

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА НИТРИДА МЕДИ ТЕРМОЛИЗОМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ

С.Г. Ильясов, М.В. Тильзо, И.В. Казанцев

Разработан способ синтеза частиц нитрида и оксида меди термолизом медного комплекса N,N'-динитромочевина в апротонном растворителе.

Ключевые слова: нитрид меди, оксид меди, термолиз, N,N'-динитромочевина, медный комплекс N,N'-динитромочевина.

ВВЕДЕНИЕ

Нитриды металлов обладают широким спектром уникальных характеристик, к которым относят каталитические, магнитные и оптические свойства [1].

Нитрид меди, обладающий кубической кристаллической структурой, исследован в качестве материала для резистивных чипов памяти [2], оптических регистрирующих сред [3], катализатора кислородного восстановления и проводящих чернил [4].

До недавнего времени получение частиц нитрида меди проводили при высоком давлении в сольватотермальных условиях [5]. Относительно новые методы получения нитрида меди предполагают использование длинноцепочечных спиртов, газообразного аммиака и специального оборудования для выделения продукта из реакционной среды [6].

В данной работе описан метод получения порошка нитрида меди без использования высокого давления и специфической аппаратуры из известных ранее [7] и новых комплексных солей N,N'-динитромочевина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801», в таблетках с KBr.

Термоаналитические исследования проводили в условиях программируемого линейного нагрева на дифференциально-сканирующем калориметре DSC822e/400 и модуле термогравиметрического и дифференциального термического анализа TGA/SDTA851e/LF/1600 фирмы «METTLER TOLEDO» в политермическом режиме (в атмосфере азота, при скорости нагрева 10 °С/мин от 23 до 1100 °С).

N,N'-динитромочевина (1). Получали по методике, приведенной в литературе [8]. Промывали 3×10 мл трифторуксусной кисло-

той, сушили и хранили в эксикаторе над хлористым кальцием не более 3 суток. Физические константы продукта соответствуют литературным данным. Соединение очень чувствительно к статическому электричеству, поэтому при обращении с ним необходимо соблюдать осторожность!

Диаммониевая соль N,N'-динитромочевина (2). Получали по методике, описанной в работе [7]. Полученный продукт сушили под вакуумом при температуре 35 °С в течение 4 ч и использовали в следующем синтезе не позднее 1 ч после выделения. Выход 75%.

Т. разл. 169 °С. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3340, 1687, 1599, 1525, 1495, 1425, 1382, 1296, 1159, 1080, 1023, 960, 880, 830, 790, 775.

Получение N,N'-диамино-N,N'-динитрокарбамидокупрата(II) (3).

В 20 мл воды растворяли 2,8 г (0,013 моль) медной соли ДНМ (2), охлаждали до плюс 2 °С и при температуре не выше плюс 10 °С добавляли 2 мл (0,026 моль) водного раствора аммиака. Выдерживали при этой температуре 15 мин и фильтровали образующийся осадок. Промывали 50 мл холодного этанола, 50 мл этиокисэтана и сушили под вакуумом. Выход 53%.

Т. разл. 184 °С. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3310, 1651, 1428, 1321, 1212, 980, 905, 871, 829, 763.

Получение нитрида меди (4) термолизом медного комплекса N,N'-динитромочевина (3). К 1 г исходной соли (2) или комплекса (3) при температуре 20 °С и перемешивании приливали 100 мл растворителя (ДМФА, ДМСО), затем полученную суспензию при перемешивании нагревали до 140-145 °С и выдерживали в течение 7 часов с обратным холодильником. По истечении времени выдержки реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, отстаивали полученный осадок и декантацией отделяли его от растворителя. Далее промывали 3×100

этанола и 1×100 мл этиксиэтана. Сушили под вакуумом до постоянного веса. Выход 60 %.

Т. разл. 289 °С. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3441, 1635, 1130, 1063, 970 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что N,N'-динитромочевина **1** в растворах разлагается при комнатной температуре с образованием воды и газообразных продуктов [8], в то время как медная соль N,N'-динитромочевин в апротонных средах разлагается с образованием наноразмерных частиц оксида меди [9].

В литературе [6] описаны методы синтеза наночастиц нитрида меди в апротонных средах с разложением ацетата меди в длинноцепных спиртах.

В данной работе проведено исследование разложения легкодоступного медно-аммонийного комплекса динитромочевин **3** – N,N'-диамино-N,N'-динитрокарбамокупрата(II), полученного по схеме 1 из диаммониевой соли **2**.

Наличие нитрида определяли методом ИК-спектроскопии. Согласно литературным данным [10], пик $2300\div 2100 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентному нитриду металлов I и II групп (см. рис. 1).

