

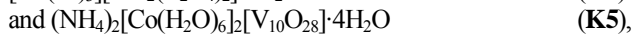
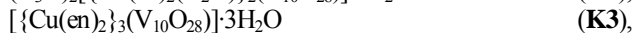
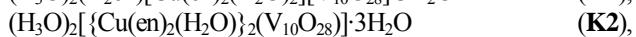
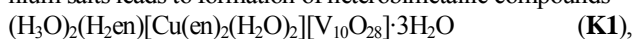
Heterometallic M/V (M = Cu, Co) complexes as precursors for binary oxide systems

Maria Pavlyuk

Inorganic Chemistry Chair, Chemistry Department, Kyiv
National Taras Shevchenko University, UKRAINE, Kyiv,
Volodymyrska Str., 60, E-mail: pavlyukmasha@mail.ru

Binary oxide systems are widely used in processes of oxidation of small molecules like CH₄ and CO. Therefore, evaluation of new methods to manufacture such systems is an actual task. Traditional methods have some disadvantages: due to high temperatures of calcination sintering occurs and, thus, specific surface of the oxides decrease. In order to avoid these problems, a new approach of heterometallic complexes thermal decomposition was recently proposed.

Oxidative dissolution of Cu or Co metallic powder along with V₂O₅ in water in the presence of simple ligands (ethylenediamine, glycine and other aminoacids) and ammonium salts leads to formation of heterobimetallic compounds



depending on reagents ratio and temperature of the synthesis. It should be emphasized that dissolution was finalized in less than 1 hour which is extremely low time for such systems.

Structures of the isolated compounds were determined by single crystal X-ray analysis, and their properties have been characterized with IR and EPR spectroscopy and magnetochemically. Thermal behaviour of the complexes was studied with DTA/DTG and TPDMS methods, showing that compounds **1**, **2**, **3** and **5** decompose below 400°C. According to XRD analysis the solid residues contain V₂O₅ and corresponding metavanadates. Compound **4** was found to decompose above 600°C due to presence of stable dioxovanadium oxalate species.

Therefore, a series of heterobimetallic Cu/V and Co/V compounds with easily desorbing ligands was synthesized by simple one-pot method from cheap reagents. Thermal degradation of the majority of the complexes occurs at relatively low temperatures, resulting in formation of dispersed V₂O₅ modified with Cu and Co.

Різнометалічні M/V (M = Cu, Co) комплекси як прекурсори бінарних оксидних систем

Павлюк Марія

Кафедра неорганічної хімії, Київський національний
університет ім. Тараса Шевченка, УКРАЇНА, м. Київ,
вул. Володимирська, 60, E-mail: pavlyukmasha@mail.ru

При окисному розчиненні металу в розчині ліганду при вільному доступі кисню повітря було одержано ряд гетерометалічних сполук M/V (M = Cu, Co) та встановлено їх будову методом повного рентгеноструктурного аналізу. Сполуки охарактеризовано методами ІЧ, ЕПР спектроскопії та магнетохімічно.

Термічну стійкість сполук досліджено методами диференційного термічного аналізу та термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним контролем. Фазовий склад продуктів розкладу комплексів охарактеризовано за допомогою рентгенофазового аналізу.

Ключові слова – гетерометалічний комплекс, мідь, ванадій, кобальт, термічні властивості

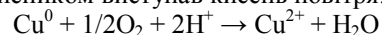
I. Вступ

На сьогодні відомо, що гетерометалічні оксидні системи на основі кобальту, міді та ванадію широко застосовуються у процесах окиснення малих молекул, а саме метану та СО. Це може бути використане промисловими підприємствами для зменшення шкідливих викидів. Саме тому актуальною на сьогодні є розробка методів одержання таких оксидних систем. Традиційні методи отримання бінарних оксидних систем мають певні недоліки. Високі температури термообробки можуть призводити до спікання та, відповідно, до зменшення питомої поверхні. Щоб запобігти цьому, в останні роки стає популярним метод термічного розкладу біметалічних координаційних сполук.

II. Результати та обговорення

Запропоновано метод отримання гетерометалічних комплексів ванадію з використанням окисного розчинення порошків металів при вільному доступі кисню повітря у присутності оксиду ванадію(V) у водних розчинах лігандів, що легко відщеплювалися б при подальшому розкладі сполук.

Гетерометалічні комплекси на основі купруму було отримано безпосереднім окисним розчиненням металу. Окисником виступав кисень повітря:



Безпосередня розчинність V₂O₅ у воді сприяла високій швидкості перебігу процесів.

