

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.26730/1999-4125-2017-5-183-186

УДК 54-36:[54.654.763]:547.327

### СИНТЕЗ ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАММИНХРОМАТА(III) ДИНИТРАТОТЕТРА(ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИД)ЛАНТАНА(III)

### SYNTHESIS OF TETRA(ISOTHIOCYANATO)DIAMMINECHROMATE(III) DINITRATOTETRA(HEXAMETHYLPHOSPHORUSTRIAMIDE)LANTHANUM(III)

Бобровникова Алена Александровна,

кандидат химич. наук, доцент, e-mail: baa.htnv@kuzstu.ru

Bobrovnikova Alyona A., C. Sc. (Chemistry), Associate Professor

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

**Аннотация.** В настоящее время ведутся активные исследования координационных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности, разнотетрааминных комплексов. Это обусловлено широким спектром физико-химических и целевых свойств таких материалов, а также увеличением потребностей современного рынка наукоемких технологий в новых материалах. В продолжение изучения свойств координационных соединений РЗЭ синтезировано новое координационное соединение состава  $[La(HMPA)_4(NO_3)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ , где  $HMPA = ((CH_3)_2N)_3PO$  (I).

**Abstract.** At present, studies are carried out in the field of coordinate compounds of rare-earth elements (REEs), particularly, different-ligand complexes. Different-ligand complexes, containing rare earth elements and organic substances, attract the attention of scientists. This is due to a wide range of physical, chemical and product properties of such materials, as well as the increasing demands of the high technology modern market in new materials. Further to the study of the properties of coordinate compounds with REEs, a new coordinate compound of  $[La(HMPA)_4(NO_3)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$  has been synthesized, where  $HMPA = ((CH_3)_2N)_3PO$  (I).

**Ключевые слова:** лантан(III), тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-ион, гексаметилфосфортриамид, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

**Keywords:** lanthanum(III), tetra(isothiocyano)diamminechromates(III)-ion, hexamethylphosphorutriamide, IR-spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC).

Исследование взаимодействия солей редкоземельных элементов с фосфорсодержащими амидными лигандами, в частности, с гексаметилфосфортриамидом, вызывает большой интерес, поскольку позволяет выявить закономерности координации кислородных амидных лигандов и рассмотреть возможные пути термического разложения этих соединений с получением оксидных производных.

Цель данной работы состоит в термическом исследовании в широком интервале температур синтезированного тиоцианатного комплекса на основе лантана с гексаметилфосфортриамидом методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

При смешивании водных растворов 3,45 г (0,01 моль) предварительно перекристаллизованной соли Рейнке и 1,75 мл (0,01 моль) НМПА в интервале pH 4-6 добавляли (0,01 моль) водный раствор нитрата лантана(III). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и

высушивали на воздухе. Образование осадка возможно при pH 6-7 и концентрациях растворов 0,05-0,5 моль/л. При концентрациях водных растворов <0,05 моль/л осадок не выпадает, что связано с растворимостью соединения. При концентрациях >0,5 моль/л велика вероятность получения смеси, так как при такой концентрации наблюдается образование осадка гексаметилфосфортриамида лантана. При pH≈8-10 происходит осаждение гидроксида лантана(III). В интервале pH 6...3 осадок не выпадает, а при более низких значениях pH растворов (pH 2) происходит образование комплекса тетра(гексаметилфосфортриамид) сольвата тетра(изотиоцианато)диамминхромата (III) аммония [1].

Содержание лантана определено гравиметрически осаждением в виде оксалата, количество хрома – йодометрическим титрованием. Анализ на содержание углерода и водорода выполнен мето-

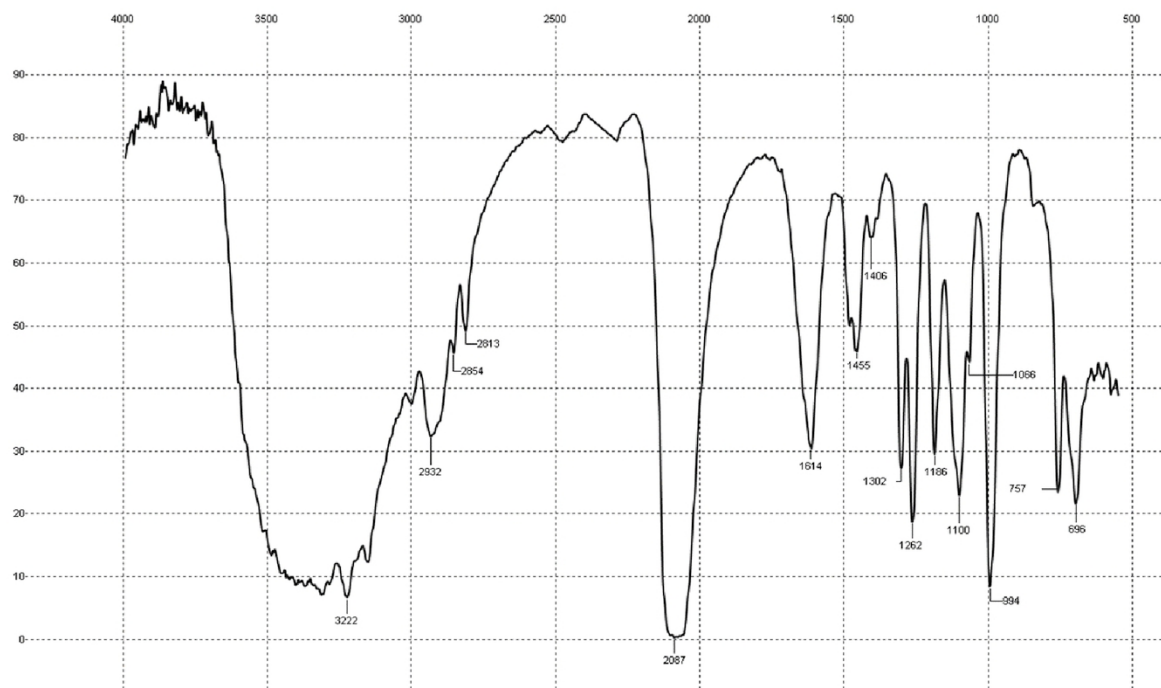


Рис. 1. ИК спектр соединения состава  $[\text{La}(\text{HPMA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$   
Fig. 1. IR-spectrum of the compound of composition  $[\text{La}(\text{HPMA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$

дом пиролитического сжигания навески в быстром токе кислорода.

Результаты химического анализа координационного соединения I:

	C	H	La	Cr
Найдено, %				
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{78}\text{CrN}_{20}\text{LaO}_{10}\text{P}_4\text{S}_4$	26,12	5,93	10,90	4,05
Вычислено, %	25,91	6,06	10,70	4,01

ИК спектры зарегистрированы на ИК Фурье-спектрометре Инфралом-ФТ 801 в области частот 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ , образцы запрессовывались в виде таблетки с KBr.

Основные частоты полос поглощения в ИК спектре соединения I ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3222 (с.), 2932 (ср.), 2813 (ср.), 2087 (с.), 1614 (с.), 1455 (с.), 1302 (с.), 1262 (с.), 1186 (с.), 1100 (с.), 1066 (ср.), 994 (с.), 757 (с.), 696 (ср.) (рис. 1).

Значения частот  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CS})$   $\delta(\text{NCS})$  характеризуют отсутствие тиоцианатных мостиков и образование изотиоцианатных комплексов, то есть связь NCS-группы с ионом  $\text{Cr}^{3+}$  осуществляется через атом азота [2].

Наличие в органической молекуле фосфора вызывает появление в ИК спектре полос при 1201 и 1296  $\text{cm}^{-1}$ , из которых наибольший вклад в колебание  $\text{P}=\text{O}$  приходится на частоту 1201  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре полученного соединения эти частоты регистрируются при 1302, 1262  $\text{cm}^{-1}$ . Понижение частоты колебаний группы  $\text{P}=\text{O}$  приблизительно на 60  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению со спектром лиганда указывает на смещение электронной плотности в молекуле лиганда к центральному иону лантаноида, что связано с образова-

нием связи  $\text{Ln}-\text{O}$ . Установлено также, что частота валентных колебаний  $\nu \text{PNC}$  смещена к более высоким частотам (994  $\text{cm}^{-1}$ ) относительно колебаний в свободном HMPA (982  $\text{cm}^{-1}$ ).

Интенсивная полоса при 757  $\text{cm}^{-1}$ , относится к валентным колебаниям амидных комплексов металлов.

Частоты нитратного иона проявляются как полосы при 1463-1301  $\text{cm}^{-1}$ , 1038  $\text{cm}^{-1}$ , деформационное колебание нитратного иона проявляется при 815  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре комплекса эти частоты регистрируются при 1455, 1100, 1066  $\text{cm}^{-1}$ .

РСА твердых продуктов взаимодействия нитрата лантана(III) с тетра(изотиоцианато) диамминхроматом(III) аммония в водно-гексаметилофосфотриамидном растворе показал наличие нового соединения ионного типа  $[\text{La}(\text{HPMA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  (рис. 2), кристаллизующегося в моноклинной сингонии, пространственная гр.  $P2_1/n$ .

Термические свойства изучены на воздухе и в атмосфере аргона на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 C Jupiter при скорости нагревания 10 град/мин, эталон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Процесс термолитиза I носит сложный характер и включает несколько стадий.

На кривой ДСК (рис. 3) можно выделить, по крайней мере, шесть экстремумов, соответствующих максимальной скорости протекающих процессов, при температурах 375; 401; 484; 550; 628; 731 К.

Первая стадия термодеструкции протекает в температурном интервале 368-403 К ( $\Delta m = 2,65\%$ ). Данный эффект соответствует процессу удаления

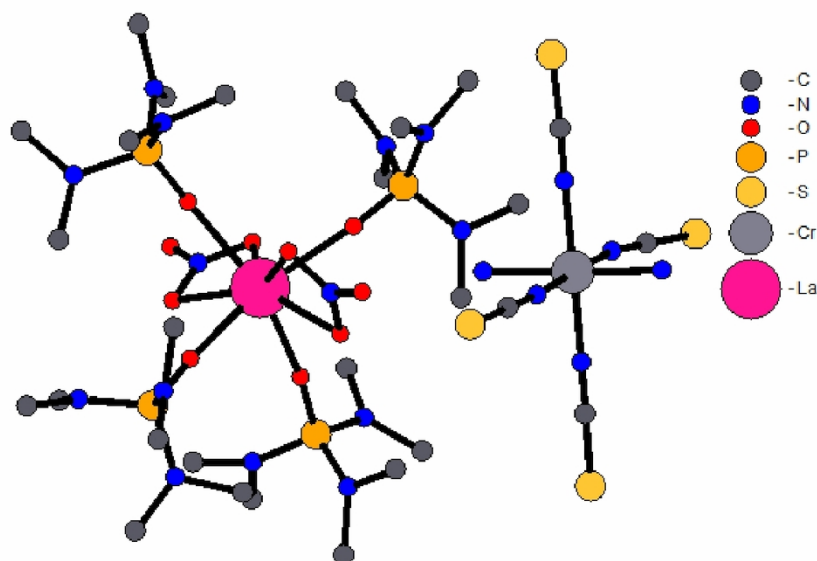


Рис. 2. Строение атомов в структуре  $[\text{La}(\text{HPMA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$   
Fig. 2. Structure of atoms in the composition  $[\text{La}(\text{HPMA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$

связанной воды, которая появляется в ходе пробоподготовки. Тепловой эффект на термограммах с размерностью Дж/г отнесен на навеску образца.

На ИК-спектре продукта разложения при 473 К присутствуют все полосы поглощения ИК-спектра соединения I.

Основная потеря массы происходит в диапазоне 403-773 К и начинается относительно пологим участком кривой ТГ (рис. 2) с переходом на крутонападающий участок: кривая ДТГ фиксирует максимальную скорость потери массы при 550 К. На кривой ДСК обсуждаемый диапазон представлен

тремя экзоэффектами с экстремумами при 484; 550; 628 К, обусловленными термодеструкцией образца и испарением продуктов разложения. Потеря массы на данном этапе ( $\Delta m = 22,29\%$ ) соответствует разложению молекул НМПА и анионных частей комплекса. На ИК спектре продукта разложения I при температуре 673 К отсутствуют основные полосы поглощения изотиоцианатных групп и групп РО. При температурах свыше 773 К наблюдается медленное окисление продуктов разложения соединения ( $\Delta m = 1,26\%, 0,54\%$ ).

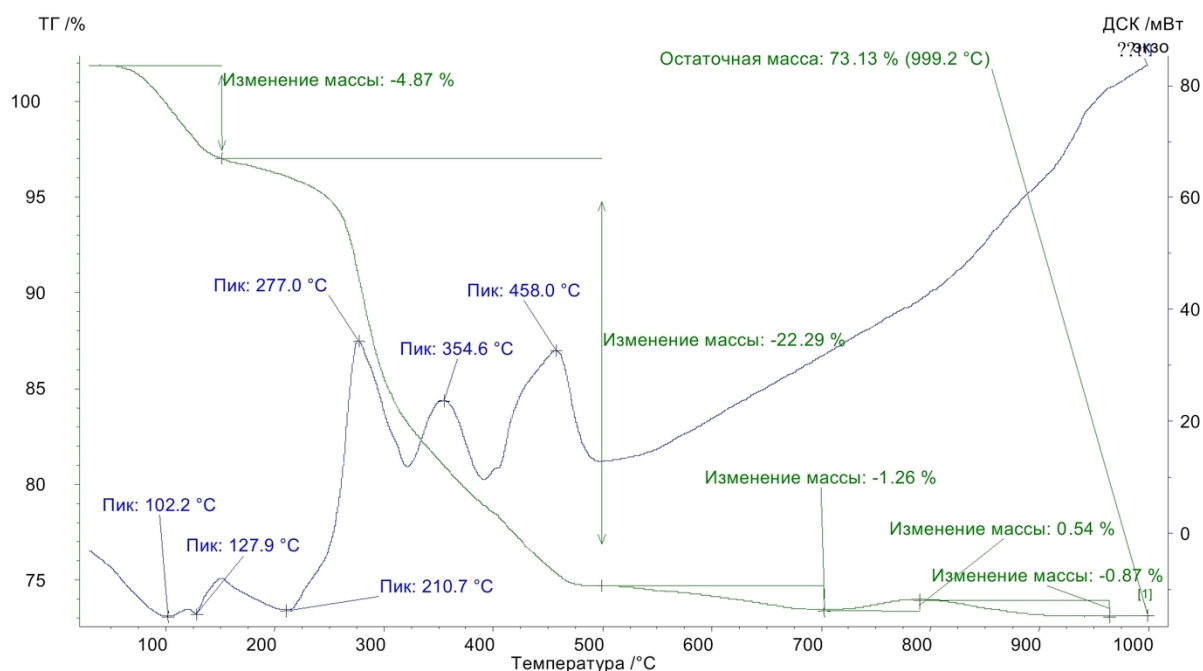


Рис. 3. Кривые нагревания на воздухе соединения состава  $[\text{La}(\text{HPMA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$   
Fig. 3. The air heating thermogram of compound composition  $[\text{La}(\text{HPMA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bobrovnikova, A.A. Получение и строение двойного комплексного соединения  $[\text{La}(\text{HMPA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  (научная статья на английском языке) / A.A. Bobrovnikova, T.G. Cherkasova, A.G. Shirokolobova, Bolsunovskaya L.M. // Journal: Procedia Chemistry PII: S1876-6196(14)00135-1 DOI: 10.1016/j.proche.2014.10.090. P 530-534.
2. Накамото К. // ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.

## REFERENCES

1. Bobrovnikova, A.A. Preparation and structure of double complex compounds  $[\text{La}(\text{HMPA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  / A.A. Bobrovnikova, T.G. Cherkasova, A.G. Shirokolobova, Bolsunovskaya L.M. // Journal: Procedia Chemistry PII: S1876-6196(14)00135-1 DOI: 10.1016/j.proche.2014.10.090. P 530-534.
2. K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4<sup>th</sup> ed. (Wiley, New York, 1991).

Поступило в редакцию 21.09.2017  
Received 21.09.2017