

# АНАЛІТИЧНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ

УДК 541.49.267'72

О.Я. Борова, Д.І. Семенишин, З.Р. Возняк  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра аналітичної хімії

## ДОСЛІДЖЕННЯ АЦЕТИЛПАРАФЕНІЛЕНДІАМІН ГЕКСАЦІАНОФЕРАТУ (II)

© Борова О.Я., Семенишин Д.І., Возняк З.Р., 2001

Проведено синтез та фізико-хімічне дослідження ацетилпарафенілендіамін гексаціаноферату (II) рентгенографічним, ІЧ-спектроскопічним та термогравіметричним методами. Виявлено, що утворення комплексу відбувається за рахунок протонізації аміногрупи. Це проявляється у появі в спектрі смуг поглинання  $\nu_{as}$  і  $\nu_s$  групи ( $NH^+$ ) і зсуві у високочастотну ділянку валентних коливань зв'язків CN. Запропонована схема термічного розкладу комплексу.

Both synthesis and physico-chemical investigation for hexacyanoferate (II) of acetylpara-phenilen-diamine were made by means of X-rays, IR-spectroscopy and TGA methods. It was found that complex formation occurs via protonation of amino groups, as indicated by presence of absorption bands  $\nu_{as}$  and  $\nu_s$  ( $NH^+$ ) shifted toward higher frequencies of CN bond valency oscillation. The scheme for thermal decomposition of this complex was offered.

Метою роботи є синтез і дослідження ацетилпарафенілендіамін гексаціаноферату (II) фізико-хімічними методами.

Синтез сполуки оснований на нейтралізації етанольного розчину гексаціанофератної (II) кислоти етанольним розчином ацетилпарафенілендіаміну. Під час реакції утворився сирнистий осад з кремовим відтінком, який відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили. Одержаний комплекс розчинний у воді і нерозчинний в етанолі, діетиловому етері, ацетоні, хлороформі, толуолі.

За результатами елементного аналізу склад комплексної сполуки відповідає формулі  $[C_2H_3O-NH-C_6H_4-NH_3]_4[Fe(CN)_6]$ .

	C	H	N	Fe	O
Знайдено, %	55,92	5,38	24,25	6,83	7,62
Розраховано, %	55,89	5,43	24,01	6,83	7,84

Утворення онієвої солі підтверджено рентгенографічним аналізом. Результати розрахунку дифрактограм вихідного аміну і комплексу, знятих на апараті ДРОН-2,0 (випромінювання  $FeK_{\alpha}$ ), наведені в табл. 1. Порівняння цих результатів вказує на різну кристалічну структуру комплексу і вихідного аміну.

Таблиця 1

## Розрахунок дифрактограм

$C_2H_3O-NH-C_6H_4-NH_2$		$[C_2H_3O-NH-C_6H_4-NH_3]_4[Fe(CN)_6]$					
I	d/n, нм	I	d/n, нм	I	d/n, нм	I	d/n, нм
70	0,817	30	1,483	55	0,453	20	0,253
100	0,660	20	1,350	100	0,445	20	0,250
60	0,563	25	1,224	70	0,438	25	0,228
40	0,465	50	1,158	45	0,423	10	0,224
30	0,440	10	1,022	40	0,416	20	0,210
90	0,416	10	0,916	10	0,411	20	0,205
40	0,388	40	0,743	65	0,404	20	0,1814
20	0,349	30	0,672	70	0,398	15	0,1772
10	0,342	55	0,644	65	0,369	10	0,1732
10	0,327	85	0,628	35	0,347		
15	0,297	60	0,600	45	0,334		
30	0,293	30	0,571	35	0,328		
15	0,286	45	0,539	35	0,299		
50	0,275	10	0,506	30	0,278		
15	0,268	50	0,492	25	0,272		
20	0,234	50	0,486	30	0,265		
10	0,207	30	0,471	30	0,259		

ІЧ-спектри комплексної сполуки та вихідного аміну знімали на спектрометрі SPECORD-M80 в області  $400-4000\text{ см}^{-1}$ , запресованих в KBr. Основні частоти поглинання, які спостерігаються в ІЧ-спектрах, наведені в табл. 2.

Таблиця 2

## Характеристичні частоти смуг поглинання

$\nu$ (N-H)	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )	$\nu$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	$\delta_{as}$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	$\sigma_s$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	$\nu$ (C-N)	$\nu$ (C≡N)	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (Fe-C)	$\delta$ (FeCN)
$C_2H_3O-NH-C_6H_4-NH_2$									
3450	3250				1183		1655		
	3290				1205		1665		
	3380				1245		167		
$[C_2H_3O-NH-C_6H_4-NH_3]_4[Fe(CN)_6]$									
3470		2610	1500	1325	1210	2050	1675	590	445
		2900	1510	1345	1235	2060			
		3280	1520	1380	1270	2080			
			1530						
			1545						

Порівняння спектрів  $C_2H_3O-NH-C_6H_4-NH_2$  і  $[C_2H_3O-NH-C_6H_4-NH_3]_4[Fe(CN)_6]$  показує, що смуги валентних коливань карбонільної та іміногруп практично не змінюються [1]. Отже, дані групи не беруть участі в утворенні комплексної сполуки. Смуги валентних коливань аміногруп змінюються за формою і зміщуються у низькочастотну ділянку спектра, що вказує на їх протонізацію. Валентні коливання ціаногруп проявляються у вигляді інтенсивної смуги при  $2050\text{ см}^{-1}$ , яка має два плеча ( $2060, 2080\text{ см}^{-1}$ ) і зсунута у низькочастотну ділянку спектра порівняно з гексаціанофератною (II) кислотою ( $2080, 2110, 2130\text{ см}^{-1}$ ) [2].

Дослідження процесів термічного розкладу ацетилпарафенілендіамін гексаціаноферату (II) проводили на дериватографі Q-1500D системи Паулік-Паулік-Ердей в атмосфері аргону в діапазоні температур 20–1000 °С при швидкості нагрівання 10 град/хв (табл. 3).

Таблиця 3

**Розрахунок дериватограми ацетилпарафенілендіамін гексаціаноферату (II)**

Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %		Продукти розкладу і твердий залишок
	$\Delta m_{\text{експ}}$	$\Delta m_{\text{теор}}$	
20–170	10,00	9,73	14NH <sub>3</sub>
170–350	16,00	16,23	10NH <sub>3</sub> + 6HCN + (5C + 5H)*
350–650	31,00	30,88	6HCN + (49C + 6H)*
650–1000	29,00	28,97	3N <sub>2</sub> + (33C + 37H + 12O)*
	86,00	85,81	Залишок: Fe <sub>3</sub> C + 14C

*Примітка.* \*Загальний склад продуктів розкладу.

Розклад [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O–NH–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–NH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] проходить в чотири основні етапи:

◆ 20–170 °С – 3 ендотермічні ефекти (135, 145, 160 °С) зі значною втратою маси за рахунок виділення аміаку;

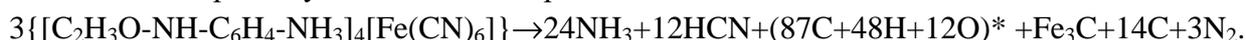
◆ 170–350 °С – незначний ендоефект (330 °С) і втрата маси за рахунок виділення залишків аміаку, частини HCN та продуктів деструкції онієвого катіона;

◆ 350–650 °С – незначний екзоэффект (430 °С) з плавною зміною маси і виділенням продуктів деструкції катіона та аніона;

◆ 650–1000 °С – глибокий ендотермічний ефект (688 °С), який відповідає остаточному розкладу онієвого катіона, та екзоэффект (750 °С), що супроводжується виділенням азоту та відповідає розкладу Fe(CN)<sub>2</sub> за схемою, загальною для фероціанідних комплексів [3].

Твердий залишок складається з Fe<sub>3</sub>C та C, що підтверджено хімічним та рентгенографічним методами.

Реакцію термолізу можна описати рівнянням:



Задовільне погодження експериментально визначеної та розрахованої втрат маси підтверджує, що термоліз комплексу проходить за запропонованою схемою.

1. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул.* – М., 1963. 2. Накамото К. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.* – М., 1966. 3. Танаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. *Химия ферроцианидов.* – М., 1971. – 320 с.