

УДК 541.449.267'72

О.Я. Борова, З.Р. Возняк, О.А. Черватюк, Д.І. Семенишин
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра аналітичної хімії

**ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ПОЛОЖЕННЯ АМІНОГРУП
 НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
 1,3- і 1,4-ФЕНІЛЕНДІАМІН ГЕКСАЦІАНОФЕРАТІВ (II)**

© Борова О.Я., Возняк З.Р., Черватюк О.А., Семенишин Д.І., 2000

Проведено синтез та фізико-хімічне дослідження 1,3- і 1,4-фенілендіамін гексаціанофератів (II) рентгенографічним, ІЧ-спектроскопічним та термогравіметричним методами. Виявлено, що утворення комплексів відбувається за рахунок протонізації аміногруп. Це проявляється у появі в спектрі смуг поглинання ν_{as} і ν_s групи (NH_3^+) і зсуві у високочастотну ділянку валентних коливань зв'язків CN. Запропоновано схему термічного розкладу комплексу.

Both synthesis and physic-chemical investigation for 1,3- and 1,4-phenilendiamin hexacianoferrates (II) have been made by means of X-rays, IR-spectroscopy and TGM methods. It has been found that complex formation occurs due to protonization of amin-groups. It is indicated by appearance in spectrum of ν_{as} and ν_s (NH_3^+) group absorption bands and by displacement toward high frequency area of CN bonds valency oscillations. Scheme of these complexes thermal decomposition has been proposed.

Раніше [1] нами описано синтез, результати рентгенографічного та ІЧ-спектроскопічного дослідження 1,4-фенілендіамін гексаціаноферату (II) складу $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Продовжуючи роботи з вивчення ціанідних комплексів з онієвими катіонами, ми провели синтез та фізико-хімічне дослідження 1,3-фенілендіамін гексаціаноферату (II) з метою виявлення впливу положення аміногруп на їх властивості. Синтез та дослідження 1,3-фенілендіамін гексаціаноферату (II) проводили аналогічно до вивчення комплексу з 1,4-фенілендіаміном [1].

Синтезований комплекс за результатами елементного аналізу має склад $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Знайдено, %	C 48.39;	H 4.92;	N 30.95;	Fe 12.27
Розраховано, %	C 48.01;	H 4.92;	N 31.11;	Fe 12.40

Комплекс є коричневого кольору, малорозчинний у воді, етанолі, ацетоні, хлороформі, розчиняється у H_2O при нагріванні і за своїм складом відрізняється від 1,4-фенілендіамін гексаціаноферату (II) кольором, розчинністю і наявністю однієї молекули води. Вихід комплексу становить 92 %.

Дифрактограма (ДРОН – 2,0 CuK α -випромінювання) комплексу відрізняється від дифрактограм вихідних речовин, а також дифрактограми 1,4-фенілендіамін гексаціаноферату (II) (табл. 1).

Таблиця 1

Результати розрахунку дифрактограм 1,3- і 1,4-фенілендіамін гексаціаноферитів

I	20	20	100	90	30	50	50	40
d/n, нм	0,843	0,708	0,396	0,346	0,317	0,304	0,299	0,279
I	90	90	10	20	10	30	10	10
d/n, нм	0,228	0,225	0,2029	0,1979	0,1887	0,1750	0,1699	0,1673
I	20	20	10	10	10	10	10	10
d/n, нм	0,1497	0,1469	0,1384	0,1359	0,1337	0,1281	0,1264	0,1212

В ІЧ-спектрі 1,3-фенілендіамін гексаціаноферату (II) присутні такі смуги поглинання: $\nu_{s,as}(\text{NH}_3^+) - 3090-2570$ (*max* 2620, 2860); $\delta_{as}(\text{NH}_3^+) - 1495, 1525, 1560$; $\delta_s(\text{NH}_3^+) - 1315$, $\nu(\text{C-N}) - 1180, 1225$; $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) - 2030$; $\nu(\text{Fe-C}) - 590$; $\nu(\text{OH}) - 3400^3$ $\delta(\text{N}_2\text{O}) - 1590 \text{ cm}^{-1}$. Вони відрізняються від аналогічних смуг у комплексі з 1,4-фенілендіаміном:

$$\nu_{s,as}(\text{NH}_3^+) - 3100-2600 \text{ (max 2995, 2680)}, \delta_{as}(\text{NH}_3^+) - 1590, 1515, 1505, \delta_s(\text{NH}_3^+) - 1310, \\ \nu(\text{C-N}) - 1210, 1150, 1130, \nu(\text{C}\equiv\text{N}) - 2040 \text{ i } \nu(\text{Fe-C}) - 592 \text{ cm}^{-1}.$$

Валентні коливання груп NH_2 , які спостерігаються у спектрах 1,3- і 1,4-фенілендіамінів у вигляді двох смуг поглинання при 3450, 3400 і 3380, 3320, відповідно, у спектрах фероціанідних комплексів відсутні, що вказує на протонізацію обох груп NH_2 і утворення онієвих катіонів $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$.

