

---

**Кристаллизация  
комплексных соединений  
Из многокомпонентных  
Растворов электролитов**

Выполнил  
Ризванов Ринат

---

Руководитель – Богачев Никита Александрович

# Цель

Раскрыть связь между процессами, доминирующими в водно-органических растворах солей переходных металлов, растворимостью и структурой равновесной твердой фазы. В данной работе рассматриваются системы  $ZnCl_2$ -DMSO-DX,  $CuCl_2$ -DMSO-DX,  $CdCl_2$ -DMSO-DX. Сопоставление различных по свойствам систем дает возможность проследить общие закономерности влияния соли и свойств растворителя на эволюцию сольватационных процессов и комплексообразования, а также на растворимость. Выбор в качестве растворителей диметилсульфоксида (DMSO), N,N-диметилформамида (DMF), N,N-диметилацетамида (DMA), тетрагидрофурана (THF) и ацетонитрила (AN) обусловлен следующими факторами: все они хорошо смешиваются с водой и имеют различные свойства. К тому же вышеперечисленные растворители являются одними из самых распространенных, в т.ч. в органическом синтезе

# Актуальность

изучение тройных водно органических солевых систем открывает перспективы получения новых веществ, разработки ресурсосберегающих технологий, катализаторов, управления протеканием химических реакций и электрохимических процессов.

Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 3834-3860  
J.A.C.S., 2009, 131, 6934-6935  
Dalton Trans., 2016, 45, 89  
Polyhedron, 2014, 69, 68-76  
Chem. Eng. Data, 2009, 54, 566-573  
Main Group Chemistry, 2009, 8, 2, 101-114



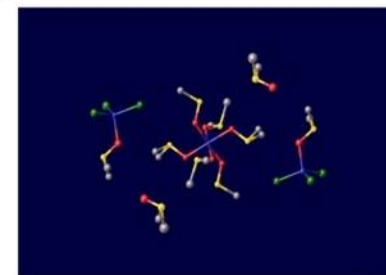
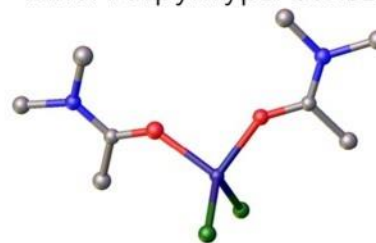
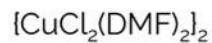
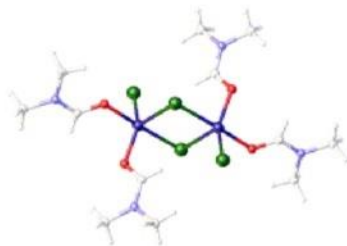
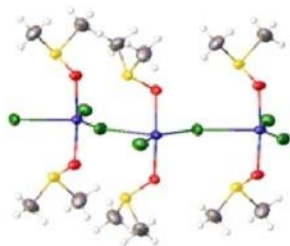
Диаграмма растворимости хлорида меди  
в смеси DMSO – DMF



## ДО ЭТОГО БЫЛО:

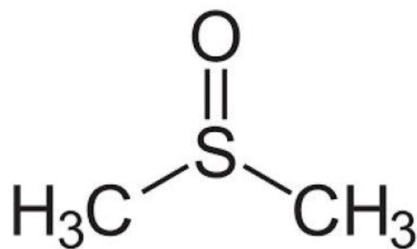
- Показана связь между донорным числом растворителя и областями кристаллизации соединений различного строения в тройных системах
- Показана связь между растворимостью в бинарных и тройных системах с полярностью растворителя
- Обнаружена связь между мягкостью частиц соли и типом структуры сольватов

№	Область	Состав сольвата
1	$0 \leq X_{\text{DMA}} \leq 0.8$	$\{\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2\}_n$
2	$0.9 \leq X_{\text{DMA}} \leq 1$	$\{\text{CuCl}_2(\text{DMF})_2\}_2$

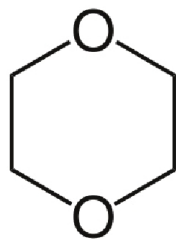


Цель: Проанализировать влияние свойств компонентов на состав, структуру и условия формирования кристаллосольватов в тройных системах

