

Санкт-Петербургский государственный университет

ТОЛМАЧЕВ Максим Викторович

Выпускная квалификационная работа

***Растворимость и строение равновесных кристаллических фаз в системах $MX_2 - S1 - S2$
($M = Co, Cu$; $X = Cl, Br$; $S1, S2 =$ диметилсульфоксид, N,N -диметилацетамид, N,N -
диметилформамид, 1,4-диоксан) при 25С***

Уровень образования: бакалавр

Направление 04.03.01 «Химия»

Основная образовательная программа СВ.5014.2016 «Химия»

Профиль (при наличии) _____ базовый _____

Научный руководитель: ассистент,
Институт химии СПбГУ, к.х.н.,
Богачев Никита Александрович

Рецензент: доцент, Институт химии
СПбГУ, кафедра физической органической химии, к.х.н.,
Кинжалов Михаил Андреевич

Санкт-Петербург
2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1 Физико-химические свойства индивидуальных и смешанных растворителей	6
1.1.1 Свойства индивидуальных растворителей.....	6
1.1.2 Свойства смешанных растворителей.....	9
1.1.2.1 Смеси DMSO и DMA с 1,4-диоксаном.....	10
1.1.2.2 Смесь DMSO с DMA	12
1.2 Физико-химические свойства солевых компонентов.....	14
1.2.1 Кислотно-основные свойства солевых компонентов.....	14
1.2.2 Факторы, влияющие на растворимость	15
1.3 Механизм растворения и образования твердой фазы	16
1.4 Взаимосвязь структурного типа кристаллосольвата со свойствами компонентов раствора и растворимостью	17
1.5 Ацидокомплексобразование в бинарных системах	21
1.6 Конкурирующая сольватация в тройных системах и формирование кристаллосольватов	22
1.7 Кристаллосольваты в бинарных системах	22
1.7.1 Сольваты хлорида меди	22
1.7.2 Сольваты бромиды меди.....	24
1.7.3 Сольваты хлорида кобальта.....	26
1.7.4 Сольваты бромиды кобальта	28
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	31
2.1 Подготовка реактивов и приготовление трехкомпонентных систем	31
2.2 Методика определения растворимости.....	32
2.3 Методы исследования структуры получаемых сольватов.....	32
2.4 Предполагаемые вид диаграмм растворимости и структуры смешанных сольватов	33
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	35
3.1 Системы, содержащие галогениды кобальта	35
3.1.1 Система DMSO–DX.....	35
3.1.2 Система DMA–DX.....	39
3.1.3 Система DMSO–DMA	41
3.2 Системы, содержащие галогениды меди	42
3.2.1 Система DMSO–DX.....	42

3.2.2 Система DMA–DX.....	44
3.2.3 Система DMSO–DMA.....	45
3.3 Сравнение систем, содержащих галогениды кобальта и меди.....	49
3.3.1 Системы, содержащие хлориды кобальта и меди и смешанный растворитель DMSO–DX.....	49
3.3.2 Системы, содержащие бромиды кобальта и меди и смешанный растворитель DMSO–DX.....	50
3.3.3 Системы, содержащие бромиды кобальта и меди и смешанный растворитель DMSO–DMA.....	50
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	52
БЛАГОДАРНОСТИ	53
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	54
ПРИЛОЖЕНИЯ	57

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день проблема влияния химических взаимодействий на форму изотермо-изобарических диаграмм равновесия «раствор – твердая фаза» в трехкомпонентных органо-солевых системах, а также на состав и структуру кристаллосольватов, кристаллизующихся в них, является малоизученным разделом в современной химии растворов. Вместе с тем, знания о растворимости в многокомпонентных системах могут быть использованы на производстве и в лабораторной практике. Например, в растворах солей d-элементов образуются сольваты, которые потенциально могут быть использованы в качестве катализаторов химических реакций [1–3], что может стать заменой дорогим и сложным в синтезе катализаторам на основе платиновых металлов. Также результаты подобных исследований могут быть использованы при создании единой модели, описывающей взаимодействия в растворах, которая может позволить перейти к направленному жидкофазному синтезу неорганических соединений и материалов с заранее прогнозируемыми свойствами, что и определяет актуальность работы.

Данная работа является частью широкого цикла исследований, посвященных изучению равновесия «раствор–твердая фаза» в тройных системах, содержащих соли различных переходных элементов. **Цель** данной работы — раскрыть влияние свойств компонентов на состав, структуру и условия формирования кристаллосольватов в системах $MX_2-S_1-S_2$ ($M = Co, Cu; X = Cl, Br; S_1, S_2 =$ диметилсульфоксид, N,N-диметилацетамид, 1,4-диоксан).

Данная работа является частью многолетнего цикла исследований, проводимых в лаборатории химии растворов Института химии, посвященных исследованиям фазовых равновесий в многокомпонентных растворах электролитов.

В качестве солевых компонентов в данной работе были выбраны хлориды и бромиды кобальта и меди, так как данные соли легко доступны, устойчивы при хранении, их легко получить в безводном состоянии, в их растворах не протекают процессы сольволиза. Более того ионы кобальта (II) и меди (II), а также хлорид- и бромид-ионы значительно отличаются по параметру мягкости, что позволяет получать различные комбинации в мягкостях катиона и аниона. Полученные в данной работе результаты дополняют ранее полученные данные.

Выбор в качестве растворителей диметилсульфоксида, N,N-диметилацетамида и 1,4-диоксана обусловлен следующими факторами: они смешиваются друг с другом в

любом соотношении, имеют различные значения таких параметров, как диэлектрическая проницаемость, донорное и акцепторное числа (по Гутману), параметры мягкости (по Маркусу), что позволяет акцентировать внимание на влиянии отличий данных характеристик на равновесие «раствор – твердая фаза». Немаловажным фактором является и то, что данные растворители очень распространены, например, в органическом синтезе.

В работе поставлены следующие основные **задачи**:

1. Определение растворимости и ее изменения при варьировании состава смешанного растворителя;
2. Определение состава и структуры равновесных с насыщенным раствором твердых фаз, а также областей их кристаллизации.
3. Проведение анализа влияния свойств солевого компонента, а также состава и структуры смешанного растворителя в тройных системах на форму диаграмм равновесия «раствор-твердая фаза» и строение кристаллизующихся соединений.

В ходе работы использовались следующие **экспериментальные методы**:

1. Для приготовления насыщенных растворов: методы изотермического насыщения и снятия пересыщения;
2. Для определения концентрации насыщенного раствора: метод комплексонометрического титрования;
3. Для определения строения равновесной твердой фазы: рентгеноструктурный анализ;
4. Для доказательства чистоты и идентичности фазового состава сольватов: рентгенофазовый анализ;
5. Для установления состава твердых фаз при затруднениях с проведением рентгеноструктурного анализа: элементный анализ.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Физико-химические свойства индивидуальных и смешанных растворителей

1.1.1 Свойства индивидуальных растворителей

В данной работе в качестве растворителей использовались апротонные кислорододonorные растворители (диметилсульфоксид, N,N-диметилацетамид, 1,4-диоксан) и их смеси друг с другом.

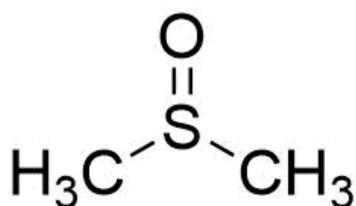


Рис. 1 Структура диметилсульфоксида (DMSO)

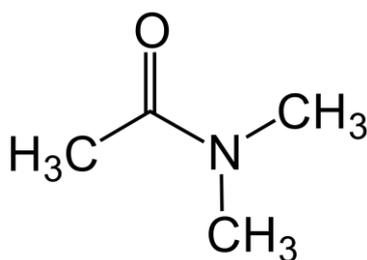


Рис. 2 Структура N,N-диметилацетамида (DMA)

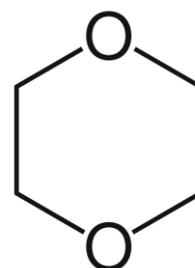


Рис.3 Структура 1,4-диоксана (DX)

Наиболее важными характеристиками, рассматриваемыми в данной работе, являются природа межмолекулярных сил в данных растворителях, полярность молекул, их донорные и акцепторные свойства, а также мягкость. Все рассматриваемые характеристики для данных растворителей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические параметры растворителей, используемых в работе

	DMSO	DMA	DX
$T_{\text{кит.}}, ^\circ\text{C}$	190	165	101
ϵ	46,45	37,78	2,21
$\mu, \text{Д}$	4,05	3,72	0,45
$D_N, \text{ккал/моль}$	29,8	27,8	14,8

A_N	19,3	13,6	10,8
μ^*	0,22	0,17	не определено

Физический смысл данных характеристик рассмотрен ниже.

Температура кипения растворителя является прямым отображением силы межмолекулярных взаимодействий в чистом растворителе. Из представленных растворителей наибольшей температурой кипения обладает диметилсульфоксид, наименьшей — 1,4-диоксан, из этого следует, что межмолекулярные силы наиболее ярко выражены в диметилсульфоксиде, наименее — в 1,4-диоксане.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) — величина, показывающая, во сколько раз энергия электростатического взаимодействия частиц в данном веществе меньше, чем в вакууме. Диэлектрическая проницаемость рассчитывается по соотношению

$$\epsilon = \frac{E_0}{E},$$

где E_0 и E — величины напряженности электрического поля в вакууме и веществе соответственно. Диэлектрическая проницаемость — фактор, определяющий растворимость ионных соединений в данном растворителе. Если частицы соли связаны лишь силами электростатического взаимодействия, то растворимость должна изменяться симбатно диэлектрической проницаемости [4]. Так, сульфат и оксалат натрия, хорошо растворимые в воде, не растворяются в среде уксусной кислоты настолько, что становится возможным гравиметрическое определение ионов натрия. В среде жидкого аммиака хлорид серебра реагирует с нитратом бария с образованием осадка хлорида бария — соли, хорошо растворимой в воде. Также на растворимость ионных соединений оказывает влияние величина дипольного момента молекул растворителя («подобное растворяется в подобном»). Исходя из этих характеристик, можно на качественном уровне предсказать, будет ли соль растворяться в данном растворителе и сколь высокую растворимость можно ожидать. Однако данные закономерности носят лишь эмпирический характер, не учитывают вклад процесса сольватации в растворимость.

Количественным описанием кислотно-основных свойств (в рамках теории Льюиса) растворителя служат величины донорного и акцепторного числа, являющиеся мерой способности к образованию донорно-акцепторных связей с кислотами и основаниями Льюиса соответственно [5].

Донорное число D_N – это энтальпия реакции образования комплекса состава 1:1 исследуемого растворителя с пентахлоридом сурьмы в 1,2-дихлорэтано, взятая с обратным знаком и выраженная в ккал/моль. Гутман, вводя понятие донорного числа, работал с растворами концентрацией компонентов 1 моль/л, т.е. молекулы растворителя при такой концентрации находятся в неассоциированном состоянии.

Помимо донорного числа Гутман ввел понятие об акцепторном числе, характеризующем свойства растворителя как акцептора. В качестве эталона для определения акцепторного числа используется триэтилфосфиноксид, а в качестве измеряемого параметра — химический сдвиг на ядрах ^{31}P в спектрах ЯМР для данного основания в исследуемом растворителе. За нуль шкалы принято считать химический сдвиг в гексане, а максимальное значение «100» соответствует химическому сдвигу в пентахлориде сурьмы.

Переходя к рассмотрению кислотно-основных свойств растворителей, представляется удобным использовать концепцию о жестких и мягких кислотах и основаниях (ЖМКО). Согласно ей, жесткими называются частицы, обладающие низкой поляризуемостью и высоким значением поверхностной плотности заряда. Мягкими называются частицы с противоположными характеристиками [6, 7]. Согласно принципу ЖМКО жесткая кислота легче и с образованием более прочных связей реагирует с жестким основанием, мягкая — с мягким.

Позднее в работах Маркуса были введены и количественные характеристики мягкости/жесткости как растворителей, так и ионов [8]. Согласно Маркусу стандартная молярная энергия Гиббса $\Delta_{tr}G^\circ$ переноса иона из воды (жесткий растворитель) в другой растворитель будет различна для ионов различной жесткости. Параметр μ^* для данного растворителя определяется как разница между полусуммой значений молярной энергии Гиббса переноса ионов Na^+ и K^+ (жесткие ионы) из воды в другой растворитель и соответствующим значением для иона Ag^+ (мягкий ион).

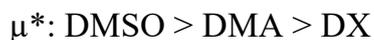
$$\mu^* = \frac{\frac{1}{2}[\Delta_{tr}G^\circ(\text{Na}^+, W \rightarrow S) + \Delta_{tr}G^\circ(\text{K}^+, W \rightarrow S)] - \Delta_{tr}G^\circ(\text{Ag}^+, W \rightarrow S)}{100},$$

где $\Delta_{tr}G^\circ (\text{M}^+, W \rightarrow S)$ — молярная энергия Гиббса переноса соответствующего иона из воды в исследуемый растворитель; μ^* — величина параметра мягкости.

Как видно из табл. наиболее мягким из рассматриваемых растворителей является диметилсульфоксид, данных для 1,4-диоксана нет вследствие низкой растворимости ионных соединений в этом растворителе. Однако в рамках данного подхода можно считать, что величина мягкости 1,4-диоксана примерно равна нулю.

Стоит также отметить, что для молекул DMSO и DMA характерна конкуренция в проявлении донорных свойств между атомами серы или азота соответственно и кислорода. С точки зрения теории ЖМКО диметилсульфоксид является одновременно мягким и жестким основанием [9]. Эта двойственная природа обеспечивается разной мягкостью серы и кислорода: атом серы придает молекуле свойства мягкого основания, кислород – свойства жесткого (хотя наличие легко поляризуемой π -связи делает его значительно более мягким). С большинством катионов, являющихся кислотами, DMSO образует связь посредством донирования электронной пары кислорода. В комплексах с мягкими кислотами – платиной Pt(II), палладием Pd(II) и рутением Ru(II) координация происходит через атом серы, в комплексах родия Rh(III) и рутения Ru(III) – присутствуют оба типа координации [10, 11]. В общем случае такая координация через атом серы характерна для металлов платиновой группы элементов.

Для N,N-диметилацетамида характерна координация через атом кислорода вследствие стерической загруженности атома азота и частичного оттягивания неподеленной пары атома азота на карбонильный углерод. Так как кислород является донорным атомом, то это придает DMA свойства жесткого основания, однако наличие легко поляризуемой π -связи, как и в случае DMSO делает его значительно более мягким, чем например вода или 1,4-диоксан.



Стоит отметить, что несмотря на схожую природу донорного атома в молекулах DMSO и DMA, диметилсульфоксид является более мягким растворителем из-за наличия у атома серы вакантных d-орбиталей.

1.1.2 Свойства смешанных растворителей

Одной из характеристик, в ряде случаев оказывающей существенное влияние на вид диаграмм растворимости, является изменение внутренней структуры растворителей при образовании ими бинарного раствора. О протекании процессов разрушения структуры растворителей можно судить по изменению таких параметров как энтальпия

смешения, как параметра, характеризующего энергетические изменения при смешении, а также молярный объем смешения и избыточная диэлектрическая проницаемость как параметры, характеризующие структурные изменения при смешении.

1.1.2.1 Смеси DMSO и DMA с 1,4-диоксаном

Диметилсульфоксид и N,N-диметилацетамид образуют с 1,4-диоксаном однородные смеси во всей области составов. В работах [12–14] были исследованы различные физико-химические свойства бинарных смесей DMSO–DX и DMA–DX, в том числе плотность. Зная данную характеристику можно вычислить молярные объемы смешения для данных систем. Зависимости молярного объема смешения от составов данных систем представлены на диаграмме 1.

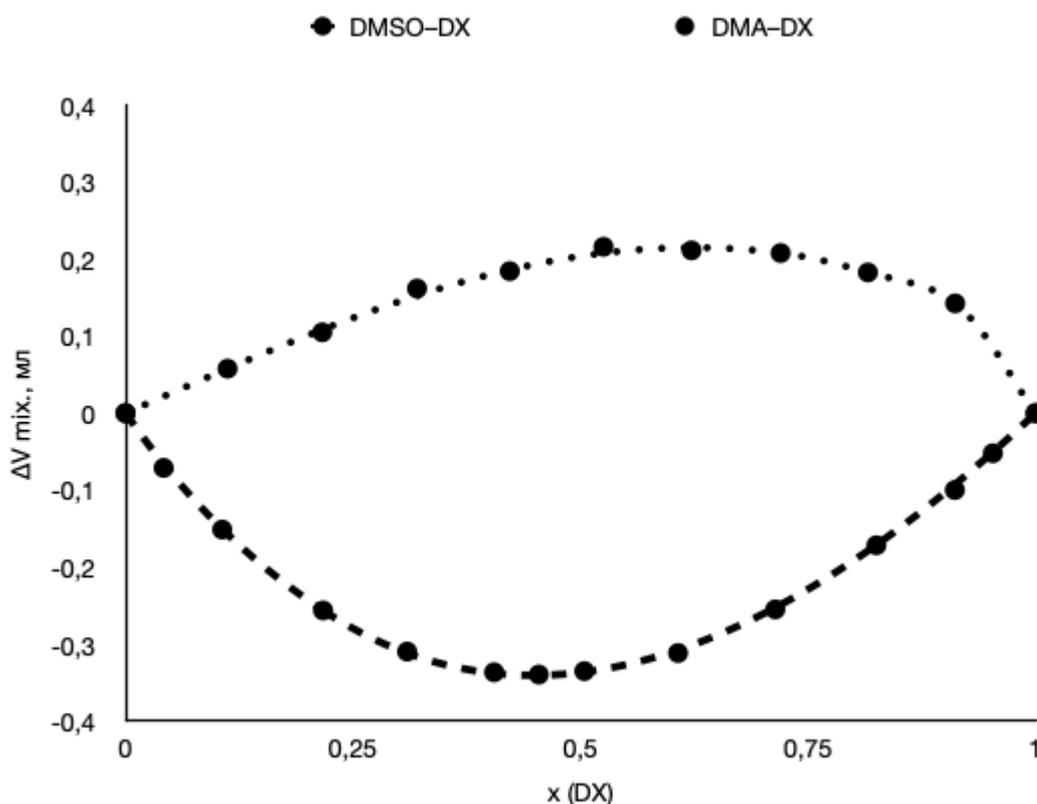


Диаграмма 1. Зависимость молярного объема смешения от мольной доли 1,4-диоксана для систем DMSO–DX (пунктирная линия) и DMA–DX (штриховая линия). Погрешность определения не превосходит 10^{-3} мл

Видно, что зависимости сильно отличаются для данных двух систем: для системы DMSO–DX молярный объем смеси меньше суммы объемов отдельных компонентов для всех составов бинарных растворов и минимум находится в точке, соответ-

ствующей соотношению компонентов 1:1, тогда как для системы DMA-DX наблюдается противоположный характер зависимости: объем смеси всегда больше суммарного объема отдельных компонентов, а максимум соответствует соотношению компонентов 2:1.

Зависимости молярной энтальпии смешения от состава смеси для системы DMSO-DX и представлены на диаграмме 2.

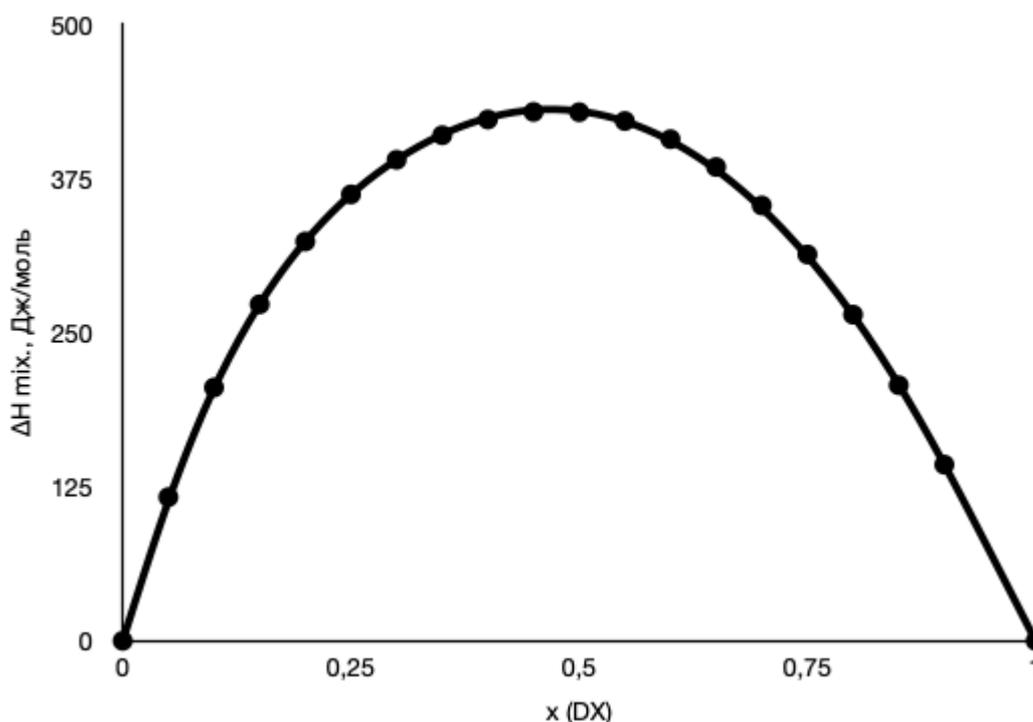


Диаграмма 2. Зависимость энтальпии смешения от мольной доли DX в системе DMSO-DX

Видно, что смешение данных растворителей носит эндотермический характер на всей области составов смешанного растворителя, что свидетельствует о разрушении внутренней структуры обоих растворителей и увеличению разупорядочения в системе, причем максимум находится в точке эквимольного соотношения растворителей.

Для системы DX – DMA данные о теплотах смешения в литературе отсутствуют, однако ранее в рамках выполнения грантовых работ в лаборатории химии растворов были проведены калориметрические исследования для системы DMF-DX, результаты которого не опубликованы. Диаграмма изменения энтальпии смешения представлена ниже.

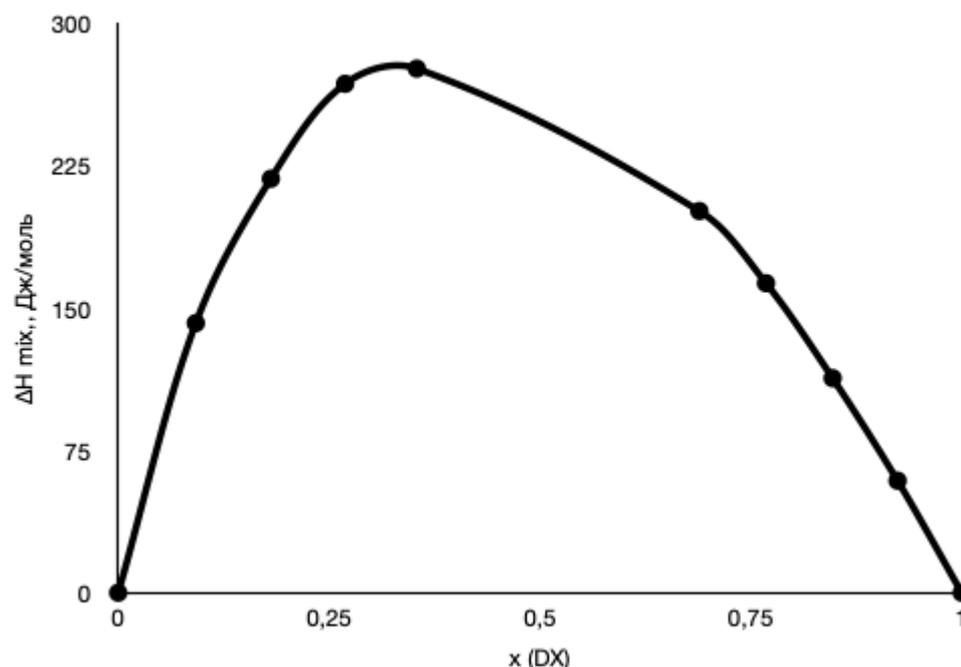


Диаграмма 3. Зависимость энтальпии смешения от мольной доли DX в системе $DMF-DX$

Как видно из данной зависимости, для смеси $DMF-DX$ смешение эндотермично во всей области составов, максимальный эндотермический эффект наблюдается при эквимолярном соотношении растворителей. Подобие физико-химических свойств DMF и DMA позволяет предположить, что для системы $DMA-DX$ будет наблюдаться аналогичная картина.

1.1.2.2 Смесь $DMSO$ с DMA

В ходе работы для данной смеси были проведены измерения плотности на всей области составов, которая была пересчитана на молярный объем смешения. Полученная зависимость представлена на диаграмме ниже.

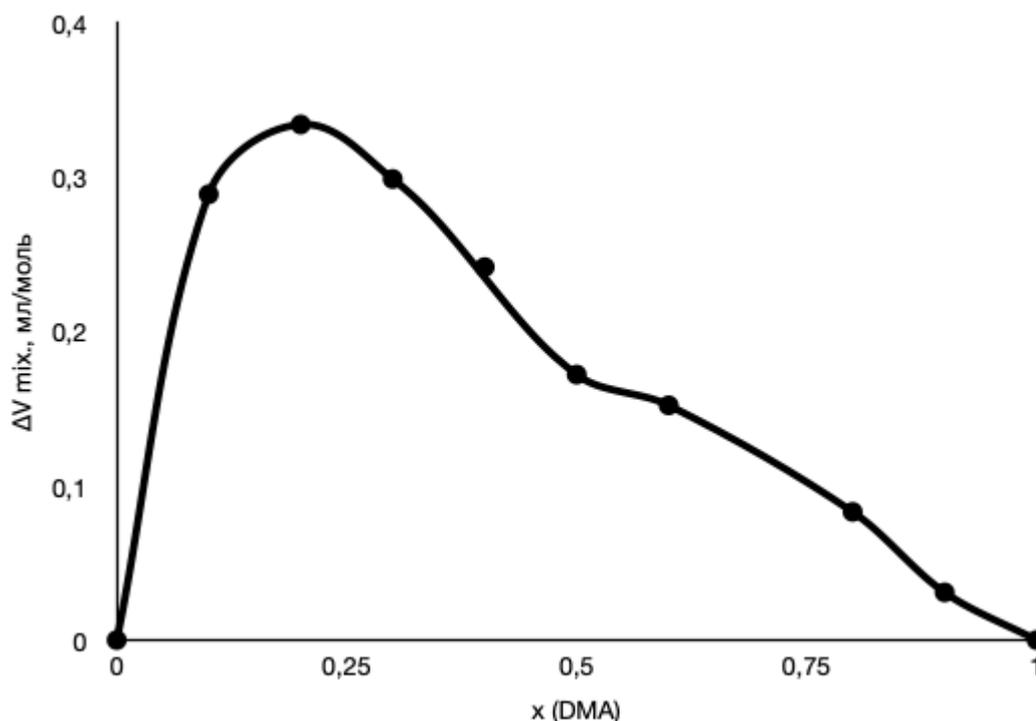


Диаграмма 4. Зависимость молярного объема смешения от мольной доли DMA для системы DMSO–DMA

Видно, что молярный объем смешения для данной смеси изменяется немонотонно, имеется максимум, соответствующий содержанию амида в смеси 20 мольных процентов, т.е. в данной точке наблюдается наибольшее разупорядочение смешанного растворителя.

Также ранее для этих систем проводились измерения энтальпии смешения [15] в зависимости от состава смеси. Полученная зависимость представлена ниже.

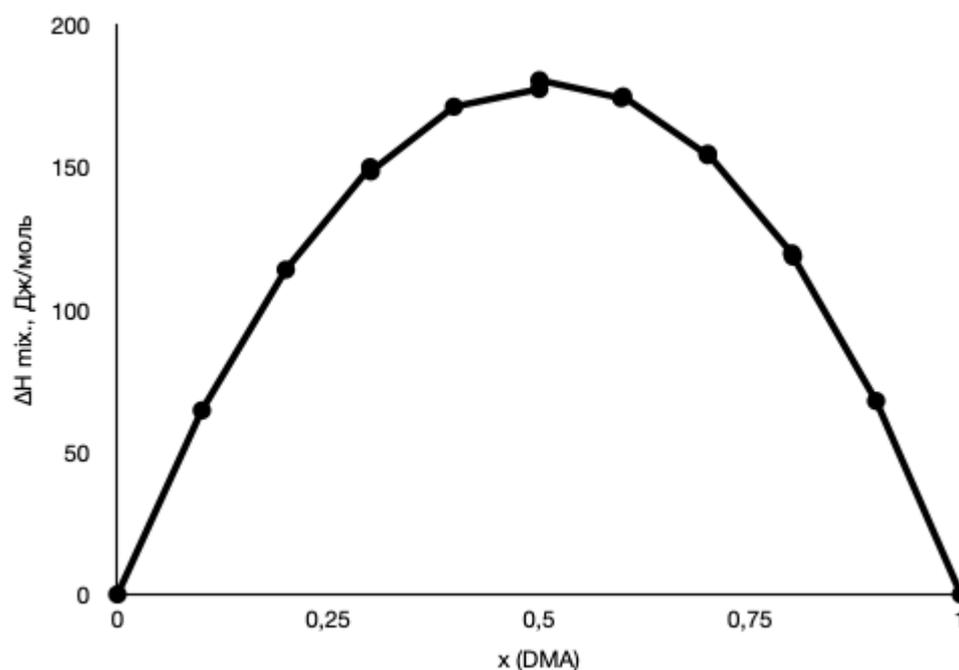


Диаграмма 5. Зависимость энтальпии смешения от мольной доли DMA в системе DMSO–DMA

Можно заметить, что для данной системы смешение эндотермично, максимальный эндоэффект наблюдается в области эквимолярного соотношения растворителей, что также свидетельствует о разрушении внутренней структуры растворителей и разупорядочению системы в целом.

Из приведенных выше зависимостей можно сделать вывод, что структурные и энергетические параметры систем изменяются не симбатно друг другу: для каждой из систем энтальпия смешения максимальна в области эквимолярного соотношения растворителей, а экстремумы в зависимости молярного объема смешения наблюдаются при разных соотношениях растворителей, что может быть обусловлено различными свойствами молекул рассматриваемых веществ на микроуровне.

На основании анализа данных зависимостей можно сделать вывод о том, что при смешении растворителей друг с другом происходит разрушение внутренней структуры, характерного для каждого из растворителей в индивидуальном состоянии. В случае растворителей с сильно различающейся донорной способностью это должно приводить к увеличению донорной способности более донорного растворителя, повышению содержания его в первой сольватной оболочке, что подтверждается рядом экспериментов. Так, в тройной системе $\text{CdI}_2\text{--DMSO--DX}$ в области эквимолярного соотношения растворителей наблюдается область всаливания, тогда как на остальной части изотермы происходит высаливание. Это подтверждает тезис о том, что в смеси растворителей диметилсульфоксид имеет более высокую донорную способность, чем в чистом состоянии.

1.2 Физико-химические свойства солевых компонентов

1.2.1 Кислотно-основные свойства солевых компонентов

С точки зрения теории кислот и оснований Льюиса все рассматриваемые катионы являются кислотами, а анионы — основаниями. Для количественной оценки их мягкости/жесткости Маркусом в работе [8] был предложен способ количественной оценки данного параметра. Параметр мягкости катионов (M) и анионов (X) определяется следующим образом:

$$\sigma_M = \frac{[\sigma_a(M^{n+}) - \sigma_a(H^+)]}{\sigma_a(H^+)}, \quad \sigma_a(M^{n+}) = \frac{\sum_{i=1}^n I_i + \Delta_{hyd}H^\circ}{n}$$

$$\sigma_X = \frac{[\sigma_b(X^{y-}) - \sigma_b(OH^-)]}{\sigma(OH^-)}; \sigma_b(X^{y-}) = \frac{\Delta_{hyd}H^\circ - \sum_{j=1}^y E_{a_j}}{y},$$

где $\Delta_{hyd}H^\circ$ — стандартная молярная энтальпия гидратации, I — потенциал ионизации, E_a — энергия сродства к электрону. В основе предложенного подхода лежит предположение о том, что значительная часть энергии, необходимой для образования иона, компенсируется при гидратации. В качестве ионов, для которых соответствующие значения параметра мягкости σ равняются нулю, были выбраны ион водорода H^+ и гидроксид-ион OH^- . Параметр мягкости имеет положительное значение для мягких ионов, отрицательное — для жестких. Значения параметра мягкости для рассматриваемых в работе ионов приведены в таблице.

Таблица 2. Параметры мягкости ионов, входящих в состав солевых компонентов

M^{n+}	$\sigma (M^{n+})$	X^{y-}	$\sigma (X^{y-})$
Co^{2+}	-0,11	Cl^-	-0,16
Cu^{2+}	+0,39	Br^-	+0,10

1.2.2 Факторы, влияющие на растворимость

В современной химии под растворимостью понимают способность вещества переходить в раствор. Количественным параметром, характеризующим растворимость, является концентрация насыщенного раствора, которая определяется широкой совокупностью свойств, как растворителя, так и равновесной твердой фазы. При растворении солей определяющую роль играют такие процессы как разрушение кристаллической решетки, разрушение собственной структуры растворителя, образование сольватов — процесс сольватации.

Можно выделить несколько основных величин, влияющих на растворимость солей:

- диэлектрическая проницаемость, как фактор, определяющий растворимость ионных соединений;
- донорные (D_N) и акцепторные (A_N) свойства растворителя, определяющие его взаимодействие с катионами и анионами соответственно;

- степень ассоциированности растворителя и его склонность к образованию внутренней структуры (чем более ассоциирована жидкость, тем ниже ее растворяющие способности);
- наличие специфических взаимодействий (образование водородной связи между молекулами растворителя и анионами, взаимодействие молекул растворителя в первой и второй сольватной оболочке и др.);
- наличие ацидокомплексобразования;
- полярность молекул растворителя (полярные вещества лучше растворяются в полярных растворителях, неполярные — в неполярных).

1.3 Механизм растворения и образования твердой фазы

При растворении солей в бинарных и тройных системах можно выделить основные стадии данного процесса:

1. Разрушение кристаллической решетки соли под действием молекул растворителя — эндотермический процесс, движущей силой которого является увеличение энтропии системы.
2. Взаимодействие ионов с молекулами растворителя и друг с другом с образованием химических форм различной природы.
3. Рост концентрации ионных форм, образование **прекурсоров твердой фазы** — частиц-предшественников равновесных соединений.
4. Агрегирование прекурсоров твердой фазы с образованием кристаллосольвата, насыщение раствора.

Структура растворов электролитов при различных концентрациях соли до сих пор остается дискуссионным вопросом химии растворов, которому посвящено множество работ [16].

Для описания мало- и среднеконцентрированных растворов используется модель Френка-Ивенса-Вена [17]. Эта модель хорошо показывает одно из главных отличий жидкости от кристаллического тела — наличие ближнего порядка и отсутствие дальнего. Ближний порядок обеспечивается структурированием молекул растворителя в поле действия сил иона. Так, при попадании иона в среду молекул растворителя, последний утрачивает свою собственную структуру, и его молекулы ориентируются в

определенном порядке вокруг иона, образуя сольватную оболочку (область А), обладающую четкой структурой. За пределами сольватной оболочки наблюдается зона де-структурированного растворителя (область В), которая плавно переходит в собственную структуру растворителя (область С).

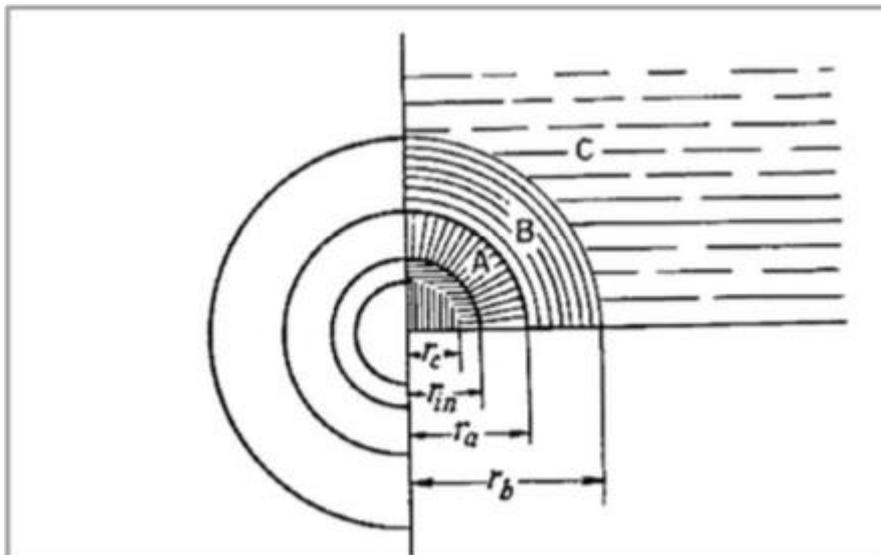


Рис. 4. Структура раствора в модели Френка-Ивенса-Вена. Рисунок скопирован из работы [18]

1.4 Взаимосвязь структурного типа кристаллосольвата со свойствами компонентов раствора и растворимостью

Большинство работ, посвященных исследованию многокомпонентных органо-солевых и органо-водно-солевых систем сводятся к исследованию систем, содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов и растворители с низкой донорной способностью (спирты, эфиры и пр.). Исследование и моделирование таких систем не осложняется явлениями конкурирующей сольватации и ацидокомплексобразования, что характерно для растворов солей переходных элементов. Равновесные с насыщенным раствором твердые фазы в таких системах, как правило представляют собой безводные соли.

При переходе к более сложным системам принципиально можно выделить два основных типа кристаллосольватов: сольваты с островным мотивом структуры, представляющие собой ионные пары или мономерные комплексы, и сольваты полимерного строения. Образование сольвата с определенным структурным мотивом напрямую связано со свойствами компонентов раствора.

В более ранних работах нашей научной группы [19] было показано, что соли, образованные частицами с близкими значениями параметра мягкости по Маркусу склонны к образованию островных сольватов, и напротив, соли, в которых катион и анион значительно отличаются по мягкости, образуют сольваты полимерного строения.

Стоит также учитывать и вклад других процессов (сольватация, ассоциация) в растворимость солей и структуру твердой фазы.

В рассматриваемых в данной работе системах можно выделить три основных типа химических форм, сосуществующих в растворе и образующих сложную систему равновесий: сольвокомплексы «катион-растворитель», ацидокомплексы «катион-ацидолиганд» и смешаннолигандные комплексы. Доминирование той или иной формы в растворе влияет на структурный мотив кристаллизующегося соединения и растворимость соли. Так, в системах, в которых кристаллизуются сольваты полимерного строения растворимость, как правило, ниже, чем в системах, где равновесная твердая фаза представляет собой мономерный комплекс или ионную пару. Взаимосвязь процессов, протекающих в растворе, растворимости и типа твердой фазы представлены в таблице 3.

Таблица 3. Взаимосвязь процессов, протекающих в растворе, растворимости и типа равновесной твердой фазы

Вклад процесса			Факторы, определяющие тип доминирующего процесса	Растворимость	Доминирующие формы в растворе	Структурный мотив твердой фазы	Примеры систем
сольватация	комплексобразование	ассоциация					
высокий ($D_N > 20$ ккал/моль, мягкий катион)	низкий ($\sigma^+/\sigma^- < 0$)	низкий	Высокое сродство растворителя к катиону, стабилизация ионных форм в растворе	высокая (более 10 моль/100 моль р-ля)	сольвокомплексы	остров	CdI_2 -DMSO; CdI_2 -DMA
низкий ($D_N < 20$ и/или катион жесткий)	высокий ($\sigma^+/\sigma^- > 0$)	низкий	Высокое сродство катиона к противоиону, низкая стабилизация ионных форм в растворе	низкая (менее 5 моль/100 моль р-ля)	ацидокомплексы, смешаннолигандные	полимер	$NiCl_2$ -DMSO; $CoCl_2$ -DMA

высокий ($D_N > 20$ ккал/моль, мягкий катион)	высокий ($\sigma^+/\sigma^- > 0$)	низкий	Одинаковое сродство катиона как к растворителю, так и к противоionsу; стабилизация ионных форм в растворе	высокая (10–15 моль/100 моль р-ля)	ацидокомплексы, сольвокомплексы	остров/полимер	$CdCl_2$ –DMSO; $CoBr_2$ –DMA
низкий	низкий	высокий	Низкая донорность растворителя, низкое сродство катиона к противоionsу, низкая стабилизация ионных форм в растворе	крайне низкая (менее 0,5 моль/100 моль р-ля)	ацидокомплексы, смешаннолигандные, сольвокомплексы	полимер	Системы, содержащие 1,4-диоксан

1.5 Ацидокомплексобразование в бинарных системах

Ацидокомплексобразование — один из ключевых факторов, определяющий структуру кристаллизующихся из растворов сольватов, а также растворимость. В табл. 4 отражены численные значения ступенчатых констант устойчивости галогенокомплексов кобальта и меди в различных растворителях. Эти данные позволяют судить об устойчивости тех или иных форм в насыщенном растворе.

Таблица 4. Ступенчатые константы устойчивости галогенокомплексов кобальта и меди («—» — данные отсутствуют).

Растворитель	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	lg K ₄	
Co–Cl					
H ₂ O	–1,05	–2,69	–1,54	–1,34	[20]
DMSO	2,78	2,48	3,67	0,64	[21]
DMF	3,64	3,52	4,92	2,06	[22]
DMA	5,42	6,42	4,45	1,97	[23]
Co–Br					
H ₂ O	–0,13	–0,42	–	–	[20]
DMSO	1,72	–	–	–	[24]
DMF	1,55	–	4,05	0,70	[25]
DMA	3,49	4,41	2,76	–	
Cu–Cl					
H ₂ O	0,07	–0,64	–1,4	–	[20]
DMF	3,35	2,05	3,4	1,0	[26]
Cu–Br					
H ₂ O	–0,03	–	–	–	[20]
DMF	4,4	4,6	3,0	–	[26]

Из таблицы видно, что для рассматриваемых катионов устойчивость галогенокомплексов в неводных средах значительно выше, чем в воде. Также можно отметить, что в воде более устойчивыми являются комплексы, где в качестве лиганда выступает бромид-ион, тогда как в органических растворителях ситуация меняется и более устойчивыми оказываются хлорокомплексы.

1.6 Конкурирующая сольватация в тройных системах и формирование кристаллосольватов

В тройной системе, содержащей два растворителя, наблюдается явление конкурирующей сольватации, т.е. один из растворителей, как правило, лучше сольватирует частицы соли, чем другой, что приводит к повышению его относительного содержания в первой сольватной оболочке частицы.

Конкурирующая сольватация некоторых солей меди в смеси DMSO–DX была изучена в работе [27]. Ионы меди селективно сольватируются молекулами диметилсульфоксида вследствие большей его основности, в то время как анионы сольватированы молекулами диоксана. Аналогичные исследования для смеси DMA–DMF [28] 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 [29] приводит к предпочтительной гидратации анионов, причем доля органических молекул в сольватной сфере ионов увеличивается по мере роста мягкости анионов в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, а в случае смеси с диметилсульфоксидом предпочтительная гидратация выражена слабее, чем в системе вода–DMF.

1.7 Кристаллосольваты в бинарных системах

1.7.1 Сольваты хлорида меди

Получение и исследование структуры сольвата хлорида меди с диметилсульфоксидом обсуждались в работе [30]. Сольват 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 CuCl_3O_2 . Молекулы DMSO расположены в аксиальных позициях, в экваториальных позициях расположены три атома хлора.

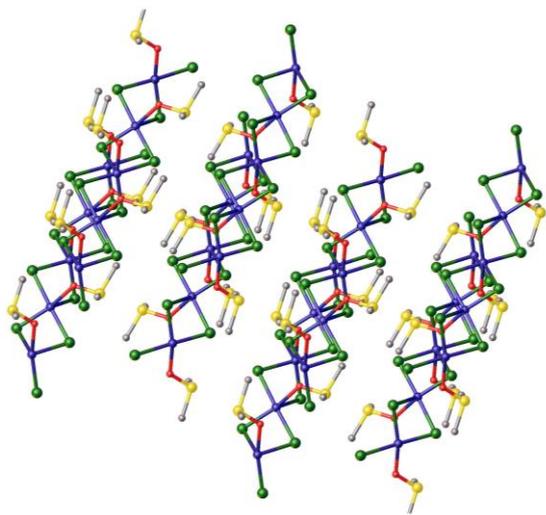


Рис. 5. Строение сольвата хлорида меди (II) с DMSO

Обозначения: синий — атомы меди, зеленый — хлор, красный — кислород, желтый — сера, серый — углерод. Атомы водорода опущены

Диоксанат хлорида меди был получен в работе [31]. Данное соединение имеют полимерное строение. 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.

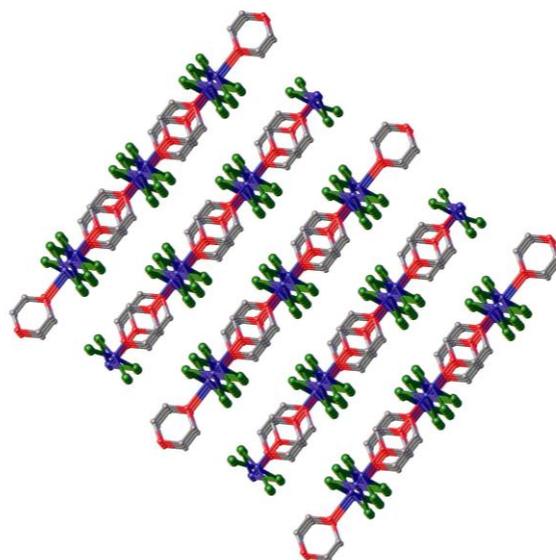


Рис. 6. Строение сольвата хлорида меди (II) с диоксаном

Обозначения: синий — атомы меди, зеленый — хлор, красный — кислород, серый — углерод. Атомы водорода опущены

Данные о строении кристаллосольвата хлорида меди с диметилацетамидом отсутствуют в литературе. В данной работе также не удалось вырастить кристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа ввиду высокой вязкости насыщенного раствора хлорида меди в DMA.

1.7.2 Сольваты бромида меди

Строение сольвата бромида меди с DMSO обсуждалось в работе [32]. Данный сольват имеет островное строение и представляет собой нейтральный комплекс с координационным числом атома меди равным 5. Атом меди имеет тригонально-пирамидальное окружение, 2 атома брома занимают экваториальные позиции, остальные позиции заняты молекулами DMSO.

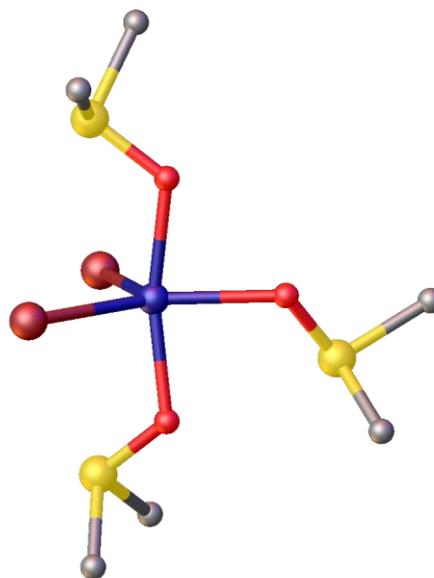


Рис. 7. Строение сольвата бромида меди с DMSO

Обозначения: синий — атомы меди, бордовый — бром, красный — кислород, желтый — сера, серый — углерод. Атомы водорода опущены

Диоксанат бромида меди был получен в работе [33]. Он представляет собой полимерный комплекс со слоистой структурой состав которого выражается формулой $[\text{CuBr}_2(\text{DX})]_n$. Атомы меди в этом сольвате имеют координационное число 5.

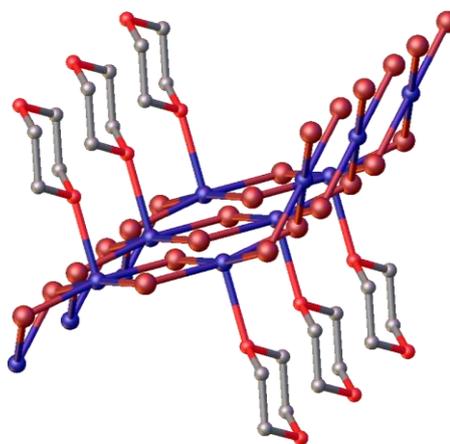


Рис. 8. Строение сольвата бромида меди с диоксаном

Обозначения: синий — атомы меди, бордовый — бром, красный — кислород, серый — углерод. Атомы водорода опущены

Данные о строении кристаллосольвата бромида меди с диметилацетамидом отсутствуют в литературе. В данной работе также не удалось вырастить кристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа ввиду высокой вязкости насыщенного раствора бромида меди в DMA.

1.7.3 Сольваты хлорида кобальта

Сольват хлорида кобальта с диметилсульфоксидом, строение которого обсуждалось в работе [34] представляет собой ионную пару, строение которой можно описать формулой $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{CoCl}_4]$. Атомы кобальта в катионе и анионе находятся в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении соответственно. Строение данного сольвата аналогично строению гомолигандных сольватов бромида и иодида кадмия с диметилсульфоксидом, исследованных в более ранних работах.

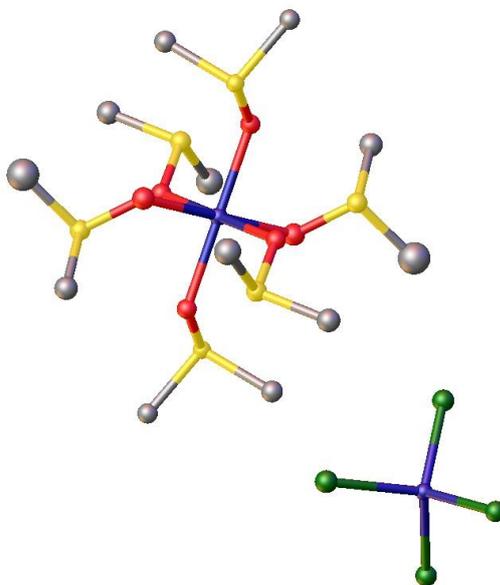


Рис. 9. Строение сольвата хлорида кобальта с DMSO

Обозначения: синий — атомы кобальта, зеленый — хлор, красный — кислород, желтый — сера, серый — углерод. Атомы водорода опущены

Строение сольвата хлорида кобальта с DMA приведено в работе [35]. Данное соединение представляет собой электронейтральный комплекс состава $[\text{CoCl}_2(\text{DMA})_2]$. Ион кобальта находится в тетраэдрическом окружении, молекула DMA координирована через кислород.

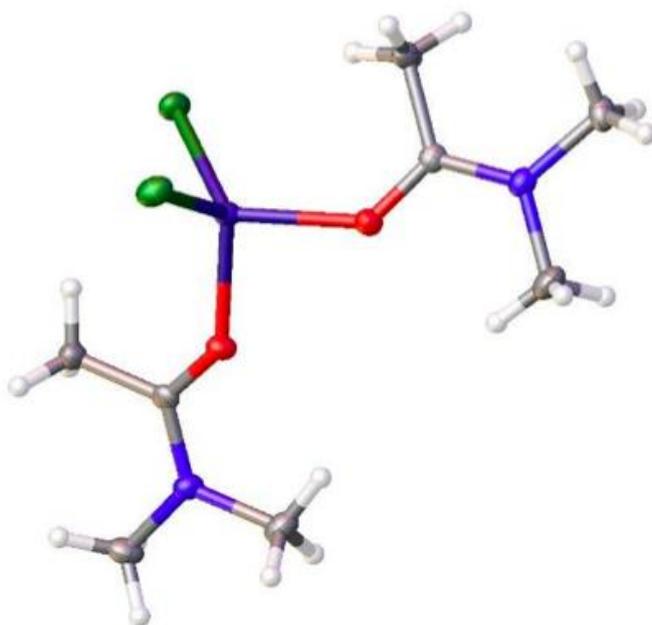


Рис. 10. Структура сольвата хлорида кобальта с DMA

Обозначения: синий — атомы кобальта, зеленый — хлор, красный — кислород, голубой — азот, серый — углерод, белый — водород

Диоксид хлорида кобальта [36] $[\text{CoCl}_2(\text{DX})]_n$ представляет собой трехмерную структуру. Ионы кобальта в ней соединены в цепи мостиковыми хлоролигандами, соединение цепей в трехмерную структуру происходит за счет молекул 1,4-диоксана.

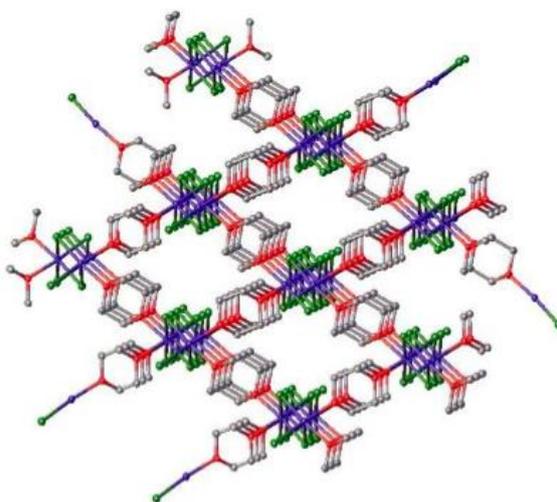


Рис. 11. Структура сольвата хлорида кобальта с диоксаном

Обозначения: синий — атомы кобальта, зеленый — хлор, красный — кислород, серый — углерод. Атомы водороду опущены

1.7.4 Сольваты бромиды кобальта

Сольват бромиды кобальта с диметилсульфоксидом, строение которого обсуждалось в работе [37] представляет собой ионную пару, строение которой можно описать формулой $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{CoCl}_4]$. Атомы кобальта в катионе и анионе находятся в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении соответственно. Строение данного сольвата аналогично строению гомолигандных сольватов бромиды и иодида кадмия с диметилсульфоксидом, исследованных в более ранних работах, а также строению сольвата хлорида кобальта с DMSO.

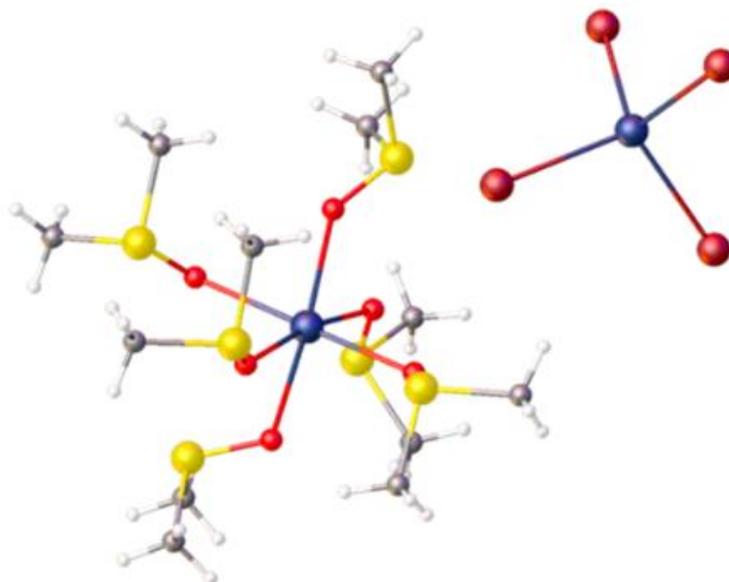


Рис. 12. Строение сольвата бромиды кобальта с DMSO

Обозначения: синий — атомы кобальта, бордовый — бром, красный — кислород, желтый — сера, серый — углерод, белый — водород

Строение сольвата бромиды кобальта с DMA было впервые изучено в данной работе. Данное соединение изоструктурно аналогичному соединению хлорида кобальта и представляет собой электронейтральный комплекс состава $[\text{CoCl}_2(\text{DMA})_2]$. Ион кобальта находится в тетраэдрическом окружении, молекула DMA координирована через кислород.

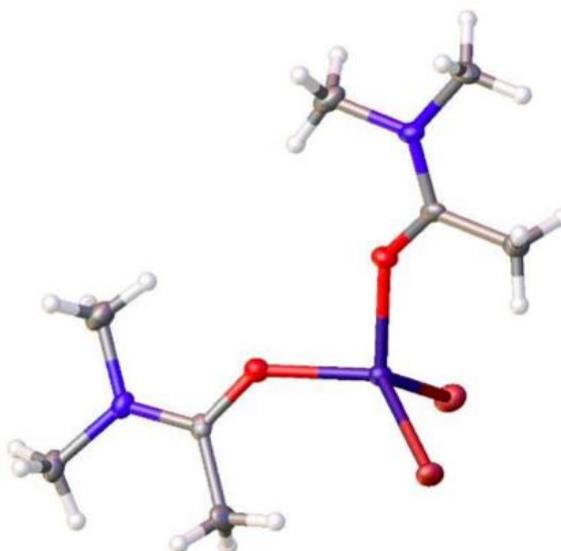


Рис. 13. Структура сольвата бромидов кобальта с DMA

Обозначения: синий — атомы кобальта, бордовый — бром, красный — кислород, голубой — азот, серый — углерод, белый — водород

Диоксид хлорида кобальта [38] $[\text{CoBr}_2(\text{DX})_2]_n$ имеет цепное строение. Ионы кобальта в ней соединены в цепи за счет молекул 1,4-диоксана.

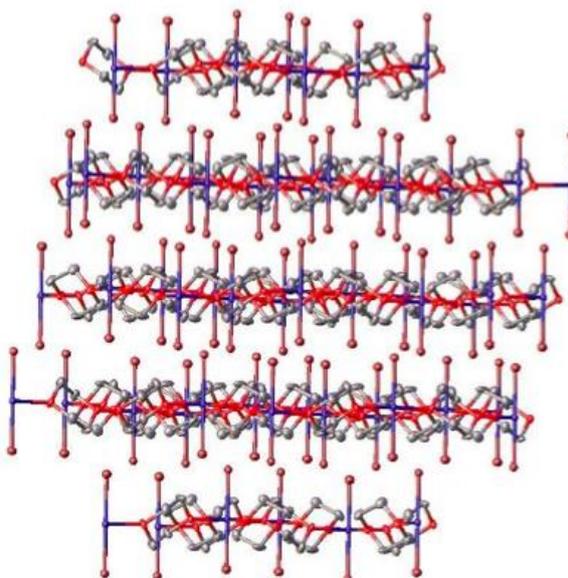


Рис. 14. Структура сольвата бромидов кобальта с диоксаном

Обозначения: синий — атомы кобальта, бордовый — бром, красный — кислород, серый — углерод, белый — водород. Атомы водорода опущены

Обсуждаемые сольваты могут иметь различный структурный мотив: полимерный (при этом возможно образование трехмерных каркасных соединений в случае

сольватов с диоксаном), мономерных и ионных соединений, в которых наблюдается координационное диспропорционирование и образование металлоцентров с разным лигандным окружением и координационными числами. При этом все сольваты с диоксаном имеют полимерную структуру. В случае хлорида меди сольваты также имеют полимерную структуру, тогда как остальные соли образуют сольваты островного строения.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Подготовка реактивов и приготовление трехкомпонентных систем

В данной работе использовались обезвоженные диметилсульфоксид, N,N-диметилацетамид и 1,4-диоксан в качестве растворителей и безводные хлориды и бромиды кобальта и меди как солевые компоненты. Все соли очищались методом перекристаллизации из водных растворов, после чего высушивались в муфельной печи для удаления кристаллизационной воды и далее хранились в эксикаторе над концентрированной серной кислотой ввиду своей гигроскопичности. Бромид меди представляет собой безводную соль, поэтому его предварительная подготовка не требуется, однако он также выдерживался в эксикаторе для удаления следов влаги.

Таблица 5. Условия обезвоживания кристаллогидратов

Соль	Диапазон температур, °С	Время, ч
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100–120	24
CuBr_2	80–90	6
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100–120	24
	160–180	6
$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100–120	24
	160–180	6

Для приготовления бинарного растворителя диметилсульфоксид, диметилацетамид и диоксан попарно смешивались исходя из расчета мольного соотношения в конечной смеси с помощью дозаторов (1-10 мл и 100-1000 мкл). Соль добавлялась к заранее приготовленным бинарным растворителям с концентрацией компонентов 0–1 мольной доли, концентрация варьировалась с шагом 0,05/0,1 мольных долей. Для получения насыщенных растворов использовались два метода. Изотермическое насыщение: соль растворялась при непрерывном помешивании на магнитной мешалке до насыщения раствора при температуре окружающей среды, после чего этот раствор выдерживали в термостате при температуре 298 К в течение 2–3 суток при постоянном

перемешивании. Метод снятия пересыщения использовался для систем, в которых наблюдалось высокое значение вязкости насыщенного раствора, а также для получения монокристаллов для рентгеноструктурного анализа. В данном случае соль также добавлялась в раствор при перемешивании, после чего раствор нагревали до ее полного растворения, затем раствор выдерживали в термостате в течение 1-2 суток, но уже без перемешивания. Наступление равновесия визуально наблюдали по выпадению твердой фазы и уменьшению вязкости раствора после кристаллизации, количественно — определением неизменности во времени концентрации ионов соли, а также совпадением данных, полученных по двум разным методикам.

2.2 Методика определения растворимости

Концентрация ионов кадмия в системах определялась с помощью комплексонометрического титрования раствором ЭДТА (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты).

Сначала пробы отстаивались в течение 1–2 суток до полного осаждения твердой фазы. Для анализа пипеткой Пастера проводился отбор жидкой фазы над твердой, которая помещалась в заранее взвешенную колбу, разбавлялась водой и титровалась в среде аммиачного буфера (pH=10). Точка эквивалентности определялась с помощью индикатора мурексида.

Комплекс металла с индикатором окрашен в оранжево-красный цвет. Комплекс металла с ЭДТА более устойчив, чем комплекс с индикатором поэтому при добавлении избытка титранта последний разрушается, раствор окрашивается в фиолетовый цвет (окраска свободного индикатора).

Растворимость (в моль соли/100 моль растворителя) определялась по следующей формуле:

$$s = \frac{(x_1 M_1 + x_2 M_2) C_{EDTA} V_{EDTA} M_{salt}}{m_{solution} - 1000 C_{EDTA} V_{EDTA} M_{salt}} \cdot 10^5$$

2.3 Методы исследования структуры получаемых сольватов

Полученные в данной работе сольваты были проанализированы с помощью методов рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Оба этих метода основаны

на явлении дифракции рентгеновских лучей на кристалле. Каждое вещество дает специфическую интерференционную картину, определяемую природой и расположением атомов в данном веществе.

Рентгенофазовый анализ проводится с помощью метода порошка (метод Дебая–Шеррера). Данный метод состоит в том, что монохроматический пучок рентгеновских лучей направляют на поликристаллический образец. Так как кристаллы образца очень малы, то в исследуемом веществе их оказываются десятки миллионов и каждый из них ориентирован собственным образом, поэтому имеются и те направления в ориентации, которые удовлетворяют закону Вульфа-Брэгга, устанавливающему зависимость между длиной волны (λ), падающей на вещество, углом падения (θ) и межплоскостными расстояниями в кристалле (d):

$$2d \cdot \sin\theta = k\lambda$$

В результате интерференции получается система дифракционных максимумов разной интенсивности. Таким образом, анализируя полученную рентгенограмму, можно получить сведения о межплоскостных расстояниях в исследуемом образце. Так как значение межплоскостных расстояний для каждого вещества индивидуально, рентгенограмма однозначно характеризует вещество.

К основным недостаткам этого метода можно отнести то, полученная рентгенограмма не позволяет идентифицировать неизвестные вещества в сложной смеси.

Рентгеноструктурный анализ позволяет выяснить взаимное расположение атомов в веществе, их координаты, длины связей и параметры структуры. Данный метод основан на том же явлении, что и рентгенофазовый анализ, основным отличием является то, что для его применения необходимо использование монокристаллов (метод Лауэ). Анализы веществ проводились с помощью приборов Bruker «D2 Phaser» и «XCalibur».

2.4 Предполагаемые вид диаграмм растворимости и структуры смешанных сольватов

Сравнивая физико-химические параметры растворителей, можно предположить вид диаграмм растворимости для некоторых из рассматриваемых систем. Для тройных систем, содержащих 1,4-диоксан, можно предположить, что движения от чистых ди-

метилсульфоксида и N,N-диметилацетамида к чистому 1,4-диоксану будет происходить плавное уменьшение растворимости, сопровождающееся эффектом высаливания. Это происходит вследствие уменьшения донорного числа смешанного растворителя, следовательно, уменьшается его способность сольватировать катионы. Также диоксан значительно менее молярный растворитель, чем ДМСО и ДМА, что может сильно сказаться на растворимости, так как взятые соли являются полярными соединениями. Также происходит падение мягкости растворителя, а значит его способности сольватировать мягкие ионы, к которым в данной работе относятся ионы Cu^{2+} , Br^- .

Также из-за того, что в диоксане кристаллизуются соединения с полимерной структурой, то можно предположить, что после того, как начнет кристаллизоваться именно этот сольват, растворимость станет крайне низкой, при этом данный переход будет наблюдаться в области с относительно высоким содержанием диоксана, что связано с тем, что он ввиду низкого донорного числа плохо сольватирует катионы металлов.

Близость физико-химических характеристик диметилсульфоксида и N,N-диметилацетамида позволяет предположить, что в их смесях друг с другом растворимость соли будет изменяться плавно, при этом будет наблюдаться либо эффект всаливания, либо незначительное высаливание. Можно предположить, что на диаграммах растворимости будет наблюдаться несколько ярко выраженных максимумов, соответствующих точкам смены твердой фазы (точкам эвтоники).

Анализ структур сольватов, получаемых из чистых растворителей, также позволяет выдвинуть определенные предположения о структуре смешанных сольватов. Исходя из того, что сольваты хлорида и бромиды кобальта, получаемые из чистых растворителей во всех случаях, являются изоструктурными соединениями, можно ожидать, что и смешанные сольваты этих солей также будут иметь одинаковую структуру.

Для солей меди такой анализ весьма затруднителен из-за отсутствия литературных и экспериментальных данных о сольватах, кристаллизующихся из чистых растворителей. Предполагается установить их структуру методом рентгеноструктурного анализа.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Смеси растворителей ведут себя по-разному в зависимости от природы компонентов, потому была поставлена задача проследить, как эти различия в поведении растворителей сказываются на свойствах тройных систем, имеются ли корреляции между точками эвтоники на диаграммах растворимости и экстремумами на диаграммах энтальпий смешения и мольных объемов смешения растворителей или же внесение соли оказывает нивелирующий эффект и различия стираются. Также была поставлена задача проследить, как сказывается различие в устойчивости ацидокомплексов на виде диаграммы растворимости и структуре равновесного соединения.

3.1 Системы, содержащие галогениды кобальта

3.1.1 Система DMSO–DX

Диаграммы растворимости систем, содержащих хлорид и бромид кобальта в смешанном растворителе DMSO–DX, а также области кристаллизации различных сольватов представлены ниже (рис. 15, 16; табл. 6).

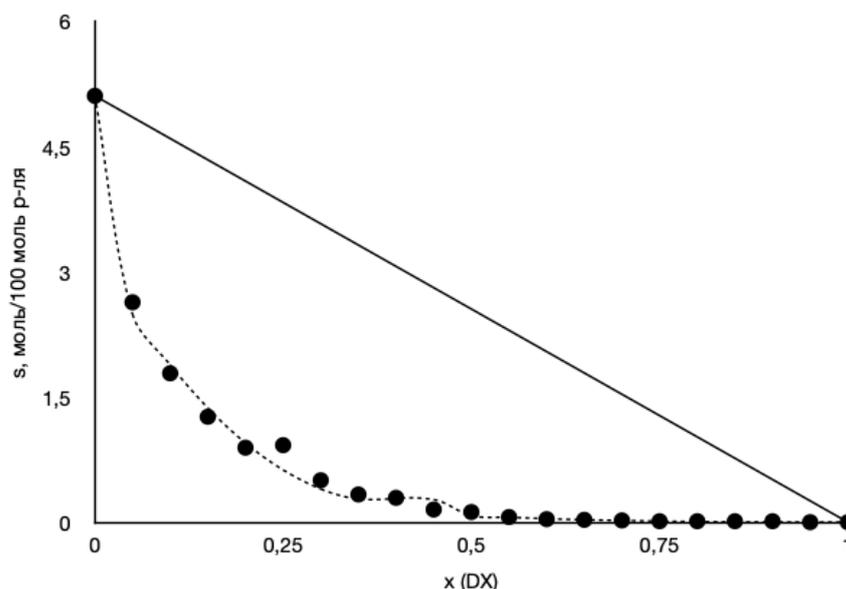


Рис. 15. Диаграмма растворимости хлорида кобальта в системе $\text{CoCl}_2\text{-DMSO-DX}$.

Сплошная линия — линия аддитивной растворимости

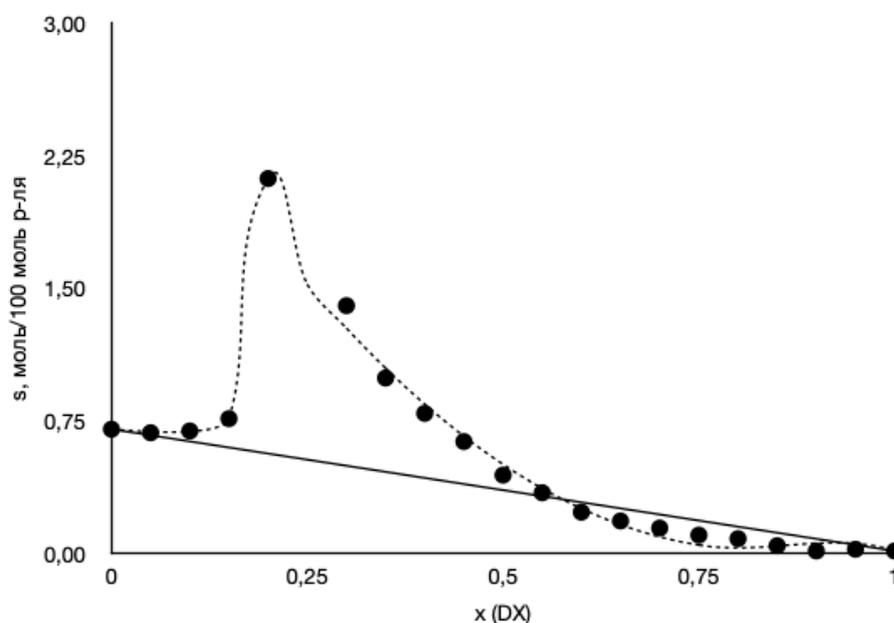


Рис. 16. Диаграмма растворимости бромида кобальта в системе $\text{CoBr}_2\text{-DMSO-DX}$.

Сплошная линия — линия аддитивной растворимости

Таблица 6. Области кристаллизации сольватов в системах $\text{CoX}_2\text{-DMSO-DX}$

Система	Состав кристаллосольвата	Область кристаллизации
$\text{CoCl}_2\text{-DMSO-DX}$	$[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{CoCl}_4]$	0
	$[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{CoCl}_3(\text{DMSO})]_2(\text{DX})$	0,05–0,9
	$[\text{CoCl}_2(\text{DX})]_n$	0,95–1
$\text{CoBr}_2\text{-DMSO-DX}$	$[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{CoBr}_4]$	0
	$[\text{Co}(\text{DMSO})_6]\text{Br}_2(\text{DMSO})$	0,05–0,2
	$[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{CoBr}_3(\text{DMSO})]_2(\text{DX})$	0,25–0,95
	$[\text{CoBr}_2(\text{DX})]_n$	1

В этих системах наблюдается подобие строения кристаллических сольватов на всех областях кристаллизации, а также протяжённости этих областей при замене аниона в составе солевого компонента.

Так, в системах содержащих смешанный растворитель DMSO–DX кристаллизуются три изоструктурных сольвата: $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{CoHal}_4]$ (рис. 9, 12), $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{Co}(\text{DMSO})\text{Hal}_3]_2(\text{DX})$ (рис. 17) и $[\text{CoHal}_2(\text{DX})]_n$ (рис. 11, 14).

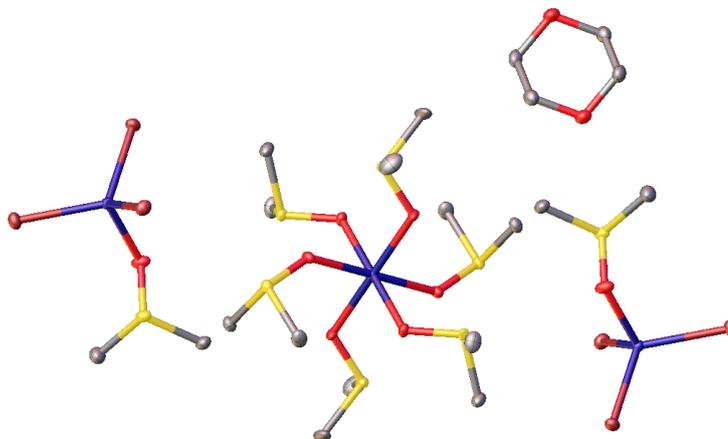


Рис. 17. Структура сольвата $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{Co}(\text{DMSO})\text{Br}_3]_2(\text{DX})$ (сольват, содержащий хлорид-ион имеет аналогичное строение)

Обозначения: синий — атомы кобальта, бордовый — бром, красный — кислород, желтый — сера, серый — углерод. Атомы водорода опущены

Сольваты, содержащие диметилсульфоксид в качестве лиганда состоят из октаэдрического катиона $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ и тетраэдрического аниона, т.е. имеют островное строение. При переходе от смешанного кристаллосольвата к диоксанау структурный тип изменяется на полимерный, что связано с особенностями диоксана как лиганда (наличие двух координационных центров). Также в системе $\text{CoBr}_2\text{--DMSO--DX}$ происходит образование сольвата состава $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]\text{Br}_2(\text{DMSO})$ островного строения (рис. 18).

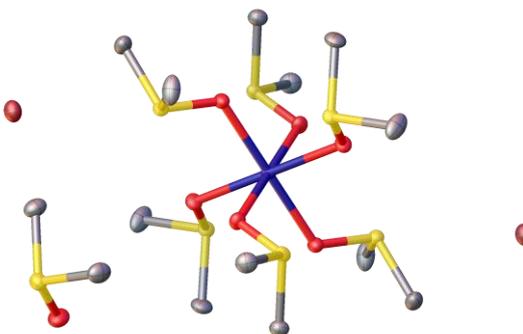


Рис. 18. Структура сольвата $[Co(DMSO)_6]Br_2(DMSO)$

Обозначения: синий — атомы кобальта, бордовый — бром, красный — кислород, желтый — сера, серый — углерод. Атомы водорода опущены

Если говорить о профиле изотерм растворимости, то здесь наблюдаются существенные отличия: для системы, содержащей хлорид кобальта, растворимость на всей протяженности изотермы лежит ниже аддитивной линии (гипотетическая кривая, определяющая растворимость в случае отсутствия специфических взаимодействий в растворе), а для бромида кобальта — выше. Интересным является то, что аналогичная картина наблюдается для систем, содержащих бромид и иодид кадмия соответственно (рис. 19, 20).

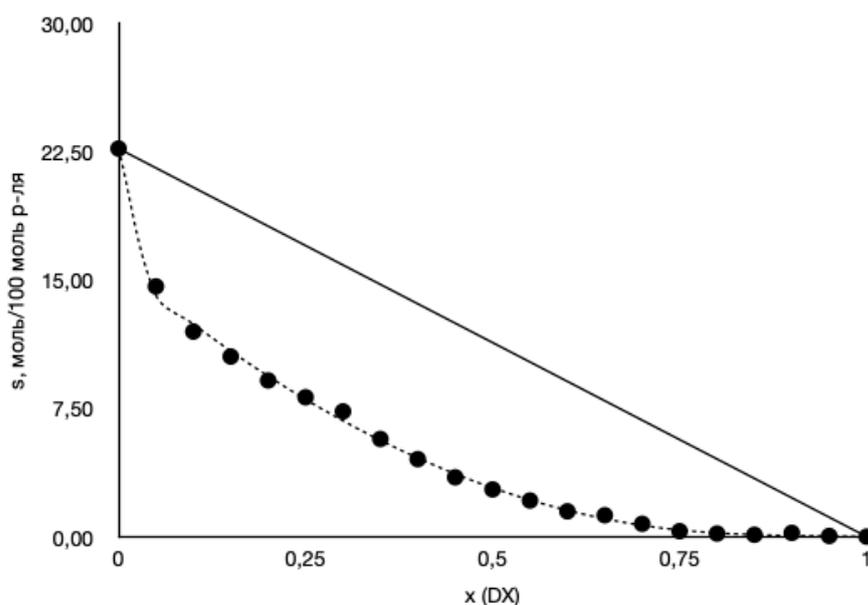


Рис. 19. Диаграмма растворимости в системе $CdBr_2-DMSO-DX$

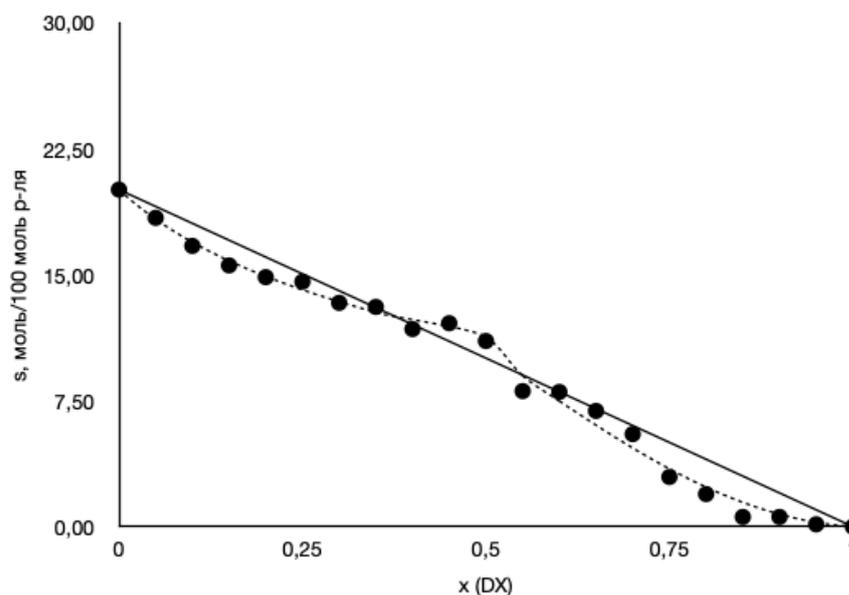


Рис. 20. Диаграмма растворимости в системе CdI_2 –DMSO–DX

Структурное подобие кристаллосольватов и схожесть профилей изотерм растворимости для систем $CoCl_2$ –DMSO–DX и $CdBr_2$ –DMSO–DX, а также систем $CoBr_2$ –DMSO–DX и CdI_2 –DMSO–DX в данных случаях позволяет предположить подобие процессов, протекающих в растворе. Во всех случаях можно говорить о высоком вкладе процессов катионной сольватации вследствие высокой донорной способности диметилсульфоксида, что приводит к координационному диспропорционированию и образованию сольватов островного строения. Изменение растворимости по сравнению с аддитивной величиной можно объяснить различной стабилизацией ионных форм в растворе. В случае хлорида кобальта и бромида кадмия ацидокомплексы состава $[MNaI_x]^{2-x}$ окружены более жесткими галогенид-анионами, что приводит к снижению их стабилизации мягким ДМСО, что, в конечном итоге приводит к ионной ассоциации и высаливанию. Немаловажным фактором здесь также является также то, что диэлектрическая проницаемость смешанного растворителя резко снижается даже при невысоких содержаниях диоксана, что дополнительно способствует понижению растворимости сольвата. При переходе к системам, содержащим бромид кобальта и иодид кадмия ацидокомплексы $[MNaI_x]^{2-x}$ образуются более мягкими галогенид-ионами, что приводит к дополнительной их стабилизации молекулами диметилсульфоксида и дальнейшему всаливанию.

3.1.2 Система DMA–DX

Подобие кристаллосольватов, образующихся в тройных системах, также наблюдается для систем, содержащих галогениды кобальта и смешанный растворитель DMA–DX. В данных системах образуются только индивидуальные сольваты, содержащие молекулы только одного растворителя: островной $[CoNaI_2(DMA)_2]$ (рис. 10, 13) и полимерный $[CoNaI_2(DX)]_n$ (рис. 11, 14). Области их кристаллизации представлены в табл. 7.

Таблица 7. Области кристаллизации сольватов в системах CoX_2 –DMA–DX

Система	Состав кристаллосольвата	Область кристаллизации
---------	--------------------------	------------------------

CoCl ₂ -DMA-DX	[CoCl ₂ (DMA) ₂]	0-0,9
	[CoCl ₂ (DX)] _n	0,95-1
CoBr ₂ -DMA-DX	[CoBr ₂ (DMA) ₂]	0-0,9
	[CoBr ₂ (DX)] _n	0,95-1

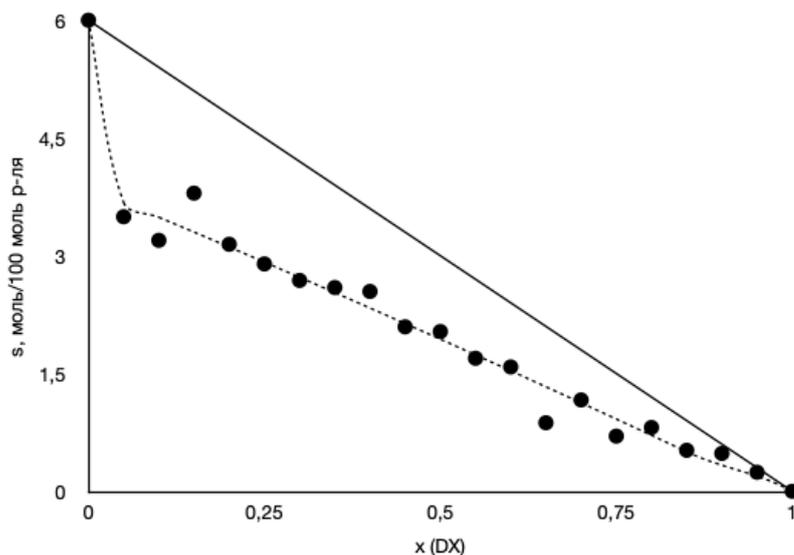


Рис. 21. Диаграмма растворимости в системе CoCl₂-DMA-DX

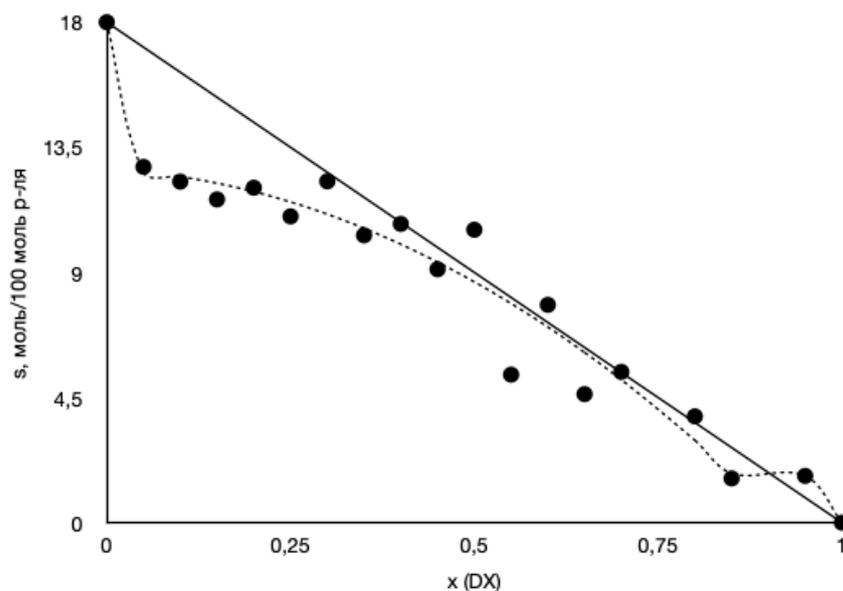


Рис. 22. Диаграмма растворимости в системе CoBr₂-DMA-DX

Сольват [CoHal₂(DMA)₂] представляет собой нейтральный комплекс, где ион кобальта находится в тетраэдрическом окружении. Большая протяженность области его кристаллизации объясняется более высоким донорным числом диметилацетамида по

сравнению с диоксаном. Растворимость в этих системах понижается с ростом мольной доли диоксана практически линейно (рис. 21, 22), что можно объяснить тем, что нейтральные комплексы, образующие твердую фазу стабилизированы за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий с молекулами растворителя, а снижение диэлектрической проницаемости не оказывает влияния на растворимость из-за отсутствия процессов ионной ассоциации. Стоит также отметить, что в случае системы $\text{CoBr}_2\text{-DMA-DX}$ изо-терма растворимости на участке 0,3–1 мольной доли диоксана совпадает с линией аддитивной растворимости, а в точке, соответствующей содержанию диоксана 0,75 наблюдается расслаивание.

3.1.3 Система DMSO-DMA

Также было проанализировано изменение растворимости в системе $\text{CoBr}_2\text{-DMSO-DMA}$ в точках, соответствующих значениям мольной доли амида от 0,1 до 0,9 с шагом 0,1 (рис. 23).

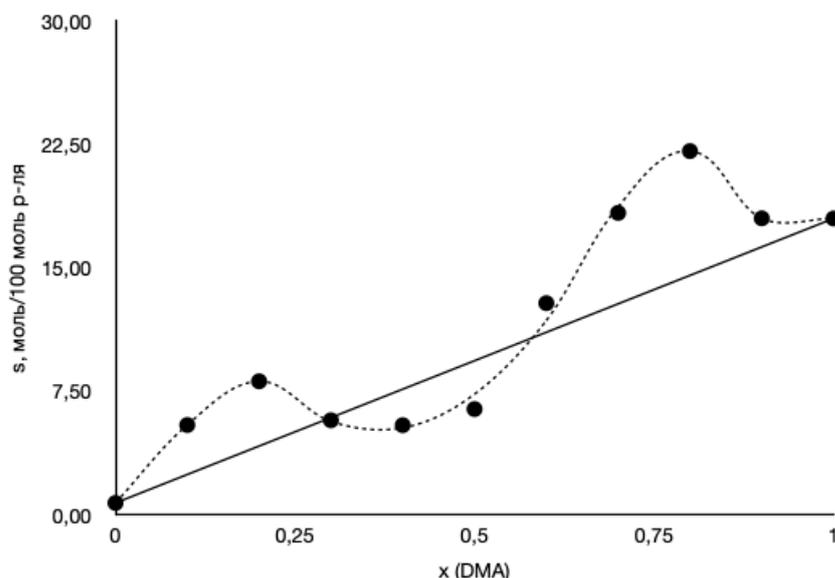


Рис. 23. Диаграмма растворимости в системе $\text{CoBr}_2\text{-DMSO-DMA}$

Растворимость соли в данной системе повышается при увеличении мольной доли DMA, достигая двух локальных максимумов в точках 0,2 и 0,8, что соответствует точкам смены твердой фазы (рис. 24).

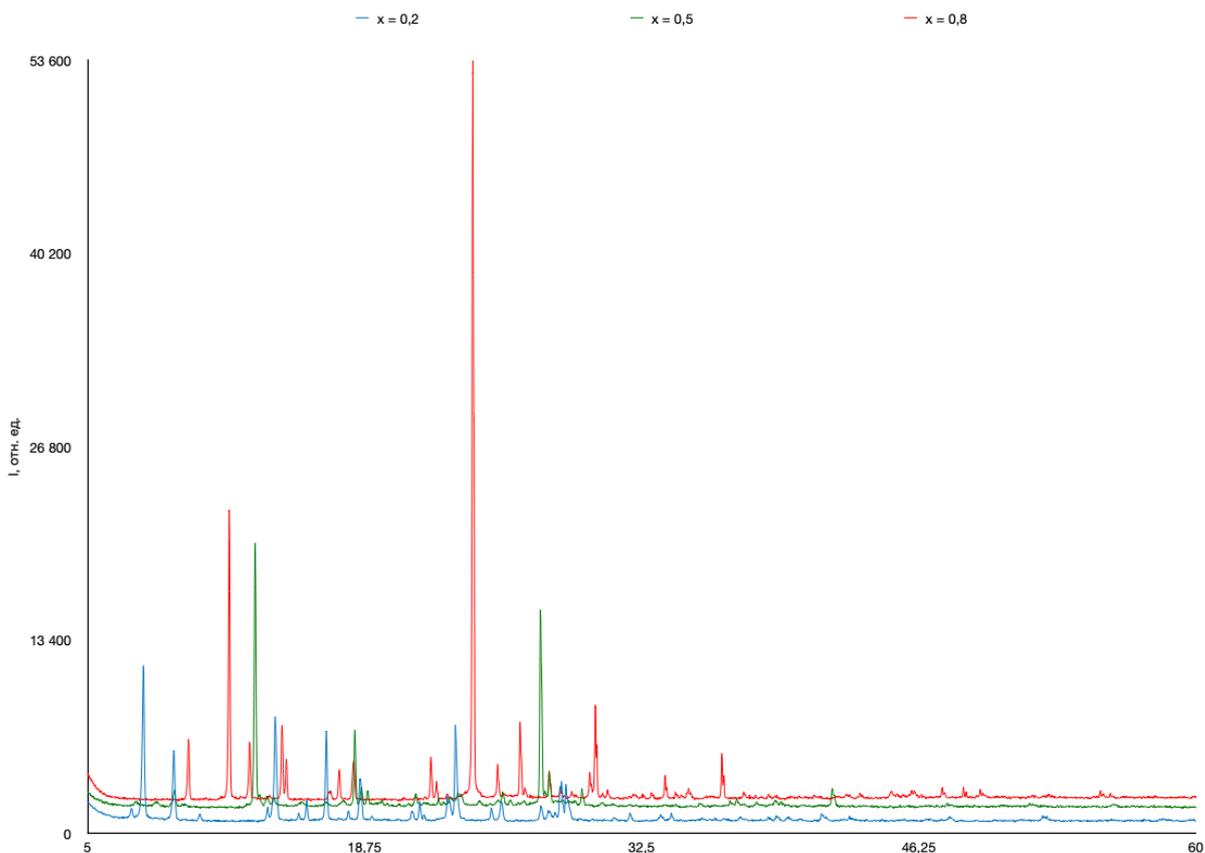


Рис. 24. Рентгенограммы образцов, полученных при содержании DMA 0,2, 0,5 и 0,8 в системе $\text{CoBr}_2\text{-DMSO-DMA}$

3.2 Системы, содержащие галогениды меди

3.2.1 Система DMSO-DX

Системы, содержащие бромид меди в качестве солевого компонента также представляли собой значительный интерес. В системе $\text{CuBr}_2\text{-DMSO-DX}$ происходит образование двух индивидуальных сольватов: $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ (рис. 7) и $\text{CuBr}_2 \cdot \text{DX}$ (рис. 8).

Сольват бромида меди с диметилсульфоксидом имеет островную структуру и представляет собой нейтральный комплекс, в котором атом меди находится в тригонально-бипирамидальном окружении, атомы брома находятся в экваториальных позициях. Образование комплекса такой структуры объясняется стерическими факторами, молекулы диметилсульфоксида ввиду наличия двух метильных групп не могут полностью занять экваториальную плоскость комплекса, что приводит к формированию комплекса с пониженной симметрией. Сольват бромида меди с диоксаном представляет собой полимерную структуру.

Аналогичная система, содержащая хлорид меди, описанная ранее [19], несколько отличается от системы с бромидом меди. В ней также происходит образование

двух гомолигандных сольватов, однако сольват хлорида меди с DMSO состава $[\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2]_n$ имеет полимерное строение (рис. 5).

В данном случае ацидокомплексы состава $[\text{MHal}_x]^{2-x}$, образованы различными по мягкости частицами, что приводит к понижению прочности самих комплексов и снижению их стабилизации растворителем, вследствие чего происходит ионная ассоциация и высаливание, хотя стоит отметить, что в случае бромида меди данный эффект выражен менее значительно вследствие большей мягкости бромид-аниона (рис. 25, 26).

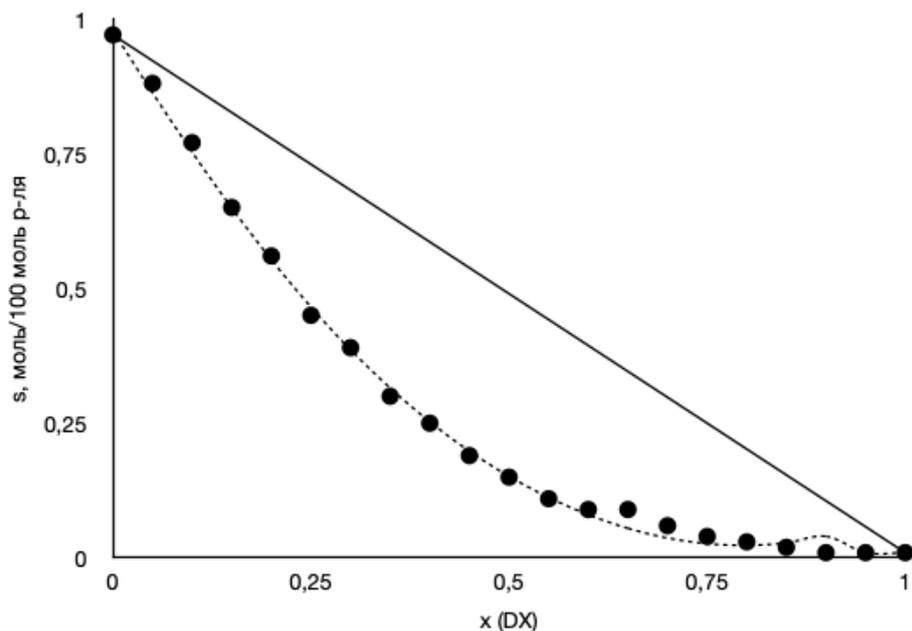


Рис. 25. Диаграмма растворимости в системе $\text{CuCl}_2\text{-DMSO-DX}$ [19]

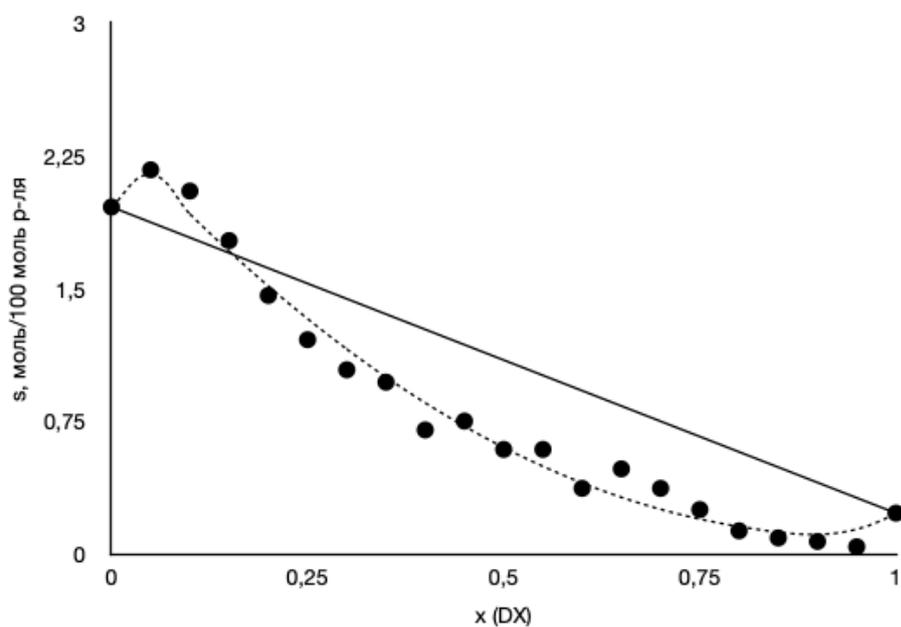


Рис. 26. Диаграмма растворимости в системе $\text{CuBr}_2\text{-DMSO-DX}$

Таблица 8. Области кристаллизации сольватов в системах $CuX_2-DMSO-DX$

Система	Состав кристаллосольвата	Область кристаллизации
$CuCl_2-DMSO-DX$	$[CuCl_2(DMSO)_2]_n$	0–0,9
	$[CuCl_2(DX)_{0,75}]_n$	0,95–1
$CuBr_2-DMSO-DX$	$[CuBr_2(DMSO)_3]$	0–0,95
	$[CuBr_2(DX)]_n$	1

Стоит также отметить сходство профилей изотерм растворимости в рассматриваемых системах, что можно объяснить понижением стабилизации ионных форм в растворе вследствие уменьшения диэлектрической проницаемости смешанного растворителя.

3.2.2 Система $DMA-DX$

Ранее в работе [19] была описана система $CuCl_2-DMA-DX$ (рис. 27). Близкие донорные числа диметилацетамида и диметилсульфоксида позволяют ожидать подобия изотерм растворимости в системах $DMSO-DX$ 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 монодиоксанат $\{CuCl_2(DX)_{0,75}\}_n$ (рис. 6). 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.

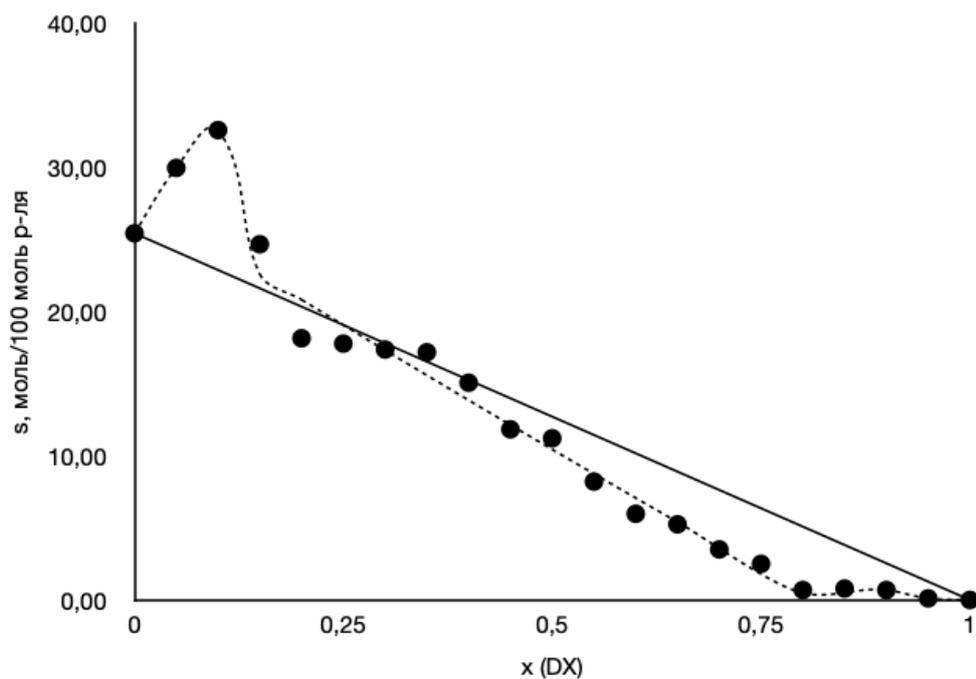


Рис. 27. Диаграмма растворимости в системе $\text{CuCl}_2\text{-DMA-DX}$ [19]

Таблица 9. Области кристаллизации сольватов в системе $\text{CuCl}_2\text{-DMA-DX}$

Система	Состав кристаллосольвата	Область кристаллизации
$\text{CuCl}_2\text{-DMA-DX}$	$\text{CuCl}_2(\text{DMA})$	0–0,9
	$[\text{CuCl}_2(\text{DX})_{0,75}]_n$	0,95–1

3.2.3 Система DMSO-DMA

Наибольшее разнообразие форм сольватов наблюдается в системе $\text{CuBr}_2\text{-DMSO-DMA}$ (рис. 28; табл. 10).

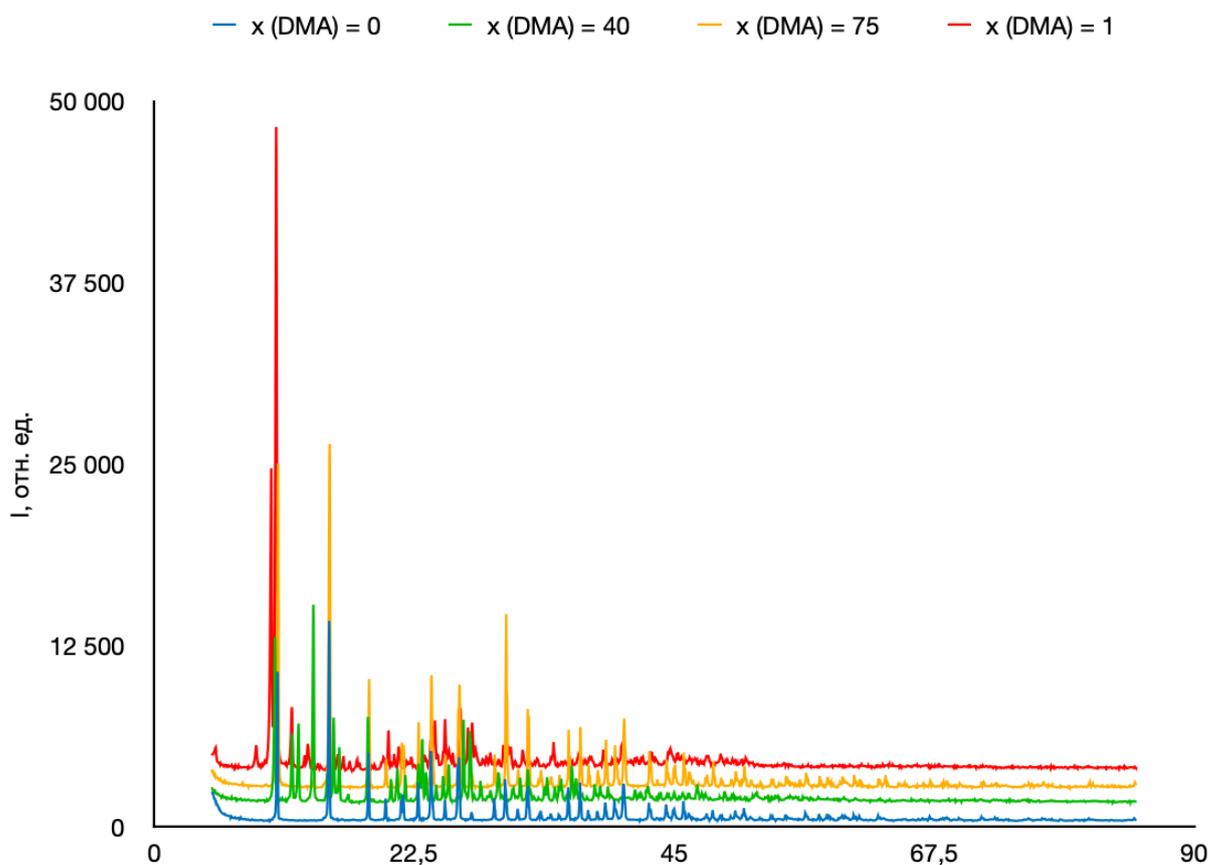


Рис. 28. Рентгенограммы образцов, полученных при содержании DMA 0, 0,4, 0,75 и 1 в системе $\text{CuBr}_2\text{-DMSO-DMA}$

Таблица 10. Области кристаллизации сольватов в системах $\text{CuX}_2\text{-DMSO-DMA}$

Система	Состав кристаллосольвата	Область кристаллизации
$\text{CuCl}_2\text{-DMSO-DMA}$	$[\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2]_n$	0–0,9
	$\text{CuCl}_2(\text{DMA})$	0,95–1
$\text{CuBr}_2\text{-DMSO-DMA}$	$[\text{CuBr}_2(\text{DMSO})_3]$	0
	$\text{CuBr}_2(\text{DMSO})_4$	0,05–0,7
	$[\text{CuBr}_2(\text{DMSO})_2]_n$	0,75–0,85
	$\text{CuBr}_2(\text{DMA})$	0,9–1

В этой системе формируются три гомолигандных сольвата с диметилсульфоксидом: островной состава $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ (рис. 7), сольват $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{DMSO}$ неизвестного строения (данные о составе получены путем элементарного анализа, а также комплексонометрического титрования) и полимерный сольват состава $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ (рис. 29).

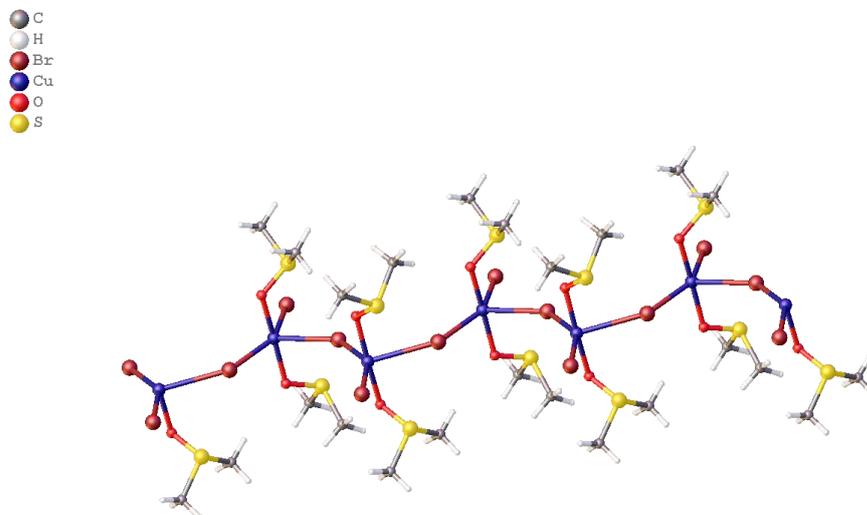


Рис. 29. Строение сольвата $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{DMSO}$

Обозначения: синий — атомы меди, бордовый — бром, красный — кислород, желтый — сера, серый — углерод, белый — водород

Строение сольвата бромиды меди с диметилацетамидом состава $\text{CuBr}_2 \cdot \text{DMA}$ выяснить не удалось, так как не получилось вырастить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа ввиду высокой вязкости насыщенных растворов. Растворимость в данной системе меняется немонотонно (рис. 30): в области содержания DMA 0–0,7 растворимость меняется крайне незначительно, после чего резко повышается, достигая локальных максимумов, соответствующим точкам смены твердой фазы.

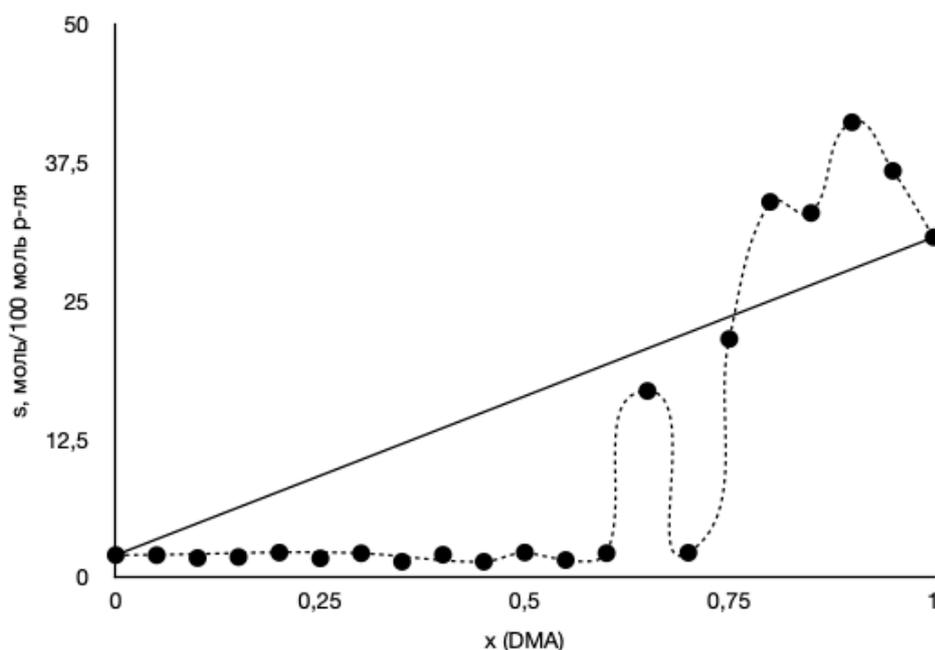


Рис. 30. Диаграмма растворимости в системе $\text{CuBr}_2\text{-DMSO-DMA}$

Диаграмма растворимости хлорида меди в бинарном растворителе DMSO–DMA, описанная в работе [19], показана на рис. 31.

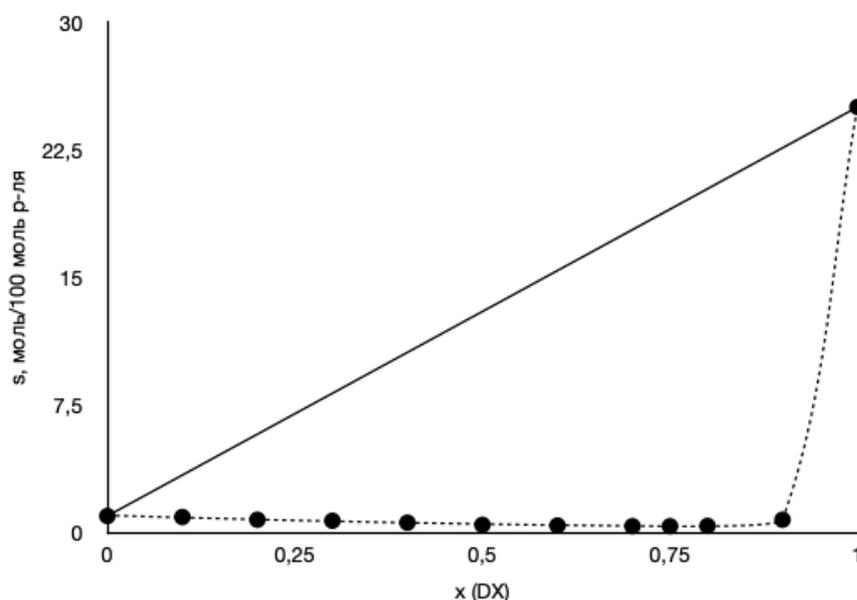


Рис. 31. Диаграмма растворимости в системе $\text{CuCl}_2\text{-DMSO-DMA}$ [19]

Изотерма состоит из двух участков монотонного изменения растворимости и имеет один локальный минимум в области мольной доли $X_{\text{DMA}} = 0,7$. Во всей области составов смешанного растворителя наблюдается образование сольвата состава $\{\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2\}_n$ (рис. 5). В области значений мольной доли амида в системе $0 < X_{\text{DMA}} < 0,6$, растворимость убывает линейно.

Такую форму кривой растворимости можно объяснить тем, что нейтральные смешаннолигандные комплексы, образующие твердую фазу стабилизированы за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий с молекулами растворителя, а снижение диэлектрической проницаемости приводит к возрастанию значения процессов ионной ассоциации вследствие повышенной устойчивости хлорокомплексов меди.

3.3 Сравнение систем, содержащих галогениды кобальта и меди

3.3.1 Системы, содержащие хлориды кобальта и меди и смешанный растворитель DMSO–DX

Сравнивая между собой профили изотерм растворимости и структуры кристаллизующихся соединений, можно прийти к выводу, что в обеих системах велик вклад процессов ацидокомплексобразования, т.к. константы образования хлорокомплексов в различных растворителях достаточно велики. Основными процессами, влияющими на структурный тип кристаллосольвата и определяющими вид изотермы растворимости, являются процессы образования сольвокомплексов и стабилизация ионных форм смешанным растворителем. В случае хлорида кобальта вклад процесса катионной сольватации также достаточно высок, что определяет сольвокомплексы и ацидокомплексы, как доминирующие формы в растворе. Это приводит к дальнейшему координационному диспропорционированию и образованию сольватов островной структуры. При возрастании мольной доли диоксана растет вклад процессов ассоциации, снижается стабилизация катионных форм в растворе и тип твердой фазы сменяется на полимерную. Понижение растворимости в данном случае связано с понижением диэлектрической проницаемости смешанного растворителя и снижением стабилизации ионных форм в растворе.

В случае хлорида меди вклад катионной сольватации смешанным растворителем значительно ниже, поэтому доминирующими формами в растворе являются смешаннолигандные комплексы, что приводит к образованию полимерных сольватов и более низким значениям растворимости по сравнению с системой, содержащей хлорид кобальта. Понижение растворимости в данном случае также определяется возрастанием вклада процесса ассоциации и снижением стабилизации ионных форм в растворе.

