

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.

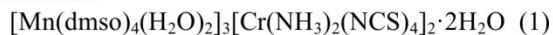
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения получены при смешении водных растворов солей соответствующих металлов (с концентрацией 0,1M) 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 – dmsO. 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 °C. 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<sup>-1</sup>. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3М на CuK<sub>α</sub>-излучении.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Комплексы



устойчивы при хранении на воздухе, растворяются в воде, этиловом спирте, растворе аммиака, ацетонитриле, ацетоне, разлагаются минеральными кислотами (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), 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 <sub>28</sub> H <sub>80</sub> Cr <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>12</sub> O <sub>14</sub> S <sub>18</sub>		
вычислено, % :	3,56	41,22
Найдено, % :	6,30	45,00
Для C <sub>38</sub> H <sub>96</sub> Cr <sub>3</sub> LaN <sub>18</sub> O <sub>13</sub> S <sub>25</sub>		
вычислено, % :	6,58	45,22

Для интерпретации процессов термического разложения комплексов на воздухе сняты кривые термического разложения соли Рейнеке. Процессы термолита NH<sub>4</sub>[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O на воздухе характеризуются рядом эффектов на кривых ДСК и ТГ (рис. 1.). В интервале температур 67-80 °C 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 °C, что соответствует удалению двух молекул аммиака и двух изотиоцианатных лигандов. Одновременно с процессами термодеструкции протекают реакции взаимодействия продуктов термолита, характеризующиеся экзотермическим эффектом при 553 °C, при этом продолжается потеря массы вещества. Конечная потеря массы образца – 78,55% при 900 °C.

Структура несольватированной соли Рейнеке неизвестна, известна только структура гидрата (NH<sub>4</sub>)[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>] · 0,67 H<sub>2</sub>O, 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  $[\text{Mn}(\text{dmsO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  связан водородными связями: протонов молекул воды с двумя сольватными молекулами dmsO и двумя сольватными молекулами воды; атомов кислорода молекул dmsO – 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 NH<sub>3</sub>-групп с четырьмя сольватными молекулами dmsO, с одной сольватной молекулой воды и одним катионом, который связывается атомом серы одной из

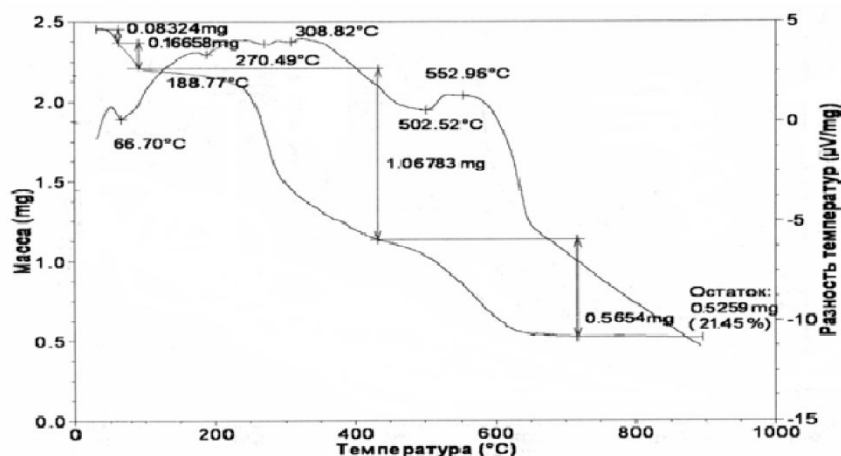


Рис. 1. Кривые нагревания на воздухе соли Рейнеке  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

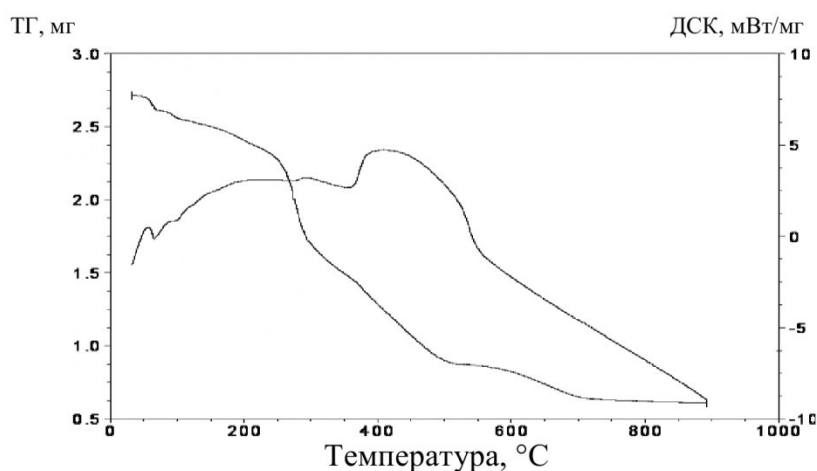


Рис. 2. Термограмма комплекса 1 при нагревании на воздухе

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  $\text{dmsO}$ , 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  $50^\circ\text{C}$ . 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  $70^\circ\text{C}$ .

