirical Parameter for the Electrophilic Properties of Solvents // *Monatshefte fur Chemie*, 1975, 106, 1235-1257; DOI: 10.1007/BF00913599
33. Пирсон Р. Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания // *Успехи химии*, 1971, 15, 7, стр. 1259.
34. Marcus Y. Linear solvation energy relationships: a scale describing the "softness" of solvents // *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 16, pp 4422–4428; DOI: 10.1021/j100300a044

35. Chen T., Hefter G., Marcus Y. Relationships Among Solvent Softness Scales // Journal of Solution Chemistry, 2000, 29, 3, 201-216; DOI: 10.1023/A:1005114615767
36. Кукушкин Ю. Н. Диметилсульфоксид – важнейший апротонный растворитель // Соросовский образовательный журнал, 1997, 9, 54-59
37. Risberg E. D., Mink J., Abbasi A., Skripkin M. Yu., Hajba L., Lindqvist-Reis P., Bencze E., Sandstroem M. Ambidentate coordination in hydrogen bonded dimethyl sulfoxide,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}\dots\text{H}_3\text{O}^+$ , and in dichlorobis(dimethyl sulfoxide) palladium(II) and platinum(II) solid solvates, by vibrational and sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy // Dalton Trans., 2009, 0, 1328–1338; DOI: 10.1039/b814252a
38. Abbasi A., Skripkin M. Yu., Eriksson L., Torapava N. Ambidentate coordination of dimethyl sulfoxide in rhodium(III) complexes // Dalton Trans., 2011, 40, 1111; DOI: 10.1039/c0dt01026j
39. Зайчиков А.М., Крестов Г.А. Термодинамические свойства системы вода – диметилформамид // Журнал физической химии, 69, №3, 1995, с. 389 – 394.
40. Зайчиков А.М., Бушуев Ю.Г. Термодинамические свойства системы вода – диметилацетамид // Журнал физической химии, 69, №11, 1995, с. 1942 – 1946.
41. Suzuki T., Fujisawa M., Takagi S., Kimura T. Excess enthalpies of water+1,4-dioxane at 278.15, 298.15, 318.15 and 338.15 K // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 85, 3, 545–550; DOI: 10.1007/s10973-006-7658-3
42. Checoni R. F., Volpe P. L. O. Measurements of the Molar Heat Capacities and Excess Molar Heat Capacities for Water + Organic Solvents Mixtures at 288.15 K to 303.15 K and Atmospheric Pressure // J. Solution Chem., 2010, 39, 259–276; DOI 10.1007/s10953-010-9500-6
43. Roy S., Banerjee S., Biyani N., Jana B., Bagchi B. Theoretical and Computational Analysis of Static and Dynamic Anomalies in Water-DMSO Binary Mixture at Low DMSO Concentrations // J. Phys. Chem. B, 2011, 115, 685–692; DOI: 10.1021/jp109622h

44. Scharlin P., Steinby K. Excess thermodynamic properties of binary mixtures of N,N-dimethylacetamide with water or water-d<sub>2</sub> at temperatures from 277.13K to 318.15K // *J. Chem. Thermodynamics*, 2003, 35, 279–300; DOI: 10.1016/S0021-9614(02)00359-2
45. Kinart C. M. The internal structure of binary liquid mixtures DMSO + water // *Military Pharmacy and Medicine*, 2011, 3, 7 – 12
46. Wallace V. M., Dhumal N. R., Zehentbauer F. M., Kim H. J., Kiefer J. Revisiting the Aqueous Solutions of Dimethyl Sulfoxide by Spectroscopy in the Mid- and Near-Infrared: Experiments and Car–Parrinello Simulations // *J. Phys. Chem. B* 2015, 119, 14780–14789; DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09196
47. Wong D. B., Sokolowsky K. P., El-Barghouthi M. I., Fenn E. E., Giammanco C. H., Sturlaugson A. L., Fayer M. D. Water Dynamics in Water/DMSO Binary Mixtures // *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 5479–5490; DOI: 10.1021/jp301967e
48. Guang Y., Masaaki W., Toshiyuki T. A local solvent structure study on 1,4-dioxane-water binary mixtures by total isotropic Rayleigh light scattering method // *Journal of Molecular Liquids*, 2001, 94, 273–282; DOI: 10.1016/S0167-7322(01)00275-6
49. Takamuku T., Yamaguchi A., Tabata M., Nishi N., Yoshida K., Wakita H., Yamaguchi T. Structure and dynamics of 1,4-dioxane-water binary solutions studied by X-ray diffraction, mass spectrometry, and NMR relaxation // *Journal of Molecular Liquids*, 1999, 83, 163-177; DOI: 10.1016/S0167-7322(99)00083-5
50. Bako I., Palinkas G., Dore J. C., Fischer H. E. Structural studies of a water-dioxane mixture by neutron diffraction with hydrogen-deuterium substitution // *Chemical Physics Letters*, 1999, 303, 315–319; DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00079-2
51. Petersen R. Interactions in the binary liquid system N,N-dimethylacetamide-water: viscosity and density // *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, 1, 184–185; DOI: 10.1021/j100830a518

52. Smirnova N.N., Tsvetkova L.Ya., Bykova T.A., Marcus Y. Thermodynamic properties of N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide // *J. Chem. Thermodynamics*, 2007, 39, 1508–1513; DOI: 10.1016/j.jct.2007.02.009
53. Catalan J., Diaz C., Garcia-Blanco F. Characterization of Binary Solvent Mixtures of DMSO with Water and Other Cosolvents // *J. Org. Chem.* 2001, 66, 5846-5852; DOI: 10.1021/jo010415i
54. Ouerfelli N., Kouissi T., Iulian O. The Relative Reduced Redlich-Kister and Herraez equations for correlation viscosities of 1,4-dioxane + water mixtures at temperatures from 293.15 K to 323.15 K. // *Journal of Solution Chemistry*, 2010, 39, 1, 57-75; DOI: 10.1007/s10953-009-6484-2
55. Aminabhavi T. M., Gopalakrishna B. Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylacetamide, Acetonitrile, Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, 1,4-Dioxane, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data* 1995,40, 856-861; DOI: 10.1021/je00020a026
56. Rohdewald P., Moldner M. Dielectric Constants of Amide-Water Systems // *The Journal of Physical Chemistry*, 1973, 77, 3, 373-377; DOI: 10.1021/j100622a014
57. Mayer U., Gerger W., Gutmann V. NMR-Spectroscopie Studies on Solvent Electrophilie Properties, Part II: Binary Aqueous and Non Aqueous Solvent Systems // *Monatshefte fur Chem*, 1977, 108, 489-498; DOI: 10.1007/BF00902004
58. Cibulka I., Fontaine JC., Sosnkowska-Kehiaian K., Kehiaian H.V. Heat of Mixing and Solution of Dimethyl sulfoxide C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> 1,4-Dioxane (HMSD1111, LB3966\_H). (2012), in: *Binary Liquid Systems of Nonelectrolytes III. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)*, vol. 26C. Springer, Berlin, Heidelberg
59. Omota L.-M., Iulian Olga, Omota F., Ciocirlan O. Densities and derived properties of water, 1,4-dioxane and dimethylsulfoxide binary and ternary systems at temperatures from 293.15 K to 313.15 K // *Revue Roumaine de Chimie*, 2009, 54(1), 63–73

60. Syal V. K., Chauhan S., Kumari U. Ultrasonic velocity of binary mixtures of acetone and dioxane with dimethylsulphoxide as one component // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2005, 43, 844-848
61. Wohlfarth C. Viscosity of the mixture (1) 1,4-dioxane; (2) N,N-dimethylacetamide. (2008) in: Lechner M. (eds) Supplement to IV/18. *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)*, vol 25. Springer, Berlin, Heidelberg
62. Y. Imazaki, H. Nakamura, K. Ozutsumi (2015): X-ray structural studies on microscopic mixing in binary mixtures of dimethyl sulphoxide with acetonitrile and N,N-dimethylformamide, *Physics and Chemistry of Liquids*, DOI: 10.1080/00319104.2015.1074048
63. Das D., Barhoumi Z., Dhouibi N., Sanhoury M.A.M.K., Ouerfelli N. The reduced Redlich–Kister equations for correlating volumetric and viscometric properties of N,N-dimethylacetamide and dimethylformamide binary mixtures at temperatures from 298.15 to 318.15K // *Physics and Chemistry of Liquids*, 2012, 50, 6, 712–734; DOI: 10.1080/00319104.2012.713553
64. Marcus Y. On enthalpies of hydration, ionization potentials, and the softness of ions // *Thermochemica Acta*, 1986, 104, 389-394; DOI: 10.1016/0040-6031(86)85213-3
65. Marcus Y. Gibbs Energies of Transfer of Anions from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents // *Chem. Rev.*, 2007, 107, 3880-3897; DOI: 10.1021/cr068045r
66. Marcus Y. The Thermodynamics of Solvation of Ions Part 2.-The Enthalpy of Hydration at 298.15 K // *Faraday Trans.*, 1987, 83, 339-349; DOI: 10.1039/F19878300339
67. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. Gibbs Energies of Transfer of Cations from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents // *Chemical Reviews*, 2000, 100, 3, 819-852; DOI: 10.1021/cr980144k
68. Marcus Y., Kamlet M. J., Tafts R. W. Linear Solvation Energy Relationships. Standard Molar Gibbs Free Energies and Enthalpies of Transfer of Ions from Water

- into Nonaqueous Solvents // *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 3613-3622; DOI: 0.1021/j100323a057
69. Marcus Y. The Softness Parameters of Ions. Prediction of the Occurrence of Miscibility Gaps in Molten Salt Mixtures // *Israel Journal of Chemistry*, 1972, 10, 659 – 683; DOI: 10.1002/ijch.197200065
70. А.О. Горбунов. Равновесие раствор-твердая фаза в тройных водно-органических системах, содержащих соли переходных металлов // Диссертация на соискание кандидата химических наук, СПбГУ, Санкт-Петербург, 2017.
71. Sreekumar T.K., Kalidas C. Preferential Solvation of Some Copper (II) Salts in Dioxane-Dimethylsulphoxide (DMSO) Mixtures // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1994, 98, 102-106; DOI: 10.1002/bbpc.19940980114
72. Ohtaki H. Ionic Solvation in Aqueous and Nonaqueous Solutions // *Monatshefte fuer Chemie*, 2001, 132, 11, 1237-1268; DOI: 10.1007/s007060170016
73. Marcus Y. Preferential solvation of ions in mixed solvents. 6: Univalent anions in aqueous organic solvents according to the inverse Kirkwood–Buff integral (IKBI) approach // *J. Chem. Thermodynamics*, 2007, 39, 1338–1345; DOI: 10.1016/j.jct.2007.04.003
74. Hay R.W., Albedyhl S., Lightfoot, P. The crystal structure of  $[\text{Ni}(\text{dmf})_6][\text{NiCl}_4]$  and comments on the hydrolysis of coordinated amides and peptides in metal complexes // *Transition Metal Chemistry*, 1998, 23, 257; DOI: 10.1023/A:1015744413792
75. Savinkina E.V., Zamilatskov I.A., Kuzovlev A.S., Albov D.V., Golubev D.V., Chernyshev V.V. Zinc and cadmium iodide complexes with (thio)amides: transformations of formamide complexes and effects of substitution on structure and bonding // *Polyhedron*, 2013, DOI:10.1016/j.poly.2013.11.024
76. Swank D. D., Landee C. P., Willett R. D. Crystal structure and magnetic susceptibility of copper (II) chloride tetramethylsulfoxide  $[\text{CuCl}_2(\text{TMSO})]$  and copper (II) chloride monodimethylsulfoxide  $[\text{CuCl}_2(\text{DMSO})]$ : Ferromagnetic spin-

- ½ Heisenberg linear chains // *Phys. Rev. B*, 1979, 20, 2154-2162; DOI: 10.1103/PhysRevB.20.2154
77. Cotton F.A., Francias R., Horrock W.D. Sulfoxides as ligands. 11. The infrared spectra of some dimethyl sulfoxide complexes // *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, 10, 1534–1536; DOI: 10.1021/j100839a046
78. Starova G. L., Spektor K. K., Skripkin Yu. M. Structure of Copper Dihalide-1,4-Dioxane-Water Mixed Solvates // *Russian Journal of General Chemistry*, 2011, 81, 9, 1768–1771; DOI: 10.1134/S1070363211090052
79. Barnes J. C., Weakley T. J. R. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem*, 1977, 33, 921
80. Suzuki H., Fukushima N., Ishiguro S. Structures of Zine(II) and Copper(II) Chloride N,N-Dimethylformamide Solvates // *Acta Cryst.* (1991). C47, 1838-1842; DOI: 10.1107/SO108270191002937
81. Lavrentiev I. P., Korableva L. G., Lavrentieva E. A., Nifontova G. A., Khidekel M. L., Gusakovskaya I. G., Larkina T. I., Arutyunian L. D., Filipenko O. S., Ponomarev V. I., Atovmyan L. O. Liquid Phase Oxidation of Transition Metals. Part 6. Iron and Copper Complexes containing Dimethylsulphoxide, Dimethylformamide, and Acetonitrile. Anomalous States of Ligands // *Transition Met. Chem.*, 1980, 5, 193-200; DOI: 10.1007/BF01396911
82. Zhang Q.-W., Wena Y.-H., Feng Y.-L. Catena-Poly[[aquachlorodimethylformamidocopper(II)]-1-chloro] // *Acta Cryst.*, 2006, E62, m962–m964; DOI: 10.1107/S160053680601138X
83. Cambridge Crystallography Structural Database, структурные данные № 791824
84. Armanasco N. L., Baker M. V., Brown D. H., Harrowfield J. M., Skelton B. W., White A. H. Solvent roles in metal ion coordination: the NiCl<sub>2</sub> O-solvates, NiCl<sub>2</sub>\*4MeOH, NiCl<sub>2</sub>\*2MeOH\*0.5dioxan and NiCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O\*2dioxan // *Inorganica Chimica Acta*, 2004, 357, 4562–4567; DOI: 10.1016/j.ica.2004.07.012

85. Schott H., Lynch C. C. The Ternary Systems Cobalt Chloride-Dioxane-Water and Nickel Chloride-Dioxane-Water at 25°C. // *J. Chem. Eng. Data*, 1966, 11, 2, 215–221; DOI: 10.1021/je60029a027
86. Ahuja I.S., Rastogi P. Dioxan complexes of cadmium(II) halides // *J. inorg, nucl. Chem.*, 1969, 31, 3690-3692; DOI: 10.1016/0022-1902(69)80365-9
87. Barnes J. C., Sesay L. J. Crystal structures of dibromobis(1,4-dioxan)nickel(II) and dibromo(1,4-dioxan)cadmium(II). Layer structures with facile spippage between layers// *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 1977, 13, 3–4, 153-156; DOI: 10.1016/0020-1650(77)80085-8
88. J.-Q.Wang, R.-J. Du, W. Wang, C.-J. Luan, Cheng Guo. Poly[di-12-chlorido-12-(1,4-dioxane2O:O)-cadmium(II)] // *Acta Cryst.*, 2010, E66, m1682; doi:10.1107/S1600536810048634
89. Bull M. E. Amides as Ligands. I. Metallic Complexes of N,N-Dimethylacetamide // *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 2, 303–306; DOI: 10.1021/ic50006a016
90. Nieuwenhuyzen M., Wilkins C. J. Crystal Structures and Significance of Complexes formed Between Cadmium Bromide and Dimethyl Sulfoxide // *Dalton Trans.*, 1993, 0, 2673-2681; DOI: 10.1039/DT9930002673
91. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. // Издательство «Профессионал», Спб., 2004, 2007.
92. А.А. Фурман. Неорганические хлориды (химия и технология). // Издательство «Химия», Москва, 1980.
93. Ю.Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. // Издательство «Химия», Москва, 1971.
94. Sheldrick G.M. // *Acta Cryst. A.*, 2008, 64, 112; DOI: 10.1107/S0108767307043930
95. Sheldrick G.M. // *Acta Cryst. C.*, 2015, 71, 3, DOI: 10.1107/s2053229614024218
96. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.*, 2009, 42, 339; DOI: 10.1107/S0021889808042726



97. Bondi A. Van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 3, 441–451; DOI: 10.1021/j100785a001
98. Н.А. Цырульников. Равновесие раствор-твёрдая фаза в тройных водно-органических системах, содержащих хлорид никеля // Магистерская диссертация, СПбГУ, Санкт-Петербург, 2014.
99. Lotze S., Groot C. C. M., Vennehaug C., Bakker H. J. Femtosecond Mid-Infrared Study of the Dynamics of Water Molecules in Water–Acetone and Water–Dimethyl Sulfoxide Mixtures // *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119, 5228–5239; DOI: 10.1021/jp512703w
100. Wang W., Ji B., Zhang Y. Chalcogen Bond: A Sister Noncovalent Bond to Halogen Bond // *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 28, 8132–8135; DOI: 10.1021/jp904128b
101. Bobicz D., Kristiansson O., Persson I. Reactivity of five- and six-coordinated solvates. A complex formation and crystallographic study of the nickel(II) bromide and iodide systems in dimethyl sulfoxide and N,N'-dimethylpropyleneurea // *Dalton Trans.*, 2002, 23, 4201–4205; DOI: 10.1039/B204128F
102. P. Olshin, M. Kashina, O. Myasnikova, A. Gorbunov, N. Bogachev, V. Kompanets, S. V. Chekalin, V. Kochemirovsky, M. Skripkin, A. S. Mereshchenko. 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 // *Chemical Physics*, 2018, Vol. 503, pp. 14–19; DOI: 10.1016/j.chemphys.2018.01.020.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1. Диаграммы равновесия раствор – твердая фаза в тройных системах, содержащих соли меди, никеля и кадмия и смешанный растворитель при 25<sup>0</sup>С.<sup>1</sup>

### 1.1. Система NiCl<sub>2</sub> – DMSO – DMA

Мольная доля DMA	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	3,54	0	[Ni(DMSO) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]
0,05	4,04	-0,17	
0,1			
0,15	2,63	1,90	
0,2	2,21	2,65	
0,25	1,87	3,32	
0,3	1,97	3,55	
0,35	1,59	4,26	
0,4	1,63	4,55	
0,45	1,19	5,32	
0,5	1,47	5,37	
0,55	1,03	6,14	
0,6	1,09	6,41	
0,65	1,04	6,79	
0,7	0,87	7,29	
0,75	0,50	7,99	
0,8	1,16	7,66	
0,85			
0,9	3,24	6,24	
0,95			[Ni(DMA) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]
1	10,14	0	

<sup>1</sup> В каждой таблице: S – средняя экспериментально определенная концентрация солевого компонента в насыщенном растворе, моль / 100 моль растворителя; Δ – разность между расчётными значениями растворимости для гипотетической аддитивной изотермы и соответствующими экспериментально полученными значениями (положительные значения соответствуют высаливанию солевого компонента, отрицательные – всаливанию).

## 1.2. Система NiCl<sub>2</sub> – DMSO – DX

Мольная доля DX	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	3,54	0	[Ni(DMSO) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]
0,05			
0,1	3,20	-0,01	
0,15			
0,2	2,12	0,71	
0,25	1,70	0,96	
0,3	1,32	1,16	
0,35	0,87	1,43	
0,4	0,56	1,56	
0,45	0,49	1,46	
0,5	0,23	1,54	
0,55	0,20	1,39	
0,6	0,17	1,25	
0,65	0,14	1,10	
0,7	0,03	1,03	
0,75	0,04	0,84	
0,8	0,01	0,69	
0,85	0,02	0,51	
0,9	0,01	0,35	
0,95			NiCl <sub>2</sub> (DX)
1	0,00	0	

### 1.3. Система CuCl<sub>2</sub> – DMSO – DMA

Мольная доля DMA	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	0,97	0	{ CuCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> } <sub>n</sub>
0,05			
0,1	0,91	2,46	
0,15			
0,2	0,75	5,03	
0,25			
0,3	0,69	7,49	
0,35			
0,4	0,58	10,00	
0,45			
0,5	0,45	12,54	
0,55			
0,6	0,41	14,98	
0,65			
0,7	0,37	17,42	
0,75	0,37	18,63	
0,8	0,39	19,81	
0,85			
0,9	0,75	21,85	
0,95			CuCl <sub>2</sub> (DMA)
1	25,00	0	

#### 1.4. Система $\text{CuCl}_2 - \text{DMSO} - \text{DX}$

Мольная доля DX	S	$\Delta$	Состав равновесной твердой фазы
0	0,97	0	$\{\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2\}_n$
0,05	0,88	0,05	
0,1	0,77	0,10	
0,15	0,65	0,18	
0,2	0,56	0,22	
0,25	0,45	0,28	
0,3	0,39	0,29	
0,35	0,30	0,33	
0,4	0,25	0,34	
0,45	0,19	0,35	
0,5	0,15	0,34	
0,55	0,11	0,33	
0,6	0,09	0,31	
0,65	0,09	0,26	
0,7	0,06	0,24	
0,75	0,04	0,21	
0,8	0,03	0,17	
0,85	0,02	0,13	
0,9	0,01	0,09	
0,95	0,01	0,05	
1	0,01	0	

### 1.5. Система $\text{CuCl}_2 - \text{DMA} - \text{DX}$

Мольная доля DX	S	$\Delta$	Состав равновесной твердой фазы
0	25,40	0	$\text{CuCl}_2(\text{DMA})$
0,05	29,93	-5,80	
0,1	32,55	-9,69	
0,15	24,64	-3,05	
0,2	18,13	2,19	
0,25	17,76	1,29	
0,3	17,35	0,43	
0,35	17,16	-0,65	
0,4	15,05	0,19	
0,45	11,82	2,15	
0,5	11,20	1,50	
0,55	8,20	3,23	
0,6	5,97	4,19	
0,65	5,24	3,65	
0,7	3,50	4,12	
0,75	2,50	3,85	
0,8	0,69	4,39	
0,85	0,79	3,02	
0,9	0,69	1,85	
0,95	0,11	1,16	
1	0,00	0	

### 1.6. Система CdCl<sub>2</sub> – DMSO – DX

Мольная доля DX	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	21,91	0	{CdCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>1,4</sub> } <sub>n</sub>
0,05	19,09	1,72	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][Cd(DMSO)Cl <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (DX)
0,1	14,53	5,19	
0,15	13,30	5,32	
0,2	10,55	6,98	
0,25	9,18	7,25	
0,3	8,29	7,05	
0,35	6,69	7,55	
0,4	4,58	8,57	
0,45	4,64	7,41	
0,5	2,55	8,41	
0,55	2,40	7,46	
0,6	1,48	7,28	
0,65	1,50	6,17	
0,7	0,58	5,99	
0,75	0,46	5,02	
0,8	0,17	4,21	
0,85	0,13	3,16	
0,9	0,07	2,12	
0,95	0,01	1,09	{CdCl <sub>2</sub> (DX)} <sub>n</sub>
1	0,00	0	

### 1.7. Система CdCl<sub>2</sub> – DMA – DMF

Мольная доля DMF	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	1,80	0	CdCl <sub>2</sub> (DMA)
0,05	1,85	-0,12	
0,1	1,83	-0,17	
0,15	1,73	-0,14	CdCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>x</sub> (DMA) <sub>y</sub>
0,2	1,59	-0,07	
0,25	1,48	-0,04	{CdCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>0.5</sub> (DMA) <sub>0.5</sub> } <sub>n</sub>
0,3	1,45	-0,07	
0,35	1,38	-0,08	
0,4	1,33	-0,10	
0,45	1,40	-0,24	
0,5	1,45	-0,36	
0,55	1,42	-0,40	
0,6	1,35	-0,40	
0,65	1,27	-0,39	{CdCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> } <sub>n</sub>
0,7	1,20	-0,39	
0,75	1,10	-0,37	
0,8	0,98	-0,32	
0,85	0,86	-0,27	
0,9	0,72	-0,20	
0,95	0,57	-0,12	
1	0,38	0	



### 1.8. Система $\text{CdCl}_2 - \text{DMA} - \text{DX}$

Мольная доля DX	S	$\Delta$	Состав равновесной твердой фазы	
0	1,80	0	$\text{CdCl}_2(\text{DMA})$	
0,05	1,12	0,59		
0,1	1,00	0,62		
0,15	0,91	0,62		
0,2	0,61	0,83		
0,25	0,50	0,85		
0,3	0,42	0,84		
0,35	0,40	0,77		
0,4	0,27	0,81		
0,45	0,24	0,75		
0,5	0,17	0,73		
0,55	0,12	0,69		
0,6	0,07	0,65		
0,65	0,08	0,55		$\text{CdCl}_2(\text{DMA})_{0.5}(\text{DX})_{0.5}$
0,7	0,05	0,49		
0,75	0,03	0,42		
0,8	0,05	0,31		
0,85	0,03	0,24		
0,9	0,01	0,17		
0,95	0,01	0,08	$\{\text{CdCl}_2(\text{DX})\}_n$	
1	0,00	0		

### 1.9. Система CdBr<sub>2</sub> – DMSO – DX

Мольная доля DX	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	22,70	0	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdBr <sub>4</sub> ]
0,05	14,64	6,93	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][Cd(DMSO)Br <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (DX)
0,1	12,00	8,43	
0,15	10,54	8,76	
0,2	9,14	9,02	
0,25	8,16	8,87	
0,3	7,33	8,56	
0,35	5,72	9,04	
0,4	4,54	9,08	
0,45	3,48	9,01	
0,5	2,77	8,59	
0,55	2,12	8,10	
0,6	1,49	7,60	
0,65	1,26	6,69	
0,7	0,76	6,06	
0,75	0,33	5,35	
0,8	0,19	4,36	
0,85	0,12	3,29	
0,9	0,23	2,05	
0,95	0,05	1,09	{ CdBr <sub>2</sub> (DX) } <sub>n</sub>
1	0,01	0	

### 1.10. Система $\text{CdBr}_2 - \text{DMA} - \text{DMF}$

Мольная доля DMF	S	$\Delta$	Состав равновесной твердой фазы
0	26,20	0	$\{\text{CdBr}_2(\text{DMA})\}_n$
0,05	26,24	-0,20	
0,1	26,28	-0,40	
0,15	26,81	-1,09	
0,2	27,34	-1,78	
0,25	28,18	-2,77	
0,3	29,01	-3,76	
0,35	29,69	-4,61	
0,4	30,38	-5,45	
0,45	29,30	-4,53	
0,5	28,22	-3,61	
0,55	27,29	-2,84	
0,6	26,36	-2,07	
0,65	25,97	-1,85	
0,7	25,59	-1,62	
0,75	26,11	-2,30	
0,8	26,63	-2,98	$\{\text{CdBr}_2(\text{DMF})\}_n$
0,85	25,10	-1,61	
0,9	23,57	-0,24	
0,95	23,29	-0,12	
1	23,01	0	

### 1.11. Система CdBr<sub>2</sub> – DMSO – H<sub>2</sub>O

Мольная доля DMSO	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	7,64	0	CdBr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
0,05	5,06	3,33	CdBr <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>
0,1	5,40	3,75	
0,15	5,56	4,34	
0,2	6,70	3,95	
0,25	10,12	1,29	
0,3	10,92	1,24	
0,35	13,17	-0,26	
0,4	15,62	-1,95	
0,45	16,46	-2,04	
0,5	19,42	-4,24	
0,55	20,40	-4,47	
0,6	23,68	-7,00	
0,65			
0,7	27,45	-9,26	
0,75	27,92	-8,98	{CdBr <sub>2</sub> (DMSO)(H <sub>2</sub> O)} <sub>n</sub>
0,8	25,99	-6,30	
0,85	24,08	-3,63	
0,9	28,33	-7,13	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdBr <sub>4</sub> ]
0,95	22,39	-0,43	
1	22,71	0	

### 1.12. Система $\text{CdBr}_2 - \text{DMA} - \text{H}_2\text{O}$

Мольная доля DMA	S	$\Delta$	Состав равновесной твердой фазы
0	7,64	0	$\text{CdBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4$
0,05			$\{\text{CdBr}_2(\text{DMA})\}_n$
0,1	2,7	6,79	
0,15			
0,2	3,7	7,63	
0,25	5,2	7,06	
0,3	5,2	7,98	
0,35			
0,4	7,7	7,32	
0,45			
0,5	10,3	6,57	
0,55			
0,6	12,3	6,42	
0,65	14,2	5,44	
0,7	16	4,56	
0,75			
0,8	19,2	3,21	
0,85			
0,9	22	2,25	
0,95			
1	26,1	0	

### 1.13. Система $\text{CdBr}_2 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$

Мольная доля DMF	S	$\Delta$	Состав равновесной твердой фазы
0	7,64	0	$\text{CdBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4$
0,05	1,58	6,83	$\{\text{CdBr}_2(\text{DMF})\}_n$
0,1	1,51	7,67	
0,15	2,30	7,64	
0,2	2,67	8,04	
0,25	3,90	7,59	
0,3	4,88	7,37	
0,35	6,10	6,92	
0,4	7,03	6,76	
0,45	8,29	6,27	
0,5	9,54	5,78	
0,55	11,23	4,87	
0,6	12,91	3,95	
0,65	13,49	4,14	
0,7	14,37	4,03	
0,75	15,94	3,23	
0,8	17,51	2,42	
0,85	19,17	1,54	
0,9	20,37	1,11	
0,95	22,15	0,09	
1	23,01	0	

### 1.14. Система $\text{CdBr}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{DX}$

Мольная доля DX	S	$\Delta$	Состав равновесной твердой фазы
0	7,64	0	$\text{CdBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4$
0,05	0,16	7,09	$\text{CdBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2$
0,1	0,11	6,76	
0,15	0,11	6,38	
0,2	0,10	6,01	
0,25	0,11	5,62	
0,3	0,09	5,26	
0,35	0,10	4,86	
0,4	0,08	4,50	
0,45	0,06	4,14	
0,5	0,06	3,76	
0,55	0,04	3,40	
0,6	0,04	3,02	
0,65	0,03	2,64	
0,7	0,03	2,27	
0,75	0,08	1,83	
0,8	0,03	1,50	
0,85	0,04	1,10	
0,9	0,01	0,75	
0,95			$\{\text{CdBr}_2(\text{DX})\}_n$
1	0,00	0	

### 1.15. Система CdI<sub>2</sub> – DMSO – DMA

Мольная доля DMA	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	20,07	0	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdI <sub>4</sub> ]
0,05	21,94	-1,36	
0,1	23,80	-2,72	
0,15	30,90	-9,31	
0,2	38,00	-15,90	
0,25	37,30	-14,70	[Cd(DMSO) <sub>2</sub> (DMA) <sub>4</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
0,3	36,00	-12,89	
0,35	35,10	-11,48	
0,4	34,20	-10,08	
0,45	33,40	-8,77	
0,5	32,60	-7,47	
0,55	32,09	-6,45	
0,6	31,58	-5,43	
0,65	31,37	-4,71	
0,7	31,15	-3,99	
0,75	31,50	-3,83	
0,8	31,85	-3,68	
0,85	32,25	-3,57	
0,9	31,40	-2,21	
0,95	30,80	-1,11	
1	30,20	0	



### 1.16. Система CdI<sub>2</sub> – DMSO – DMF

Мольная доля DMF	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	20,07	0	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdI <sub>4</sub> ]
0,05	21,77	-1,15	
0,1	23,46	-2,30	
0,15	25,38	-3,68	
0,2	27,30	-5,06	
0,25	30,45	-7,67	
0,3	33,60	-10,27	
0,35	33,25	-9,38	
0,4	32,90	-8,49	
0,45	33,73	-8,77	
0,5	34,55	-9,05	
0,55	35,56	-9,52	
0,6	36,57	-9,98	
0,65	37,84	-10,71	
0,7	39,10	-11,43	[Cd(DMF) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
0,75	37,93	-9,71	
0,8	36,75	-7,99	
0,85	35,68	-6,37	
0,9	34,60	-4,76	
0,95	32,77	-2,38	
1	30,93	0	

### 1.17. Система CdI<sub>2</sub> – DMSO – DX

Мольная доля DX	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	20,07	0	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdI <sub>4</sub> ]
0,05	17,77	1,30	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][Cd(DMSO)l <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (DX)
0,1	16,46	1,60	
0,15	15,32	1,74	
0,2	14,41	1,65	
0,25	13,66	1,40	
0,3	13,11	0,94	
0,35	12,52	0,53	
0,4	12,03	0,02	
0,45	11,86	-0,82	
0,5	11,94	-1,90	
0,55	9,47	-0,43	
0,6	4,57	3,46	
0,65			
0,7	1,26	4,77	
0,75			
0,8	0,62	3,40	
0,85			
0,9	1,06	0,96	
0,95	0,84	0,17	
1	0,01	0	{CdI <sub>2</sub> (DX)} <sub>n</sub>

### 1.18. Система CdI<sub>2</sub> – DMA – DMF

Мольная доля DMF	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	30,20	0	[Cd(DMA) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
0,05	30,50	-0,27	
0,1	31,64	-1,37	
0,15	32,80	-2,49	
0,2	34,26	-3,92	
0,25	36,00	-5,62	
0,3	33,90	-3,48	[Cd(DMA) <sub>4</sub> (DMF) <sub>2</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
0,35	32,67	-2,22	
0,4	32,22	-1,73	
0,45	32,74	-2,21	
0,5	33,73	-3,17	
0,55	34,51	-3,91	[Cd(DMA) <sub>2</sub> (DMF) <sub>4</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
0,6	33,19	-2,56	
0,65	32,00	-1,33	
0,7	31,40	-0,69	
0,75	31,60	-0,86	
0,8	32,73	-1,95	
0,85	36,54	-5,72	[Cd(DMF) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
0,9	32,62	-1,77	
0,95	31,20	-0,31	
1	30,93	0	

### 1.19. Система CdI<sub>2</sub> – DMA – DX

Мольная доля DX	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы	
0	30,2	0	[Cd(DMA) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]	
0,05	28,9	-0,21		
0,1	28,1	-0,92		
0,15	27,4	-1,73		
0,2	26,1	-1,94		
0,25	25,6	-2,95		
0,3	26,2	-5,06		
0,35	24,2	-4,57		
0,4	24,2	-6,08		
0,45	22,1	-5,49		
0,5	20,9	-5,80		{CdI <sub>2</sub> (DX)} <sub>n</sub>
0,55	18,3	-4,70		
0,6	16,05	-3,96		
0,65	13,9	-3,32		
0,7	11,87	-2,80		
0,75	9,6	-2,04		
0,8	7,56	-1,51		
0,85	3	1,54		
0,9	2,97	0,06		
0,95	0,8	0,72		
1	0,01	0		

### 1.20. Система CdI<sub>2</sub> – DMSO – H<sub>2</sub>O

Мольная доля DMSO	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	4,26	0	CdI <sub>2</sub>
0,05			[Cd(DMSO)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>
0,1	5,43	0,56	
0,15			
0,2	6,9	0,83	
0,25			
0,3	10,12	-0,66	
0,35	20	-9,67	
0,4	19,6	-8,40	
0,45			
0,5	20,3	-7,37	
0,55			
0,6	21,6	-6,94	
0,65			
0,7	24,5	-8,10	
0,75			
0,8	28,2	-10,07	
0,85	30	-11,00	[Cd(DMSO) <sub>6</sub> ][CdI <sub>4</sub> ]
0,9	26,2	-6,33	
0,95			
1	21,6	0	

### 1.21. Система CdI<sub>2</sub> – DMA – H<sub>2</sub>O

Мольная доля DMA	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	4,26	0	CdI <sub>2</sub>
0,05	7,21	-1,66	
0,1	9,53	-2,67	
0,15	12,62	-4,47	
0,2	15,84	-6,39	
0,25	22,58	-11,84	
0,3	32,81	-20,77	
0,35	25,35	-12,01	
0,4	30,76	-16,13	
0,45	33,03	-17,09	
0,5	24,05	-6,82	[Cd(DMA) <sub>6</sub> ][Cd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]
0,55			
0,6	19,10	0,72	
0,65	20,74	0,38	
0,7	22,37	0,05	
0,75	24,97	-1,26	
0,8	27,33	-2,32	
0,85	28,64	-2,34	
0,9	29,96	-2,36	
0,95	30,08	-1,18	
1	30,20	0	

### 1.22. Система $\text{CdI}_2 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$

Мольная доля DMF	S	$\Delta$	Состав равновесной твердой фазы
0	4,26	0	$\text{CdI}_2$
0,05	7,72	-2,12	
0,1	8,93	-2,00	
0,15	10,69	-2,43	
0,2	12,52	-2,93	
0,25	15,24	-4,31	
0,3	17,93	-5,67	
0,35	20,97	-7,38	
0,4	19,92	-5,00	
0,45	26,70	-10,44	$[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$
0,5	21,10	-3,51	
0,55	21,11	-2,18	
0,6	22,00	-1,74	
0,65	22,73	-1,14	
0,7	23,93	-1,00	
0,75	25,03	-0,77	
0,8	26,11	-0,52	
0,85	27,64	-0,71	
0,9	28,74	-0,48	
0,95	30,90	-1,31	
1	30,93	0	

### 1.23. Система $\text{CdI}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{DX}$

Мольная доля DX	S	$\Delta$	Состав равновесной твердой фазы
0	4,26	0	$\text{CdI}_2$
0,05	1,50	2,55	$\{\text{CdI}_2(\text{DX})\}_n$
0,1	0,38	3,46	
0,15	0,68	2,94	
0,2	1,07	2,34	
0,25	1,49	1,71	
0,3	1,87	1,12	
0,35	2,15	0,63	
0,4	2,46	0,10	
0,45	2,37	-0,02	
0,5	2,32	-0,19	
0,55	2,12	-0,20	
0,6	1,93	-0,22	
0,65	1,58	-0,08	
0,7	1,30	-0,01	
0,75	1,02	0,06	
0,8	0,76	0,10	
0,85	0,39	0,26	
0,9	0,21	0,23	
0,95			
1	0,01	0	



### 1.24. Система $\text{CdSO}_4 - \text{DMSO} - \text{H}_2\text{O}$

Мольная доля DMSO	S	$\Delta$	Состав равновесной твердой фазы
0	7,06	0	$\text{CdSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{8/3}$
0,05			$\text{CdSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$
0,1	4,24	2,12	
0,15	2,30	3,71	
0,2	1,17	4,49	
0,25			
0,3	0,25	4,72	
0,35			
0,4	0,08	4,19	
0,45			
0,5	0,30	3,27	
0,55			
0,6	0,38	2,50	
0,65			
0,7	0,26	1,92	
0,75			
0,8	0,14	1,34	
0,85			
0,9	0,09	0,69	
0,95			
1	0,09	0	

### 1.25. Система CdSO<sub>4</sub> – DMA – H<sub>2</sub>O

Мольная доля DMA	S	Δ	Состав равновесной твердой фазы
0	7,06	0	CdSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8/3</sub>
0,05	4,08	2,62	CdSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
0,1	1,71	4,64	
0,15	0,70	5,30	
0,2	0,16	5,48	
0,25	0,06	5,23	
0,3	0,01	4,93	
0,35	0,01	4,58	
0,4	0,01	4,23	
0,45	0,01	3,87	
0,5	0,02	3,51	
0,55	0,02	3,16	
0,6	0,01	2,82	
0,65	0,06	2,41	CdSO <sub>4</sub>
0,7	0,01	2,11	
0,75	0	1,76	
0,8	0	1,41	
0,85	0	1,06	
0,9	0	0,71	
0,95			
1	0	0	

### 1.26. Система $\text{CdSO}_4 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$

Мольная доля DMF	S	$\Delta$	Состав равновесной твердой фазы
0	7,06	0	$\text{CdSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{8/3}$
0,05	5,40	1,30	$\text{CdSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$
0,1	2,33	4,02	
0,15	0,66	5,34	
0,2	0,29	5,35	
0,25			
0,3	0,08	4,86	
0,35	0,01	4,57	
0,4			
0,45	0,01	3,87	
0,5	0,02	3,51	
0,55	0,00	3,17	
0,6	0,00	2,82	
0,65	0,01	2,46	
0,7	0,02	2,10	
0,75			$\text{CdSO}_4$
0,8	0,01	1,40	
0,85	0,01	1,05	
0,9	0,01	0,70	
0,95	0,01	0,35	
1	0	0	

### 1.27. Система $\text{CdSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{DX}$ \*

Мольная доля DX	S	$\Delta$	Состав равновесной твердой фазы
0	7,06	0	$\text{CdSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{8/3}$
<b>0,05</b>	<b>0,45</b>	<b>6,25</b>	$\text{CdSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$
<b>0,1</b>	<b>0,40</b>	<b>5,95</b>	
<b>0,15</b>	<b>0,46</b>	<b>5,54</b>	
<b>0,2</b>	<b>0,07</b>	<b>5,58</b>	$\text{CdSO}_4$
<b>0,25</b>	<b>0,03</b>	<b>5,27</b>	
<b>0,3</b>	<b>0,01</b>	<b>4,93</b>	
0,35	0,01	4,58	
0,4	0,01	4,23	
0,45	0,01	3,87	
0,5	0	3,52	
0,55	0	3,17	
0,6	0	2,82	
0,65	0	2,47	
0,7	0	2,11	
0,75	0	1,76	
0,8	0	1,41	
0,85	0		
0,9	0	0,71	
0,95	0		
1	0	0	

\* - Область образования трехфазной системы (область расслаивания) выделена полужирным шрифтом

Приложение 2. Кристаллографические параметры сольватов по данным рентгеноструктурного анализа (РСА)

Все данные были оформлены автоматически с помощью программы Olex2.

2.1. Сольват {CdI<sub>2</sub>(DMF)}<sub>n</sub>

Кристаллографические параметры	
Формула	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NOCdI <sub>2</sub>
Молярная масса	439.30
Температура/К	100 (2)
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	4.2409(2)
b/Å	18.1529(10)
c/Å	11.1582(5)
α/°	90.00
β/°	93.976(5)
γ/°	90.00
Объем/Å <sup>3</sup>	856.95(7)
Z	4
ρ <sub>расч</sub> МГ/ММ <sup>3</sup>	3.405
R-фактор	R <sub>1</sub> = 0.0393, wR <sub>2</sub> = 0.0612

Длины связей						
Атом	Атом	Длина/Å		Атом	Атом	Длина/Å
И1	Cd1 <sup>1</sup>	3.0942(6)		Cd1	I2 <sup>4</sup>	2.9310(6)
И1	Cd1 <sup>2</sup>	3.0168(6)		Cd1	O1	2.276(4)
И1	Cd1	2.9321(6)		O1	C1	1.262(8)
I2	Cd1 <sup>3</sup>	2.9309(6)		N1	C1	1.310(8)
I2	Cd1	2.8935(6)		N1	C2	1.457(8)
Cd1	И1 <sup>2</sup>	3.0168(6)		N1	C3	1.463(8)
Cd1	И1 <sup>1</sup>	3.0942(6)				

<sup>1</sup>-X,1-Y,1-Z; <sup>2</sup>1-X,1-Y,1-Z; <sup>3</sup>1+X,+Y,+Z; <sup>4</sup>-1+X,+Y,+Z

Валентные углы								
Атом	Атом	Атом	Угол/°		Атом	Атом	Атом	Угол/°
Cd1 <sup>1</sup>	И1	Cd1 <sup>2</sup>	87.883(17)		I2 <sup>4</sup>	Cd1	И1	95.730(19)
Cd1	И1	Cd1 <sup>2</sup>	93.851(17)		I2	Cd1	I2 <sup>4</sup>	93.455(19)
Cd1	И1	Cd1 <sup>1</sup>	91.648(17)		O1	Cd1	И1	164.55(12)
Cd1	I2	Cd1 <sup>3</sup>	93.455(19)		O1	Cd1	И1 <sup>1</sup>	84.71(12)
И1	Cd1	И1 <sup>1</sup>	88.352(17)		O1	Cd1	И1 <sup>2</sup>	79.83(11)
И1	Cd1	И1 <sup>2</sup>	86.149(17)		O1	Cd1	I2	95.60(11)
И1 <sup>1</sup>	Cd1	И1 <sup>2</sup>	87.883(17)		O1	Cd1	I2 <sup>4</sup>	90.28(12)
I2	Cd1	И1 <sup>1</sup>	90.250(17)		C1	O1	Cd1	123.7(4)
I2 <sup>4</sup>	Cd1	И1 <sup>1</sup>	174.04(2)		C1	N1	C2	121.1(6)

I2 <sup>4</sup>	Cd1	I1 <sup>2</sup>	88.058(17)		C1	N1	C3	121.2(6)
I2	Cd1	I1 <sup>2</sup>	175.20(2)		C2	N1	C3	117.6(5)
I2	Cd1	I1	98.221(19)		O1	C1	N1	123.2(6)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z; <sup>2</sup>-X,1-Y,1-Z; <sup>3</sup>1+X,+Y,+Z; <sup>4</sup>-1+X,+Y,+Z

## 2.2. Сольват [Cd(DMF)<sub>6</sub>][Cd<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]

Кристаллографические параметры	
Формула	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cd <sub>1.5</sub> I <sub>3</sub>
Молярная масса	768.59
Температура/К	100 (2)
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a/Å	9.2272(8)
b/Å	11.5875(10)
c/Å	11.8841(11)
α/°	117.968(9)
β/°	92.053(7)
γ/°	102.100(8)
Объем/Å <sup>3</sup>	1084.01(16)
Z	2
ρ <sub>расч</sub> МГ/ММ <sup>3</sup>	2.355
R-фактор	R <sub>1</sub> = 0.0485, wR <sub>2</sub> = 0.0721

Длины связей						
Атом	Атом	Длина/Å		Атом	Атом	Длина/Å
Cd1	O1 <sup>1</sup>	2.283(4)		O2	C4	1.238(6)
Cd1	O1	2.283(4)		O3	C7	1.234(7)
Cd1	O2	2.271(3)		N1	C3	1.457(7)
Cd1	O2 <sup>1</sup>	2.271(3)		N1	C1	1.324(7)
Cd1	O3 <sup>1</sup>	2.251(4)		N1	C2	1.456(6)
Cd1	O3	2.251(4)		N2	C4	1.330(6)
I2	Cd2	2.8554(7)		N2	C5	1.444(7)
I2	Cd2 <sup>2</sup>	2.8443(5)		N2	C6	1.471(7)
Cd2	I2 <sup>2</sup>	2.8443(5)		N3	C7	1.304(7)
Cd2	I3	2.7202(7)		N3	C9	1.443(8)
Cd2	I1	2.7293(6)		N3	C8	1.466(7)
O1	C1	1.243(6)				

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z; <sup>2</sup>-X,-Y,1-Z

Валентные углы								
Атом	Атом	Атом	Угол/°		Атом	Атом	Атом	Угол/°
O1	Cd1	O1 <sup>1</sup>	179.999(2)		I3	Cd2	I1	118.06(2)
O2	Cd1	O1	88.95(12)		I1	Cd2	I2	106.21(2)

O2 <sup>1</sup>	Cd1	O1	91.05(12)		I1	Cd2	I2 <sup>2</sup>	110.441(17)
O2 <sup>1</sup>	Cd1	O1 <sup>1</sup>	88.95(12)		C1	O1	Cd1	119.8(4)
O2	Cd1	O1 <sup>1</sup>	91.05(12)		C4	O2	Cd1	130.8(4)
O2 <sup>1</sup>	Cd1	O2	179.999(1)		C7	O3	Cd1	120.2(3)
O3 <sup>1</sup>	Cd1	O1 <sup>1</sup>	86.79(14)		C3	N1	C2	116.7(5)
O3	Cd1	O1 <sup>1</sup>	93.21(14)		C1	N1	C3	121.9(5)
O3 <sup>1</sup>	Cd1	O1	93.21(14)		C1	N1	C2	121.4(5)
O3	Cd1	O1	86.80(14)		C4	N2	C5	121.1(5)
O3	Cd1	O2 <sup>1</sup>	95.46(13)		C4	N2	C6	122.0(5)
O3 <sup>1</sup>	Cd1	O2 <sup>1</sup>	84.54(13)		C5	N2	C6	116.9(4)
O3 <sup>1</sup>	Cd1	O2	95.46(13)		C7	N3	C9	122.7(5)
O3	Cd1	O2	84.54(13)		C7	N3	C8	120.0(5)
O3 <sup>1</sup>	Cd1	O3	180.0		C9	N3	C8	117.0(5)
Cd2 <sup>2</sup>	I2	Cd2	84.020(17)		O3	C7	N3	124.4(5)
I2 <sup>2</sup>	Cd2	I2	95.980(17)		O2	C4	N2	123.6(6)
I3	Cd2	I2	113.672(19)		O1	C1	N1	124.2(6)
I3	Cd2	I2 <sup>2</sup>	110.23(2)					

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z; <sup>2</sup>-X,-Y,1-Z

Торсионные углы				
A	B	C	D	Угол/°
Cd1	O1	C1	N1	177.1(5)
Cd1	O2	C4	N2	-176.2(4)
Cd1	O3	C7	N3	177.5(4)
Cd2 <sup>1</sup>	I2	Cd2	I2 <sup>1</sup>	0.0
Cd2 <sup>1</sup>	I2	Cd2	I3	-115.18(2)
Cd2 <sup>1</sup>	I2	Cd2	I1	113.34(2)
O1 <sup>2</sup>	Cd1	O1	C1	-99(13)
O1	Cd1	O2	C4	-99.5(5)
O1 <sup>2</sup>	Cd1	O2	C4	80.5(5)
O1 <sup>2</sup>	Cd1	O3	C7	33.0(4)
O1	Cd1	O3	C7	-147.0(4)
O2	Cd1	O1	C1	-30.3(4)
O2 <sup>2</sup>	Cd1	O1	C1	149.7(4)
O2 <sup>2</sup>	Cd1	O2	C4	-98(11)
O2	Cd1	O3	C7	-57.8(4)
O2 <sup>2</sup>	Cd1	O3	C7	122.2(4)
O3 <sup>2</sup>	Cd1	O1	C1	-125.7(4)
O3	Cd1	O1	C1	54.3(4)
O3	Cd1	O2	C4	173.6(5)
O3 <sup>2</sup>	Cd1	O2	C4	-6.4(5)
O3 <sup>2</sup>	Cd1	O3	C7	-4(26)
C3	N1	C1	O1	0.2(9)
C5	N2	C4	O2	0.3(8)
C9	N3	C7	O3	173.4(5)

C6	N2	C4	O2	-178.5(5)
C2	N1	C1	O1	179.4(5)
C8	N3	C7	O3	0.2(8)

<sup>1</sup>-X,-Y,1-Z; <sup>2</sup>1-X,1-Y,1-Z

### 2.3. Сольват {[Cd(DMA)<sub>6</sub>](Cd<sub>5</sub>I<sub>12</sub>)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>

Кристаллографические параметры	
Формула	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cd <sub>3</sub> I <sub>6</sub>
Молярная масса	1359.97
Температура/К	100(2)
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a/Å	10.2456(4)
b/Å	11.8425(6)
c/Å	13.1871(5)
α/°	88.708(3)
β/°	77.214(3)
γ/°	82.846(4)
Объем/Å <sup>3</sup>	1548.20(11)
Z	2
ρ <sub>расч</sub> МГ/ММ <sup>3</sup>	2.917
R-фактор	R <sub>1</sub> = 0.0570, wR <sub>2</sub> = 0.0489

Длины связей						
Атом	Атом	Длина/Å		Атом	Атом	Длина/Å
I1	Cd3	2.7996(6)		Cd2	I1 <sup>3</sup>	2.8680(4)
I1	Cd2	2.8680(4)		Cd2	I3 <sup>3</sup>	3.0291(4)
I5	Cd4	2.7732(6)		Cd2	I2 <sup>3</sup>	3.1343(4)
I5	Cd3	2.8677(5)		O3	C9	1.233(7)
I6	Cd4 <sup>1</sup>	2.8623(6)		O1	C1	1.252(6)
I6	Cd4	2.8418(6)		O2	C5	1.254(6)
Cd4	I6 <sup>1</sup>	2.8623(6)		N1	C4	1.467(7)
Cd4	I2	2.7202(6)		N1	C1	1.328(7)
Cd1	O3 <sup>2</sup>	2.307(4)		N1	C3	1.467(6)
Cd1	O3	2.307(4)		N2	C5	1.324(7)
Cd1	O1 <sup>2</sup>	2.258(4)		N2	C8	1.466(7)
Cd1	O1	2.258(4)		N2	C7	1.464(7)
Cd1	O2	2.243(4)		C5	C6	1.513(8)
Cd1	O2 <sup>2</sup>	2.243(4)		C1	C2	1.504(8)
I3	Cd3	2.7848(7)		N3	C12	1.455(8)
I3	Cd2	3.0291(4)		N3	C11	1.469(7)
I2	Cd2	3.1343(4)		N3	C9	1.333(7)



Cd3	I4	2.6861(6)		C10	C9	1.509(8)
-----	----	-----------	--	-----	----	----------

<sup>1</sup>1-X,1-Y,2-Z; <sup>2</sup>-X,2-Y,2-Z; <sup>3</sup>1-X,1-Y,1-Z

Валентные углы								
Атом	Атом	Атом	Угол/°		Атом	Атом	Атом	Угол/°
Cd3	I1	Cd2	86.977(15)		I1	Cd2	I3 <sup>3</sup>	89.400(12)
Cd4	I5	Cd3	102.713(18)		I1	Cd2	I3	90.600(12)
Cd4	I6	Cd4 <sup>1</sup>	84.013(17)		I1 <sup>3</sup>	Cd2	I3	89.399(12)
I5	Cd4	I6 <sup>1</sup>	105.63(2)		I1	Cd2	I2	90.453(12)
I5	Cd4	I6	112.152(19)		I1 <sup>3</sup>	Cd2	I2	89.546(12)
I6	Cd4	I6 <sup>1</sup>	95.988(17)		I1 <sup>3</sup>	Cd2	I2 <sup>3</sup>	90.453(12)
I2	Cd4	I5	119.921(19)		I1	Cd2	I2 <sup>3</sup>	89.548(12)
I2	Cd4	I6 <sup>1</sup>	109.959(19)		I3	Cd2	I3 <sup>3</sup>	180.0
I2	Cd4	I6	110.37(2)		I3	Cd2	I2	93.963(11)
O3 <sup>2</sup>	Cd1	O3	180.000(1)		I3 <sup>3</sup>	Cd2	I2	86.037(11)
O1	Cd1	O3 <sup>2</sup>	86.14(15)		I3	Cd2	I2 <sup>3</sup>	86.037(11)
O1 <sup>2</sup>	Cd1	O3 <sup>2</sup>	93.86(15)		I3 <sup>3</sup>	Cd2	I2 <sup>3</sup>	93.962(11)
O1	Cd1	O3	93.86(15)		I2 <sup>3</sup>	Cd2	I2	180.0
O1 <sup>2</sup>	Cd1	O3	86.14(15)		C9	O3	Cd1	143.4(4)
O1	Cd1	O1 <sup>2</sup>	180.0		C1	O1	Cd1	126.2(3)
O2	Cd1	O3	87.70(14)		C5	O2	Cd1	134.0(4)
O2 <sup>2</sup>	Cd1	O3	92.30(14)		C4	N1	C3	116.9(5)
O2 <sup>2</sup>	Cd1	O3 <sup>2</sup>	87.70(14)		C1	N1	C4	118.8(5)
O2	Cd1	O3 <sup>2</sup>	92.30(14)		C1	N1	C3	124.1(5)
O2 <sup>2</sup>	Cd1	O1	94.75(14)		C5	N2	C8	124.4(6)
O2	Cd1	O1	85.25(14)		C5	N2	C7	117.9(5)
O2 <sup>2</sup>	Cd1	O1 <sup>2</sup>	85.25(14)		C7	N2	C8	117.4(5)
O2	Cd1	O1 <sup>2</sup>	94.75(14)		O2	C5	N2	121.0(6)
O2	Cd1	O2 <sup>2</sup>	180.00(19)		O2	C5	C6	121.5(5)
Cd3	I3	Cd2	84.168(14)		N2	C5	C6	117.5(5)
Cd4	I2	Cd2	112.566(16)		O1	C1	N1	121.5(5)
I1	Cd3	I5	108.144(18)		O1	C1	C2	121.1(6)
I3	Cd3	I1	97.332(19)		N1	C1	C2	117.4(5)
I3	Cd3	I5	103.679(19)		C12	N3	C11	114.7(5)
I4	Cd3	I1	117.69(2)		C9	N3	C12	125.4(5)
I4	Cd3	I5	107.645(19)		C9	N3	C11	120.0(6)
I4	Cd3	I3	120.97(2)		O3	C9	N3	121.6(6)
I1	Cd2	I1 <sup>3</sup>	180.0		O3	C9	C10	121.3(5)
I1 <sup>3</sup>	Cd2	I3 <sup>3</sup>	90.601(12)		N3	C9	C10	117.2(6)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,2-Z; <sup>2</sup>-X,2-Y,2-Z; <sup>3</sup>1-X,1-Y,1-Z

Торсионные углы				
A	B	C	D	Угол/°
I5	Cd4	I2	Cd2	33.47(3)

I6 <sup>1</sup>	Cd4	I2	Cd2	156.140(17)
I6	Cd4	I2	Cd2	-99.19(2)
Cd4	I5	Cd3	I1	59.71(2)
Cd4	I5	Cd3	I3	-42.88(2)
Cd4	I5	Cd3	I4	-172.16(2)
Cd4 <sup>1</sup>	I6	Cd4	I5	109.59(2)
Cd4 <sup>1</sup>	I6	Cd4	I6 <sup>1</sup>	0.001(1)
Cd4 <sup>1</sup>	I6	Cd4	I2	-113.89(2)
Cd4	I2	Cd2	I1 <sup>2</sup>	115.16(2)
Cd4	I2	Cd2	I1	-64.84(2)
Cd4	I2	Cd2	I3	25.79(2)
Cd4	I2	Cd2	I3 <sup>2</sup>	-154.21(2)
Cd4	I2	Cd2	I2 <sup>2</sup>	164(20)
Cd1	O3	C9	N3	-169.3(4)
Cd1	O3	C9	C10	11.1(10)
Cd1	O1	C1	N1	130.6(5)
Cd1	O1	C1	C2	-50.6(8)
Cd1	O2	C5	N2	-172.0(4)
Cd1	O2	C5	C6	8.5(9)
Cd3	I1	Cd2	I1 <sup>2</sup>	33(12)
Cd3	I1	Cd2	I3	-7.015(13)
Cd3	I1	Cd2	I3 <sup>2</sup>	172.986(13)
Cd3	I1	Cd2	I2 <sup>2</sup>	-93.047(13)
Cd3	I1	Cd2	I2	86.954(14)
Cd3	I5	Cd4	I6	105.44(2)
Cd3	I5	Cd4	I6 <sup>1</sup>	-151.213(18)
Cd3	I5	Cd4	I2	-26.46(3)
Cd3	I3	Cd2	I1	7.079(13)
Cd3	I3	Cd2	I1 <sup>2</sup>	-172.920(13)
Cd3	I3	Cd2	I3 <sup>2</sup>	60(20)
Cd3	I3	Cd2	I2 <sup>2</sup>	96.584(15)
Cd3	I3	Cd2	I2	-83.417(15)
Cd2	I1	Cd3	I5	-99.346(18)
Cd2	I1	Cd3	I3	7.696(14)
Cd2	I1	Cd3	I4	138.498(19)
Cd2	I3	Cd3	I1	-7.313(14)
Cd2	I3	Cd3	I5	103.448(15)
Cd2	I3	Cd3	I4	-135.895(19)
O3 <sup>3</sup>	Cd1	O3	C9	101(53)
O3	Cd1	O1	C1	59.8(5)
O3 <sup>3</sup>	Cd1	O1	C1	-120.2(5)
O3 <sup>3</sup>	Cd1	O2	C5	-136.8(5)
O3	Cd1	O2	C5	43.2(5)
O1	Cd1	O3	C9	104.2(7)
O1 <sup>3</sup>	Cd1	O3	C9	-75.8(7)

O1 <sup>3</sup>	Cd1	O1	C1	-46(31)
O1 <sup>3</sup>	Cd1	O2	C5	-42.7(5)
O1	Cd1	O2	C5	137.3(5)
O2	Cd1	O3	C9	-170.7(7)
O2 <sup>3</sup>	Cd1	O3	C9	9.3(7)
O2 <sup>3</sup>	Cd1	O1	C1	152.4(5)
O2	Cd1	O1	C1	-27.6(5)
O2 <sup>3</sup>	Cd1	O2	C5	-80(38)
C4	N1	C1	O1	1.8(9)
C4	N1	C1	C2	-177.0(6)
C8	N2	C5	O2	-177.0(6)
C8	N2	C5	C6	2.4(9)
C3	N1	C1	O1	177.4(5)
C3	N1	C1	C2	-1.5(9)
C7	N2	C5	O2	-3.7(9)
C7	N2	C5	C6	175.7(5)
C12	N3	C9	O3	179.0(6)
C12	N3	C9	C10	-1.4(9)
C11	N3	C9	O3	-2.4(9)
C11	N3	C9	C10	177.2(5)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,2-Z; <sup>2</sup>1-X,1-Y,1-Z; <sup>3</sup>1-X,2-Y,2-Z

#### 2.4. Сольват [Cd(DMA)<sub>2</sub>(DMF)<sub>4</sub>][Cd<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]

Кристаллографические параметры	
Формула	C <sub>10</sub> H <sub>0.5</sub> Cd <sub>2</sub> I <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Молярная масса	997.08
Температура/К	293(2)
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a/Å	9.1132(9)
b/Å	11.8747(16)
c/Å	12.1457(16)
α/°	117.985(14)
β/°	101.777(10)
γ/°	92.739(9)
Объем/Å <sup>3</sup>	1120.5(2)
Z	2
ρ <sub>расч</sub> МГ/ММ <sup>3</sup>	2.955
R-фактор	R <sub>1</sub> = 0.0673, wR <sub>2</sub> = 0.1154

Длины связей						
Атом	Атом	Длина/Å		Атом	Атом	Длина/Å
I1	Cd4	2.8499(8)		N2	C11	1.448(10)
I1	Cd4 <sup>1</sup>	2.8698(10)		N2	C7	1.444(11)
I2	Cd4	2.7322(8)		O4	C8	1.219(11)

Cd3	O1 <sup>2</sup>	2.246(6)		N5	C12	1.325(10)
Cd3	O1	2.246(5)		N5	C10	1.463(11)
Cd3	O4 <sup>2</sup>	2.279(6)		N5	C15	1.466(10)
Cd3	O4	2.279(6)		O6	C12	1.256(9)
Cd3	O6 <sup>2</sup>	2.303(6)		C8	N9	1.298(10)
Cd3	O6	2.303(6)		N9	C1	1.407(14)
Cd4	I5	2.7305(10)		N9	C4	1.475(16)
Cd4	II <sup>1</sup>	2.8698(10)		N9	C13	1.532(14)
O1	C3	1.255(9)		N9	C16	1.591(17)
N2	C3	1.332(10)		C12	C14	1.537(13)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z; <sup>2</sup>-X,1-Y,2-Z

Валентные углы								
Атом	Атом	Атом	Угол/°		Атом	Атом	Атом	Угол/°
Cd4	II	Cd4 <sup>1</sup>	85.49(2)		C3	N2	C11	119.9(7)
O1 <sup>2</sup>	Cd3	O1	179.999(1)		C3	N2	C7	121.5(7)
O1 <sup>2</sup>	Cd3	O4 <sup>2</sup>	87.4(2)		C11	N2	C7	118.3(7)
O1	Cd3	O4 <sup>2</sup>	92.6(2)		O1	C3	N2	123.2(7)
O1 <sup>2</sup>	Cd3	O4	92.6(2)		C8	O4	Cd3	128.0(7)
O1	Cd3	O4	87.4(2)		C12	N5	C10	122.0(7)
O4 <sup>2</sup>	Cd3	O4	180.000(2)		C12	N5	C15	123.9(8)
O1 <sup>2</sup>	Cd3	O6 <sup>2</sup>	91.1(2)		C10	N5	C15	114.1(8)
O1	Cd3	O6 <sup>2</sup>	88.9(2)		C12	O6	Cd3	130.9(5)
O4 <sup>2</sup>	Cd3	O6 <sup>2</sup>	89.0(2)		O4	C8	N9	124.9(11)
O4	Cd3	O6 <sup>2</sup>	91.0(2)		C8	N9	C1	122.7(10)
O1 <sup>2</sup>	Cd3	O6	88.9(2)		C8	N9	C4	142.9(15)
O1	Cd3	O6	91.1(2)		C1	N9	C4	92.6(14)
O4 <sup>2</sup>	Cd3	O6	91.0(2)		C8	N9	C13	114.7(10)
O4	Cd3	O6	89.0(2)		C1	N9	C13	122.4(10)
O6 <sup>2</sup>	Cd3	O6	179.999(2)		C4	N9	C13	30.4(11)
I5	Cd4	I2	117.05(3)		C8	N9	C16	113.0(12)
I5	Cd4	II	111.79(3)		C1	N9	C16	22.6(10)
I2	Cd4	II	110.29(3)		C4	N9	C16	104.1(15)
I5	Cd4	II <sup>1</sup>	114.30(3)		C13	N9	C16	129.1(12)
I2	Cd4	II <sup>1</sup>	106.54(3)		O6	C12	N5	121.1(7)
II	Cd4	II <sup>1</sup>	94.51(2)		O6	C12	C14	126.2(8)
C3	O1	Cd3	123.8(5)		N5	C12	C14	112.7(8)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z; <sup>2</sup>-X,1-Y,2-Z

Торсионные углы										
A	B	C	D	Угол/°		A	B	C	D	Угол/°
Cd4 <sup>1</sup>	II	Cd4	I5	-118.43(3)		O1 <sup>2</sup>	Cd3	O6	C12	-44.2(7)
Cd4 <sup>1</sup>	II	Cd4	I2	109.50(4)		O1	Cd3	O6	C12	135.8(7)
Cd4 <sup>1</sup>	II	Cd4	II <sup>1</sup>	0.0		O4 <sup>2</sup>	Cd3	O6	C12	43.2(7)
O1 <sup>2</sup>	Cd3	O1	C3	108(41)		O4	Cd3	O6	C12	-136.8(7)
O4 <sup>2</sup>	Cd3	O1	C3	126.3(5)		O6 <sup>2</sup>	Cd3	O6	C12	62(19)
O4	Cd3	O1	C3	-53.7(5)		Cd3	O4	C8	N9	169.9(7)
O6 <sup>2</sup>	Cd3	O1	C3	-144.7(5)		O4	C8	N9	C1	8.0(17)

O6	Cd3	O1	C3	35.3(5)		O4	C8	N9	C4	167.8(19)
Cd3	O1	C3	N2	176.0(5)		O4	C8	N9	C13	-176.9(10)
C11	N2	C3	O1	0.8(11)		O4	C8	N9	C16	-15.1(18)
C7	N2	C3	O1	173.9(7)		Cd3	O6	C12	N5	176.4(5)
O1 <sup>2</sup>	Cd3	O4	C8	17.0(8)		Cd3	O6	C12	C14	-5.1(13)
O1	Cd3	O4	C8	-163.0(8)		C10	N5	C12	O6	-1.4(12)
O4 <sup>2</sup>	Cd3	O4	C8	-157(100)		C15	N5	C12	O6	-178.9(8)
O6 <sup>2</sup>	Cd3	O4	C8	-74.2(8)		C10	N5	C12	C14	179.9(8)
O6	Cd3	O4	C8	105.8(8)		C15	N5	C12	C14	2.4(12)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z; <sup>2</sup>1-X,1-Y,2-Z

### 2.5. Солюват [Cd(DMA)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>][Cd<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]

Кристаллографические параметры	
Формула	C <sub>22</sub> H <sub>50</sub> N <sub>6</sub> Cd <sub>3</sub> I <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Молярная масса	1593.28
Температура/К	100(2)
Сингония	triclinic
Пространственная группа	P-1
a/Å	8.9103(11)
b/Å	11.7875(11)
c/Å	12.6478(13)
α/°	117.666(10)
β/°	103.359(11)
γ/°	92.151(10)
Объем/Å <sup>3</sup>	1128.4(2)
Z	1
ρ <sub>расч</sub> мг/мм <sup>3</sup>	2.345
R-фактор	R <sub>1</sub> = 0.0585, wR <sub>2</sub> = 0.1004

Длины связей						
Атом	Атом	Длина /Å		Атом	Атом	Длина /Å
Cd1	O2 <sup>1</sup>	2.247 (5)		N2	C5	1.315 (8)
Cd1	O2	2.247 (5)		N2	C7	1.460 (8)
Cd1	O1 <sup>1</sup>	2.281 (5)		N2	C6	1.458 (9)
Cd1	O1	2.281 (5)		N1	C1	1.327 (9)
Cd1	O3 <sup>1</sup>	2.292 (5)		N1	C3	1.449 (10)
Cd1	O3	2.292 (5)		N1	C4	1.461 (9)
I3	Cd2	2.8462 (9)		C1	C2	1.495 (11)
I3	Cd2 <sup>2</sup>	2.8376 (7)		N3	C8	1.380 (12)
Cd2	I3 <sup>2</sup>	2.8375 (7)		N3	C10	1.461 (10)
Cd2	I1	2.7232 (9)		N3	C9	1.422 (12)
Cd2	I2	2.7203 (7)		C11	C8	1.488 (14)
O2	C5	1.229 (8)		C10	N3A	1.514 (17)
O1	C1	1.246 (8)		N3A	C26	1.388 (19)
O3	C8	1.259 (10)		N3A	C9A	1.495 (19)
O3	C26	1.229 (5)		C26	C11A	1.50 (2)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,-Z; <sup>2</sup>1-X,1-Y,1-Z

Валентные углы								
Атом	Атом	Атом	Угол /°		Атом	Атом	Атом	Угол /°
O2 <sup>1</sup>	Cd1	O2	180.0 (3)		C8	O3	Cd1	141.7 (6)
O2 <sup>1</sup>	Cd1	O1	89.78 (17)		C26	O3	Cd1	119.3 (14)
O2 <sup>1</sup>	Cd1	O1 <sup>1</sup>	90.22 (17)		C5	N2	C7	119.3 (6)
O2	Cd1	O1	90.22 (17)		C5	N2	C6	122.9 (6)
O2	Cd1	O1 <sup>1</sup>	89.78 (17)		C6	N2	C7	117.4 (6)
O2 <sup>1</sup>	Cd1	O3 <sup>1</sup>	85.41 (18)		C1	N1	C3	121.6 (6)
O2 <sup>1</sup>	Cd1	O3	94.59 (18)		C1	N1	C4	123.1 (7)
O2	Cd1	O3 <sup>1</sup>	94.59 (18)		C3	N1	C4	115.3 (7)
O2	Cd1	O3	85.41 (18)		O2	C5	N2	123.7 (6)
O1 <sup>1</sup>	Cd1	O1	180.0 (2)		O1	C1	N1	121.4 (7)
O1	Cd1	O3	87.38 (18)		O1	C1	C2	122.9 (7)
O1	Cd1	O3 <sup>1</sup>	92.62 (18)		N1	C1	C2	115.8 (6)
O1 <sup>1</sup>	Cd1	O3 <sup>1</sup>	87.38 (18)		C8	N3	C10	122.7 (8)
O1 <sup>1</sup>	Cd1	O3	92.62 (18)		C8	N3	C9	119.8 (7)
O3 <sup>1</sup>	Cd1	O3	180.0		C9	N3	C10	117.5 (7)
Cd2 <sup>2</sup>	I3	Cd2	84.61 (2)		O3	C8	N3	120.2 (9)
I3 <sup>2</sup>	Cd2	I3	95.39 (2)		O3	C8	C11	121.6 (9)
I1	Cd2	I3	111.33 (3)		N3	C8	C11	118.2 (8)
I1	Cd2	I3 <sup>2</sup>	113.49 (3)		C26	N3A	C10	166 (3)
I2	Cd2	I3 <sup>2</sup>	107.82 (2)		C26	N3A	C9A	93 (3)
I2	Cd2	I3	108.68 (3)		C9A	N3A	C10	100.8 (15)
I2	Cd2	I1	117.77 (3)		O3	C26	N3A	126 (3)
C5	O2	Cd1	125.6 (4)		O3	C26	C11A	107 (2)
C1	O1	Cd1	134.3 (5)		N3A	C26	C11A	114 (3)

<sup>1</sup>-X,1-Y,-Z; <sup>2</sup>1-X,1-Y,1-Z

## 2.6. Сольват [Cd(DMSO)<sub>2</sub>(DMA)<sub>4</sub>][Cd<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]

Кристаллографические параметры.	
Формула	C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> Cd <sub>3</sub> I <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Молярная масса	1603.34
Температура/К	100(2)
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a/Å	10.6226(18)
b/Å	12.308(2)
c/Å	17.405(3)
α/°	87.732(14)
β/°	89.458(13)
γ/°	78.835(15)
Объем/Å <sup>3</sup>	2230.8(6)
Z	2
ρ <sub>расч</sub> МГ/ММ <sup>3</sup>	2.387
R-фактор	R <sub>1</sub> = 0.0488, wR <sub>2</sub> = 0.0752

Длины связей

Атом	Атом	Длина/Å		Атом	Атом	Длина/Å
I3	Cd4	2.8869(7)		S2	O4	1.523(4)
I3	Cd3	2.8810(7)		S2	C12	1.795(5)
I4	Cd4	2.8698(7)		S2	C11	1.788(5)
I4	Cd3	2.8680(7)		O5	C17	1.265(6)
I5	Cd4	2.7240(7)		O3	C5	1.303(8)
I2	Cd3	2.7247(7)		O2	C7	1.260(6)
I1	Cd3	2.7302(7)		O6	C13	1.257(6)
Cd4	I6	2.7352(7)		N2	C9	1.471(7)
Cd1	O3	2.269(4)		N2	C7	1.317(7)
Cd1	O3 <sup>1</sup>	2.269(4)		N2	C10	1.471(7)
Cd1	O2	2.301(4)		N4	C13	1.331(6)
Cd1	O2 <sup>1</sup>	2.301(4)		N4	C16	1.466(7)
Cd1	O1 <sup>1</sup>	2.254(4)		N4	C15	1.479(6)
Cd1	O1	2.254(4)		C13	C14	1.500(7)
Cd2	O5 <sup>2</sup>	2.262(4)		C8	C7	1.519(8)
Cd2	O5	2.262(4)		N3	C17	1.327(7)
Cd2	O4 <sup>2</sup>	2.282(4)		N3	C19	1.463(7)
Cd2	O4	2.282(4)		N3	C20	1.478(7)
Cd2	O6 <sup>2</sup>	2.297(3)		C4	N1	1.466(7)
Cd2	O6	2.297(3)		N1	C3	1.501(8)
S1	O1	1.521(4)		N1	C5	1.280(8)
S1	C2	1.770(5)		C6	C5	1.516(8)
S1	C1	1.790(5)		C18	C17	1.509(7)

<sup>1</sup>2-X,2-Y,-Z; <sup>2</sup>-X,2-Y,1-Z

Валентные углы								
Атом	Атом	Атом	Угол/°		Атом	Атом	Атом	Угол/°
Cd3	I3	Cd4	84.688(19)		O4 <sup>2</sup>	Cd2	O6 <sup>2</sup>	85.79(12)
Cd3	I4	Cd4	85.24(2)		O4	Cd2	O6	85.79(12)
I4	Cd4	I3	94.94(2)		O4 <sup>2</sup>	Cd2	O6	94.21(13)
I5	Cd4	I3	107.71(2)		O6	Cd2	O6 <sup>2</sup>	180.00(18)
I5	Cd4	I4	114.83(2)		O1	S1	C2	103.1(2)
I5	Cd4	I6	115.65(2)		O1	S1	C1	105.4(2)
I6	Cd4	I3	114.69(2)		C2	S1	C1	98.4(3)
I6	Cd4	I4	107.33(2)		O4	S2	C12	103.7(2)
I4	Cd3	I3	95.11(2)		O4	S2	C11	106.0(2)
I2	Cd3	I3	111.81(2)		C11	S2	C12	99.2(3)
I2	Cd3	I4	110.86(2)		C17	O5	Cd2	133.3(3)
I2	Cd3	I1	117.78(2)		C5	O3	Cd1	129.3(4)
I1	Cd3	I3	108.69(2)		S2	O4	Cd2	122.9(2)
I1	Cd3	I4	110.26(2)		C7	O2	Cd1	136.3(4)
O3 <sup>1</sup>	Cd1	O3	179.999(2)		C13	O6	Cd2	136.3(3)
O3	Cd1	O2 <sup>1</sup>	89.16(14)		S1	O1	Cd1	123.5(2)
O3 <sup>1</sup>	Cd1	O2 <sup>1</sup>	90.84(14)		C7	N2	C9	120.5(5)
O3	Cd1	O2	90.84(14)		C7	N2	C10	123.0(5)
O3 <sup>1</sup>	Cd1	O2	89.16(14)		C10	N2	C9	116.4(5)
O2	Cd1	O2 <sup>1</sup>	180.00(11)		C13	N4	C16	121.0(5)
O1 <sup>1</sup>	Cd1	O3 <sup>1</sup>	91.66(14)		C13	N4	C15	124.0(5)

O1	Cd1	O3 <sup>1</sup>	88.34(14)		C16	N4	C15	114.9(4)
O1	Cd1	O3	91.65(14)		O6	C13	N4	119.7(5)
O1 <sup>1</sup>	Cd1	O3	88.35(14)		O6	C13	C14	121.5(5)
O1	Cd1	O2 <sup>1</sup>	94.67(13)		N4	C13	C14	118.6(5)
O1 <sup>1</sup>	Cd1	O2	94.67(13)		C17	N3	C19	124.7(5)
O1	Cd1	O2	85.33(13)		C17	N3	C20	120.2(5)
O1 <sup>1</sup>	Cd1	O2 <sup>1</sup>	85.33(13)		C19	N3	C20	115.1(4)
O1 <sup>1</sup>	Cd1	O1	180.0		O2	C7	N2	120.7(5)
O5	Cd2	O5 <sup>2</sup>	179.999(1)		O2	C7	C8	120.9(5)
O5	Cd2	O4 <sup>2</sup>	88.38(13)		N2	C7	C8	118.4(5)
O5 <sup>2</sup>	Cd2	O4 <sup>2</sup>	91.62(13)		C4	N1	C3	116.3(5)
O5	Cd2	O4	91.62(13)		C5	N1	C4	123.6(6)
O5 <sup>2</sup>	Cd2	O4	88.38(13)		C5	N1	C3	120.1(6)
O5	Cd2	O6 <sup>2</sup>	87.54(13)		O5	C17	N3	120.4(5)
O5 <sup>2</sup>	Cd2	O6 <sup>2</sup>	92.46(13)		O5	C17	C18	121.3(5)
O5 <sup>2</sup>	Cd2	O6	87.54(13)		N3	C17	C18	118.3(5)
O5	Cd2	O6	92.46(13)		O3	C5	C6	121.4(6)
O4	Cd2	O4 <sup>2</sup>	180.000(2)		N1	C5	O3	119.4(6)
O4	Cd2	O6 <sup>2</sup>	94.21(13)		N1	C5	C6	119.1(6)

<sup>1</sup>2-X,2-Y,-Z; <sup>2</sup>-X,2-Y,1-Z

Торсионные углы										
A	B	C	D	Угол/°		A	B	C	D	Угол/°
Cd4	I3	Cd3	I4	1.008(14)		O2	Cd1	O3	C5	-72.8(5)
Cd4	I3	Cd3	I2	-113.88(2)		O2 <sup>2</sup>	Cd1	O3	C5	107.2(5)
Cd4	I3	Cd3	I1	114.42(2)		O2 <sup>2</sup>	Cd1	O2	C7	-7(19)
Cd4	I4	Cd3	I3	-1.014(14)		O2	Cd1	O1	S1	-13.4(3)
Cd4	I4	Cd3	I2	114.66(2)		O2 <sup>2</sup>	Cd1	O1	S1	166.6(3)
Cd4	I4	Cd3	I1	-113.10(2)		O6 <sup>1</sup>	Cd2	O5	C17	-114.8(5)
Cd3	I3	Cd4	I4	-1.008(14)		O6	Cd2	O5	C17	65.2(5)
Cd3	I3	Cd4	I5	-119.05(2)		O6	Cd2	O4	S2	7.5(2)
Cd3	I3	Cd4	I6	110.64(2)		O6 <sup>1</sup>	Cd2	O4	S2	-172.5(2)
Cd3	I4	Cd4	I3	1.011(14)		O6 <sup>1</sup>	Cd2	O6	C13	157(72)
Cd3	I4	Cd4	I5	113.13(2)		O1	Cd1	O3	C5	-158.1(5)
Cd3	I4	Cd4	I6	-116.77(2)		O1 <sup>2</sup>	Cd1	O3	C5	21.9(5)
Cd1	O3	C5	N1	-143.5(4)		O1 <sup>2</sup>	Cd1	O2	C7	34.6(5)
Cd1	O3	C5	C6	39.1(8)		O1	Cd1	O2	C7	-145.4(5)
Cd1	O2	C7	N2	176.3(4)		O1 <sup>2</sup>	Cd1	O1	S1	109(23)
Cd1	O2	C7	C8	-5.4(9)		C9	N2	C7	O2	0.8(8)
Cd2	O5	C17	N3	150.4(4)		C9	N2	C7	C8	-177.6(5)
Cd2	O5	C17	C18	-29.9(7)		C12	S2	O4	Cd2	173.9(3)
Cd2	O6	C13	N4	-172.4(3)		C2	S1	O1	Cd1	-172.3(3)
Cd2	O6	C13	C14	11.6(8)		C4	N1	C5	O3	-177.0(5)
O5 <sup>1</sup>	Cd2	O5	C17	158(75)		C4	N1	C5	C6	0.4(9)
O5 <sup>1</sup>	Cd2	O4	S2	95.2(2)		C11	S2	O4	Cd2	-82.2(3)
O5	Cd2	O4	S2	-84.8(2)		C16	N4	C13	O6	1.1(8)
O5	Cd2	O6	C13	-124.7(5)		C16	N4	C13	C14	177.2(5)
O5 <sup>1</sup>	Cd2	O6	C13	55.3(5)		C10	N2	C7	O2	176.8(5)
O3 <sup>2</sup>	Cd1	O3	C5	-178(33)		C10	N2	C7	C8	-1.6(8)



O3	Cd1	O2	C7	123.0(5)		C1	S1	O1	Cd1	85.0(3)
O3 <sup>2</sup>	Cd1	O2	C7	-57.0(5)		C15	N4	C13	O6	-174.6(5)
O3 <sup>2</sup>	Cd1	O1	S1	-102.7(3)		C15	N4	C13	C14	1.4(8)
O3	Cd1	O1	S1	77.3(3)		C19	N3	C17	O5	176.1(5)
O4	Cd2	O5	C17	151.1(5)		C19	N3	C17	C18	-3.7(8)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O5	C17	-28.9(5)		C20	N3	C17	O5	-2.3(8)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O4	S2	12(23)		C20	N3	C17	C18	177.9(5)
O4	Cd2	O6	C13	143.9(5)		C3	N1	C5	O3	1.8(9)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O6	C13	-36.1(5)		C3	N1	C5	C6	179.2(5)

<sup>1</sup>-X,2-Y,1-Z; <sup>2</sup>2-X,2-Y,-Z

## 2.7. Сольват [Cd(DMSO)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>][Cd<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]

Кристаллографические параметры	
Формула	C <sub>14</sub> H <sub>38</sub> Cd <sub>3</sub> I <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub>
Молярная масса	1557.30
Температура/К	100.01(10)
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /c
a/Å	7.3710(3)
b/Å	14.5607(6)
c/Å	19.2659(9)
α/°	90
β/°	98.517(4)
γ/°	90
Объем/Å <sup>3</sup>	2044.95(15)
Z	2
ρ <sub>расч</sub> мг/мм <sup>3</sup>	2.529
R-фактор	R <sub>1</sub> = 0.0539, wR <sub>2</sub> = 0.0950

Длины связей						
Атом	Атом	Длина/Å		Атом	Атом	Длина/Å
II	Cd5 <sup>1</sup>	2.8515(6)		S6	O1	1.533(5)
II	Cd5	2.8612(6)		S6	C7	1.781(7)
I2	Cd5	2.7484(6)		S6	C10	1.778(7)
Cd3	O1 <sup>2</sup>	2.275(5)		S7	O2	1.526(4)
Cd3	O1	2.275(5)		S7	C5	1.782(6)
Cd3	O2	2.253(4)		S7	C8	1.777(7)
Cd3	O2 <sup>2</sup>	2.253(4)		N3	C6	1.304(10)
Cd3	O4 <sup>2</sup>	2.312(5)		N3	C9	1.442(9)
Cd3	O4	2.313(5)		N3	C11	1.466(9)
I4	Cd5	2.7188(6)		O4	C6	1.211(9)
Cd5	II <sup>1</sup>	2.8517(6)				

<sup>1</sup>1-X,2-Y,1-Z; <sup>2</sup>2-X,1-Y,1-Z

Валентные углы								
Атом	Атом	Атом	Угол/°		Атом	Атом	Атом	Угол/°
Cd5 <sup>1</sup>	II	Cd5	82.164(18)		I2	Cd5	II	111.130(19)

O1	Cd3	O1 <sup>2</sup>	180.0		I4	Cd5	II	105.34(2)
O1 <sup>2</sup>	Cd3	O4 <sup>2</sup>	87.7(2)		I4	Cd5	II <sup>1</sup>	114.52(2)
O1	Cd3	O4	87.7(2)		I4	Cd5	I2	119.00(2)
O1 <sup>2</sup>	Cd3	O4	92.3(2)		O1	S6	C7	107.0(3)
O1	Cd3	O4 <sup>2</sup>	92.3(2)		O1	S6	C10	104.9(3)
O2	Cd3	O1	86.72(16)		C10	S6	C7	98.8(3)
O2	Cd3	O1 <sup>2</sup>	93.28(16)		O2	S7	C5	103.8(3)
O2 <sup>2</sup>	Cd3	O1 <sup>2</sup>	86.72(16)		O2	S7	C8	105.1(3)
O2 <sup>2</sup>	Cd3	O1	93.28(16)		C8	S7	C5	98.5(3)
O2	Cd3	O2 <sup>2</sup>	180.0		S6	O1	Cd3	134.2(3)
O2 <sup>2</sup>	Cd3	O4	93.28(17)		S7	O2	Cd3	122.3(2)
O2 <sup>2</sup>	Cd3	O4 <sup>2</sup>	86.72(17)		C6	N3	C9	122.2(7)
O2	Cd3	O4	86.72(17)		C6	N3	C11	121.4(7)
O2	Cd3	O4 <sup>2</sup>	93.28(17)		C9	N3	C11	116.3(7)
O4 <sup>2</sup>	Cd3	O4	180.0		C6	O4	Cd3	127.4(5)
II <sup>1</sup>	Cd5	II	97.836(18)		O4	C6	N3	127.0(8)
I2	Cd5	II <sup>1</sup>	106.98(2)					

<sup>1</sup>1-X,2-Y,1-Z; <sup>2</sup>-X,1-Y,1-Z

Торсионные углы										
A	B	C	D	Угол/°		A	B	C	D	Угол/°
Cd3	O4	C6	N3	154.8(6)		C9	N3	C6	O4	-2.2(12)
C5	S7	O2	Cd3	-163.9(3)		C10	S6	O1	Cd3	-63.2(5)
C7	S6	O1	Cd3	41.1(5)		C11	N3	C6	O4	175.5(8)
C8	S7	O2	Cd3	93.2(4)						

### 2.8.Сольват [Cd(DMSO)<sub>6</sub>][Cd(DMSO)I<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(DX)

Кристаллографические параметры	
Формула	C <sub>46</sub> Cd <sub>4.5</sub> IO <sub>10</sub> S <sub>5</sub>
Молярная масса	1378.56
Температура/К	100.01(10)
Сингония	ромбическая
Пространственная группа	Pbca
a/Å	17.7851(7)
b/Å	17.4675(5)
c/Å	17.3413(5)
α/°	90.00
β/°	90.00
γ/°	90.00
Объем/Å <sup>3</sup>	5387.3(3)
Z	8
ρ <sub>расч</sub> мг/мм <sup>3</sup>	3.399
R-фактор	R <sub>1</sub> = 0.1212, wR <sub>2</sub> = 0.2294

Длины связей						
Атом	Атом	Длина/Å		Атом	Атом	Длина/Å
II	Cd5	2.7225(17)		S2	C5	1.78(2)

Cd2	O1	2.292(11)		S3	O2	1.525(13)
Cd2	O1 <sup>1</sup>	2.292(11)		S3	C1	1.795(18)
Cd2	O2	2.241(13)		S3	C19	1.79(2)
Cd2	O2 <sup>1</sup>	2.241(13)		S4	O5	1.581(18)
Cd2	O26	2.258(14)		S4	S8	1.595(16)
Cd2	O26 <sup>1</sup>	2.258(14)		S4	C3	1.70(2)
I3	Cd5	2.7564(19)		S4	C22	1.79(3)
I4	Cd5	2.767(2)		O3	C18	1.44(3)
Cd5	O5	2.236(17)		O3	C4	1.40(3)
S1	O1	1.522(12)		O5	S8	1.82(3)
S1	C6	1.769(19)		S8	C3	1.97(3)
S1	C14	1.785(18)		S8	C22	1.49(4)
S2	C2	1.797(18)		C18	C4 <sup>2</sup>	1.54(3)
S2	O26	1.508(15)		C4	C18 <sup>2</sup>	1.54(3)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z; <sup>2</sup>1-X,1-Y,-Z

Валентные углы								
АТОМ	АТОМ	АТОМ	Угол/°		АТОМ	АТОМ	АТОМ	Угол/°
O1 <sup>1</sup>	Cd2	O1	179.998(1)		O2	S3	C1	104.1(9)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O1 <sup>1</sup>	88.0(5)		O2	S3	C19	104.2(10)
O2	Cd2	O1 <sup>1</sup>	92.0(5)		C19	S3	C1	98.6(9)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O1	92.0(5)		O5	S4	S8	70.1(11)
O2	Cd2	O1	88.0(5)		O5	S4	C3	102.9(10)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O2	179.999(2)		O5	S4	C22	103.3(14)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O26 <sup>1</sup>	90.9(7)		S8	S4	C3	73.5(10)
O2	Cd2	O26 <sup>1</sup>	89.1(7)		S8	S4	C22	51.9(14)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O26	89.1(7)		C3	S4	C22	103.5(15)
O2	Cd2	O26	90.9(7)		S1	O1	Cd2	135.1(7)
O26 <sup>1</sup>	Cd2	O1	92.3(5)		S3	O2	Cd2	120.8(8)
O26	Cd2	O1	87.7(5)		C4	O3	C18	110.2(17)
O26	Cd2	O1 <sup>1</sup>	92.3(5)		S4	O5	Cd5	117.5(11)
O26 <sup>1</sup>	Cd2	O1 <sup>1</sup>	87.7(5)		S4	O5	S8	55.3(8)
O26 <sup>1</sup>	Cd2	O26	179.998(1)		S8	O5	Cd5	144.5(11)
I1	Cd5	I3	115.15(6)		S4	S8	O5	54.6(9)
I1	Cd5	I4	116.09(7)		S4	S8	C3	55.6(8)
I3	Cd5	I4	114.40(6)		O5	S8	C3	84.9(11)
O5	Cd5	I1	100.6(4)		C22	S8	S4	70.7(15)
O5	Cd5	I3	104.8(6)		C22	S8	O5	105.4(17)
O5	Cd5	I4	103.1(7)		C22	S8	C3	103.6(15)
O1	S1	C6	106.3(9)		S4	C3	S8	50.9(8)
O1	S1	C14	106.3(8)		O3	C18	C4 <sup>2</sup>	110.6(18)
C6	S1	C14	97.9(10)		S8	C22	S4	57.4(11)
O26	S2	C2	103.5(8)		S2	O26	Cd2	123.9(8)
O26	S2	C5	106.1(12)		O3	C4	C18 <sup>2</sup>	108.9(17)
C5	S2	C2	97.1(11)					

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z; <sup>2</sup>1-X,1-Y,-Z

## 2.9. Сольват {CdBr<sub>2</sub>(DMA)}<sub>n</sub>

Кристаллографические параметры	
Формула	$C_{42}H_{0.25}BrCd_6N_4O_6$
Молярная масса	1331.11
Температура/К	100.00(10)
Сингония	ромбическая
Пространственная группа	$Pn2_1a$
$a/\text{Å}$	18.6793(7)
$b/\text{Å}$	22.9603(6)
$c/\text{Å}$	3.96577(11)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	90.00
$\gamma/^\circ$	90.00
Объем/ $\text{Å}^3$	1700.85(9)
Z	4
$\rho_{\text{расч}} \text{ мг/мм}^3$	5.198
R-фактор	$R_1 = 0.0420, wR_2 = 0.0554$

