

2003. – 245. – P. 191–201. 3. Amendola V., Fabbri L., Pallavicini P. Monitoring the redox-driven assembly/diassembly of a dicopper(I)helicate with an auxiliary fluorescent probe // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – Vol. 42, № 5. – P. 1632–1636. 4. Chen Z., Karasek N., Craig D. Copper (II/I) complexes of bulky tris(pyrazolylmethyl)amine ligand // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2000. – P. 3445–3452. 5. Correia dos Santos M.M., Sousa P.M.P. Voltammetric behaviour of copper complexes with cytosine and its nucleoside // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. – 1998. – Vol. 45. – P. 267–273. 6. Frost J.G., Lawson M.B. Nature and cumulative constants of copper (I) complexes of some substituted thioureas // *Inorganic Chemistry*. – 1976. – Vol. 15. – № 4. – P. 940–943. 7. Майрановский С.Г., Страдын Я.П., Безуглый В.Д. Полярграфия в органической химии. – Л., 1975. 8. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. – М., 1967.

УДК 541.49:546.74:547.415

В.В. Кочубей*, О.А. Серeda, Д.І. Семенишин, О.Я. Борова
Національний університет “Львівська політехніка”,
*кафедра фізичної та колоїдної хімії,
кафедра аналітичної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ НІКЕЛЬАМІННИХ КОМПЛЕКСІВ

© Кочубей В.В., Серeda О.А., Семенишин Д.І., Борова О.Я., 2004

Проведено синтез та фізико-хімічне дослідження тринонаметилендіамінікель(II) хлориду. Встановлено, що під час комплексоутворення відбувається зсув смуги коливань $\nu(\text{N-H})$ у низькочастотну ділянку спектра. Запропоновано схему термічного розкладу комплексу. Проведено порівняльний аналіз його термічної стійкості.

Both synthesis and physical-chemical investigation of trinonamethylenediaminenickel (II) chloride have been performed. It has been determined that $\nu(\text{N-H})$ frequency band shifts in the low-frequency region of spectrum at the complexation. The scheme of thermal decomposition of this complex has been proposed. The comparative analysis of thermal stability of this complex has been accomplished.

Постановка проблеми. Комплексні сполуки d-металів з органічними амінами є цікавими об'єктами дослідження. Вони характеризуються різноманітністю будови, властивостей та мають широке практичне застосування як каталізаторів багатьох хімічних процесів і реагентів в аналітичній хімії.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сьогодні більша частина досліджень присвячена синтезу та вивченню різними фізико-хімічними методами властивостей амікатних комплексів з перехідними металами. Комплексні сполуки d-металів з органічними амінами вивчені значно менше. У роботах [1, 2] описано синтез та вивчено властивості деяких представників цієї групи сполук. Однак в літературі майже відсутні відомості про термічну стійкість цих речовин. Особливо це стосується комплексних сполук з аліфатичними довголанцюговими діамінами.

Метою роботи є фізико-хімічне дослідження тринонаметилендіамінікель(II) хлориду та проведення порівняльного аналізу його термічної стійкості.

Дослідження синтезованого комплексу здійснювали методами дериватографії, хроматографії, ІЧ-спектроскопії, хімічного та рентгенофазового аналізу.

Синтез комплексної сполуки проводили за методикою [3] змішуванням в еквівалентних співвідношеннях водних розчинів кристалогідрату нікелю хлориду $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та нонаметилендіаміну $(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_9$. Суміш нейтралізували концентрованою соляною кислотою до $\text{pH} = 7$, відфільтро-

ували на вакуум-фільтрі і упарювали до зменшення об'єму в 4 рази. При введенні в охолоджену суміш невеликої кількості етанолу випадав білий осад, який відфільтровували на вакуум-фільтрі і промивали етанолом. Для вилучення залишків етанолу синтезований комплекс витримували у вакуум-ексикаторі впродовж чотирьох годин.

При кімнатній температурі комплекс є нерозчинний в етанолі, пропанолі, бутанолі, ізопропанолі, толуолі, ацетоні та добре розчинний у воді. Він має вигляд білих блискучих кристалів, які під час нагрівання, плавлення набувають інтенсивного синього забарвлення. За даними елементного аналізу синтезований комплекс має склад $\{\text{Ni}[(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_9]_3\}\text{Cl}_2$.

