

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(III) С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

2. Степаненко О.Н., Трачевский В.В., Качоровская О.П. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, вып. 3. – С. 193-197.

3. Михайленко Ю.А., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, вып. 4. – С. 623-626.

4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965., с. 976.

5. Самусь Н.М., Цапков В.И. // Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук. – 1987. – вып. 2. – С. 65-68.

ТЕРМОЛИЗ ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАММИНХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА(III) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

И.В. Исакова

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии изучены процессы термолитиза комплексов состава $[La(dmsO)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4dmsO$ и $[La(dmf)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4dmf$, в интервале температур 25-1000°C на воздухе и в инертной атмосфере аргона. Обнаружено необратимое изменение окраски веществ при 150-160°C.

Ключевые слова: лантан, комплексы хрома(III), ИК спектроскопия, термолитиз, дифференциально-термический анализ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование новых комплексных соединений представляет интерес в связи с перспективой их использования в различных отраслях промышленности и с возможностью получения на их основе материалов, обладающих ценными физико-химическими свойствами [1]. В настоящее время в химии интенсивно развивается направление, связанное с получением различных материалов из соединений-прекурсоров. Такими прекурсорами для получения катализаторов [2] и гомогенных биметаллических порошков могут [3] быть двойные комплексные соли. Термическое разложение этих соединений позволяет получать гомогенные смеси оксидов металлов на наноуровне [4].

Цель данной работы – изучение процессов термолитиза координационных соединений состава $[La(dmsO)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4dmsO$ (I) и $[La(dmf)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4dmf$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термические свойства соединений I и II изучали методом совмещенного термического анализа, включающего одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449 C JUPITER (фирма NETZSCH) в условиях программируемого не-

изотермического нагрева с эталоном $\alpha-Al_2O_3$ при скорости нагревания 10 град/мин в интервале температур 25-1000°C, в тиглях из $\alpha-Al_2O_3$ под крышкой с отверстием, обеспечивающем давление паров при термическом разложении образца в 1 атм, в инертной атмосфере аргона и на воздухе. Точность измерения температуры $\pm 1^\circ C$, изменения массы $\pm \times 10^{-2}$ мг.

Для выяснения механизмов происходящих процессов выделены промежуточные продукты, соответствующие различным стадиям термолитиза. ИК спектры продуктов термолитиза сняты на ИК Фурье - спектрометре Инфракюм-ФТ 801 в области частот 400-4000 cm^{-1} , образцы для съемки готовили в виде таблеток с матрицей KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы состава $[La(L)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4L$, L- dmsO, dmf, представляют собой устойчивые на воздухе мелкокристаллические порошки малинового цвета. Соединения ионного типа, состоят из комплексных катионов $[La(L)_9]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ - анионов и сольватированных молекул лиганда, связанных ионными и водородными связями.

Кривые нагревания комплексов I и II на воздухе и в инертной атмосфере аргона однопикны. Разложение соединений происходит без плавления. Соединение I (рисунок 1) на-

чинает разлагаться при нагревании выше 60°C, эндотермические эффекты на кривой ДСК при 79,1 и 142,4°C с общей потерей нагревания до 275°C с происходит максимальная потеря массы образца (39,8%) с наивысшей скоростью – полное разрушение комплексного катиона (удаляются 9 координированных молекул dmsO) с одновременным разложением аниона. В дальнейшем, в области высоких температур происходит догорание продуктов термолиза, в частности серы. При нагревании соединения II происходят аналогичные процессы, вид кривой ДСК на рисунке 2 несколько идентичен с кривой ДСК на рисунке 1, по-видимому, это связано с тем, что температуры плавления dmsO и dmF имеют

массы 7,52% можно отнести к удалению двух молекул сольватированного dmsO и двух молекул аммиака. При дальнейшем нагревании низкие значения. (18,5 и 61°C, соответственно). Комплекс II начинает разлагаться при температуре выше 70°C, первые два эндотермических эффекта при 107,8 и 205,2°C можно отнести к удалению сольватированных молекул dmF и молекул аммиака – общая потеря массы 7,44%. Максимальная скорость потери массы с наибольшей убылью (40,6 %) происходит при 308°C (экзоэффект). Выше 500°C продолжается разложение с окислением продуктов термолиза.