З отриманих із системи Cu⁰ – V₂O₅ – en – (NH₄)₂C₂O₄ – H₂O (**1**) розчинів шляхом кристалізації було виділено різнометалічні сполуки із різним співвідношенням Cu : V
(H₃O)₂(H₂en)[Cu(en)₂(H₂O)₂][V₁₀O₂₈]·3H₂O (K1),
(H₃O)₂[\{Cu(en)₂(H₂O)\}_2(V₁₀O₂₈)]·3H₂O (K2),
[\{Cu(en)₂\}_3(V₁₀O₂₈)]·3H₂O (K3). Перетворення вихідних речовин в системі відбувалося при темпе-

ратурі 50–100 С протягом 15 хв.–1 год. до повного розчинення міді. Слід зазначити, що як середовище для проведення реакції було використано воду, що є значною перевагою з технологічної точки зору. Особливістю перебігу даних процесів є те, що продукт утворюється в кінетичних умовах.

Структуру сполук було встановлено методом повного рентгеноструктурного аналізу, та показано, що в кристалічному стані характерна катіон-аніонна (**K1**), молекулярна (**K2**) та полімерна (**K3**) будова.

За даними магнетохімічних та ЕПР спектральних досліджень встановлено, що в усіх сполуках ванадій знаходиться в ступені окиснення +5.

Згідно даних термічного аналізу розклад отриманих сполук міді відбувається в температурному інтервалі 120–400°C (рис. 1, рис. 2) з утворенням кристалічних фаз CuV_2O_6 та V_2O_5 .

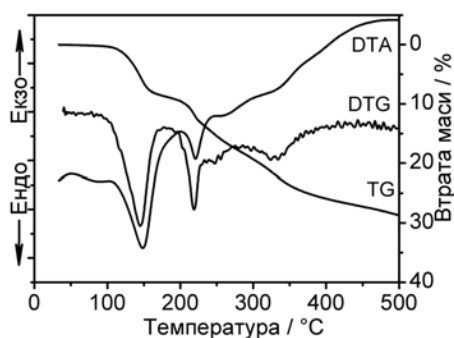


Рис. 1. Криві ДТА/ТГ/ДТГ для сполуки **K1**

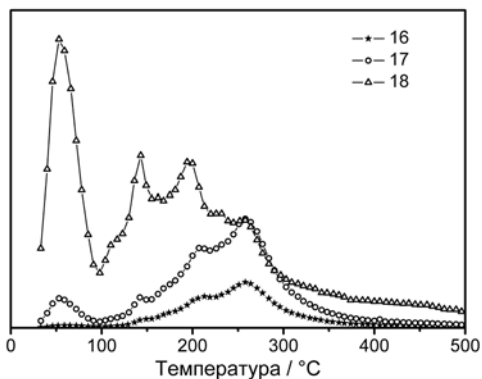


Рис. 2. Профілі ТПД МС для сполуки **K1**

При дослідженні взаємодії в системі $\text{Co}^0 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{en} - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (**2**) з розчинів шляхом кристалізації було виділено сполуку $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**K4**). Перетворення вихідних речовин в системі відбувалося при температурі 50–100 С протягом 8 год. За результатами РСтА сполука **K4** має катіон-аніонну будову. За даними термічного аналізу відщеплення молекул етилендіаміну та води відбувається до 500°C. Подальший розклад твердого залишку відбувається на широкому температурному інтервалі і проходить не повністю. Таким чином даний комплекс є непридатним як прекурсор бінарних оксидних систем.

Внаслідок взаємодії в системі $\text{Co}^0 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Амінокислота} - (\text{CH}_3\text{COO})\text{NH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (**3**) було отримано комплексну сполуку $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K5**). Розчинення металічного кобальту в даній системі відбувалося протягом 1 год. при температурі 80–90 С. Слід зазначити, що амінокислоти не входять до складу комплексу, а їх присутність лише значно прискорює розчинення металічного кобальту. Слід зазначити, що продукт **K5** також є кінетичним і кристалізується з утвореного розчину протягом однієї доби. А при стоянні даного розчину протягом кількох днів розчин змінює забарвлення з зеленого на жовтий і з нього випадають жовто-оранжеві кристали термодинамічного продукту, до складу якого входять амінокислоти.

Висновок

В результаті проведеної роботи методом прямого синтезу (окисного розчинення металу в розчині ліганду при вільному доступі кисню повітря) було одержано ряд гетерометалічних сполук на основі ванадію та встановлено їх будову. За результатами термічного аналізу та термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним контролем показано, що більшість синтезованих сполук розкладаються при низьких температурах та можуть бути використані для отримання бінарних оксидних систем.