

УДК 541.49.267'96

О.Я. Борова, О.А. Черватюк, В.В. Кочубей*

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра аналітичної хімії,

*кафедра фізичної та колоїдної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕКСАМЕТИЛЕНДІАМІН ГЕКСАЦІАНОРУТЕНАТУ (II)

© Борова О.Я., Черватюк О.А., Кочубей В.В., 2003

Проведено синтез та фізико-хімічне дослідження гексаметилендіамін гексаціанорутенату (II) рентгенографічним, ІЧ-спектроскопічним та термогравіметричним методами. Встановлено, що утворення комплексу відбувається за рахунок протонізації аміногруп. Запропонована схема термічного розкладу комплексу.

Both synthesis and physic-chemical investigation for hexamethylenediamine hexacyanoruthenate (II) have been carried out by means of X-rays, IR-spectroscopy and TGA methods. It has been discovered that complex formation occurred via protonation of amino groups. The scheme for thermal decomposition of this complex has been offered.

Постановка проблеми. Серед координаційних сполук слід виділити комплексні ціаніди перехідних металів, які характеризуються різноманітністю будови, властивостей, високою міцністю зв'язку металу-комплексоутворювача з ціанідними лігандами. Ця група комплексних сполук знаходить широке практичне застосування: реагенти в аналітичній хімії, мінеральні фарби, каталізatori багатьох хімічних та біохімічних процесів, інгібітори корозії, ефективні іоніти, сорбенти, ініціатори процесів полімеризації тощо.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Більша частина досліджень, що стосуються хімії комплексних ціанідів рутенію, вивчає сполуки, які містять неорганічні катіони у зовнішній сфері. Для них розроблено детальні методики синтезу, проведено дослідження їх різними фізико-хімічними методами, зроблено узагальнення про вплив природи зовнішнь-осферних катіонів, металу-комплексоутворювача, координаційного числа на їх структуру і властивості [1, 2]. В той самий час ціанідні комплекси рутенію, які містять у зовнішній сфері N-, O-, S-, P-вмісні органічні сполуки, вивчені значно менше. В роботах, де йдеться про дослідження цих комплексів, описано синтез, результати елементного аналізу і практично відсутні дані з дослідження їх будови, природи зв'язку, механізму утворення, термічної стійкості та можливостей практичного застосування [3—5].

Метою роботи є синтез та фізико-хімічне дослідження гексаметилендіамін гексаціанорутенату (II).

Синтез сполуки проводили за такою методикою: до концентрованого етанольного розчину гексаціанорутенатної (II) кислоти $H_4[Ru(CN)_6]$ приливали невеликими порціями при постійному перемішуванні етанольний розчин гексаметилендіаміну $NH_2(CH_2)_6NH_2$ до встановлення $pH = 7$. У результаті реакції нейтралізації утворювався білий осад із зеленуватим відтінком, який відфільтровували на вакуум-фільтрі, промивали діетилетером і висушували у вакуум-ексикаторі. Вихід синтезованого продукту становив 85 %.

Одержаний комплекс аналізували на вміст вуглецю, водню, азоту та рутенію. Вуглець і водень визначали елементним мікроаналізом за Лібіхом, азот — мікрометодом Дюма, рутеній — гравіметричним методом. Склад комплексної сполуки відповідає формулі $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]_3\{\text{H}[\text{Ru}(\text{CN})_6]\}_2$:

	C	H	N	Ru
Знайдено, %	41,81	6,42	28,66	23,11
Розраховано, %	41,37	6,48	28,89	23,21

Утворення онієвої солі підтвердили рентгенографічним аналізом. Дифрактограми вихідного аміну та комплексу знімали на апараті ДРОН-2 на FeK_α -випромінюванні. Результати розрахунку дифрактограми синтезованого комплексу, наведені в табл. 1, вказують на те, що ця сполука є індивідуальною речовиною.

Таблиця 1

Розрахунок дифрактограми гексаметилендіамін гексаціанорутенату (II)

$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]_3\{\text{H}[\text{Ru}(\text{CN})_6]\}_2$		$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]_3\{\text{H}[\text{Ru}(\text{CN})_6]\}_2$	
I	D/n, нм	I	d/n, нм
10	1,12260	20	0,34616
15	0,97528	40	0,33226
5	0,76756	10	0,30135
100	0,63675	60	0,27466
5	0,57198	20	0,26488
30	0,54699	30	0,24589
10	0,49435	10	0,24099
15	0,47767	10	0,23137
20	0,42419	20	0,22666
80	0,39624	25	0,21191
60	0,38818	15	0,19886
20	0,36133	10	0,17435

ІЧ-спектри знімали на спектрометрі “Specord-M80” в ділянці $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ з використанням таблеток зразків з KBr. Хвильові числа максимумів основних смуг поглинання в ІЧ-спектрах ціанідної кислоти, аміну та комплексу подано в табл. 2.

Як видно з табл. 2, для синтезованого комплексу у високочастотній ділянці спостерігаються валентні симетричні та асиметричні коливання протонованих аміногруп $\nu_{\text{s, as}}(\text{NH}_3^+)$, які зсунуті у низькочастотну ділянку спектра порівняно з валентними коливаннями непротонованих груп $-\text{NH}_2$ у вихідному аміні [1, 2]. У спектрі з’являються також деформаційні коливання протонованих аміногруп $\delta_{\text{as, s}}(\text{NH}_3^+)$ та спостерігається зсув частот коливання $\nu(\text{C-N})$ від $1015, 1075, 1150\text{ см}^{-1}$ у спектрі вільного аміну до $1045, 1120, 1155, 1225\text{ см}^{-1}$ у спектрі комплексу. Зсув основних смуг поглинання та поява смуг поглинання протонованих аміногруп вказують на утворення сполуки типу солі амонію.

Таблиця 2

Характеристичні частоти (см⁻¹) смуг поглинання

Сполука	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NH}_3^+)$	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{Ru}-\text{C})$	$\delta(\text{Ru}-\text{CN})$
$\text{H}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$					2040 2085 2120	550 590	465
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	3325						
$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]_3\{\text{H}[\text{Ru}(\text{CN})_6]\}_2$		2860 2940 2980 3205 3250	1590 1600	1280 1300 1320	2030	548 585	435

Дослідження процесів термічного розкладу гексаметилендіамін гексаціанорутенату (II) проводили на дериватографі марки ОД-102 в атмосфері азоту. Нагрівання здійснювали до температури 900 °С із швидкістю 10 град/хв. Дериватограма комплексу зображена на рисунку. Розрахунок термограми наведений в табл. 3:

Таблиця 3

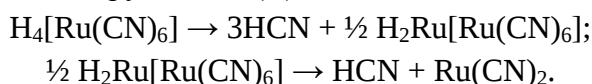
Розрахунок дериватограми гексаметилендіамін гексаціанорутенату (II)

Температурний інтервал, °С	T ^о _{ефект}	Втрата маси, %		Продукти виділення і залишок
		$\Delta m_{\text{екс}}$	$\Delta m_{\text{теор}}$	
20—290	205	8,00	7,82	4NH ₃
290—550	390	38,20	38,17	2NH ₃ + 6HCN + 3C ₂ H ₄ + 2C ₂ H ₂
550—970	689, 908	24,80	25,29	2HCN + 3C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂ + 2N ₂
		71,00	71,28	Залишок: 2Ru + 4C

На дериватограмі спостерігається ряд чітко виражених ефектів, природа яких піддається експериментальній і теоретичній інтерпретації. Як видно з рисунка, розклад комплексу проходить у три основні етапи:

1. Характеризується виділенням частини аміаку. Наявність NH₃ в продуктах виділення визначали якісною реакцією на йон амонію з реактивом Неслера.

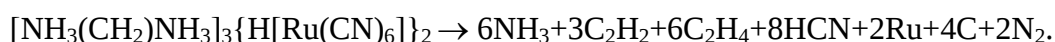
2. Виділяються залишки аміаку та продукти деструкції онієвого катіона, а також починає руйнуватись гексаціанорутенатна (II) кислота:



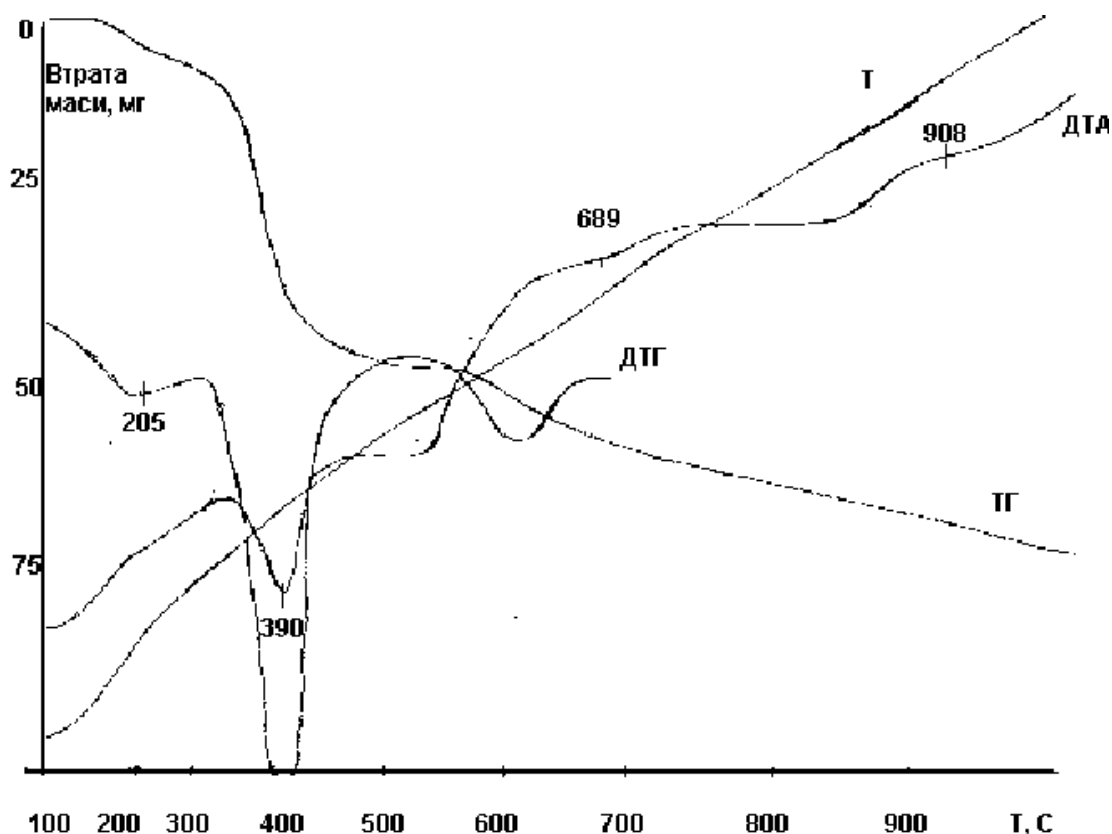
3. Відбувається остаточний розклад онієвого катіона, а також розклад Ru(CN)₂ за схемою, загальною для рутеноціанідних комплексів [3]:



Реакцію термолізу комплексу можна описати рівнянням:



Наявність вільного вуглецю та металевого рутенію у залишку термолізу підтверджували рентгенографічним методом. Добре узгодження експериментально визначеної та розрахованої втрат маси вказує на те, що термоліз комплексу проходить за запропонованою схемою.



Дериватограма гексаметилендіамін гексаціанорутенату (II)

Висновки. Як впливає з одержаних результатів, синтезований гексаметилендіамін гексаціанорутенат (II) відрізняється від етилендіамін гексаціано-ферату (II) і -рутенату (II), де відбувається протонізація лише однієї аміногрупи [5, 6], і подібний до гексаметилендіамін гексаціаноферату (II), утворення якого здійснюється за рахунок протонізації двох аміногруп [7].

1. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер с англ. — М.: Мир, 1966. — 122 с. 2. Сергеева А.Н. Координационные цианиды переходных металлов с однородными и смешанными лигандами. — Львов, 1983. 3. Семеншин Д.І. Термічний розклад органоаміних гексаціанорутенатів // Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. — 1997. — № 316. — С. 59—62. 4. Борова О.Я., Семеншин Д.І., Бадик В.С., Врецена Н.Б. Химия цианидных комплексов рутения // Благородные и редкие металлы. Сб. инф. мат. Второй междунар. конф. “БРМ-97”. — Ч. 2. — Донецк: 1997. — С. 22—23. 5. Семеншин Д.І. Синтез та ІЧ-спектроскопічне дослідження органоаміних гексаціанорутенатів (II) // Укр. хім. журн. — 1997. — Т. 63. — № 11. — С. 10—13. 6. Семеншин Д.І., Борова О.Я., Ятчишин І.І. Комплексы железистосинеродистой кислоты с этилендиамином и диэтилен триамином // Коорд. химия. — 1987. — Т. 13. — Вып. 12. — С. 1639—1641. 7. Борова О.Я., Семеншин Д.І. Вивчення взаємодії $H_4[Fe(CN)_6]$ з гексаметилендіаміном // Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. — 1997. — № 316. — С. 29—30.