

УДК 54.386: [546.763+546.712+654]

И.В. Исакова, доцент, канд.хим.наук,(КузГТУ, г. Кемерово),
Т.В. Буланова доцент, канд.хим.наук,(КузГТУ, г. Кемерово)

ТЕРМОЛИЗ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С РЕЙНЕКАТ-ИОНОМ

Для развития технологий получения различных полифункциональных материалов необходимо проведение исследований новых химических соединений, в частности, молекулярных и ионных предшественников. В этом качестве большие возможности представляют двойные комплексные соединения (ДКС). Данные соединения интересны как прекурсоры для получения оксидных и смешанных оксидных наноразмерных материалов, полученных путем термолиза, причем стехиометрический состав ДКС предопределяет состав продуктов разложения. Информация о физико-химических характеристиках и строение таких ДКС необходима для развития исследований и направленного синтеза ДКС с целью получения веществ с определенными свойствами. Целью работы явилось получение и исследование термической устойчивости ДКС, образованных ионами Mn^{2+} и La^{3+} с диметилсульфоксидом, в качестве органического лиганда, и $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ – анионом.

При смешении водных растворов солей соответствующего металла и соли Рейнеке (с концентрацией растворов 0,1М) в мольном соотношении 1:2, для соединений состава $[Mn(dmsO)_4(H_2O)_2]_3[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2 \cdot 2H_2O$ (1) и в соотношении 1:3 - $[La(dmsO)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_3 \cdot 4 dmsO$ (2); при pH 6 с последующим добавлением по каплям органического лиганда – dmsO, получены исследуемые соединения. В результате выпадали малиновые мелкодисперсные осадки, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Термолиз комплексов на воздухе изучен на дериватографе Q-1500Д в условиях неизотермического нагрева с эталоном α - Al_2O_3 при скорости нагрева 5 град/мин в интервале температур 20-1000°C. Термическое исследование соединений в инертной атмосфере гелия при нагревании со скоростью 5 град/мин проведено на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 409 PG/PC LUXXR.

ИК-спектры продуктов термолиза сняты на инфракрасных Фурье-спектрометрах System 2000 фирмы Perkin-Elmer и FTIR "Tensor27" фирмы Bruker в матрицах KBr в интервале частот 4000-400 cm^{-1} . Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3М на СиКа- излучении.

По результатам термического анализа соединения **1** (рис. 1.) процесс начала дегидратации на воздухе осуществляется при температуре выше 50°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°C и 96,94°C сопровождается потерей четырех молекул воды.

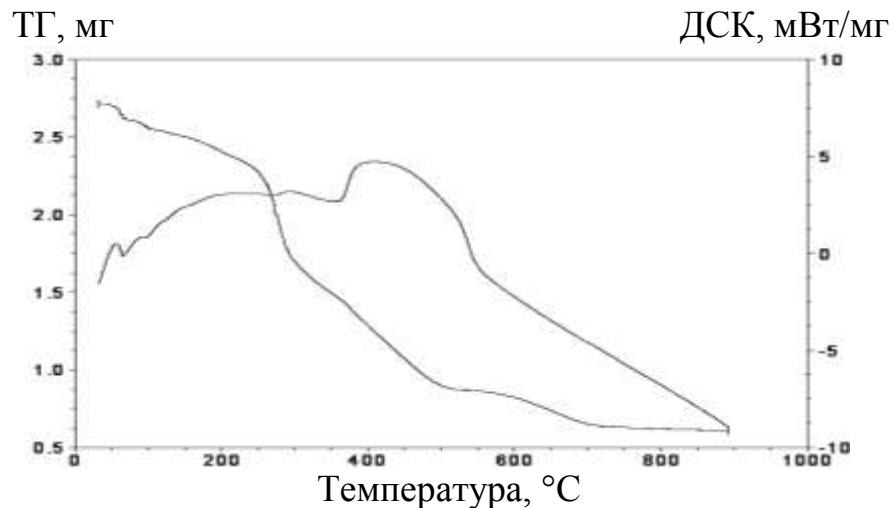


Рис. 1. Термограмма комплекса **1** при нагревании на воздухе

В инертной атмосфере процесс дегидратации осуществляется при температуре выше 70°C. Наблюдается эндотермический эффект на кривой ДСК при температуре 102,80 °C с потерей массы 7%, который сопровождается отщеплением четырех молекул воды. В ИК спектрах твердого остатка при температуре 100°C отсутствуют полосы поглощения молекул воды. Начало отщепления молекул dmso осуществляется при температуре 97°C на воздухе и 251°C в атмосфере гелия. Одновременно с отщеплением органических лигандов происходит разложение анионной части комплекса в инертной атмосфере и окисление продуктов распада ренийкат-иона на воздухе.

По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты разложения и окисления комплекса $[\text{Mn}(\text{dmso})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{R}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 800°C состоят из смеси Mn_3O_4 и Cr_2O_3 . Остаток термического разложения образца на воздухе при температуре 800 °C составляет 22,50%, вычислено – 21,21%.

Кривые нагревания на воздухе комплекса **2** представлены на рис. 2. Разложение соединения начинается одновременно с плавлением при нагревании выше 60°C. Эндотермические эффекты на кривой ДСК при 79,1 и 142,4°C с общей потерей массы 7,52% можно отнести к удалению двух молекул аммиака и двух молекул сольватированного dmso. На ИК спектре продукта разложения комплекса при температуре 160°C отсутствуют полосы пропускания характерные для NH-групп аммиака. В

интервале температур 150-160°C соединение необратимо изменяет окраску из малиновой в зеленую.

При дальнейшем нагревании до 275°C с происходит максимальная потеря массы образца (39,8%) с наивысшей скоростью – полное разрушение комплексного катиона (удаляются девять координированных молекул dmso) с одновременным разложением аниона. В дальнейшем, в области высоких температур происходит догорание продуктов термолиза.

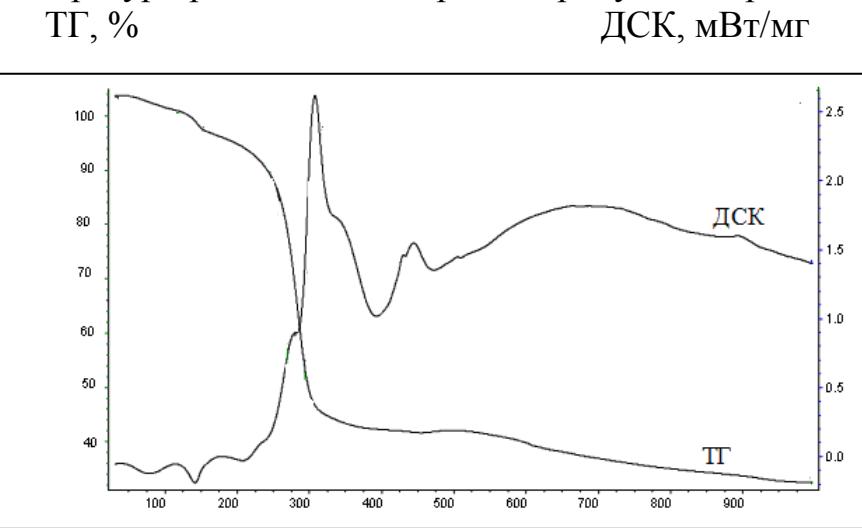


Рис. 2. Кривые нагревания на воздухе комплекса 2

Кривые нагревания комплекса 2 в инертной атмосфере. Разложение веществ 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 термолизе соединений 1,2 могут быть получены, при относительно невысокой температуре, тонкодисперсные смеси оксидов металлов.