ІЧ-спектри вихідного аміну та комплексу знімали на приладі "Specord M-80" в ділянці $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з використанням таблеток зразків з КВг. Спектри нонаметилендіаміну та тринонаметилендіамінікель(II) хлориду суттєво відрізняються між собою. В аміні валентні коливання зв'язків N-H груп $-\text{NH}_2$ спостерігаються при 3330 см^{-1} . У комплексній сполуці валентні коливання зв'язків $\nu_{\text{as,s}}(\text{N-H})$ зміщуються у низькочастотну ділянку і проявляються у вигляді широкої смуги в діапазоні $2950\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ з максимумом при 3010 см^{-1} . Деформаційні коливання зв'язків N-H в аміні спостерігаються при $1560, 1575\text{ см}^{-1}$, а в комплексній сполуці деформаційні коливання зв'язків N-H проявляються у вигляді інтенсивної смуги при 1600 см^{-1} і є частково зміщеними у високочастотну ділянку. У спектрі комплексу при 2040 см^{-1} спостерігається смуга поглинання середньої інтенсивності, яка відсутня у вихідному аміні і, очевидно, вказує на координацію аміну до Ni^{2+} . Валентні коливання зв'язку C-N у вихідному аміні спостерігаються в діапазоні $1090\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ з максимумом при 1150 см^{-1} . У спектрі комплексної сполуки коливання $\nu(\text{C-N})$ проявляються у вигляді декількох смуг поглинання при $1060, 1085, 1122, 1155, 1175, 1200\text{ см}^{-1}$. За даними [4] смугу поглинання при 420 і 440 см^{-1} , присутню в спектрі нікельамінного комплексу, можна віднести до валентних коливань зв'язку Ni-N.

Зміщення валентних і деформаційних коливань зв'язків N-H і поява смуг коливань зв'язку Ni-N свідчить про утворення комплексної сполуки $\{\text{Ni}[(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_9]_3\}\text{Cl}_2$.

Утворення комплексної сполуки підтверджували рентгенографічним аналізом. Дифрактограми вихідного аміну і комплексу були зняті на апараті ДРОН-3М (CuK_α – випромінювання в кроковому режимі реєстрації інтенсивностей ($\Delta 2\theta = 0,05^\circ$, час сканування 15 с в кожній точці). Результати розрахунку одержаних дифрактограм комплексу і аміну подано в табл. 1. З проведеного дослідження можна зробити висновок, що дифрактограми вихідного аміну та синтезованої комплексної сполуки значно відрізняються між собою за інтенсивностями і величинами міжплощинних віддалей. Це вказує на індивідуальність утвореного комплексу тринонаметилендіамінікель(II) хлориду.

Таблиця 1

Результати розрахунку дифрактограм $(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_9$ і $\{\text{Ni}[(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_9]_3\}\text{Cl}_2$

$(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_9$		$\{\text{Ni}[(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_9]_3\}\text{Cl}_2$							
I	d, нм	I	d, нм	I	d, нм	I	d, нм	I	d, нм
65	0.4226	100	0.7362	50	0.3669	5	0.2680	5	0.2288
100	0.4036	20	0.4897	5	0.3606	15	0.2667	5	0.2248
45	0.3903	10	0.4643	20	0.3384	20	0.2646	5	0.2189
10	0.2587	25	0.4297	5	0.3327	10	0.2587	10	0.2095
10	0.3525	65	0.4172	60	0.3213	5	0.2572	5	0.2050
5	0.3342	45	0.4072	10	0.3107	5	0.2443	5	0.2016
5	0.2392	15	0.3966	15	0.3074	15	0.2340	5	0.1949
5	0.2294	30	0.3748	15	0.2934	20	0.2314	5	0.1924

Термічний розклад синтезованої комплексної сполуки проводили на дериватографі Q-1500 системи "Паулік-Паулік-Ердей". Зразок аналізували у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 град/хв в атмосфері азоту. Маса зразка становила 100 мг , чутливість приладу за шкалою ТГ дорівнювала 100 мг , за шкалою ДТГ – 1 мВ , а за шкалою ДТА – 250 мкВ . Еталонною речовиною

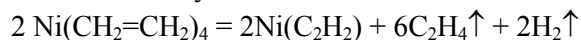
служив оксид алюмінію. Газоподібні продукти розкладу комплексу на різних стадіях ідентифікували хроматографічним методом. Дериватограма комплексу зображена на рисунку.

Термоліз сполуки, згідно з даними термогравіметричного аналізу, відбувається впродовж трьох стадій і закінчується повною втратою маси зразка. На кривій ДТА спостерігається поява чотирьох ендотермічних ефектів. Перший ендотермічний ефект проявляється в температурному інтервалі 67...205 °С та відповідає процесу плавлення речовини. Його поява не супроводжується втратою маси на кривій ТГ. Другий ендотермічний ефект спостерігається в температурному інтервалі 330...460 °С з максимумом при 418 °С і супроводжується значною втратою маси зразка. На першій стадії термолізу відбувається термодеструкція комплексу, в результаті якої утворюються газоподібні продукти розкладу органічної частини зразка та π -комплексна етиленвмісна сполука нікелю. Хімічним аналізом за реакцією з реактивом Неслера в них встановлена присутність амоніаку, а за реакцією з аргентум нітратом – водень хлориду. Хроматографічним методом аналізу, який здійснювали на хроматографі ЛХМ-72, в продуктах розкладу встановлена наявність азоту і пропілену. Це дало змогу зробити висновок, що на першій стадії термолізу комплексу відбувається за схемою:



Втрата маси зразка на першій стадії розкладу, яка визначена експериментально, становить 80,60 %, а розрахована теоретично – 81,15 %.

Третій ендотермічний ефект, який спостерігається в діапазоні температур 440...535 °С з максимумом при 508 °С, відповідає розкладу проміжної комплексної сполуки $Ni(CH_2=CH_2)_4$ з утворенням ацетиленвмісного π -комплексу нікелю та газоподібних летких продуктів за схемою:



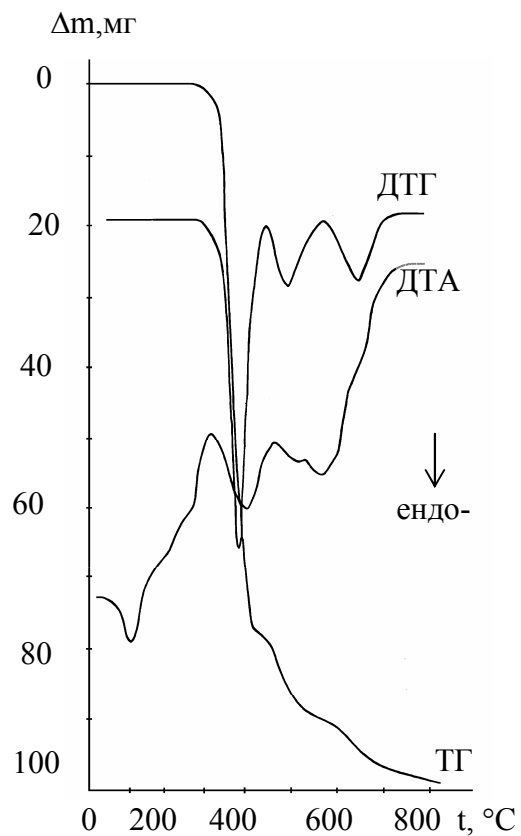
Втрата маси зразка на другій стадії термічного розкладу сполуки становить 9,7 %, а розрахована теоретично – 9,5 %.

Четвертий ендотермічний ефект, який спостерігається в температурному інтервалі 535...680 °С, відповідає процесу переходу ацетиленвмісного π -комплексу в газоподібну фазу. Теоретична втрата маси становить 9,35 %, а розрахована теоретично – 9,7 %.

Можливість існування етиленвмісних та ацетиленвмісних π -комплексних сполук нікелю підтверджена в літературі [5, 6]. π -Комплексні сполуки нікелю з ненасиченими вуглеводнями є нестійкими речовинами і здатні розкладатись в газовій фазі під час нагрівання. Тому склад цих речовин встановлювали кількісним розрахунком кривої ТГ.

За методикою [7] для першої стадії термічного розкладу сполуки $\{Ni[(NH_2)_2(CH_2)_9]_3\}Cl_2$ на основі даних кривої ТГ розраховані кінетичні параметри деструкції, які містяться в табл. 2. В основу розрахунку покладене рівняння:

$$\ln(dW/W_k \cdot dT) = \ln(z/q) - (E/RT) + \ln(1 - W/W_k), \quad (1)$$



Дериватограма тринонаметилендіамінікель(II) хлориду

де W – втрата маси зразка при температурі T ; W_k – кінцева втрата маси після закінчення стадії; E – енергія активації; n – порядок реакції; q – швидкість нагрівання зразка, яку розраховують за рівнянням:

$$q = dT/dt, \quad (2)$$

де T – абсолютна температура; t – час.

Розрахунок кінетичних параметрів здійснювали із застосуванням програмного пакета MathCAD 8.

Також проведено дослідження термічної стійкості аналогічної комплексної сполуки $\{Ni[(NH_2)_2(CH_2)_8]_3\}Cl_2$. Характер термічного розкладу цього комплексу подібний до термолізу $\{Ni[(NH_2)_2(CH_2)_9]_3\}Cl_2$. Ця подібність проявляється у схожих схемах розкладу і близьких значеннях кінетичних параметрів першої стадії деструкції сполук (табл. 2).

Таблиця 2

Кінетичні параметри першої стадії термічного розкладу сполук тринонаметилендіамінікель(II) хлориду та триоктаметилендіамінікель(II) хлориду

Речовина	Температурний інтервал, °C	n	Z	E , кДж/моль	k
$\{Ni[(NH_2)_2(CH_2)_8]_3\}Cl_2$	320 – 440	1,4	$9,4 \cdot 10^{17}$	223	1,36
$\{Ni[(NH_2)_2(CH_2)_9]_3\}Cl_2$	330 – 460	1,6	$5,5 \cdot 10^{18}$	238	1,35

Однак, порівняно з $\{Ni[(NH_2)_2(CH_2)_9]_3\}Cl_2$, сполука $\{Ni[(NH_2)_2(CH_2)_8]_3\}Cl_2$ характеризується меншою термічною стійкістю. Вона розкладається впродовж двох стадій в більш вузькому температурному інтервалі 330...680 °C. На першій стадії термолізу, в температурному інтервалі 320...440 °C, утворюються леткі етиленвмісні π -комплексні сполуки нікелю. Друга стадія, яка відбувається в температурному інтервалі 440...680 °C, характеризується повною втратою маси зразка з утворенням летких ацетиленвмісних π -комплексних сполук нікелю. Порівняно з сполукою $\{Ni[(NH_2)_2(CH_2)_9]_3\}Cl_2$ сполука $\{Ni[(NH_2)_2(CH_2)_8]_3\}Cl_2$ характеризується меншим значенням енергії активації та більшою ефективною константою швидкості розкладу, що є додатковим підтвердженням її меншої термічної стійкості.

Висновки. Термічний розклад тринонаметилендіамінікель(II) хлориду та триоктаметилендіамінікель(II) хлориду відбувається за подібною схемою з утворенням летких π -комплексних сполук нікелю з ненасиченими вуглеводнями. Однак досліджені комплексні сполук характеризуються неоднаковою термічною стійкістю, про що свідчить температурний інтервал їх розкладу та значення кінетичних параметрів першої стадії деструкції. Проведене дослідження дає змогу встановити вплив природи діаміну та довжини вуглеводневого ланцюга на властивості нікельаміних комплексів.

1. *Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. Т. 4, 5. – М.: Мир, 1985.*
2. *Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Русанов Э.Б. Полядерный комплекс кобальта с диэтанолламином // Укр. хім. журн. – 2001. – Т. 67. – № 9. – С. 9–11.*
3. *Новаковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. – Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1972. – 232 с.*
4. *Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1966. – 122 с.*
5. *Темкин Н.О., Шестаков Г.К., Трегер Ю.Я. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. – М.: Химия, 1991. – 416 с.*
6. *Херберхольд М. π -Комплексы металлов. – М.: Мир, 1975. – 449 с.*
7. *Семенов Д.И., Кочубей В.В., Борова О.Я., Возняк З.Р. Кинетические параметры термической деструкции 1,4-фенилдиамин гексацианоферата(II) // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 3. – С. 209–212 с.*