

УДК 54-386: [546.763+546.712+654]

Т.В. Буланова, И.В. Исакова, Т.Г. Черкасова

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОЛИЗА РЕЙНЕКАТОВ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА (II) И ЛАНТАНА (III) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

ВВЕДЕНИЕ

Для развития технологий получения различных полифункциональных материалов необходимо исследование новых химических соединений, как молекулярных и ионных предшественников. В этом качестве большие возможности представляют двойные комплексные соединения (ДКС), интересные как прекурсоры для получения смешанных оксидных наноразмерных материалов, полученных путем термолита, причем стехиометрический состав ДКС предопределяет состав продуктов разложения. Информация о физико-химических характеристиках и строении ДКС необходима для направленного синтеза веществ с заданными свойствами. Целью нашей работы являлось получение и исследование термической устойчивости ДКС - рейнекатов марганца (II) и лантана (III) с диметилсульфоксидом.

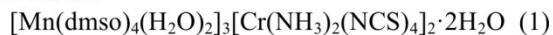
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения получены при смешении водных растворов солей соответствующих металлов (с концентрацией 0,1М) и соли Рейнеке в мольном соотношении 1:2 для соединения марганца (II) и в соотношении 1:3 – для лантана (III) при pH 6 с последующим добавлением по каплям органического лиганда – dmsо. В результате выпадали малиновые мелкодисперсные осадки, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Термолит комплексов на воздухе и в инертной атмосфере изучен на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 409 PG/PC LUXXR при нагревании со скоростью 5 град/мин в интервале температур 20-1000 °С. ИК-спектры продуктов термолита сняты на инфракрасных Фурье-спектрометрах System 2000 фирмы Perkin-Elmer и FTIR "Tensor27" фирмы Bruker в матрицах KBr в интервале частот 4000-400 см⁻¹. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3М на CuK_α-излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы



устойчивы при хранении на воздухе, растворяются в воде, этиловом спирте, растворе аммиака, ацетонитриле, ацетоне, разлагаются минеральными кислотами (H₂SO₄, HNO₃), не растворяются в четыреххлористом углероде, изопропиловом спирте, толуоле.

Состав соединений подтвержден химическим анализом на компоненты. В соединении **1** содержание марганца определяли гравиметрически

в виде оксихинолята, в **2**: лантан – в виде оксалата, иона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ – осаждением нитратом серебра. Получены следующие результаты:

	Me	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$
Найдено, % :	3,50	41,10
Для C ₂₈ H ₈₀ Cr ₂ Mn ₃ N ₁₂ O ₁₄ S ₁₈		
вычислено, % :	3,56	41,22
Найдено, % :	6,30	45,00
Для C ₃₈ H ₉₆ Cr ₃ LaN ₁₈ O ₁₃ S ₂₅		
вычислено, % :	6,58	45,22

Для интерпретации процессов термического разложения комплексов на воздухе сняты кривые термического разложения соли Рейнеке. Процессы термолита NH₄[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]₃·H₂O на воздухе характеризуются рядом эффектов на кривых ДСК и ТГ (рис. 1.). В интервале температур 67-80 °С происходит постепенное отщепление одной молекулы воды и катиона аммония, потеря массы образца составляет 10,10%. Далее начинается разложение анионной части комплекса (потеря массы образца при максимальной скорости составляет 43,55%). На кривой ДСК зафиксированы три эндозффекта при 188,7, 270,5, 308,8 °С, что соответствует удалению двух молекул аммиака и двух изотиоцианатных лигандов. Одновременно с процессами термодеструкции протекают реакции взаимодействия продуктов термолита, характеризующиеся экзотермическим эффектом при 553 °С, при этом продолжается потеря массы вещества. Конечная потеря массы образца – 78,55% при 900 °С.

Структура несольватированной соли Рейнеке неизвестна, известна только структура гидрата (NH₄)[Cr(NH₃)₂(NCS)₄] · 0,67 H₂O, из чего можно предположить склонность соли Рейнеке к образованию сольватов, поскольку при получении изучаемых ДКС также образуются сольватные молекулы.

Координационное соединение **1** стабилизируется водородными связями между сольватными молекулами и ионами комплексного соединения. Катион $[\text{Mn}(\text{dmsо})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ связан водородными связями: протонов молекул воды с двумя сольватными молекулами dmsо и двумя сольватными молекулами воды; атомов кислорода молекул dmsо – с двумя анионами $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$. В свою очередь анион $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ реализует в структуре водородные связи: протонов NH₃-групп с четырьмя сольватными молекулами dmsо, с одной сольватной молекулой воды и одним катионом, который связывается атомом серы одной из