Длины связей						
Атом	Атом	Длина/Å		Атом	Атом	Длина/Å
Cd1	Br <sup>1</sup>	2.7890(8)		Br4	Cd1 <sup>2</sup>	2.8121(7)
Cd1	Br4	2.8182(7)		Br5	Cd1 <sup>2</sup>	2.6993(7)
Cd1	Br4 <sup>1</sup>	2.8120(7)		Br6	Cd2 <sup>1</sup>	2.7203(8)
Cd1	Br5	2.7167(7)		O1	C8	1.239(8)
Cd1	Br5 <sup>1</sup>	2.6993(7)		O2	C7	1.226(8)
Cd1	O1	2.267(5)		C1	N4	1.481(9)
Cd2	Br <sup>1</sup>	2.8337(7)		C2	C7	1.509(10)
Cd2	Br	2.7796(7)		N3	C7	1.337(8)
Cd2	Br4	2.8081(8)		N3	C9	1.467(8)
Cd2	Br6	2.7099(7)		N3	C10	1.457(8)
Cd2	Br6 <sup>2</sup>	2.7202(8)		N4	C5	1.453(8)
Cd2	O2	2.257(5)		N4	C8	1.333(8)
Br	Cd1 <sup>2</sup>	2.7890(8)		C6	C8	1.521(9)
Br	Cd2 <sup>2</sup>	2.8337(7)				

<sup>1</sup>+X,+Y,1+Z; <sup>2</sup>+X,+Y,-1+Z

Валентные углы								
Атом	Атом	Атом	Угол/°		Атом	Атом	Атом	Угол/°
Br <sup>1</sup>	Cd1	Br4	85.38(2)		O2	Cd2	Br <sup>1</sup>	83.92(12)
Br <sup>1</sup>	Cd1	Br4 <sup>1</sup>	85.13(2)		O2	Cd2	Br4	165.09(12)
Br4 <sup>1</sup>	Cd1	Br4	89.56(2)		O2	Cd2	Br6 <sup>2</sup>	96.59(12)
Br5	Cd1	Br <sup>1</sup>	93.98(2)		O2	Cd2	Br6	95.43(11)
Br5 <sup>1</sup>	Cd1	Br <sup>1</sup>	93.76(2)		Cd1 <sup>2</sup>	Br	Cd2 <sup>2</sup>	94.98(2)
Br5 <sup>1</sup>	Cd1	Br4 <sup>1</sup>	88.38(2)		Cd2	Br	Cd1 <sup>2</sup>	95.32(2)
Br5	Cd1	Br4	87.91(2)		Cd2	Br	Cd2 <sup>2</sup>	89.90(2)
Br5	Cd1	Br4 <sup>1</sup>	177.38(2)		Cd1 <sup>2</sup>	Br4	Cd1	89.56(2)
Br5 <sup>1</sup>	Cd1	Br4	177.82(2)		Cd2	Br4	Cd1 <sup>2</sup>	94.17(2)
Br5 <sup>1</sup>	Cd1	Br5	94.15(2)		Cd2	Br4	Cd1	94.90(2)
O1	Cd1	Br <sup>1</sup>	173.54(12)		Cd1 <sup>2</sup>	Br5	Cd1	94.15(2)

O1	Cd1	Br4	89.22(11)		Cd2	Br6	Cd2 <sup>1</sup>	93.82(2)
O1	Cd1	Br4 <sup>1</sup>	91.30(12)		C8	O1	Cd1	138.6(4)
O1	Cd1	Br5	89.35(12)		C7	O2	Cd2	138.0(5)
O1	Cd1	Br5 <sup>1</sup>	91.51(12)		C7	N3	C9	118.2(5)
Br	Cd2	Br <sup>1</sup>	89.90(2)		C7	N3	C10	126.2(5)
Br	Cd2	Br4	85.38(2)		C10	N3	C9	115.6(5)
Br4	Cd2	Br <sup>1</sup>	84.73(2)		C5	N4	C1	115.4(6)
Br6 <sup>2</sup>	Cd2	Br <sup>1</sup>	178.35(2)		C8	N4	C1	118.7(6)
Br6	Cd2	Br	177.49(2)		C8	N4	C5	125.9(6)
Br6	Cd2	Br <sup>1</sup>	87.69(2)		O2	C7	C2	121.3(7)
Br6 <sup>2</sup>	Cd2	Br	88.59(2)		O2	C7	N3	120.7(6)
Br6	Cd2	Br4	93.74(2)		N3	C7	C2	117.9(6)
Br6 <sup>2</sup>	Cd2	Br4	94.49(2)		O1	C8	N4	120.7(6)
Br6	Cd2	Br6 <sup>2</sup>	93.83(2)		O1	C8	C6	121.9(6)
O2	Cd2	Br	84.96(11)		N4	C8	C6	117.4(6)

<sup>1</sup>+X,+Y,1+Z; <sup>2</sup>+X,+Y,-1+Z

### 2.10. Сольват {CdBr<sub>2</sub>(DMF)}<sub>n</sub>

Кристаллографические параметры	
Формула	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> Cd
Молярная масса	443.38
Температура/К	100(2)
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	3.98221(16)
b/Å	17.4746(8)
c/Å	10.9503(6)
α/°	90.00
β/°	93.906(4)
γ/°	90.00
Объем/Å <sup>3</sup>	760.24(6)
Z	4
ρ <sub>расч</sub> МГ/ММ <sup>3</sup>	3.874
R-фактор	R <sub>1</sub> = 0.0441, wR <sub>2</sub> = 0.0911

Длины связей						
Атом	Атом	Длина/Å		Атом	Атом	Длина/Å
Cd1	Br2	2.7065(8)		Br1	Cd1 <sup>2</sup>	2.8153(7)
Cd1	Br2 <sup>1</sup>	2.7256(8)		Br1	Cd1 <sup>3</sup>	2.8657(8)
Cd1	Br1	2.7549(8)		O1	C1	1.249(8)
Cd1	Br1 <sup>2</sup>	2.8153(7)		N1	C1	1.315(8)
Cd1	Br1 <sup>3</sup>	2.8656(8)		N1	C3	1.467(9)
Cd1	O1	2.258(5)		N1	C2	1.457(8)
Br2	Cd1 <sup>4</sup>	2.7256(8)				

<sup>1</sup>-1+X,+Y,+Z; <sup>2</sup>1-X,-Y,1-Z; <sup>3</sup>-X,-Y,1-Z; <sup>4</sup>1+X,+Y,+Z

Валентные углы .

Атом	Атом	Атом	Угол/°		Атом	Атом	Атом	Угол/°
Br2	Cd1	Br2 <sup>1</sup>	94.29(3)		O1	Cd1	Br1 <sup>2</sup>	81.85(12)
Br2	Cd1	Br1 <sup>2</sup>	176.53(3)		O1	Cd1	Br1	164.63(13)
Br2 <sup>1</sup>	Cd1	Br1	96.22(2)		O1	Cd1	Br1 <sup>3</sup>	86.08(11)
Br2	Cd1	Br1	97.98(3)		Cd1	Br2	Cd1 <sup>4</sup>	94.29(3)
Br2	Cd1	Br1 <sup>3</sup>	88.98(2)		Cd1	Br1	Cd1 <sup>3</sup>	93.74(2)
Br2 <sup>1</sup>	Cd1	Br1 <sup>3</sup>	175.57(3)		Cd1	Br1	Cd1 <sup>2</sup>	95.29(2)
Br2 <sup>1</sup>	Cd1	Br1 <sup>2</sup>	87.58(2)		Cd1 <sup>3</sup>	Br1	Cd1 <sup>2</sup>	89.01(2)
Br1 <sup>3</sup>	Cd1	Br1 <sup>2</sup>	89.01(2)		C1	O1	Cd1	124.5(5)
Br1	Cd1	Br1 <sup>2</sup>	84.71(2)		C1	N1	C3	119.3(6)
Br1	Cd1	Br1 <sup>3</sup>	86.26(2)		C1	N1	C2	122.7(6)
O1	Cd1	Br2 <sup>1</sup>	90.65(11)		C3	N1	C2	118.0(5)
O1	Cd1	Br2	95.18(12)		O1	C1	N1	123.3(7)

<sup>1</sup>-1+X,+Y,+Z; <sup>2</sup>-X,-Y,1-Z; <sup>3</sup>1-X,-Y,1-Z; <sup>4</sup>1+X,+Y,+Z

Торсионные углы.				
A	B	C	D	Угол/°
Cd1	O1	C1	N1	147.2(5)
Br2 <sup>1</sup>	Cd1	Br2	Cd1 <sup>2</sup>	180.0
Br2 <sup>1</sup>	Cd1	Br1	Cd1 <sup>3</sup>	-86.97(2)
Br2	Cd1	Br1	Cd1 <sup>3</sup>	177.79(3)
Br2	Cd1	Br1	Cd1 <sup>4</sup>	88.44(2)
Br2 <sup>1</sup>	Cd1	Br1	Cd1 <sup>4</sup>	-176.32(3)
Br2 <sup>1</sup>	Cd1	O1	C1	-29.2(5)
Br2	Cd1	O1	C1	65.2(5)
Br1 <sup>3</sup>	Cd1	Br2	Cd1 <sup>2</sup>	57.6(4)
Br1	Cd1	Br2	Cd1 <sup>2</sup>	-83.09(3)
Br1 <sup>4</sup>	Cd1	Br2	Cd1 <sup>2</sup>	2.99(3)
Br1 <sup>4</sup>	Cd1	Br1	Cd1 <sup>4</sup>	0.0
Br1 <sup>3</sup>	Cd1	Br1	Cd1 <sup>4</sup>	-89.35(2)
Br1 <sup>4</sup>	Cd1	Br1	Cd1 <sup>3</sup>	89.35(2)
Br1 <sup>3</sup>	Cd1	Br1	Cd1 <sup>3</sup>	0.0
Br1	Cd1	O1	C1	-145.9(4)
Br1 <sup>4</sup>	Cd1	O1	C1	153.8(5)
Br1 <sup>3</sup>	Cd1	O1	C1	-116.6(5)
O1	Cd1	Br2	Cd1 <sup>2</sup>	88.95(11)
O1	Cd1	Br1	Cd1 <sup>3</sup>	29.1(4)
O1	Cd1	Br1	Cd1 <sup>4</sup>	-60.2(4)
C3	N1	C1	O1	-4.6(9)
C2	N1	C1	O1	177.9(6)

<sup>1</sup>-1+X,+Y,+Z; <sup>2</sup>1+X,+Y,+Z; <sup>3</sup>-X,-Y,1-Z; <sup>4</sup>1-X,-Y,1-Z

### 2.11. Сольват [Cd(DMSO)<sub>6</sub>][Cd(DMSO)Br<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(DX)

Кристаллографические параметры.	
Формула	C <sub>20</sub> H <sub>56</sub> Br <sub>6</sub> Cd <sub>3</sub> O <sub>10</sub> S <sub>8</sub>
Молярная масса	1529.79
Температура/К	293(2)
Сингония	ромбическая

Пространственная группа	Pbca
a/Å	16.9285(7)
b/Å	16.820(9)
c/Å	17.7301(7)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	90.00
$\gamma/^\circ$	90.00
Объем/Å <sup>3</sup>	5048(3)
Z	4
$\rho_{\text{расч}}$ мг/мм <sup>3</sup>	2.013
R-фактор	R <sub>1</sub> = 0.0668, wR <sub>2</sub> = 0.1039

Длины связей						
Атом	Атом	Длина/Å		Атом	Атом	Длина/Å
Cd1	O9	2.238(5)		S8	C1	1.762(7)
Cd1	Br3	2.5404(8)		S8	C7	1.769(8)
Cd1	Br4	2.5506(10)		S1	O9	1.554(5)
Cd1	Br5	2.5574(8)		S1	C3	1.726(8)
Cd2	O4	2.252(4)		S1	C9	1.777(4)
Cd2	O4 <sup>1</sup>	2.252(4)		O3	C2	1.417(8)
Cd2	O6	2.278(8)		O3	C10	1.417(8)
Cd2	O6 <sup>1</sup>	2.278(8)		O4	S3	1.493(19)
Cd2	O2	2.302(4)		O1	S4	1.52(13)
Cd2	O2 <sup>1</sup>	2.302(4)		O9	S2	1.608(12)
Cd2	O1	2.34(13)		C10	C2 <sup>2</sup>	1.490(10)
Cd2	O1 <sup>1</sup>	2.34(13)		C1	S3	1.75(2)
S6	O2	1.510(4)		C2	C10 <sup>2</sup>	1.490(10)
S6	C5	1.771(7)		C3	S2	1.783(5)
S6	C8	1.771(6)		C4	S4	1.764(5)
S7	O6	1.545(7)		C6	S4	1.761(5)
S7	C4	1.754(8)		C7	S3	1.764(5)
S7	C6	1.763(9)		C9	S2	1.749(5)
S8	O4	1.532(5)				

<sup>1</sup>-X,1-Y,-Z; <sup>2</sup>-X,1-Y,1-Z

Валентные углы								
Атом	Атом	Атом	Угол/°		Атом	Атом	Атом	Угол/°
O9	Cd1	Br3	102.92(14)		O6	S7	C4	105.1(4)
O9	Cd1	Br4	102.78(15)		O6	S7	C6	103.7(4)
Br3	Cd1	Br4	117.99(3)		C4	S7	C6	100.2(5)
O9	Cd1	Br5	103.02(15)		O4	S8	C1	103.6(3)
Br3	Cd1	Br5	115.12(3)		O4	S8	C7	104.3(3)
Br4	Cd1	Br5	112.35(3)		C1	S8	C7	98.8(4)
O4	Cd2	O4 <sup>1</sup>	180.0		O9	S1	C3	103.3(3)
O4	Cd2	O6	91.00(18)		O9	S1	C9	105.4(4)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O6	89.00(18)		C3	S1	C9	101.6(4)
O4	Cd2	O6 <sup>1</sup>	88.99(18)		S6	O2	Cd2	137.6(2)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O6 <sup>1</sup>	91.00(18)		C2	O3	C10	109.9(5)

O6	Cd2	O6 <sup>1</sup>	180.0	S3	O4	S8	56.0(7)
O4	Cd2	O2	93.90(16)	S3	O4	Cd2	172.0(8)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O2	86.10(16)	S8	O4	Cd2	118.6(3)
O6	Cd2	O2	85.5(2)	S7	O6	Cd2	116.8(4)
O6 <sup>1</sup>	Cd2	O2	94.5(2)	S4	O1	Cd2	148(7)
O4	Cd2	O2 <sup>1</sup>	86.10(16)	S1	O9	S2	55.8(3)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O2 <sup>1</sup>	93.90(16)	S1	O9	Cd1	117.0(3)
O6	Cd2	O2 <sup>1</sup>	94.5(2)	S2	O9	Cd1	160.3(4)
O6 <sup>1</sup>	Cd2	O2 <sup>1</sup>	85.5(2)	O3	C10	C2 <sup>2</sup>	110.0(6)
O2	Cd2	O2 <sup>1</sup>	180.0	S3	C1	S8	47.7(6)
O4	Cd2	O1	103(3)	O3	C2	C10 <sup>2</sup>	110.9(6)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O1	77(3)	S1	C3	S2	49.9(4)
O6	Cd2	O1	12(3)	S7	C4	S4	45.2(7)
O6 <sup>1</sup>	Cd2	O1	168(3)	S4	C6	S7	45.1(7)
O2	Cd2	O1	88(3)	S3	C7	S8	47.4(7)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O1	92(3)	S2	C9	S1	49.6(4)
O4	Cd2	O1 <sup>1</sup>	77(3)	O9	S2	C9	104.4(6)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O1 <sup>1</sup>	103(3)	O9	S2	C3	98.6(6)
O6	Cd2	O1 <sup>1</sup>	168(3)	C9	S2	C3	100.5(5)
O6 <sup>1</sup>	Cd2	O1 <sup>1</sup>	12(3)	O4	S3	C1	105.9(11)
O2	Cd2	O1 <sup>1</sup>	92(3)	O4	S3	C7	106.3(10)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O1 <sup>1</sup>	88(3)	C1	S3	C7	99.5(9)
O1	Cd2	O1 <sup>1</sup>	179.999(8)	O1	S4	C6	115(5)
O2	S6	C5	106.6(3)	O1	S4	C4	90(4)
O2	S6	C8	106.9(3)	C6	S4	C4	99.9(7)
C5	S6	C8	98.3(4)				

<sup>1</sup>-X,1-Y,-Z; <sup>2</sup>-X,1-Y,1-Z

Торсионные углы										
A	B	C	D	Угол/°		A	B	C	D	Угол/°
C5	S6	O2	Cd2	-47.8(5)		C3	S1	O9	Cd1	145.6(4)
C8	S6	O2	Cd2	56.6(5)		C9	S1	O9	Cd1	-108.2(4)
O4	Cd2	O2	S6	48.5(4)		Br3	Cd1	O9	S1	-163.4(3)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O2	S6	-131.5(4)		Br4	Cd1	O9	S1	73.6(3)
O6	Cd2	O2	S6	139.2(4)		Br5	Cd1	O9	S1	-43.4(4)
O6 <sup>1</sup>	Cd2	O2	S6	-40.8(4)		Br3	Cd1	O9	S2	133.1(13)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O2	S6	-152.5(4)		Br4	Cd1	O9	S2	10.0(14)
O1	Cd2	O2	S6	151(3)		Br5	Cd1	O9	S2	-106.9(13)
O1 <sup>1</sup>	Cd2	O2	S6	-29(3)		C2	O3	C10	C2 <sup>2</sup>	-57.6(8)
C1	S8	O4	S3	-51.5(7)		O4	S8	C1	S3	48.4(6)
C7	S8	O4	S3	51.4(7)		C7	S8	C1	S3	-58.7(6)
C1	S8	O4	Cd2	121.7(4)		C10	O3	C2	C10 <sup>2</sup>	58.1(8)
C7	S8	O4	Cd2	-135.4(4)		O9	S1	C3	S2	53.8(5)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O4	S3	-128(7)		C9	S1	C3	S2	-55.3(4)
O6	Cd2	O4	S3	100(4)		O6	S7	C4	S4	47.1(7)
O6 <sup>1</sup>	Cd2	O4	S3	-80(4)		C6	S7	C4	S4	-60.3(6)
O2	Cd2	O4	S3	-174(4)		O6	S7	C6	S4	-47.9(7)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O4	S3	6(4)		C4	S7	C6	S4	60.6(6)
O1	Cd2	O4	S3	97(5)		O4	S8	C7	S3	-48.2(9)



O1 <sup>1</sup>	Cd2	O4	S3	-83(5)		C1	S8	C7	S3	58.4(9)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O4	S8	-172.7(8)		O9	S1	C9	S2	-50.3(5)
O6	Cd2	O4	S8	55.3(4)		C3	S1	C9	S2	57.2(4)
O6 <sup>1</sup>	Cd2	O4	S8	-124.7(4)		S1	O9	S2	C9	-51.2(4)
O2	Cd2	O4	S8	140.9(3)		Cd1	O9	S2	C9	23.4(16)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O4	S8	-39.1(3)		S1	O9	S2	C3	52.1(4)
O1	Cd2	O4	S8	52(4)		Cd1	O9	S2	C3	126.6(12)
O1 <sup>1</sup>	Cd2	O4	S8	-128(4)		S1	C9	S2	O9	47.7(5)
C4	S7	O6	Cd2	133.7(5)		S1	C9	S2	C3	-54.2(4)
C6	S7	O6	Cd2	-121.5(5)		S1	C3	S2	O9	-50.2(4)
O4	Cd2	O6	S7	133.1(4)		S1	C3	S2	C9	56.3(4)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O6	S7	-46.9(4)		S8	O4	S3	C1	52.8(6)
O6 <sup>1</sup>	Cd2	O6	S7	108.0(11)		Cd2	O4	S3	C1	4(4)
O2	Cd2	O6	S7	39.3(4)		S8	O4	S3	C7	-52.3(7)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O6	S7	-140.7(4)		Cd2	O4	S3	C7	-101(4)
O1	Cd2	O6	S7	-61(17)		S8	C1	S3	O4	-50.9(7)
O1 <sup>1</sup>	Cd2	O6	S7	118(17)		S8	C1	S3	C7	59.1(6)
O4	Cd2	O1	S4	34(15)		S8	C7	S3	O4	50.5(8)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O1	S4	-146(15)		S8	C7	S3	C1	-59.3(7)
O6	Cd2	O1	S4	19(5)		Cd2	O1	S4	C6	54(15)
O6 <sup>1</sup>	Cd2	O1	S4	-161(5)		Cd2	O1	S4	C4	155(14)
O2	Cd2	O1	S4	-59(15)		S7	C6	S4	O1	35(4)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O1	S4	121(15)		S7	C6	S4	C4	-59.9(6)
O1 <sup>1</sup>	Cd2	O1	S4	-112(29)		S7	C4	S4	O1	-55(5)
C3	S1	O9	S2	-55.9(4)		S7	C4	S4	C6	60.3(7)
C9	S1	O9	S2	50.4(4)						

<sup>1</sup>-X,1-Y,-Z; <sup>2</sup>-X,1-Y,1-Z

### 2.12. Солюват $\{Cd(DMA)_{0.5}(DMF)_{0.5}Cl_2\}_n$

Кристаллографические параметры.	
Формула	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Cd <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Молярная масса	525.81
Температура/К	100(2)
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub>
a/Å	3.8299(3)
b/Å	17.1717(13)
c/Å	11.5056(10)
α/°	90
β/°	97.214(7)
γ/°	90
Объем/Å <sup>3</sup>	750.68(10)
Z	2
ρ <sub>расч</sub> МГ/ММ <sup>3</sup>	2.326
R-фактор	R <sub>1</sub> = 0.0501, wR <sub>2</sub> = 0.0952

Длины связей						
Атом	Атом	Длина/Å		Атом	Атом	Длина/Å

Cd1	Cl1	2.577(3)		Cl3	Cd2 <sup>2</sup>	2.659(3)
Cd1	Cl1 <sup>1</sup>	2.580(3)		Cl2	Cd1 <sup>1</sup>	2.655(3)
Cd1	Cl3	2.680(3)		Cl4	Cd2 <sup>1</sup>	2.584(4)
Cd1	Cl2	2.695(3)		O1	C1	1.248(18)
Cd1	Cl2 <sup>2</sup>	2.655(4)		O2	C5	1.256(18)
Cd1	O1	2.261(10)		N1	C1	1.321(18)
Cd2	Cl3	2.679(3)		N1	C3	1.49(2)
Cd2	Cl3 <sup>1</sup>	2.659(3)		N1	C2	1.444(19)
Cd2	Cl2	2.674(3)		N2	C5	1.33(2)
Cd2	Cl4	2.568(3)		N2	C6	1.43(2)
Cd2	Cl4 <sup>2</sup>	2.584(4)		N2	C7	1.47(2)
Cd2	O2	2.261(11)		C1	C4	1.51(2)
Cl1	Cd1 <sup>2</sup>	2.580(3)				

<sup>1</sup>-1+X,+Y,+Z; <sup>2</sup>1+X,+Y,+Z

Валентные углы								
Атом	Атом	Атом	Угол/°		Атом	Атом	Атом	Угол/°
Cl1	Cd1	Cl1 <sup>1</sup>	95.90(11)		O2	Cd2	Cl3	85.9(3)
Cl1 <sup>1</sup>	Cd1	Cl3	92.66(11)		O2	Cd2	Cl3 <sup>1</sup>	88.9(3)
Cl1	Cd1	Cl3	93.37(10)		O2	Cd2	Cl2	168.2(3)
Cl1 <sup>1</sup>	Cd1	Cl2	85.83(10)		O2	Cd2	Cl4	94.9(3)
Cl1 <sup>1</sup>	Cd1	Cl2 <sup>2</sup>	176.30(9)		O2	Cd2	Cl4 <sup>2</sup>	91.8(3)
Cl1	Cd1	Cl2 <sup>2</sup>	86.72(10)		Cd1	Cl1	Cd1 <sup>2</sup>	95.90(11)
Cl1	Cd1	Cl2	176.91(11)		Cd2 <sup>2</sup>	Cl3	Cd1	95.29(11)
Cl3	Cd1	Cl2	83.98(8)		Cd2	Cl3	Cd1	95.92(11)
Cl2 <sup>2</sup>	Cd1	Cl3	84.57(10)		Cd2 <sup>2</sup>	Cl3	Cd2	91.68(10)
Cl2 <sup>2</sup>	Cd1	Cl2	91.43(10)		Cd1 <sup>1</sup>	Cl2	Cd1	91.43(10)
O1	Cd1	Cl1 <sup>1</sup>	92.7(3)		Cd1 <sup>1</sup>	Cl2	Cd2	95.52(11)
O1	Cd1	Cl1	96.8(2)		Cd2	Cl2	Cd1	95.70(11)
O1	Cd1	Cl3	167.9(2)		Cd2	Cl4	Cd2 <sup>1</sup>	96.02(11)
O1	Cd1	Cl2 <sup>2</sup>	89.6(3)		C1	O1	Cd1	128.7(10)
O1	Cd1	Cl2	85.6(2)		C5	O2	Cd2	126.9(11)
Cl3 <sup>1</sup>	Cd2	Cl3	91.68(10)		C1	N1	C3	118.8(12)
Cl3 <sup>1</sup>	Cd2	Cl2	84.61(10)		C1	N1	C2	125.3(14)
Cl2	Cd2	Cl3	84.40(8)		C2	N1	C3	116.0(14)
Cl4 <sup>2</sup>	Cd2	Cl3	85.77(10)		C5	N2	C6	119.6(13)
Cl4	Cd2	Cl3 <sup>1</sup>	86.51(10)		C5	N2	C7	121.8(14)
Cl4	Cd2	Cl3	178.01(11)		C6	N2	C7	118.6(15)
Cl4 <sup>2</sup>	Cd2	Cl3 <sup>1</sup>	177.32(10)		O1	C1	N1	121.1(13)
Cl4	Cd2	Cl2	94.58(11)		O1	C1	C4	125.2(13)
Cl4 <sup>2</sup>	Cd2	Cl2	94.28(11)		N1	C1	C4	113.7(13)
Cl4	Cd2	Cl4 <sup>2</sup>	96.02(11)		O2	C5	N2	121.0(14)

<sup>1</sup>-1+X,+Y,+Z; <sup>2</sup>1+X,+Y,+Z

Торсионные углы										
A	B	C	D	Угол/°		A	B	C	D	Угол/°
Cd1	O1	C1	N1	152.3(10)		C6	N2	C5	O2	2(2)
Cd1	O1	C1	C4	-27.1(19)		C7	N2	C5	O2	-177.9(13)

Cd2	O2	C5	N2	-155.7(10)		C2	N1	C1	O1	176.5(13)
C3	N1	C1	O1	-3(2)		C2	N1	C1	C4	-4(2)
C3	N1	C1	C4	176.3(12)						

### 2.13. Сольват [Cd(DMSO)<sub>6</sub>][Cd(DMSO)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(DX)

Кристаллографические параметры.	
Формула	C <sub>20</sub> H <sub>56</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>6</sub> Cd <sub>3</sub> S <sub>8</sub>
Молярная масса	1263.02
Температура/К	100(2)
Сингония	ромбическая
Пространственная группа	Pbca
a/Å	17.4955(18)
b/Å	16.393(2)
c/Å	16.3317(14)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Объем/Å <sup>3</sup>	4683.9(9)
Z	4
ρ <sub>расч</sub> МГ/ММ <sup>3</sup>	1.791
R-фактор	R <sub>1</sub> = 0.1032, wR <sub>2</sub> = 0.1810

Длины связей						
Атом	Атом	Длина/Å		Атом	Атом	Длина/Å
Cd1	C11	2.429(3)		S1	C1	1.782(12)
Cd1	C12	2.423(3)		S3	O3	1.511(8)
Cd1	C13	2.421(3)		S3	C6	1.754(13)
Cd1	O1	2.254(7)		S3	C5	1.787(12)
Cd2	O3	2.286(7)		S4	O4	1.518(5)
Cd2	O3 <sup>1</sup>	2.286(7)		S4	C7	1.706(15)
Cd2	O2	2.250(8)		S4	C8	1.712(5)
Cd2	O2 <sup>1</sup>	2.250(8)		O5	C9	1.431(13)
Cd2	O4 <sup>1</sup>	2.265(10)		O5	C10 <sup>2</sup>	1.436(13)
Cd2	O4	2.265(10)		S4A	O4	1.470(12)
S2	O2	1.526(8)		S4A	C7	1.686(16)
S2	C4	1.735(13)		S4A	C8	1.684(14)
S2	C3	1.755(13)		C9	C10	1.504(16)
S1	O1	1.529(8)		C10	O5 <sup>2</sup>	1.436(13)
S1	C2	1.770(10)				

<sup>1</sup>-X,1-Y,1-Z; <sup>2</sup>1-X,1-Y,1-Z

Валентные углы								
Атом	Атом	Атом	Угол/°		Атом	Атом	Атом	Угол/°
C12	Cd1	C11	118.11(10)		O2	S2	C3	104.5(6)
C13	Cd1	C11	115.21(10)		C4	S2	C3	97.4(8)
C13	Cd1	C12	112.68(10)		O1	S1	C2	104.3(5)

O1	Cd1	C11	104.4(2)		O1	S1	C1	105.2(6)
O1	Cd1	C12	101.9(2)		C2	S1	C1	100.2(6)
O1	Cd1	C13	101.6(2)		O3	S3	C6	105.9(6)
O3 <sup>1</sup>	Cd2	O3	180.0		O3	S3	C5	106.9(5)
O2	Cd2	O3	94.9(3)		C6	S3	C5	98.3(6)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O3 <sup>1</sup>	94.9(3)		O4	S4	C7	105.4(6)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O3	85.1(3)		O4	S4	C8	100.9(7)
O2	Cd2	O3 <sup>1</sup>	85.1(3)		C7	S4	C8	99.7(8)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O2	180.0(5)		S3	O3	Cd2	137.2(5)
O2	Cd2	O4 <sup>1</sup>	89.5(4)		S1	O1	Cd1	119.2(4)
O2	Cd2	O4	90.5(4)		C9	O5	C10 <sup>2</sup>	110.0(7)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O4	89.5(4)		S2	O2	Cd2	117.3(4)
O2 <sup>1</sup>	Cd2	O4 <sup>1</sup>	90.5(4)		O4	S4A	C7	108.7(9)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O3	94.6(3)		O4	S4A	C8	104.3(8)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O3 <sup>1</sup>	85.4(3)		C8	S4A	C7	101.6(8)
O4	Cd2	O3	85.4(3)		O5	C9	C10	110.5(8)
O4	Cd2	O3 <sup>1</sup>	94.6(3)		S4	O4	Cd2	114.9(6)
O4 <sup>1</sup>	Cd2	O4	180.00(5)		S4A	O4	Cd2	168.4(6)
O2	S2	C4	104.0(6)		O5 <sup>2</sup>	C10	C9	109.4(9)

<sup>1</sup>-X,1-Y,1-Z; <sup>2</sup>1-X,1-Y,1-Z

Торсионные углы										
A	B	C	D	Угол/°		A	B	C	D	Угол/°
O5	C9	C10	O5 <sup>1</sup>	58.7(11)		C1	S1	O1	Cd1	108.7(6)
C2	S1	O1	Cd1	-146.3(6)		C3	S2	O2	Cd2	-129.9(7)
C6	S3	O3	Cd2	45.7(10)		C7	S4	O4	Cd2	-135.3(7)
C10 <sup>1</sup>	O5	C9	C10	-59.0(12)		C7	S4A	O4	Cd2	-76(4)
C5	S3	O3	Cd2	-58.3(10)		C8	S4	O4	Cd2	121.3(7)
C4	S2	O2	Cd2	128.5(7)		C8	S4A	O4	Cd2	32(4)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z