Результаты термического анализа комплексов I и II представлены в таблице.

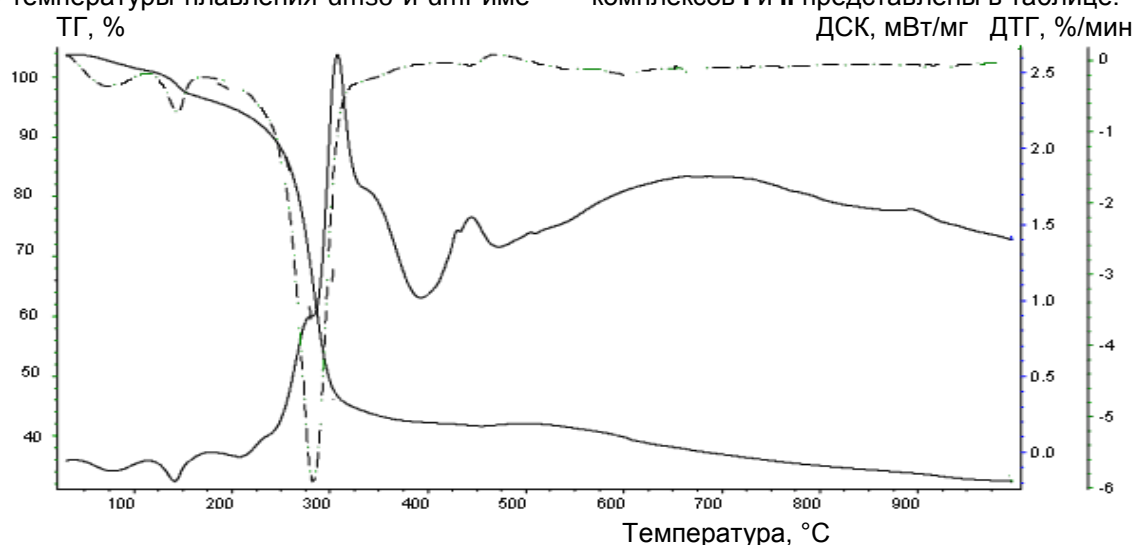


Рисунок 1. Кривые нагревания на воздухе комплекса состава $[La(dmsO)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4 dmsO$

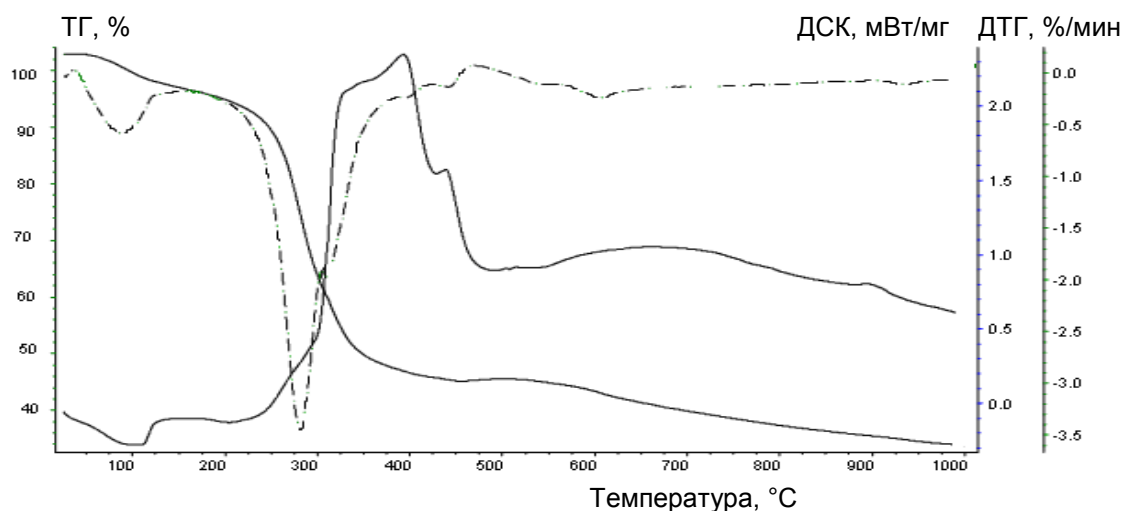


Рисунок 2. Кривые нагревания на воздухе комплекса состава $[La(dmF)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4 dmF$

ν, cm^{-1}

ТЕРМОЛИЗ ТЕТРА(ИЗОТИОЦИНАТО)ДИАММИНХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА(III)
С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

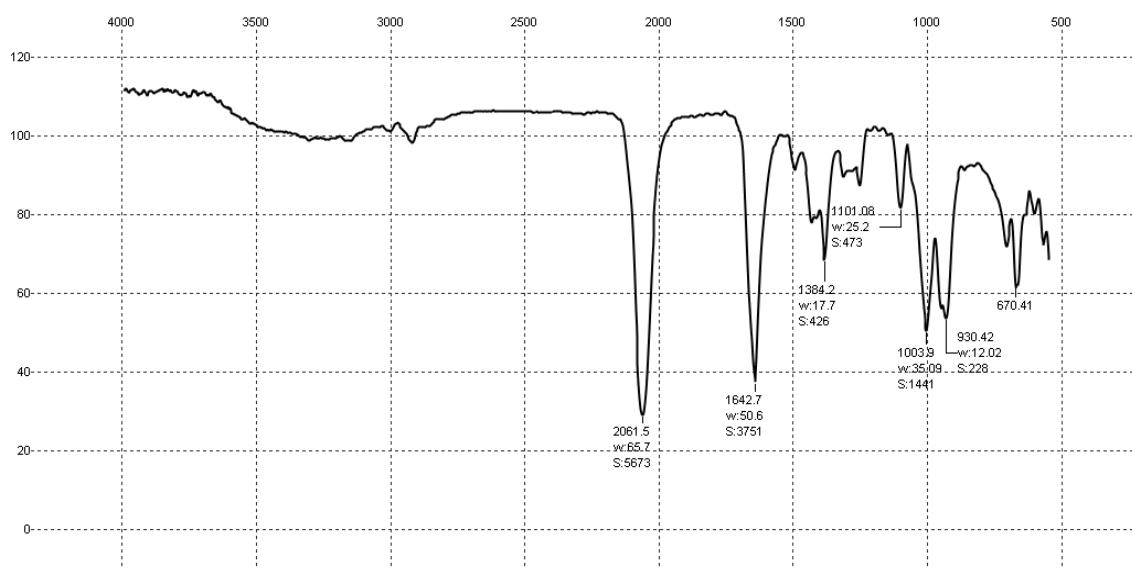


Рисунок 3. ИК спектр продукта разложения при 160°C комплекса состава

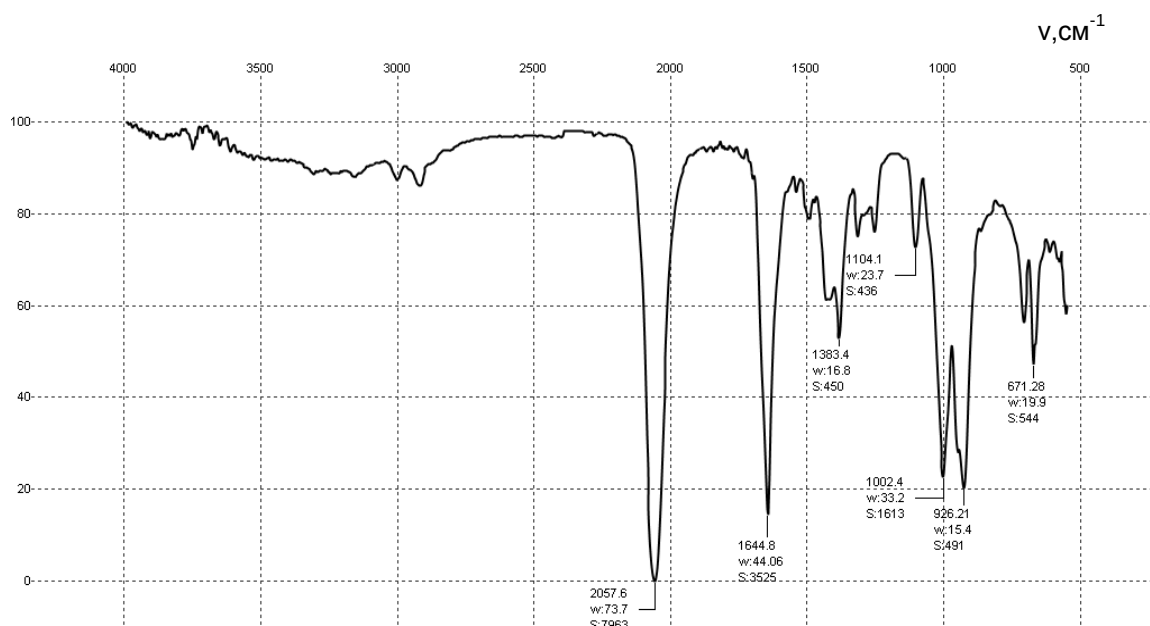
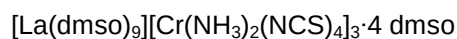
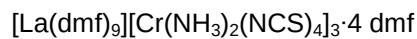


Рисунок 4. ИК спектр продукта разложения при 215°C комплекса состава



Таблица

Результаты термического анализа на воздухе комплексов состава $[La(L)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_3 \cdot 4L$

Комплекс L	t _n разложения	t эндоэффекта	t _n – t _k эффекта (t _{max})	Скорость разложения, %/мин	Δ m, %	Протекающие процессы	Остаточная масса образца, %	
dmso	60,0	79,1	-	0,5	2,6	- 2 dmso -2 NH ₃	39,28	
		142,4	-		4,92			
		208,2	-		7,4	- 2 dmso		
		-	275-340 (308)	6,5	39,8	-9 dmso -2 NCS ⁻		
		-	430-460 (445)					
		-	550-800 (665)		5,52	дальнейшее разложение и окисление продуктов термоллиза		
dmf	70.0	107.8	-	0.6	4.94	-1,6 dmf -2 NH ₃	40,52	
		205.2	-	3.5	2.5			
			340-425 (393.4)		40,6	-11,4 dmf		
			425-470 (439.3)		5,67	-2 NCS ⁻		
				570-750 (662.8)				дальнейшее разложение и окисление продуктов термоллиза

Для подтверждения приведенных характеристик процессов термоллиза сняты ИК спектры твердых продуктов разложения комплексов на воздухе (рисунки 3 и 4), на них сохраняются все полосы поглощения, характерные для органических лигандов и аниона NCS^- [5,6] (отсутствуют лишь полосы аммиака), тогда как на ИК спектрах продуктов разложения на воздухе при температурах выше $300^\circ C$ – все характеристические полосы отсутствуют.

Согласно результатам, представленным в таблице, синтезированные соединения состоят из малоустойчивых комплексных катионов и анионов, с чем связана низкая температура начала разложения. Очевидно, что катионы и анионы соединений комплексов I и II разлагаются практически одновременно.

Сопоставлением результатов РФА продуктов сгорания веществ на воздухе при $1000^\circ C$ с данными [7] установлено, что полученные порошки представляют собой смеси La_2O_3 и Cr_2O_3 .

Таким образом, соединения перспективны для получения методом термоллиза гомо-

генных биметаллических порошков оксидов металлов

При изучении соединений при нагревании на воздухе обнаружено, что при $150-160^\circ C$ происходит необратимое изменение окраски веществ из малиновой в зеленую.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2004. Т.73. № 9. С.899.
2. Большаков А.М., Лапкин В.В., Большакова Л.Д. и др. // Журн. неорганической химии. 1994. Т.39. № 9. С.1464.
3. Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. 2003. Т.44. № 1. С.58.
4. Печенюк С.И., Семушин Ю.П., Кадырова Г.И. и др. // Коорд. химия. 2005. Т.31. № 12. С.912.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1991. 536 с.
6. Химия псевдогалогенидов / Под ред. Голуба А.М., Келера Х.. Киев: Вища шк., 1981. 360с.
7. Пакет прикладных программ для РФА. Версия Программа Ident. 1997. V. 1. Р. 30.