3.3.2 Системы, содержащие бромиды кобальта и меди и смешанный растворитель DMSO–DX

В данном случае процессы протекающие в данных системах аналогичны процессам, рассмотренным в п. 3.3.1: в обеих системах велик вклад ацидокомплексобразования, вследствие больших значений констант устойчивости бромкомплексов в органических растворителях. Более того, в обеих системах велик вклад катионной сольватации, вследствие чего доминирующими формами в растворе являются сольво- и ацидокомплексы, что способствует образованию сольватов островной структуры и повышению растворимости в области относительно низких содержаний 1,4-диоксана. Однако при повышении мольной доли диоксана повышается вклад ассоциации, снижается стабилизация ионных форм в растворе, снижается диэлектрическая проницаемость смешанного растворителя, что приводит к смене относительно небольшой области всаливания на область высаливания, снижению растворимости и образованию сольватов полимерной структуры.

Стоит отметить, что профиль изотермы растворимости в системе $\text{CuCl}_2\text{--DMA--DX}$ аналогичен профилям изотерм растворимости рассмотренных систем, что позволяет предположить подобие протекающих в данных системах и образование сольвата хлорида меди с DMA, имеющего островное строение.

3.3.3 Системы, содержащие бромиды кобальта и меди и смешанный растворитель DMSO–DMA

В данных системах растворимость меняется немонотонно, имеются несколько максимумов, соответствующих точкам эвтоники. Как и в предыдущих случаях можно говорить о высоком вкладе процессов ацидокомплексобразования, а изменение растворимости и структур кристаллизующихся соединений будет зависеть от вкладов процессов катионной сольватации и стабилизации ионных форм в растворе.

В системе $\text{CoBr}_2\text{--DMSO--DMA}$ имеются две области всаливания, в пределах которых формируются индивидуальные сольваты, содержащие молекулы только одного из двух растворителей и имеющих островное строение. В пределах данных областей происходит преимущественная сольватация одним из растворителей, что приводит к доминированию в растворе сольво- и ацидокомплексов и дальнейшему координацион-

ному диспропорционированию. Данные области разделены участком изотермы, на котором происходит высаливание, что можно объяснить конкуренцией растворителей за металлоцентр, что, в целом, снижает стабилизацию ионных форм, вследствие чего происходит высаливание.

В системе $\text{CuBr}_2\text{-DMSO-DMA}$ вклад катионной сольватации остается примерно одинаковым на достаточно большом участке изотермы, причем катионы меди сольватируются преимущественно молекулами DMSO вследствие большей его мягкости. Это приводит лишь к изменению числа молекул DMSO в первой сольватной оболочке. Однако с возрастанием доли DMA возрастет конкуренция за металлоцентр и снижается стабилизация ионных форм в растворе, что приводит к изменению структурного типа твердой фазы на полимерную, а затем к резкому повышению растворимости и формированию индивидуального сольвата с DMA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе изучалось равновесие «раствор-твердая фаза» для шести органо-солевых систем при 298 К. Основные результаты и выводы представлены ниже:

1. Получены изотермы растворимости галогенидов кобальта и меди в смесях DMSO–DX, DMA–DX и DMSO–DMA при 298 К.

2. Получены и охарактеризованы все равновесные кристаллические фазы, а также определены области их кристаллизации; 5 соединений получены в данной работе впервые, 4 из них охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.

3. Показана взаимосвязь процессов, протекающих в растворе с формой изотермы растворимости, а также их влияние на структуру кристаллизующегося соединения: высокий вклад процессов катионной сольватации приводит к образованию сольватов островной структуры, тогда как в системах со значительным вкладом ацидокомплексобразования или ассоциации кристаллизуются полимерные сольваты.

4. Показано, что наибольшую суммарную протяженность областей кристаллизации имеют сольваты, содержащие в качестве лиганда более донорный растворитель.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает благодарность ресурсным центрам Научного парка СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы анализа» за помощь в проведении инструментальных исследований.

Автор приносит благодарность руководителю научной группы Скрипкину Михаилу Юрьевичу за понимание и содержательную критику выполненной работы. Также автор выражает признательность своему научному руководителю Богачеву Никите Александровичу за разностороннюю поддержку и помощь в работе и обсуждении полученных результатов.

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, pp. 3834–3860
2. *Beletskaya I.P., Cheprakov A.V.* Copper in cross-coupling reactions. The post-Ullmann chemistry // *Coord. Chem. Rev.* 2004. 248. 2337–2364.
3. *Barbier-Baudri D., Dormond A., Richard S., Desmurs J.R.* Catalytic activity of solvated and unsolvated lanthanide halides in Friedel–Crafts acylations // *J. Mol. Catal. A.* 2000. 161. 23-29.
4. *Крешков А. П.* Основы аналитической химии/Т. 3. – М.: Книга по требованию, С. 430
5. *Gutmann, V.* Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. // Springer: Wien, New York, 1968
6. *Р. Дж. Пирсон* // Успехи химии, том 15, 7, 1971, С. 1259
7. *Москва В.В.* // Соросовский образовательный журнал, No12, 1996, С. 33-40
8. *Marcus, Y.* // The Journal of Physical Chemistry 1987, 91 (16), С. 4422-4428
9. *Кукушкин Ю. Н.* Диметилсульфоксид – важнейший апротонный растворитель // Соросовский образовательный журнал, 1997, 9, 54-59
10. *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, (CH₃)₂SO...H₃O⁺, 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
11. *Abbasi A., Skripkin M. Yu., Eriksson L., Torapava N.* Ambidentate coordination of dimethyl sulfoxide in rhodium(III) complexes // *Dalton Trans.*, 2011, 40, 1111
12. *Cibulka I., Fontaine J.C., Sosnkowska-Kehiaian K., Kehiaian H.V.* Heat of Mixing and Solution of Dimethyl sulfoxide C₂H₆OS + C₄H₈O₂ 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
13. *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

14. *Jagadish G. Baragi, Mrityunjaya I. Aralaguppi, Tejraj M. Aminabhavi, Mahadevappa Y. Kariduraganavar, Shrikant S. Kulkarni* // J. Chem. Eng. Data, 50, 2005, pp. 917-923 Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound for Binary Mixtures of 1,4-Dioxane with Different Organic Liquids at (298.15, 303.15, and 308.15) K
15. *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*
16. *Крестов Г.А.*, Термодинамика ионных процессов в растворах, Л., Химия, 1984
17. *Лилич Л.С., Хрунун М.К.*, Растворы как химические системы, СПб, 1994
18. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712с.
19. *Богачев Н.А.*//Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, СПб, 2018
20. *Marcus Y.* Linear solvation energy relationships. A scale describing the —softnessl of solvents // J. Phys. Chem. 1987. 91 (16). 4422-4428.
21. *Sillen L.G., Martell A.E., Bjerrum J.* Stability constants of metal-ion complexes. London: Chemical Society. 1964. 754 p.
22. *Suzuki H., Ishiguro S.-I.* Formation of chloro complexes of manganese(II), cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) in dimethyl sulphoxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. 86 (12). 2179-2185.
23. *Ishiguro S.-I.* Steric effect on solvation and complexation of metal ions in solution // Pure Appl. Chem. 1994. 66 (3). 393-397.
24. *Pilarczyk M., Klinszporn L.* Spectrophotometric and conductometric study of cobalt(II) bromide–dimethyl sulfoxide solutions // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. 2. 369-372.
25. *Pilarczyk M., Klinszporn L.* Ionization equilibria in solutions of cobalt(II) bromide in N,N- dimethylformamide // Electrochim. Acta. 1986. 31 (2). 185-192.
26. *Elleb M., Meullemeestre J., Schwing-Weil M.-J., Vierling F.* Stability, electronic spectra, and structure of the copper(II) chloride complexes in N,N-dimethylformamide // Inorg. Chem. 1980. 19. 2699-2704.

27. *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
28. *Ohtaki H.* Ionic Solvation in Aqueous and Nonaqueous Solutions // *Monatshefte fuer Chemie*, 2001, 132, 11, 1237-1268
29. *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
30. *Swank D. D., Landee C. P., Willett R. D.* Crystal structure and magnetic susceptibility of copper (II) chloride tetramethylsulfoxide [CuCl₂(TMSO)] and copper (II) chloride monodimethylsulfoxide [CuCl₂(DMSO)]: Ferromagnetic spin-1/2 Heisenberg linear chains // *Phys. Rev. B*, 1979, 20, 2154-2162
31. *Barnes J. C., Weakley T. J. R.* *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem*, 1977, 33, 921
32. *K. K. Spektor, G. L. Starova, Yu. M. Skripkin, and L. V. Stepakova* Influence of Acido Ligands on the Structure of Copper Dihalide Solvates with Dimethyl Sulfoxide and N,N-Dimethylformamide // *Rus. J. Gen. Chem.*, 2011, Vol. 81, No. 9, pp. 1772–1777
33. *N. Ray Chaudhuri, S. Mitra, G.K. Pathak* Non-isothermal Studies of Adduct Molecules of Metallic Halides with Oxo-compounds in solid state. I. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1975, Vol.48, No. 8, pp. 2375–2380
34. *Baidina, I. A. Imanakunov, B. I. Toktomatov, T. A. Stabnikov, P. A.* Preparation and structure of tetrachloro(μ -N,N'-hexamethylenetetramine)tetrakis(dimethyl sulfoxide)dicobalt // *J. Inorg. Chem*, 1991, Vol. 36, Issue 3, pp. 775–781
35. *E.Lindner, B.Perdikatsis, A.Thasitis*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1973, 402, 67
36. *Zhiming Duan, Yan Zhang, Bin Zhang, Daoben Zhu*, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131, 6934
37. *Kurskov, S. N., Ivleva, I. N., Lavrent'ev, I. P., Filipenko, O. S., Khidekel', M. L.* Oxidation of transition metals in the liquid phase. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 1976, Vol. 25 No. 7, pp. 1380–1385.
38. *Zhiming Duan, Yan Zhang, Bin Zhang, Daoben Zhu*, *CrystEngComm*, 2011, 13, 6801

ПРИЛОЖЕНИЯ

1 Растворимость солей в тройных системах

I. CoCl_2 -DMSO-DX

x (DX)	s, моль/100 моль р-ля	x (DX)	s, моль/100 моль р-ля
0,00	5,11	0,55	0,07
0,05	2,64	0,60	0,045
0,10	1,79	0,65	0,037
0,15	1,27	0,70	0,03
0,20	0,90	0,75	0,02
0,25	0,93	0,80	0,02
0,30	0,51	0,85	0,02
0,35	0,34	0,90	0,02
0,40	0,30	0,95	0,0089
0,45	0,16	1,00	0,0087
0,50	0,13		

II. CoBr₂-DMSO-DX

x (DX)	s, моль/100 моль р-ля	x (DX)	s, моль/100 моль р-ля
0,00	0,70	0,55	0,34
0,05	0,68	0,60	0,23
0,10	0,69	0,65	0,18
0,15	0,76	0,70	0,14
0,20	2,12	0,75	0,10
0,25	1,00	0,80	0,08
0,30	1,40	0,85	0,04
0,35	0,99	0,90	0,01
0,40	0,79	0,95	0,02
0,45	0,63	1,00	0,01
0,50	0,44		

III. $\text{CoCl}_2\text{-DMA-DX}$

x (DX)	s, моль/100 моль р-ля	x (DX)	s, моль/100 моль р-ля
0,00	6	0,55	1,7
0,05	3,5	0,60	1,59
0,10	3,20	0,65	0,88
0,15	3,8	0,70	1,17
0,20	3,15	0,75	0,71
0,25	2,9	0,80	0,82
0,30	2,69	0,85	0,53
0,35	2,6	0,90	0,49
0,40	2,55	0,95	0,25
0,45	2,1	1,00	0,0087
0,50	2,04		

IV. CoBr₂-DMA-DX

x (DX)	s, моль/100 моль р-ля	x (DX)	s, моль/100 моль р-ля
0,00	18	0,55	5,33
0,05	12,8	0,60	7,84
0,10	12,27	0,65	4,63
0,15	11,63	0,70	5,43
0,20	12,05	0,75	расплаивание
0,25	11,02	0,80	3,83
0,30	12,28	0,85	1,6
0,35	10,34	0,90	
0,40	10,75	0,95	1,69
0,45	9,12	1,00	0,01
0,50	10,54		

V. CoBr₂-DMSO-DMA

x (DX)	s, моль/100 моль р-ля	x (DX)	s, моль/100 моль р-ля
0,00	0,70	0,55	
0,05		0,60	12,85
0,10	5,44	0,65	
0,15		0,70	18,34
0,20	8,1	0,75	
0,25		0,80	22,1
0,30	5,73	0,85	
0,35		0,90	18,01
0,40	5,43	0,95	
0,45		1,00	18,00
0,50	6,41		

VI. CuBr₂-DMSO-DX

x (DX)	s, моль/100 моль р-ля	x (DX)	s, моль/100 моль р-ля
0,00	1,96	0,55	0,59
0,05	2,17	0,60	0,37
0,10	2,05	0,65	0,48
0,15	1,77	0,70	0,37
0,20	1,46	0,75	0,25
0,25	1,21	0,80	0,13
0,30	1,04	0,85	0,09
0,35	0,97	0,90	0,07
0,40	0,7	0,95	0,04
0,45	0,75	1,00	0,23
0,50	0,59		

VII. CuBr₂-DMSO-DMA

x (DX)	s, моль/100 моль р-ля	x (DX)	s, моль/100 моль р-ля
0,00	1,96	0,55	1,51
0,05	1,95	0,60	2,13
0,10	1,69	0,65	16,8
0,15	1,78	0,70	2,17
0,20	2,18	0,75	21,5
0,25	1,66	0,80	33,9
0,30	2,12	0,85	32,9
0,35	1,36	0,90	41,1
0,40	1,99	0,95	36,7
0,45	1,36	1,00	30,7
0,50	2,19		

2. Кристаллографические параметры сольватов, полученных в данной работе впервые, по данным рентгеноструктурного анализа

I. [Co(DMSO)₆][CoCl₃(DMSO)]₂(DX)

Эмпирическая формула C₂₀H₅₆Cl₆Co₃O₁₀S₈

Молекулярная масса 1102.61

Температура/К 293(2)

Сингония орторомбическая

Пространственная группа симметрии Pbc_a

a/Å 16.2490(3)

b/Å 16.2002(2)

c/Å 17.1923(3)

α/° 90

β/° 90

γ/° 90

Объем/Å³ 4525.67(12)

Z 4

ρ_{calc}/g/cm³ 1.618

μ/mm⁻¹ 1.851

F(000) 2268.0

Излучение MoKα (λ = 0.71073)

Угол 2θ при съемке/° 5.362 to 54.996

II. [Co(DMSO)₆][CoBr₃(DMSO)]₂(DX)

Эмпирическая формула	Co ₃ O ₁₀ S ₈ C ₂₀ Br ₆ H ₅₆
Молекулярная масса	1369.37
Температура/К	293(2)
Сингония	орторомбическая
Пространственная группа симметрии	Pbca
a/Å	16.4881(3)
b/Å	16.5760(2)
c/Å	17.3283(2)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Объем/Å ³	4735.93(12)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	0.960
μ/mm ⁻¹	3.247
F(000)	1350.0
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)
Угол 2θ при съемке/°	от 5.312 до 55

III. [Co(DMSO)₆]Br₂(DMSO)

Эмпирическая формула	CoBr ₂ S ₇ O ₇ C ₁₄ H ₄₂
Молекулярная масса	765.64
Температура/К	293(2)
Сингония	триклинная
Пространственная группа симметрии	P-1
a/Å	9.7221(5)
b/Å	10.1481(7)
c/Å	11.2745(8)
α/°	64.313(7)
β/°	66.874(6)
γ/°	86.733(5)
Объем/Å ³	913.22(12)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	5.569
μ/mm ⁻¹	12.329
F(000)	1564.0
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)
Угол 2Θ при съемке/°	от 5.666 до 64.714

IV. [CoBr₂(DMA)₂]

Эмпирическая формула	C ₈ H ₁₈ Br ₂ CoN ₂ O ₂
Молекулярная масса	392.99
Температура/К	100.00(10)
Сингония	орторомбическая
Пространственная группа симметрии	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a/Å	7.8037(3)
b/Å	10.1108(3)
c/Å	18.1970(6)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Объем/Å ³	1435.78(8)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.818
μ/mm ⁻¹	6.747
F(000)	772.0
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)
Угол 2θ при съемке/°	5.68 to 54.982