Термічний розклад 1,3- і 1,4-фенілендіамін гексаціанофератів (II) досліджували в атмосфері аргону на приладі ОД-1500 системи Паулік – Паулік – Ердей, наважка зразків – 100 мг, швидкість нагрівання – 10 град/хв.

Термоліз вказаних сполук в атмосфері інертного газу відбувається у декілька стадій, які умовно можна розділити на такі етапи:

Перший етап – процес дегідратації – проявляється ендотермічним ефектом і супроводжується втратою маси зразком. Цей етап спостерігається тільки для комплексу з 1,3-фенілендіаміном.

На другому етапі відбувається термічний розклад онієвого катіону з відщепленням аміаку і починається розклад комплексного аніону з виділенням частини ціаніду водню. Цей етап супроводжується глибоким ендотермічним ефектом і значною втратою маси зразком.

Третій етап (найширший) відбувається в широкому температурному інтервалі і відповідає термічним перетворенням онієвих катіонів та ціанідних аніонів.

Четвертий етап – відповідає розкладу ціаніду феруму (II). Характеризується він екзотермічним ефектом і втратою маси. Рентгенографічний аналіз твердого залишку і хімічний та хроматографічний аналізи газової фази дали можливість встановити кінцеві продукти термолізу.

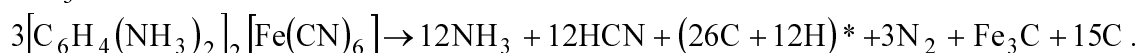
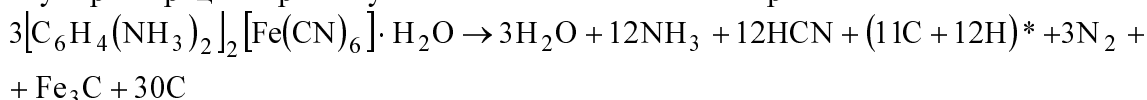
У табл. 2 подано результати розрахунку дериватогам 1,3- і 1,4-фенілендіамін гексаціанофератів (II). Експериментально визначена втрата маси зразків на окремих етапах термолізу добре узгоджується з розрахованою відповідно до поданих схем, що підтверджує їх правильність.

Результати розрахунку дериватограм 1,3- і 1,4-фенілендіамін гексаціанофератів

Сполука	Температурний інтервал, °С	Втрати маси, %		Склад продуктів виділення та твердого залишку
		Експер.	Розрах.	
1,3 – фенілендіамін гексаціаноферат (II) $3[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	20-150	3,86	4,00	$3\text{H}_2\text{O}$
	150-290	17,02	17,13	$12\text{NH}_3 + \text{HCN}$
	290-560	32,98	32,68	$11\text{HCN} + (11\text{C} + 12\text{H})^*$
	560-900	5,79 ?=59,65	6,22 ?=60,03	3N_2 Залишок: $\text{Fe}_3\text{C} + 5\text{C} + 25\text{C}$
1,4 – фенілендіамін гексаціаноферат (II) $3[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	20-250	22,39	22,01	$12\text{NH}_3 + 3\text{HCN}$
	250-520	28,57	28,48	$9\text{HCN} + (6\text{H} + 10\text{C})^*$
	520-620	15,07	15,29	$(6\text{H} + 16\text{C})^*$
	620-900	6,56 ?=72,59	6,48 ?=72,26	3N_2 Залишок: $\text{Fe}_3\text{C} + 5\text{C} + 10\text{C}$

*В дужках подано загальний склад продуктів розкладу онієвого катіону.

Сумарно процес термолізу комплексів можна описати рівняннями:



Порівняння одержаних результатів показує, що спостерігається значна різниця у складі і фізико-хімічних властивостях 1,3- і 1,4-фенілендіамін гексаціанофератів (II). Ця різниця проявляється у різній розчинності комплексів, ІЧ-спектрах і термічній стабільності. Крім того, названі комплекси відрізняються також від фероціанідних комплексів з етилендіаміном $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ [2], о-толідином $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ [3], бензидином $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}_2$ [4], утворення яких відбувається за рахунок протонізації тільки однієї аміногрупи.

1. Борова О., Семеншин Д., Возняк З. Дослідження гексаціаноферату (II) 1,4-фенілендіамонію // Тез. VII наук. конф. "Львівські хімічні читання – 99". 27–28 травня 1999. С.9.
2. Семеншин Д.И., Боровая О.Я., Ятчишин И.И. Комплексы железистосинеродистой кислоты с этилендиамином и диэтилентриамином // Коорд. химия. 1987. Т.13. Вып.12. С.1639–1641.
3. Семеншин Д.И., Борова О.Я. Закономірності ІЧ-спектроскопічного дослідження органовмісних ціанідних комплексів заліза (II), рутенію (II), молібдену (IV) // Пр. наук. товариства ім.Т.Шевченка. 1997. Т.1. С.213–218.
4. Семеншин Д.И., Боровая О.Я., Юрчак А.В. Физико-химическое исследование гексаціаноферратов (II) анилина, бензидиния и бензотриазола // Коорд. химия. 1986. Т.12. Вып.4. С.502–504.