

двум позициям. Атомы водорода координированных молекул ϵ -капролактама уточнены в геометрически рассчитанных позициях. Атомы водорода NH_3 групп, а также иона аммония найдены из разностного синтеза электронной плотности.

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам Института неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН А.В. Вировцу, Е.В. Пересыпкиной за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takeuchi Y., Saito.Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1957. V.30, №4. P.319–325.
2. Lodzinska A., Zawadzki H, Kita P. // Roczn. Chem. 1975. V.49. P.1239–1246.
3. Черкасова Т.Г., Горюнова И.П. // Журн. неорган. химии. 2004.Т.49, №1. С.26–28.
4. G.M. Sheldrick, SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990-2004.
5. G.M. Sheldrick, SHELX-97 Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ [Co(OC₂H₄NH₂)₃]·3H₂O

Ю.А. Михайленко

Изучены процессы термолиза комплекса [Co(OC₂H₄NH₂)₃]·3H₂O в атмосфере воздуха и гелия при 25-600 °С. Согласно полученным данным термическое разложение сопровождается потерей лигандов до образования исходной соли и последующим распадом ее с формированием оксида металла.

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения с O,N-содержащими лигандами, к которым относят МЭА, представляют значительный теоретический и практический интерес, что связано с их способностью менять дентатность в зависимости от условий проведения реакций, а также образовывать как моноядерные, так и полиядерные комплексы [1, 2]. Соединения кобальта и меди обладают ярко выраженными термохромными свойствами (изменением цвета образца при нагревании), обусловленными структурными изменениями комплекса при изменении температуры. Некоторые из соединений кобальта и меди используют для окрашивания полимерных материалов, не теряющих яркости под воздействием света [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термический анализ комплекса [Co(OC₂H₄NH₂)₃]·3H₂O проведен на воздухе (дериватограф Q-1500Д в условиях неизотермического нагрева с эталоном α -Al₂O₃ при скорости нагрева 5 град/мин в интервале температур 25-600 °С) и в инертной атмосфере гелия (синхронный термоанализатор NETZSCH STA 409 PG/PC LUXX^R в условиях

программируемого неизотермического нагрева с эталоном α -Al₂O₃ при скорости нагрева 10 град/мин в интервале температур 25-600 °С). Для интерпретации происходящих процессов на воздухе выделены промежуточные продукты, соответствующие различным стадиям термолиза. Состав продуктов термолиза для [Co(OC₂H₄NH₂)₃]·3H₂O изучали на ИК спектрометре с Фурье преобразованием FTIR "Tensor 27" фирмы Bruker в интервале частот 4000-400 см⁻¹. Для продуктов разложения получена порошкограмма на дифрактометре ДРОН-3М (CuK _{α} -излучение) и проведен элементный анализ на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM 6490 LA фирмы JEOL оснащенном EDS-спектрометром JED 2300.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термолиз в атмосфере гелия. Разложение [Co(OC₂H₄NH₂)₃]·3H₂O в инертной атмосфере сопровождается несколькими эндоэффектами (рисунок 1).

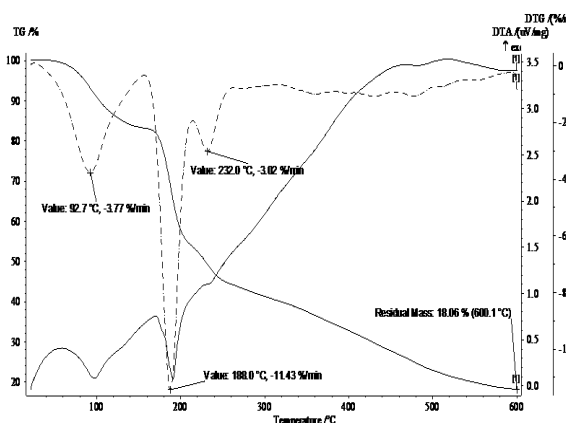


Рисунок 1. Термогравиграмма комплекса $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия

Первый эндоэффект наблюдается при 93 °C. Столь низкая температура эндоэффекта позволяет предположить потерю кристаллизационной воды, причем величина убыли массы отвечает отщеплению одной молекулы воды (масса остатка 6 %, вычислено 6 %). Выше температуры 160 °C имеется второй эндоэффект связанный с потерей массы, соответствующей отщеплению еще двух молекул воды и одной молекулы лиганда (масса остатка 28 %, вычислено 33 %). Эндоэффекты при 232 и 580 °C соответствуют удалению всей органической части соединения (масса остатка 17 (25) %, вычислено 20 (20) %). Процесс термоллиза заканчивается при 600 °C конечным продуктом является металлический кобальт (масса остатка 18 %, вычислено 20 %).

Термоллиз в атмосфере воздуха. Разложение $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере воздуха сопровождается несколькими эндоэффектами. Первый эндоэффект наблюдается при 80 °C и соответствует потере одной молекулы воды (масса остатка 5 %, вычислено 6 %). Второй эндоэффект при 150 °C связан с отщеплением еще двух молекул кристаллизационной воды (масса остатка 12 %, вычислено 14 %). В ИК спектре продукта термоллиза при 180 °C (рисунок 2) отсутствуют частоты $\nu(\text{H}_2\text{O})$ и наблюдается небольшое смещение полос поглощения по сравнению с спектром исходного соединения [4].

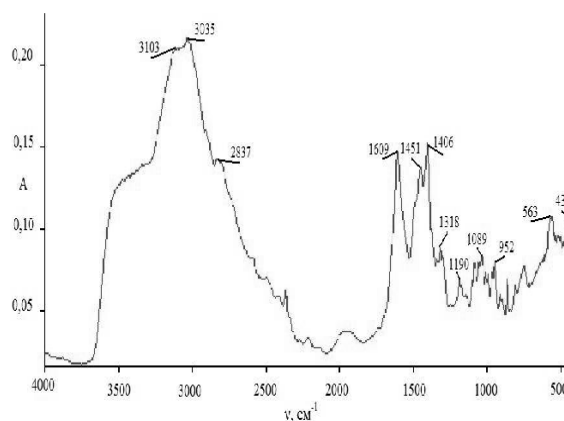


Рисунок 2. ИК спектр продукта термоллиза на воздухе при 180 °C соединения $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

При дальнейшем повышении температуры наблюдаются эндоэффекты при 210 и 430 °C, убыль массы соответствует удалению молекул органического лиганда. Процесс термоллиза заканчивается при 600 °C образованием Co_3O_4 (основано на данных РФА и элементного анализа).

ВЫВОДЫ

Обнаружено необратимое изменение окраски соединения $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ без потери кристалличности. На основании данных ИК спектроскопии установлено, что изменение цвета с красно-фиолетового на коричневый связано с потерей кристаллизационной воды и изменением структуры комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуля А. П., Кокунов Ю. В., Шова С. Г., Мазус М. Д., Рудик В. Ф., Кириак Е. Н. // Доклады АН СССР. 1989. Т. 305. № 3. С. 627-631.
2. Капанадзе Т. Ш., Гуля А. П., Новторцев В. М. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 7. С. 934-940.
3. Стукалова А.Н. // Автореф. дисс. хим. наук., Хабаровск. 2007. 16 с.
4. Михайленко Ю. А., Черкасова Т. Г // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. 2009. № 2. С. 7-8.