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  $100^\circ\text{C}$  отсутствуют полосы поглощения молекул воды. Начало отщепления молекул  $\text{dmsO}$  осуществляется при температуре  $97^\circ\text{C}$  на воздухе и  $251^\circ\text{C}$  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  $800^\circ\text{C}$  состоят из смеси  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Остаток термического разложения образца на воздухе при температуре  $800^\circ\text{C}$  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  $60^\circ\text{C}$ . 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  $\text{dmsO}$ . На ИК спектре продукта разложения

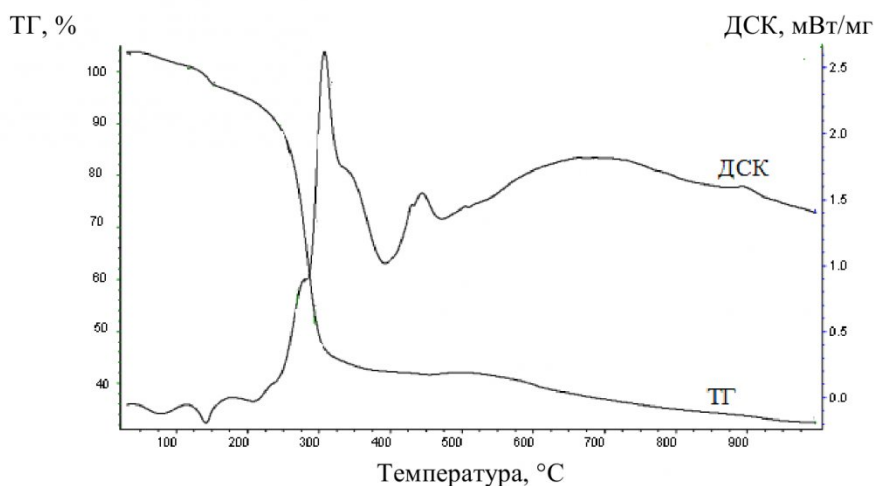


Рис. 3. Кривые нагрева на воздухе комплекса 2

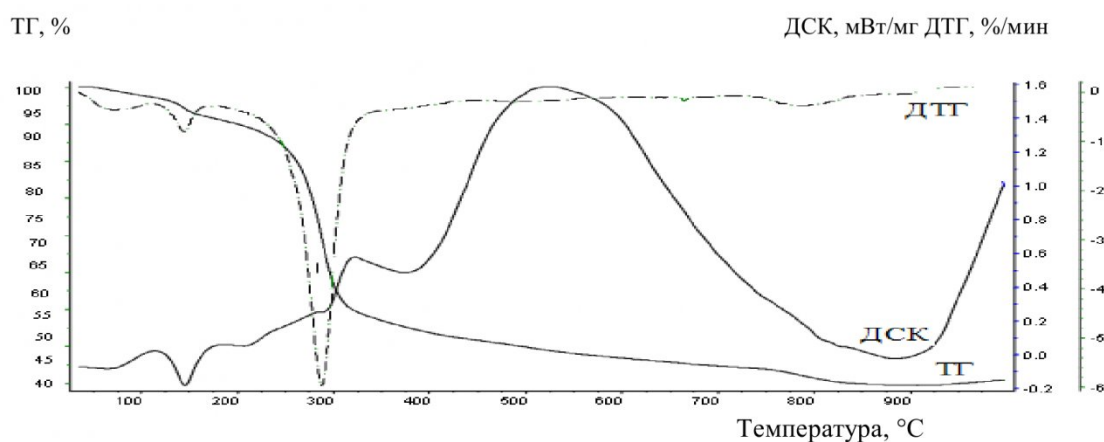


Рис. 4. Кривые нагрева в инертной атмосфере комплекса 2

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](mailto:ctg.htnv@kuzstu.ru)