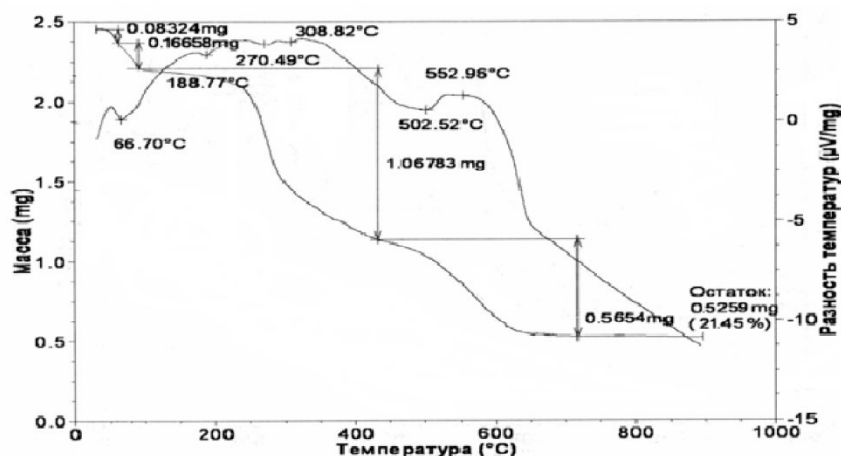


Рис. 1. Кривые нагревания на воздухе соли Рейнеке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

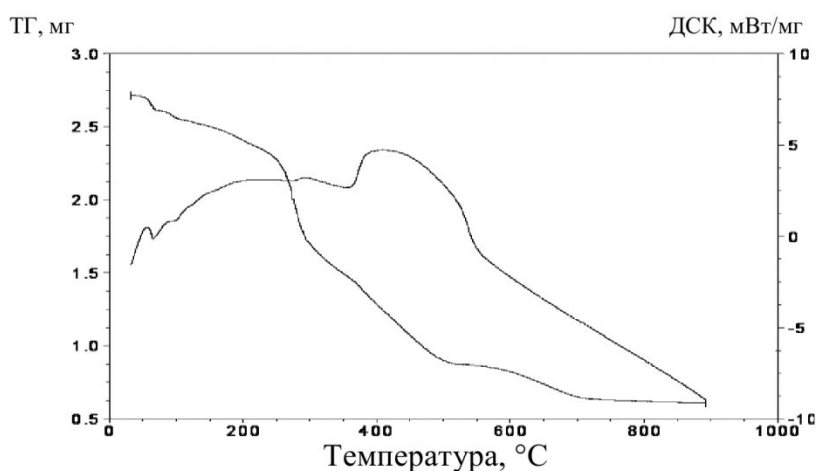


Рис. 2. Термограмма комплекса **1** при нагревании на воздухе

изотиоцианатных групп[1].

В кристалле соединения **2** помимо взаимодействий кулоновского типа реализуются межмолекулярные водородные связи $\text{N}(\text{H})\dots\text{S}$ и $\text{N}(\text{H})\dots\text{O}_{\text{SolV}}$ с участием только анионов и сольватных молекул dmsO , приводящие к образованию бесконечных ассоциатов разной размерности: слоев $\{[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 4\text{dmsO}\}$ и цепочек $\{[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 3\text{dmsO}\}$, построенных из сходных фрагментов. Отсутствие заметных взаимодействий с участием катионов, вызванное, по-видимому, стерическими причинами, объясняет их полную разупорядоченность в структуре [2]. Кривые термолитического разложения комплексов на воздухе и в инертной атмосфере однотипны.

По итогам термического анализа соединения **1** (рис. 2.) дегидратация на воздухе начинается при температуре свыше 50°C . Отщепление четырех молекул воды происходит в две ступени (потеря массы 3,43% и 2,29%), вычисленное содержание воды в комплексе – 6,69%. Два эндотермических эффекта при температуре $65,46^\circ\text{C}$ и $96,94^\circ\text{C}$ сопровождаются потерей четырех молекул воды.

В инертной атмосфере процесс дегидратации осуществляется при температуре свыше 70°C .

Наблюдается эндотермический эффект на кривой ДСК при температуре $102,80^\circ\text{C}$ с потерей массы 7%, который сопровождается отщеплением четырех молекул воды. В ИК спектрах твердого остатка при температуре 100°C отсутствуют полосы поглощения молекул воды. Начало отщепления молекул dmsO осуществляется при температуре 97°C на воздухе и 251°C в инертной атмосфере. Одновременно с отщеплением органических лигандов происходит разложение анионной части комплекса в инертной атмосфере и окисление продуктов распада реинекат-иона на воздухе.

По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты разложения и окисления комплекса **1** при температуре 800°C состоят из смеси Mn_3O_4 и Cr_2O_3 . Остаток термического разложения образца на воздухе при температуре 800°C составляет 22,50%, вычислено – 21,21%.

Кривые нагревания на воздухе комплекса **2** представлены на рис. 3. Разложение соединения начинается одновременно с плавлением при нагревании выше 60°C . Эндотермические эффекты на кривой ДСК при $79,1$ и $142,4^\circ\text{C}$ с общей потерей массы 7,52% можно отнести к удалению двух молекул аммиака и двух молекул сольватированного dmsO . На ИК спектре продукта разложения

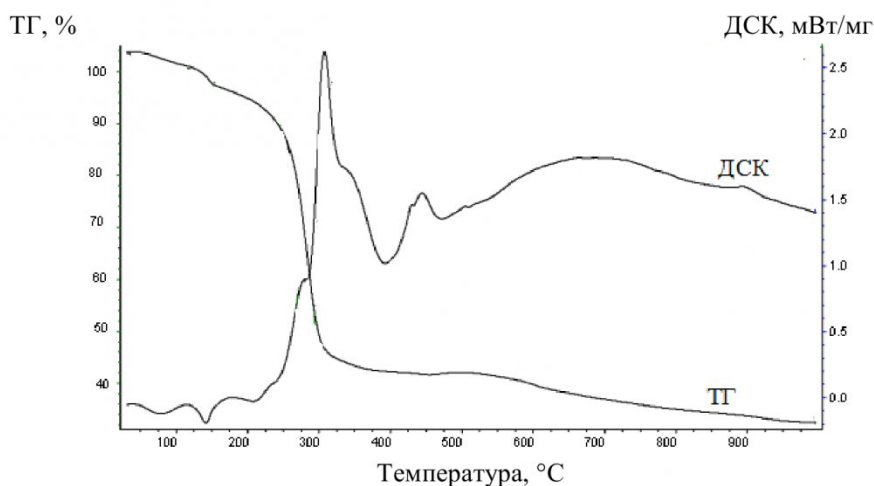


Рис. 3. Кривые нагрева на воздухе комплекса 2

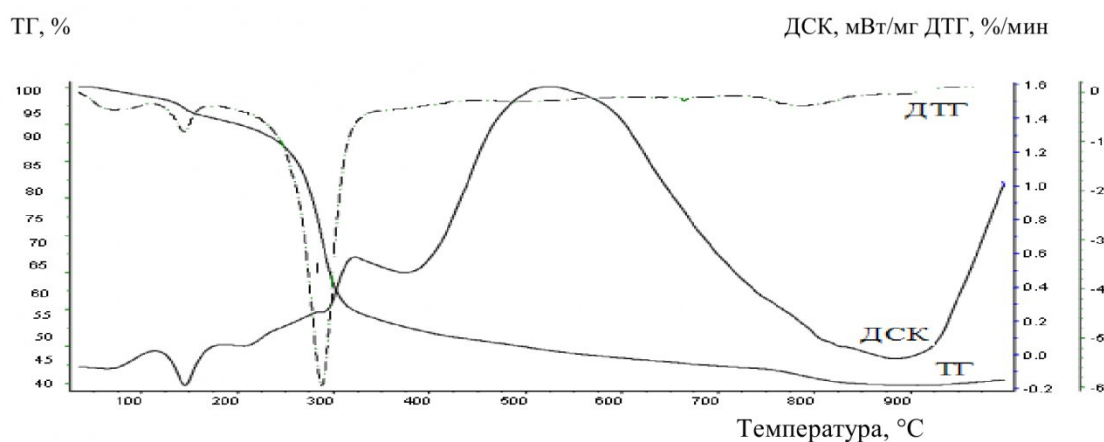


Рис. 4. Кривые нагрева в инертной атмосфере комплекса 2

комплекса при температуре 160 °С отсутствуют полосы пропускания характерные для NH-групп аммиака. В интервале температур 150-160 °С соединение необратимо изменяет окраску из малиновой в зеленую. При дальнейшем нагревании до 275 °С происходит максимальная потеря массы образца (39,8%) с наибольшей скоростью – полное разрушение комплексного катиона (удаляются девять координированных молекул dmsо) с одновременным разложением аниона. В дальнейшем, в области высоких температур происходит догорание продуктов термоллиза.

Кривые нагрева комплекса 2 в инертной атмосфере приведены на рис. 4. Разложение ве-

ществ характеризуется эндотермическими и экзотермическими эффектами на кривых ДСК, сопровождающимися резкой потерей массы образцов на кривых ТГ и ДТГ. Терморазложение соединения имеет сходный характер с процессами, происходящими на воздухе, только температуры эффектов незначительно выше.

Таким образом, изучение физико-химических характеристик ДКС показало, что соединение 2 необратимо изменяет окраску. При термоллизе соединений 1,2 могут быть получены, при относительно невысокой температуре, тонкодисперсные смеси оксидов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимова Е.А., Уткина Т.В., Пересыпкина Е. В., Вировец А. В., Черкасова Т. Г. // Журн. неорг. химии. – 2009.- Т.54.- № 5.- с. 751-755.
2. Исакова И. В., Пересыпкина Е. В., Вировец А. В., Черкасова Т. Г. // Журн. неорг. химии. – 2012.- Т.57.- № 9.- с. 1303-1308.

Авторы статьи

Буланова
Татьяна Владимировна:
канд. хим. наук, старший преподаватель каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ.
Тел.:(3842) 39-69-56

Исакова
Ирина Валериевна:
канд. хим. наук, доцент каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ.
Тел.:(3842) 39-69-56

Черкасова
Татьяна Григорьевна:
докт. хим. наук, профессор, директор Института химических и нефтегазовых технологий КузГТУ.
E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru