

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 являлось 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  $\alpha-Al_2O_3$  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  $CuK\alpha$ -излучении.

По результатам термического анализа соединения **1** (рис. 1.) процесс начала дегидратации на воздухе осуществляется при температуре свыше  $50^{\circ}\text{C}$ . 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  $65,46^{\circ}\text{C}$  и  $96,94^{\circ}\text{C}$  сопровождается потерей четырех молекул воды.

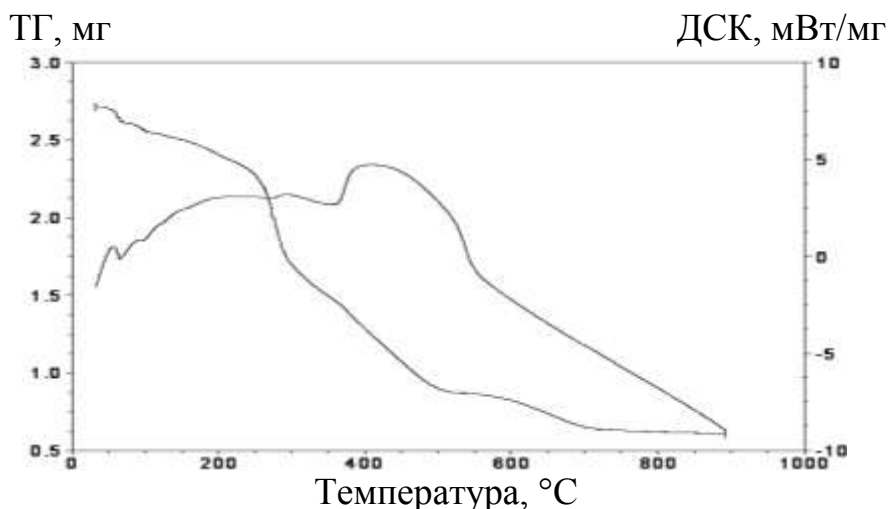


Рис. 1. Термограмма комплекса **1** при нагревании на воздухе

В инертной атмосфере процесс дегидратации осуществляется при температуре свыше  $70^{\circ}\text{C}$ . Наблюдается эндотермический эффект на кривой ДСК при температуре  $102,80^{\circ}\text{C}$  с потерей массы 7%, который сопровождается отщеплением четырех молекул воды. В ИК спектрах твердого остатка при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  отсутствуют полосы поглощения молекул воды. Начало отщепления молекул dmsO осуществляется при температуре  $97^{\circ}\text{C}$  на воздухе и  $251^{\circ}\text{C}$  в атмосфере гелия. Одновременно с отщеплением органических лигандов происходит разложение анионной части комплекса в инертной атмосфере и окисление продуктов распада рейнекат-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  $800^{\circ}\text{C}$  состоят из смеси  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Остаток термического разложения образца на воздухе при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  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  $60^{\circ}\text{C}$ . Эндотермические эффекты на кривой ДСК при  $79,1$  и  $142,4^{\circ}\text{C}$  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  $160^{\circ}\text{C}$  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 термоллиза.

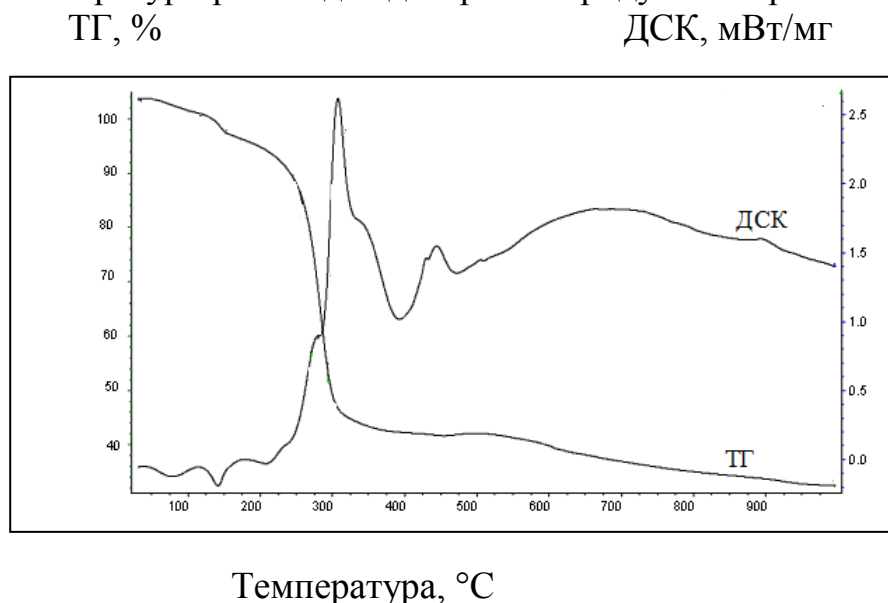


Рис. 2. Кривые нагревания на воздухе комплекса **2**

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 термоллизе соединений **1,2** могут быть получены, при относительно невысокой температуре, тонкодисперсные смеси оксидов металлов.