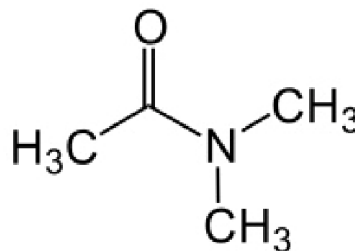
# Объекты исследования: растворители



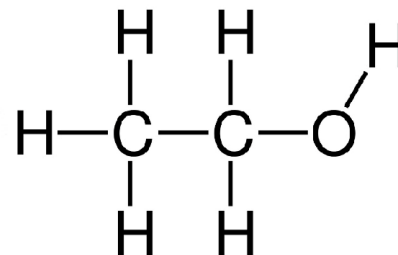
Диметилсульфоксид  
(DMSO)



1,4-диоксан  
(DX)



N,N-диметилацетамид  
(DMA)



Этанол (EtOH)

Объект	$D_N$ , ккал/моль	$\mu$	$\epsilon$
EtOH	19.6	0.08	24.3
DMSO	29.8	0.22	48.9
DX	19.8	0.11	2.2
DMA	27.8	0.17	37.8

# Объекты исследования: соли

ZnCl<sub>2</sub>



CdCl<sub>2</sub>



CoCl<sub>2</sub>



CdI<sub>2</sub>



Объект	Мягкость катиона	Мягкость аниона
CuBr <sub>2</sub>	+0.38	+0.17
CdI <sub>2</sub>	+0.58	+0.5
CoCl <sub>2</sub>	-0.11	-0.09
CdCl <sub>2</sub>	+0.58	-0.09
ZnCl <sub>2</sub>	+0.35	-0.09

CuBr<sub>2</sub>



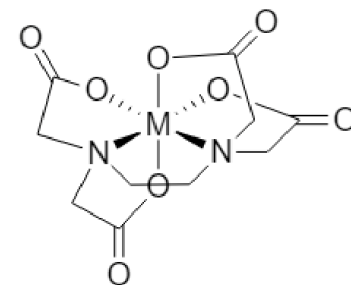
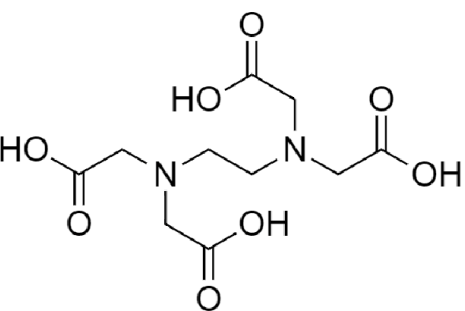
# Схема эксперимента



- Комплексометрическое титрование - содержание соли в сольвате
- Раман-спектроскопия - содержание растворителей в сольвате
- Рентгеноструктурный анализ - строение сольвата
- Рентгенофазовый анализ - состав сольватов в разных образцах
- Комплексометрическое титрование



# Комплексонометрическое титрование с ЭДТА

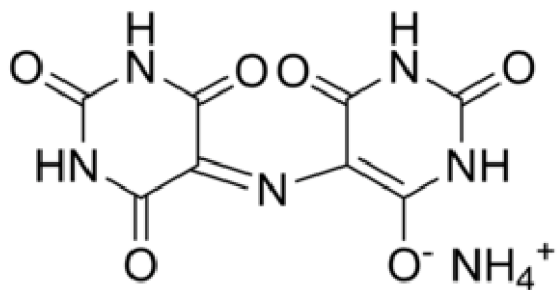


# Исследование состава раствора

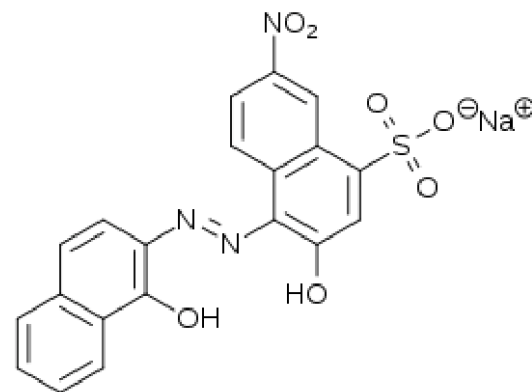
Насыщенный раствор



Титрование раствором ЭДТА  
Индикатор – мурексид  
 $\text{pH} = 10$  (аммиачный буфер)



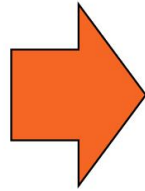
Титрование раствором ЭДТА  
Индикатор- эриохром  
 $\text{pH} = 10$  (аммиачный буфер)



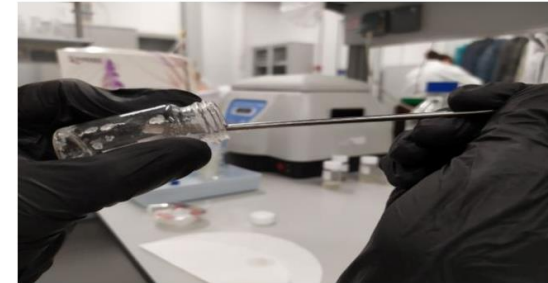
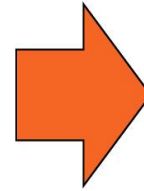
# Исследование состава твердой фазы



Извлечение твердой фазы



Взвешивание



Растворение пробы твердой фазы в воде

Определение состава твердой фазы путем комплексонометрического титрования

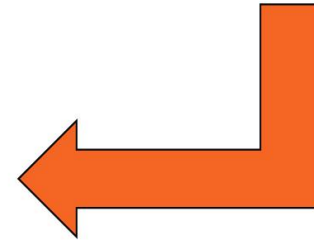
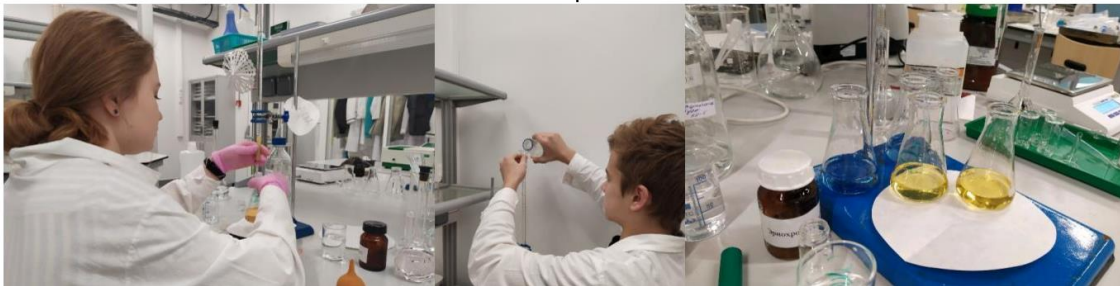
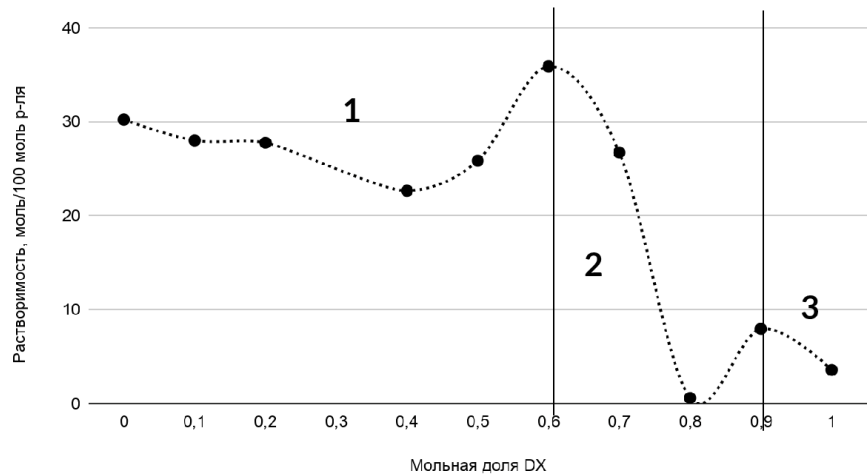
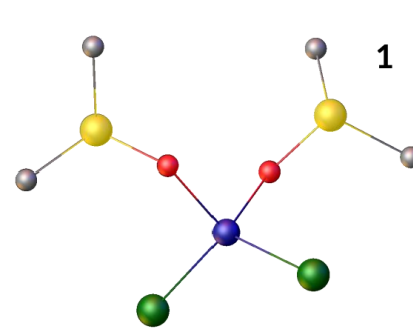


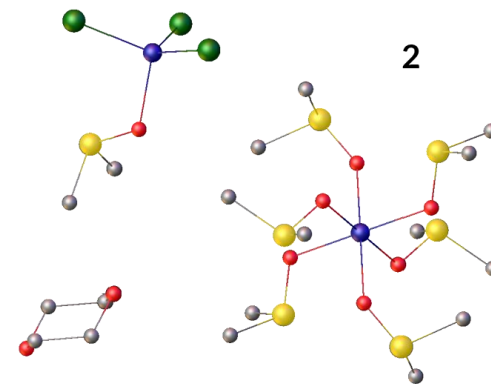
Диаграмма растворимости ZnCl<sub>2</sub> в смеси DMSO-DX



# ZnCl<sub>2</sub>-DMSO-DX

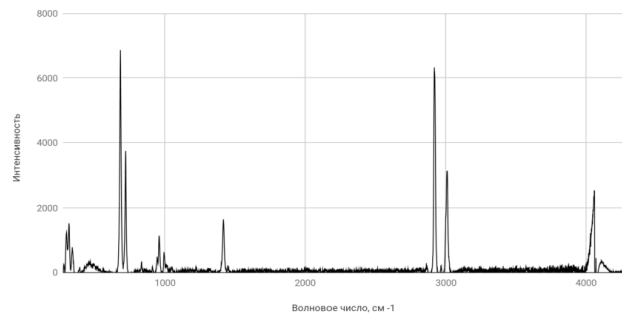


ZnCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>

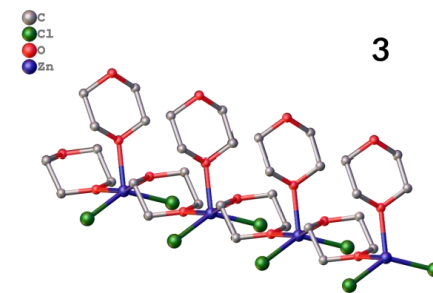
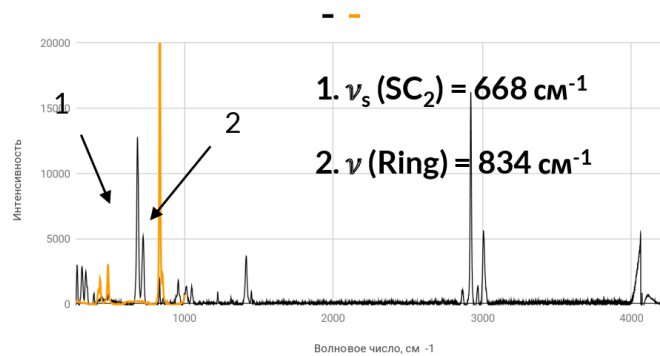


Фрагмент структуры сольвата [Zn(DMSO)<sub>6</sub>][ZnCl<sub>3</sub>(DMSO)<sub>2</sub>](DX)

Раман-спектры ZnCl<sub>2</sub> в смеси DMSO-DX, wDX=0,2

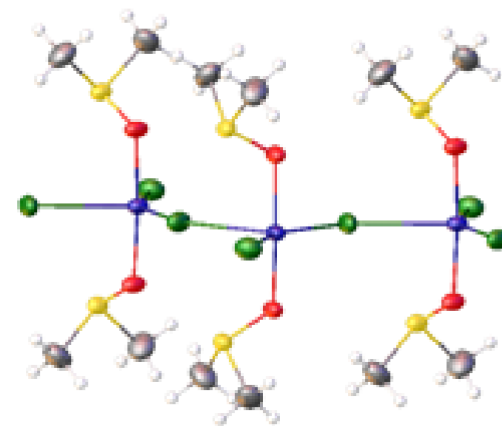
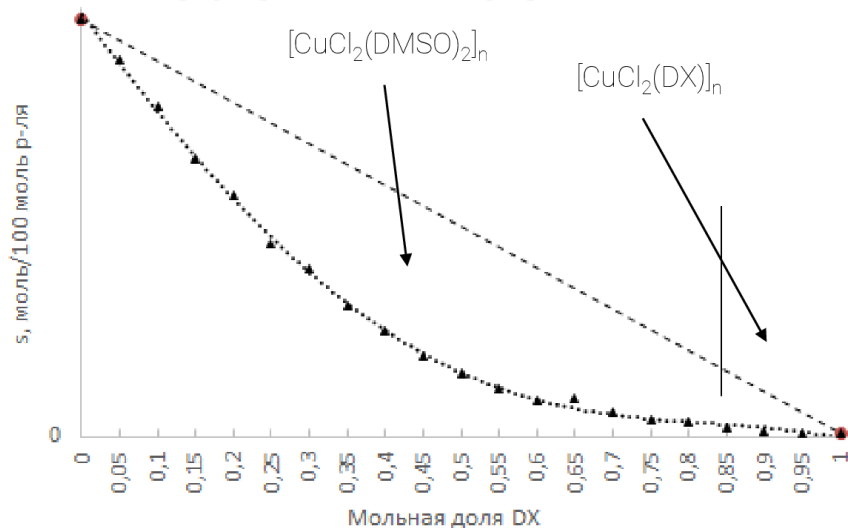


Раман-спектр для ZnCl<sub>2</sub> в смеси DMSO-DX,

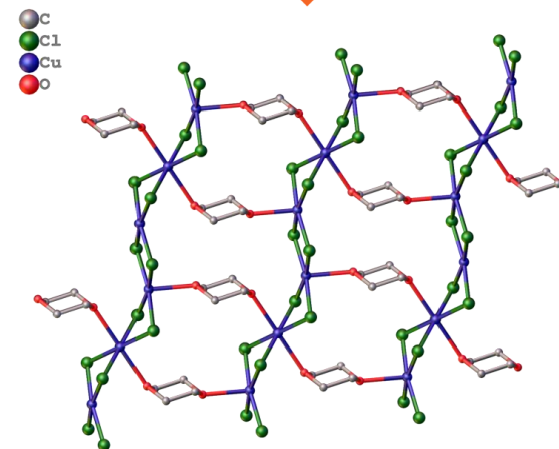


Фрагмент полимерной цепи сольвата [ZnCl<sub>2</sub>(DX)]<sub>n</sub>

# CuCl<sub>2</sub>-DMSO-DX



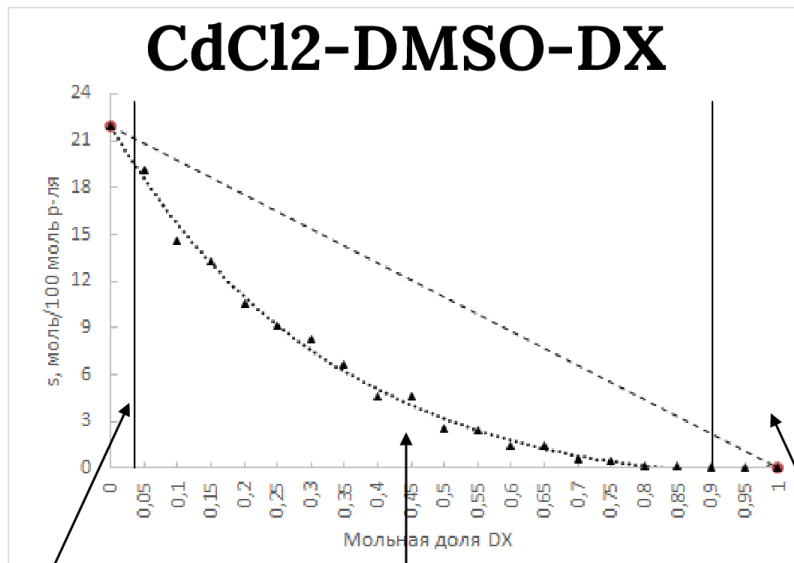
Фрагмент структуры [CuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>



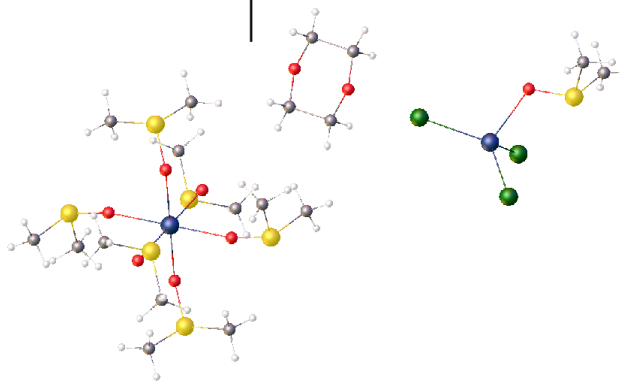
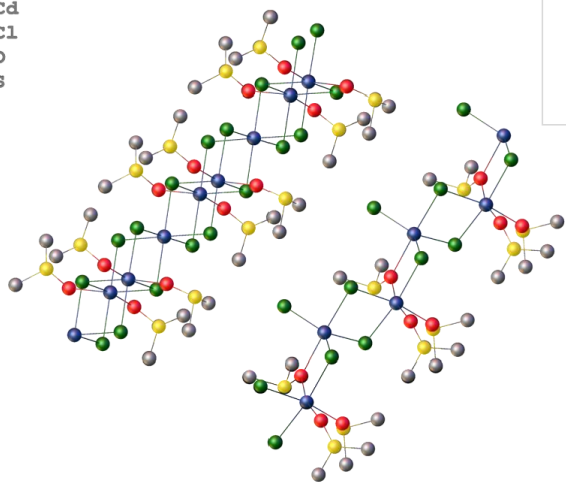
Фрагмент структуры [CuCl<sub>2</sub>(DX)]<sub>n</sub>

№	Область	Состав сольвата
1	$0 \leq X_{DX} \leq 0.9$	$\{CuCl_2(DMSO)_2\}_n$
2	$0.95 \leq X_{DX} \leq 1$	$\{CuCl_2(DX)\}_n$

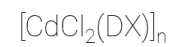
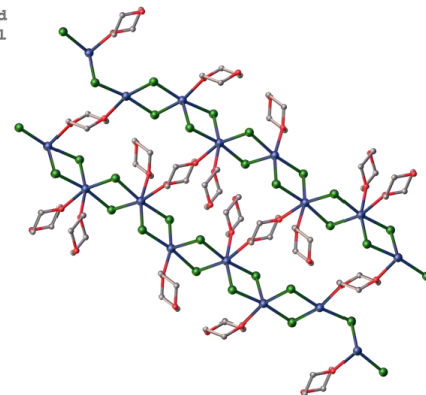
# CdCl<sub>2</sub>-DMSO-DX



c  
 Cd  
 Cl  
 O  
 S



c  
 Cd  
 Cl  
 O



# Результаты и выводы:

- Впервые определена растворимость солей в четырех тройных системах:  $\text{ZnCl}_2$ -DMSO-DMA,  $\text{ZnCl}_2$ -DMSO-DX,  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{CdCl}_2$ -DMSO,  $\text{CoCl}_2$ -DMSO-DMA
- Получено и структурно охарактеризовано новое соединение  $[\text{Zn}(\text{DMSO})_6][\text{ZnCl}_3(\text{DMSO})]_2(\text{DX})$
- Показано подобие систем-аналогов  $\text{MeCl}_2$ -DMSO-DX (Me = Co, Cd, Zn): в обеих кристаллизуются изоструктурные сольваты смешанного состава в бинарном растворителе
- Обнаружено отклонение выведенной ранее гипотезы о связи донорного числа растворителя и протяженности ветвей кристаллизации сольватов, содержащих лиганд с большим донорным числом.
- Обнаружена связь растворимости и диэлектрической проницаемости растворителей - растворимость в тройных системах уменьшается при переходе от более полярного к менее полярному растворителю

## Список литературы:

Raman spectrum of dimethyl sulfoxide (DMSO) and the influence of solvents – A. Selvarajan

Molar volume and viscosity of solutions of zinc chloride in dimethyl sulfoxide - Z. KODEJŠ and H. ŠPALKOVÁ (Institute of Inorganic Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, CS-160 00 Prague Received 17 May 1985)

The EDTA titration of zinc in the presence of cadmium – J. Butcher (1963)

БОГАЧЕВ НИКИТА АЛЕКСАНДРОВИЧ СОСТАВ, СТРУКТУРА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ В СИСТЕМАХ СОЛЬ d-ЭЛЕМЕНТА – БИНАРНЫЙ КИСЛОРОДДОНОРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ (Диссертация)



**Спасибо за внимание!**