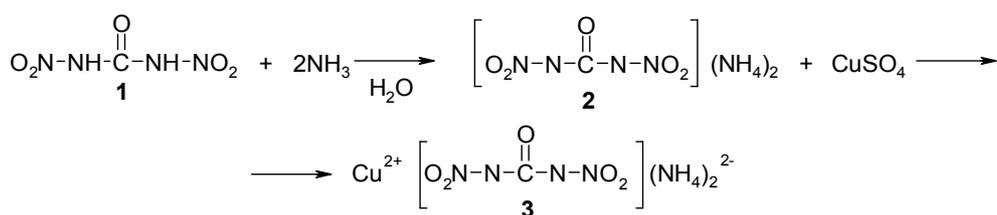


Схема 1

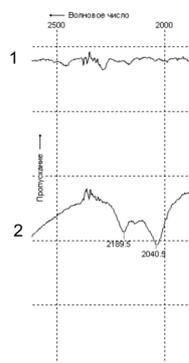


Рисунок 1 – ИК-спектры исходного комплекса (1) и полученного нитрида (2)

В результате термоллиза, проведенного при различных температурах, были получены порошки оксида меди, нитрида меди и их

смесь. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Из представленных данных следует, что при проведении реакции в ДМФА температура ниже 110 °С приводит к преобладанию конкурирующей реакции образования оксида меди, даже несмотря на наличие аммонийного катиона в растворе, а при 120 °С образуется исключительно нитрид меди (схема 2).

Полученные результаты не противоречат литературным данным [10, 11].

Использование ДМСО не привело к получению нитрида меди. В аналогичных условиях образуется только оксид меди, т.к. ДМСО более сильный донорный растворитель, который может образовывать термически стойкие аддукты с исходным комплексным соединением **3** [11].

Таблица 1 – Результаты термоллиза комплекса **3** при различных условиях

№	Условия эксперимента			Выделенные соединения		
	Среда	Температура, °С	Время, ч	Исходное соед.	Оксид меди (I)	Нитрид меди
1	ДМФА	100	6	+	+	–
2	ДМФА	110	6	–	+	+
3	ДМФА	120	6	–	–	+
4	ДМСО	100	6	+	+	–
5	ДМСО	110	6	+	+	–
6	ДМСО	120	6	–	+	–

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА НИТРИДА МЕДИ ТЕРМОЛИЗОКОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ N,N' - ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ



Схема 2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что чистый (без примеси оксида) нитрид меди образуется только в ДМФА при температуре не ниже 120°C с выходом 60%.

Структура полученных соединений подтверждена методами ТГА, ИК-спектроскопии и не противоречит литературным данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamashita, S.; Masubuchi, Y.; Nakazawa, Y.; Okayama, T.; Tsuchiya, M.; Kikkawa, S. J.; Solid State Chem. 2012, 194, 76-79.
2. Paniconi, G.; Stoeva, Z.; Doberstein, H.; Smith, R.I.; Gallagher, B.L.; Grgory, D.H.; Solid State Chem. 2007, 9, 907-913.
3. Asano, M.; Umeda, K.; Tasaki, A. Jpn. Appl. Phys., Part 1 1990, 29, 1985-1986.
4. Wu, H.; Chen, W.J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 15236-15239.
5. Nakamura T.; Hayashi H.; Hanaoka T.; Ebina T. Preparation of Copper Nitride (Cu₃N) Nanoparticles in Long-Chain Alcohols at 130–200 °C and Nitridation Mechanism // Inorg. Chem. 2014, 53, 710-715.
6. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И. Сатаев Р.Р. Химия нитропроизводных мочевины. Взаимодействие N,N'-динитромочевины с основа-

ниями // Журн. орг. химии. – 2002. – Т. 38, вып. 12. – С.1793-1804.

7. Лобанова А.А., Сатаев Р.Р., Попов Н.И., Ильясов С.Г. Химия нитропроизводных мочевины. Синтез N,N'-динитромочевины // Журн. орг. химии. – 2000. – Т. 36, вып. 2. – С. 188-191.

8. Казанцев И.В., Ильясов С.Г., Зайковский В.И. Синтез наноразмерного оксида меди // Ползуновский вестник, 2010. – №4-1. – С. 20-23.

9. Новое в химической фиксации азота / под ред. Чатта Дж., Камара Пины Л., Ричардса Р. – М.: Мир, 1983.

10. Гутман В., Химия координационных соединений в неводных растворах. – М.: Мир, 1971

11. Ji, A. L.; Lu, N. P.; Gao, L.; Zhang, W. B.; Liao, L. G. ; Cao, Z. X. j. Appl. Phys. 2013, 113, 43705

Ильясов С.Г. - Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН).

Тильзо М.В. - Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН).

Казанцев И.В. - Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН).