

Неорганическая химия

УДК 546.56+546.72

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ МЕДЬ И 1,3-ДИАМИНОПРОПАН

С.И. Печенюк, А.Н. Гостева, Д.П. Домонов, Т.И. Макарова

Изучены синтез, свойства и продукты термолитиза двойных комплексных соединений состава $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cu}(\text{pn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (II) и $[\text{Cu}(\text{pn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KCl}$ (III) (pn – 1,3-диаминопропан) в атмосфере воздуха, H_2 и Ar в области 150–900 °С. При термолитизе на воздухе образуются оксиды металлов. Термолитиз I и II в атмосфере H_2 и Ar приводит к образованию Cu^0 и Fe^0 с примесью их оксидов и FeC. При термолитизе III в атмосфере H_2 и Ar в области 200–500 °С образуется $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а при ≥ 500 °С – Cu^0 , FeC и KCl, в атмосфере Ar – с примесью оксидов Cu и Fe.

Ключевые слова: двойное комплексное соединение, синтез, термолитиз, состав, продукт, температура.

Введение

Двойные комплексные соединения (ДКС) представляют большой интерес для получения биметаллических порошков строго стехиометрического состава путем их термического разложения [1]. Многомерные цианомостииковые соединения $[\text{Cu}(\text{pn})-M(\text{CN})_6]^{n-}$ (pn – 1,3-диаминопропан $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{10}$, M = Fe, Co), синтез и структура которых описаны в работах [2, 3], совершенно не изучены в отношении их термического разложения.

Целью настоящей работы является изучение термолитиза ДКС $[\text{Cu}(\text{pn})_x]-\text{Fe}(\text{CN})_6^{n-}$ в атмосфере воздуха, водорода и аргона и получение биметаллических порошков Cu + Fe различного стехиометрического состава (Cu : Fe = 2 : 1 и 3 : 2).

Из числа соединений, которые рассматриваются в данной работе, ранее было синтезировано $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) [2], о котором известно следующее. I является продуктом взаимодействия катионов $[\text{Cu}(\text{pn})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Реакция включает восстановление $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$. Согласно [2], I кристаллизуется в моноклинной системе и состоит из асимметрических ячеек, составленных одним анионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, одним ионом $[\text{Cu}(\text{pn})]^{2+}$ и двумя молекулами H_2O . Атомы меди существуют в координации CuN_5 , создаваемой двумя атомами азота двух равноценных мостиковых молекул pn и тремя атомами азота цианогрупп, в виде искаженной квадратной пирамиды. Ион Fe^{2+} имеет почти правильную октаэдрическую координацию и связан с 6 ионами меди шестью цианомостииками, тогда как каждый ион меди связан с 3 эквивалентными ионами железа. Структура является трехмерной (3D). В работах [2, 3] описаны также близкие по составу к полученным нами ДКС $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, по структуре аналогичные I. Все они содержат бесконечные слои $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$, образующие дефектные кубические единицы Cu_4Fe_3 , включающие мостики Cu–CN–Fe. Межслоевое пространство занято примесными ионами и молекулами воды.

Синтезированное нами соединение II имеет формулу $[\text{Cu}(\text{pn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, где pn, вероятно, также является мостиковым лигандом, что согласно [3] должно приводить к образованию такой же слоистой структуры. Третий изученный здесь комплекс $[\text{Cu}(\text{pn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KCl}$ (III) синтезирован взаимодействием заранее полученного согласно [4] $[\text{Cu}(\text{pn})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и имеет предположительно островную структуру, образованную изолированными катионами и анионами.

Экспериментальная часть

Синтез соединений

[Cu(pn)₂]₂[Fe(CN)₆]·4(3)H₂O (I). Согласно [3] к 0,024 моля (4,09 г) CuCl₂·2H₂O(х.ч.) в 70 мл дистиллированной воды добавили 0,048 моля рп (фирма «Вектон», пл. 0,888 г/см³) в 20 мл воды и 100 мл воды дополнительно. К полученному темно-фиолетовому раствору при перемешивании добавили 0,016 моля (5,27 г) K₃[Fe(CN)₆] (ч.д.а.) в 24 мл воды. Чернильно-синий раствор оставили упариваться на воздухе при комнатной температуре. Получено 6,04 г темно-синего, почти черного вещества. При кристаллооптическом исследовании кристаллы были охарактеризованы как зеленовато-коричневые плеохроичные. Выход составил 93 % от теоретически возможного.

Для I найдено, %: С – 25,70 ± 0,05; Cu – 23,80 ± 0,26; Fe – 10,77 ± 0,23.

Для C₁₂H₂₆N₁₀O₃Cu₂Fe:

вычислено, %: С – 26,62; Cu – 23,49; Fe – 10,32;

внешний вид – темно-синие кристаллы неправильной формы.

[Cu(pn)₃]₂[Fe(CN)₆]·8H₂O (II). К 0,024 моля (4,09 г) CuCl₂·2H₂O в 60 мл воды добавили 0,048 моля рп в 20 мл воды и 100 мл воды дополнительно. К полученному темно-фиолетовому раствору добавили 0,016 моля (6,76 г) K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O в 54 мл воды. Образовавшийся темно-зеленый раствор оставили упариваться на воздухе при комнатной температуре. Получено 4,67 г темно-зеленого (в массе) вещества. При кристаллооптическом исследовании кристаллы были охарактеризованы как темно-фиолетовые плеохроичные. Выход составил 60 % от теоретически возможного. После дальнейшего упаривания фильтрата выделяется вторая фракция вещества, по составу отличающаяся от первой. Повторные синтезы иногда приводят к получению более обводненного продукта (11 молекул H₂O).

Для II найдено, %: С – 25,02 ± 0,03; Cu – 19,37 ± 0,18; Fe – 11,61 ± 0,20.

Для C₂₁H₄₆N₁₈O₈Cu₃Fe₂:

вычислено, %: С – 25,70; Cu – 19,45; Fe – 11,40;

внешний вид – темно-зеленые кристаллы неправильной формы.

[Cu(pn)₂]₃[Fe(CN)₆]₂·5H₂O·KCl (III). Для получения этого соединения предварительно был синтезирован [Cu(pn)₂]₂Cl₂·2H₂O по прописи, данной Хоузом и Кертисом [4]. 0,05 моля (15,23 г) этого комплекса растворили в 150 мл этанола и прибавили к этому раствору 0,033 моля (10,86 г) K₃[Fe(CN)₆] + 1 мл рп, растворенных в смеси 40 мл воды и 40 мл ацетона, при перемешивании. Был получен темно-зеленый раствор, из которого сразу же выпал темно-коричневый осадок. Осадок промыт спиртом и высушен на воздухе. Получено 14,25 г ДКС, что составляет 70 % от теоретически возможного. При кристаллооптическом исследовании вещество охарактеризовано как сростки коричневатозеленых столбчатых кристаллов.

Для III найдено, %: С – 29,63 ± 0,26; Cu – 15,70 ± 0,17; Fe – 9,24 ± 0,18.

Для C₃₀H₇₀N₂₄O₅ClCu₃Fe₂K:

вычислено, %: С – 29,44; Cu – 15,59; Fe – 9,13;

внешний вид – темно-коричневые игольчатые кристаллы.

Идентификация ДКС

Для идентификации соединений использовали элементный анализ, рентгенодифракционный анализ (РДА), ИК-спектроскопию и кристаллооптический анализ. Для определения содержания металлов навески комплексов и продуктов их термолиты растворяли в HCl или ее смесях с H₂SO₄ или HNO₃. Полученные растворы анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре «Квант-АФА» или на «АAnalyst 400». Анализ веществ на содержание углерода проводили методом автоматического кулонометрического титрования на экспресс-анализаторе «CS-2000». РДА проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием Cu-Kα-излучения (монохроматор – графит). Приводим наиболее интенсивные рефлексы с межплоскостными расстояниями. Аналогичные данные для этих соединений в литературе не приводились.

I, (d/n, нм)/I: 0,56/100; 0,445/45; 0,41/70; 0,38/50; 0,24/50; 0,22/25.

II, (d/n, нм)/I: 0,55/90; 0,43/100; 0,41/70; 0,38/75; 0,35/60; 0,276/50; 0,24/60; 0,226/50; 0,20/30.

III, (d/n, нм)/I: 0,77/100; 0,485/90; 0,45/37; 0,39/29; 0,32/31; 0,28/35; 0,22/41.

ИК-спектры получали на спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках с KBr. Для идентификации полос поглощения в ИК-спектре пользовались источниками [2, 3, 5]. В ИК-спектрах присутствуют следующие характеристические полосы поглощения (см⁻¹).

I: $\nu(\text{OH})$ 3587; 3512; $\nu(\text{OH}_2)$ 3382; 3324; $\nu(\text{NH})$ 3285; 3249; 3168; $\nu(\text{CH})$ 2950; 2883; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2083; 2054; $\delta(\text{OH}_2)$ 1606; $\delta(\text{CH}_2)$ 1470; $\nu(\text{C}-\text{C})$ 1068; $\rho_r(\text{NH}_2)$ 1030; $\rho_r(\text{CH}_2)$ 878; $\delta(\text{MCN})$ 583; $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N})$ 460.

II: $\nu(\text{OH}_2)$ 3403; $\nu(\text{NH})$ 3305; 3262; 3146; $\nu(\text{CH})$ 2937; 2886; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2071; $\delta(\text{NH}_2)$ 1592; $\delta(\text{CH}_2)$ 1463; 1438; $\rho_w(\text{NH}_2)$ 1163; $\rho_r(\text{NH}_2)$ 1024; $\rho_r(\text{CH}_2)$ 908; $\delta(\text{MCN})$ 589; $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N})$ 495.

III: $\nu(\text{OH})$ 3563; $\nu(\text{OH}_2)$ 3424; 3371; 3305; $\nu(\text{NH})$ 3273; 3252; 3150; $\nu(\text{CH})$ 2964; 2933; 2888; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2108; $\delta(\text{OH}_2)$ 1596; $\delta(\text{CH}_2)$ 1464; 1439; $\rho_w(\text{NH}_2)$ 1323; 1169; $\rho_r(\text{CH}_2)$ 1288; $\nu(\text{C}-\text{C})$ 1062; $\rho_r(\text{NH}_2)$ 1022; $\rho_r(\text{CH}_2)$ 908; 881; $\delta(\text{MCN})$ 588; $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N})$ 488.

Кристаллооптический анализ выполняли с помощью микроскопа Leica DM 2500 и стандартного набора иммерсионных жидкостей. Кроме того, определяли плотности ДКС пикнометрическим методом, используя в качестве пикнометрических жидкостей CHCl_3 и этилацетат. Получено, г/см^3 : **I** – $2,05 \pm 0,05$; **II** – $2,02 \pm 0,02$; **III** – $2,11 \pm 0,04$. Исходя из плотностей, вычислены мольные объемы ДКС, $\text{см}^3/\text{моль}$: **I** – 264; **II** – 485; **III** – 579.

Изучение термического разложения

Термический анализ ДКС на воздухе проводили на приборе НТР-70 в комплекте с ПРТ-1000 и Pt-PtRh-термопарой и потенциометром ПП-74 в комплекте с торсионными весами ВТ-1000 при скорости нагревания $10^\circ/\text{мин}$ и навесках около 0,2 г. Для обработки результатов пользовались пособием [6]. Термический анализ в атмосфере аргона проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Примеры кривых термического анализа приведены на рисунке. В обоих случаях кривые ДТА и ТГ снимали синхронно.

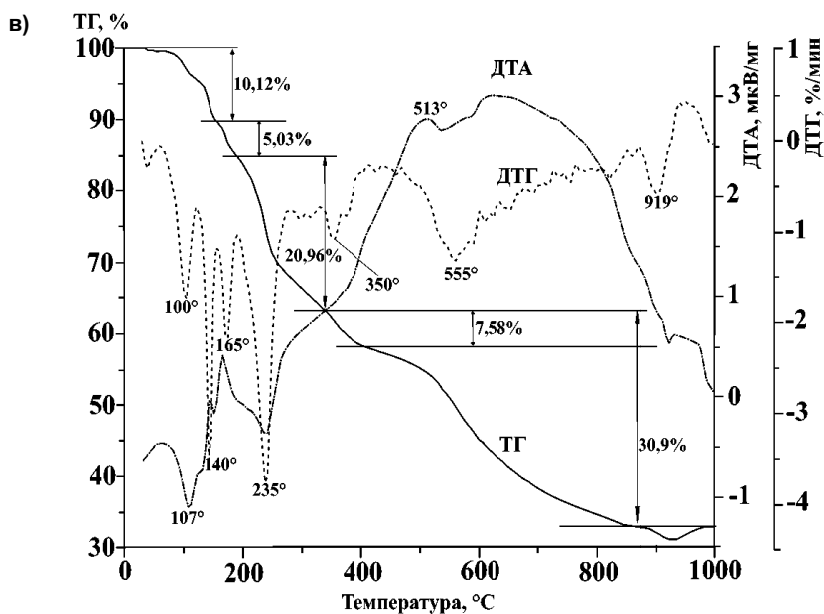
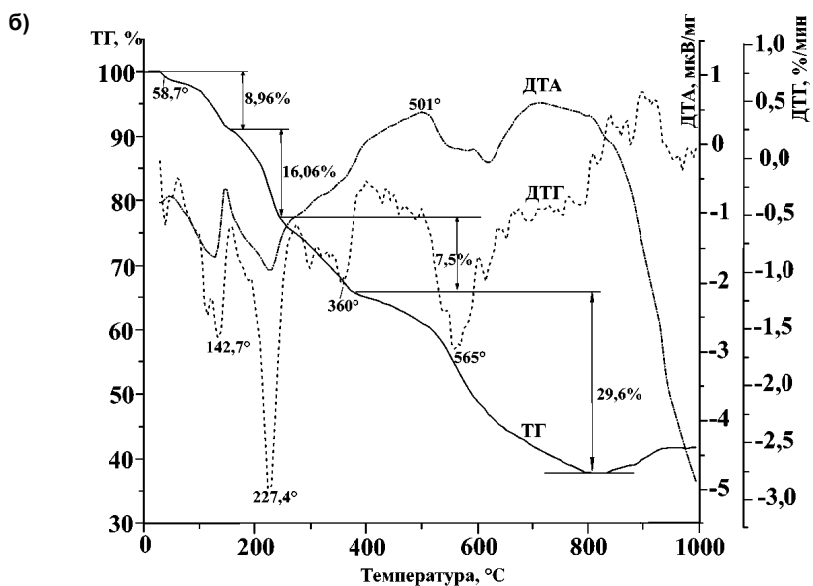
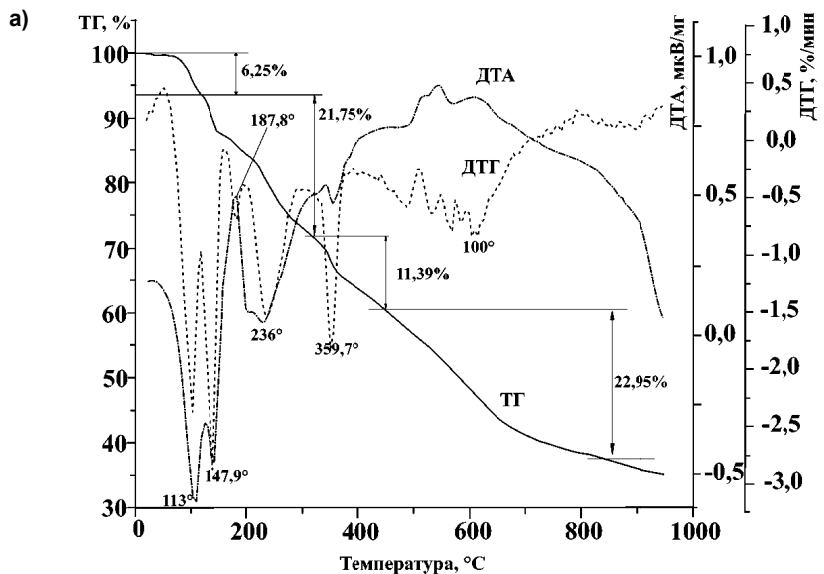
Выбор фиксированных температур для изучения состава продуктов термолитического разложения производили следующим образом. Для термолитического разложения в атмосфере воздуха и аргона выбирали температуры в середине интервала, соответствующего наиболее четко выраженным стадиям разложения, и конечной стадии разложения. Для термолитического разложения в атмосфере водорода температуры выбирали ~ на 50°C выше, чем для атмосферы воздуха, поскольку ранее [7] было установлено, что ДКС металлов I переходного ряда разлагаются в атмосфере водорода при более высоких температурах, чем на воздухе. Комплексы выдерживали при этих температурах в течение 1 часа. Методика, условия и установка для изучения термолитического разложения в токе газа (проточный реактор) подробно описаны в предыдущих работах [7, 8].

Твердые продукты термолитического разложения идентифицировали методом РДА, используя базу данных [9]; все продукты термического разложения ДКС анализировали на содержание металлов и углерода. Как и в работах [7, 8], анализировали газообразные продукты термолитического разложения в атмосфере водорода и аргона. Газообразные продукты кислотного характера отсутствовали. Одним из газообразных продуктов был NH_3 , как и в случае термического восстановления других ранее изученных ДКС, содержащих анионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ [8]. Наблюдалось также выделение высококипящих органических продуктов, которые конденсировались в холодном выходном конце реакторной трубки. На основании их ИК-спектров (полосы поглощения валентных колебаний CN -групп в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и деформационных колебаний NH_2 - и CH_2 -групп в области $1700\text{--}1500$ и $1460\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ соответственно [5]) эти вещества можно считать рп и продуктами его термической деструкции. Результаты изучения продуктов термолитического разложения представлены в табл. 1–3.

Данные элементного анализа являлись усредненными из нескольких измерений разных синтезов одного и того же ДКС, средние квадратичные отклонения не превышали 0,5 %. В табл. 1–3 приведены средние элементные составы твердых продуктов термолитического разложения, рассчитанные из результатов элементного анализа твердых и газообразных продуктов (брутто-составы), с учетом данных РДА.

Обсуждение результатов

Результаты идентификации исходных ДКС были удовлетворительны. Следует отметить различия, которые имели место между методикой синтеза, использованной нами, и методиками, приведенными в работах [2, 3], и в полученных результатах синтеза. В работах [2, 3] при использовании таких же реактивов, как у нас, было получено только соединение с присоединенной молекулой $\text{KCl} - [\text{Cupn}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а $[\text{Cupn}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4(3)\text{H}_2\text{O}$ получили только тогда, когда катион K^+ во всех реактивах заменили на Et_4N^+ (тетраэтиламмоний) [3]. Однако полученное нами соединение **III** также содержит присоединенную молекулу KCl . При синтезе **III** необходимо выполнять все операции как можно быстрее и при как можно более низкой температуре.



Кривые термического анализа в аргоне ДКС: а – I; б – II; в – III

Продукты термического разложения I ($C_{12}H_{26}N_{10}O_3Cu_2Fe$)

Условия получения, °С	Брутто-состав	Остаток от прокаливания, %	Данные РДА	Содержание С, %		N в виде NH ₃ , % от исходного	С в твердой фазе, % от исходного	
				Расчетное	Экспериментальное			
В атмосфере воздуха	220	$C_{10}H_{16}N_9Cu_2Fe$	75,2	CuO, Fe ₂ O ₃ , аморфная фаза	26,97	27,44	–	80,30
	360	O_4Cu_2Fe	43,77	CuO, Fe ₃ O ₄ , аморфная фаза	–	0,29	–	0,05
	550	$O_{3,5}Cu_2Fe$	43,90	CuO, Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	–	0,01	–	0,02
В атмосфере водорода	300	$C_{7,3}H_4N_{6,4}Cu_2Fe$ $C_6N_6Cu_2Fe$	62,80 57,90	Cu, FeC, Fe ₃ O ₄ , аморфная фаза	24,06 21,24	24,28 20,44	19	59,33 46,05
	400	$C_{3,5}N_{3,5}OCu_2Fe$	53,60	Cu, FeC, Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	14,49	14,00	25	29,20
	600	$C_{0,33}OCu_2Fe$	50,17	Cu, Fe, Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	1,97	2,02	35	3,90
В атмосфере Ar	430	$C_5N_5O_{1,5}Cu_2Fe$	57,11	Cu, FeC, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , CuFe ₂ O ₄	17,81	18,08	37	40,18
	950	$C_{0,9}N_{0,9}O_2Cu_2Fe$	42,00	Cu, FeC, Fe ₃ O ₄	4,53	4,84	34	7,91

Таблица 2

Продукты термического разложения II ($C_{21}H_{46}N_{18}O_8Cu_3Fe_2$)

Условия получения, °С	Брутто-состав	Остаток от прокаливания, %	Данные РДА	Содержание С, %		N в виде NH ₃ , % от исходного	С в твердой фазе, % от исходного	
				Расчетное	Экспериментальное			
В атмосфере воздуха	220	$C_6N_6O_4Cu_3Fe_2$	50,25	CuO, Fe ₂ O ₃ , аморфная фаза	13,79	13,29	–	27,22
	300	$C_{0,3}N_{0,3}O_{8,5}Cu_3Fe_2$	39,61	CuO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄ , аморфная фаза	0,82	0,81	–	1,28
	500	$O_{3,65}Cu_3Fe_2$	39,73	CuO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	–	<0,01	–	<0,02
В атмосфере водорода	200	$C_{19}H_{21}N_{15}Cu_3Fe_2$	69,69	Кристаллический*	29,96	29,10	18	81,05
	300	$C_{10}N_{10}Cu_3Fe_2$ или $C_{10}N_9OCu_3Fe_2$	54,78	Cu, Fe, FeC, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	21,34	22,15	22	48,50
	400	$C_5N_5O_2Cu_3Fe_2$	42,94	Cu, FeC, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	12,93	13,23	37,5	22,70
	600	$C_{0,4}O_2Cu_3Fe_2$	31,50	Cu, Fe, примесь Fe ₃ O ₄	1,41	1,41	48,2	3,47
В атмосфере Ar	480	$C_{5,5}N_{5,5}O_2Cu_3Fe_2$	45,46	Cu, FeC, Fe ₃ O ₄	13,83	13,73	42	24,95
	800	$C_{1,5}O_3Cu_3Fe_2$	36,23	Cu, FeC, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	4,89	4,70	44	6,80

*Неидентифицированный.

В противном случае получают неоднородные смеси или продукты, близкие по составу к $K[Cu(pn)_2][Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$. По-видимому, 1,3-диаминопропан, образующий во внутренней сфере шестичленные циклы, более склонен выполнять роль мостикового лиганда, чем находиться при одном ц.и.

При термическом разложении **I** в атмосфере воздуха на интегральной кривой ТГ видны только 2 стадии: от 85 до 250 и от 340 до 540 °С, когда разложение заканчивается. В остатке от прокаливания при 550 °С РДА фиксирует оксиды меди и железа (см. табл. 1); расчетный остаток от прокаливания 43,86 %. экспериментальный – 44,32 %.

Кривая ТГ для **I** в атмосфере аргона содержит несколько нечетко выраженных стадий, из которых первая при 80–125 °С соответствует удалению двух молекул воды, вторая, от 125 до 240 °С, приблизительно соответствует удалению оставшейся воды + одной молекулы рп, третья, от 240 до 360 °С – удалению второй молекулы рп и части CN-групп, и четвертая (> 430 °С) – удалению оставшихся CN-групп. Остаток от прокаливания в аргоне при 950 °С соответствует смеси металлических железа и меди (34,17 мас. %, расчетное 33,82 мас. %). Восстановление металлов происходит, очевидно, за счет внутримолекулярного окисления лигандов центральным ионом.

На интегральной кривой ТГ **II** на воздухе отчетливо просматриваются 2 основные стадии разложения, соответствующие остатку от прокаливания 78 и 48 мас. % при 210–250 и > 425 °С соответственно. Конечным продуктом разложения, по данным РДА, является сумма $3CuO + Fe_2O_3$, которая соответствует остатку от прокаливания, равному 40,64 мас. %, но даже при 960 °С остаток составлял 44 %. Вероятно, это завышение связано с неполным выгоранием углерода и азота. Небольшое плато на кривой ТГ имеется в области 180–190 °С для остатка от прокаливания 86 %, что соответствует полному удалению кристаллизационной воды. 78 %-ный остаток соответствует потере всей воды + одной молекулы рп.

Кривая ТГ **II** в атмосфере аргона содержит 4 четко определяемые стадии:

- 1) отщепление пяти молекул воды (8,96 %, расчетные 9,17 %) до 150 °С (кислород трех остаточных молекул воды, по-видимому, входит в состав оксидов в остатке от прокаливания);
- 2) отщепление двух молекул рп (16,08 %, расчетные 15,1 %) до 230 °С;
- 3) отщепление третьей молекулы рп (7,5 %) до 350 °С;
- 4) отщепление CN-групп до 800 °С. Остаток от прокаливания при 800 °С составляет 37,87 %, что соответствует $1,5Cu_2O + 2/3Fe_3O_4$. При дальнейшем нагревании до 930 °С этот остаток согласно РДА частично превращается в $3CuO + Fe_2O_3$.

Интегральные и дифференциальные кривые ТГ для соединения **III** в атмосфере воздуха и аргона очень сходны, за исключением ширины температурного интервала: экзотермический пик в атмосфере аргона гораздо шире и сдвинут в область высоких температур (450–900 °С). В атмосфере воздуха от 80 до 190 °С удаляются пять молекул воды и приблизительно одна молекула рп, в интервале 190–350 °С – еще 2 молекулы рп, затем от 350 до 900 °С происходит одновременное разложение рп, удаление CN-групп и выгорание углерода. Остаток от прокаливания составляет 35,50 % (расчетный для $3CuO + 2/3Fe_3O_4 + KCl$ равен 35,95 %). В атмосфере аргона также от 80 до 190 °С удаляются 5 молекул воды и приблизительно одна молекула рп, от 190 до 330 °С – еще 3,5–4 рп и до 450 °С – остальной рп, и до 925 °С – все остатки лигандов. Остаток от прокаливания при 925 °С составляет 30,93 % (расчетный для $3Cu + 3Fe + KCl$ равен 30,81 %). В остатке высушенного при 150 °С **III** зафиксированы (по данным РДА) оксиды и $Cu_2[Fe(CN)_6]$. Следовательно, ДКС **III** очень неустойчив к нагреванию.

Анализ продуктов термического разложения ДКС при фиксированных температурах дает следующие результаты (см. табл. 1–3). При нагревании в атмосфере воздуха все три соединения при температуре < 200 °С образуют смеси оксидов ц.и. с аморфными фазами, содержащие еще 80–90 % от исходного содержания С (см. табл. 1–3), что согласуется с данными ТГ. В наибольшей степени С удаляется при этом из соединения **II**. При более высоких температурах (300–500 °С) все три ДКС превращаются в сумму оксидов Cu и Fe.

ДКС **II** и **III** при 200 °С в атмосфере H_2 и 240 °С в атмосфере Ag соответственно образуют кристаллические фазы очень близкого состава со сходными дифрактограммами, причем эти дифрактограммы не соответствуют $Cu_2[Fe(CN)_6]$, основные рефлексы этой фазы (d/n , нм): 0,6/30; 0,45/100; 0,37/80; 0,26/30; 0,21/20.

Неорганическая химия

Обращает на себя внимание факт, что в атмосфере водорода для **I** и **II** наряду со свободными медью и железом при всех температурах образуется значительная примесь оксидов ц.и. и карбида железа, а для **III** оксиды не образуются. Уже при 300 °С **I** и **II** теряют ~ 50 % содержащегося в них углерода; основываясь на ранее полученных данных [7, 8], можно утверждать, что остаточный углерод при 300 °С принадлежит цианогруппам, которые всегда удаляются при ≥ 400 °С. При 300 °С ≈ 20 % содержащегося в **I** и **II** азота удаляется в виде аммиака; поскольку цианидный углерод в основном остается в твердом остатке, можно считать, что частично своим происхождением этот аммиак обязан гидрированию рп, но потеря углерода и азота при этой температуре происходит главным образом из-за удаления самого рп и высококипящих продуктов его деструкции (**I** содержит в составе аниона 50 % всего С и 60 % всего N, а **II** – 57 и 66,67 % соответственно). При 600 °С восстановление **I** и **II** водородом приводит к образованию смеси Cu+Fe с небольшой примесью оксида железа (магнетита). Образование примесей оксидов при термоллизе в атмосфере как водорода, так и аргона, по-видимому, связано с присутствием в структуре ДКС значительного количества кристаллизационной воды.

Поведение **III** при термоллизе в атмосфере водорода значительно отличается от поведения **I** и **II** (табл. 3). В результате одночасовой выдержки при 200 °С в продуктах термоллиза **III** РДА четко фиксирует $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а остаточное содержание С соответствует почти полному удалению рп. При 350 и 400 °С удаляется и значительная часть цианогрупп (**III** содержит в составе аниона 40 % всего С и 50 % всего N). Это различие можно объяснить тем, что **I** и **II** имеют слоистую структуру, а **III** – островную. Практически те же продукты, что в атмосфере водорода, получают для **III** и в атмосфере аргона (см. табл. 3), за исключением того, что в последнем случае присутствует примесь оксидов, преимущественно магнетита. В остатках от прокаливания **III** содержание остаточного С несколько выше, чем в остатках **I** и **II** в аналогичных условиях.

Таблица 3

Продукты термического разложения **III** ($\text{C}_{30}\text{H}_{70}\text{N}_{24}\text{O}_5\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$)

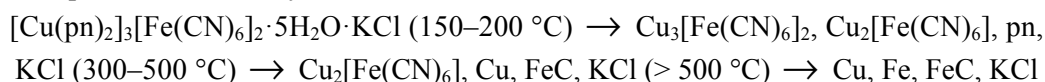
Условия получения, °С	Брутто-состав	Остаток от прокаливания, %	Данные РДА	Содержание С, %		N в виде NH_3 , % от исходного	С в твердой фазе, % от исходного	
				Расчетное	Экспериментальное			
В атмосфере воздуха	150	$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{N}_{22}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	84,73	Fe_2O_3 , аморфная фаза	31,26	31,09	–	88,90
	325	$\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_{7,5}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	47,70	CuO (тенарит), Fe_3O_4 , KCl, $\text{Cu}_{0,32}\text{Fe}_{2,68}\text{O}_4$	7,99	7,52	–	12,11
	750	$\text{O}_{11}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	41,75	CuO , Fe_3O_4 , KCl, $\text{Cu}_{0,32}\text{Fe}_{2,68}\text{O}_4$, $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$	–	0,50	–	0,70
В атмосфере водорода	200	$\text{C}_{16,5}\text{H}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	67,60	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	24,36	24,75	14,4	56,47
	350	$\text{C}_{6,5}\text{N}_{6,5}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	50,23	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Cu, FeC, KCl	14,29	13,53	14,8	22,94
	400	$\text{C}_4\text{N}_4\text{OClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	40,7	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Cu, KCl	10,03	9,98	25,6	13,70
	500	$\text{C}_4\text{N}_4\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	43,1	Cu, FeC, KCl	9,98	9,83	35,5	14,30
В атмосфере Ar	240	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_{16}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	65,94	Кристаллический*	26,71	26,50	12	58,97
	350	$\text{C}_{14}\text{H}_5\text{N}_{13}\text{O}_{1,5}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	57,50	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Cu, FeC, Fe_3O_4 , KCl	22,23	21,86	22	42,42
	500	$\text{C}_8\text{N}_8\text{O}_2\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	48,20	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Cu, FeC, Fe_3O_4 , KCl	15,56	14,94	22,5	24,30
	900	$\text{C}_3\text{O}_3\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$ или $\text{C}_3\text{NO}_{2,5}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	35,50	Cu, Fe, FeC, Fe_3O_4 , Cu_2O , KCl	7,72	7,45	32,6	8,92

*Неидентифицированный.

Интересно сравнить данные по потере С и азота для **III** с соответствующими данными для комплексов островной структуры с en – $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [10]. В атмосфере водорода в остатках от обоих этих ДКС при 500 °С содержится $\leq 1\%$ С, а в атмосфере аргона при 900 °С – до 25 % С. В случае **III** содержание С в соответствующих продуктах одного порядка ~ 14 и $\sim 9\%$ соответственно.

Сравнение состава продуктов термолитиза в атмосфере водорода и аргона показывает, что при близких температурах содержание углерода в продуктах термолитиза в атмосфере аргона значительно выше. Состав образующихся продуктов близок к составу при соответствующих температурах на термограммах (например, для **I** $\text{C}_{5,5}\text{N}_{5,5}\text{OCu}_2\text{Fe}$ по термограмме и $\text{C}_5\text{N}_5\text{O}_{1,5}\text{Cu}_2\text{Fe}$ при 430 °С в атмосфере аргона), хотя содержание С при часовой выдержке несколько снижено. Особенно хорошо это соблюдается для соединения **III**.

Полученные результаты позволяют записать ход термического разложения **III** в атмосфере водорода и аргона в виде следующей схемы:



Заключение

Итак, при термическом разложении ДКС, содержащих медь, 1,3-диаминопропан, железо и цианогруппы, в атмосфере воздуха образуются смешанные оксиды ц.и., а в атмосфере водорода и аргона – медь и карбид железа или железо, с примесью оксидов железа. При термолитизе в атмосфере водорода цианогруппы аниона подвергаются гидрированию с образованием аммиака, а большая часть 1,3-диаминопропана выделяется в неизменном виде или в виде продуктов термической деструкции. Можно считать, что различия в структуре ДКС являются причиной несколько различающейся природы твердых продуктов термолитиза **I**, **II** и **III**. Наконец, при термолитизе в нейтральной атмосфере (аргон) происходит восстановление ц.и. за счет координированных лигандов, сопровождаемое также выделением аммиака, происхождение которого может быть связано как с 1,3-диаминопропаном, так и с цианогруппами.

Работа выполнена при финансовой поддержке научной школы В.Т. Калининкова НШ – 1937.2012.3.

Литература

1. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов – предшественников металлических материалов / С.В. Коренев, А.Б. Венедиктов, Ю.В. Шубин и др. // Журн. структ. химии. – 2003. – Т. 44, №1. – С. 58–73.
2. New, multi-dimensional $\text{Cu}(\text{tn})\text{--}[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ cyano-bridged, bimetallic coordination materials ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}$ and $\text{tn} = 1,3\text{-diaminopropane}$) / S. Triki, J. Sala-Pala, F. Thetiot et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – P. 185–199.
3. Two bimetallic layered materials with $\text{Cu}[4]\text{Fe}[3]$ defective cubane units: syntheses, structures and magnetic properties of $\{[\text{Cu}^{2+}(\text{tn})_2][\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]\}_3 \cdot [\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1) and $\{[\text{Cu}^{2+}(\text{tn})_2][\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]\}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) / F. Thetiot, S. Triki, J. Sala-Pala, C.J. Gomez-Garcia // Synthetic Metals. – 2005. – Vol. 153. – P. 477–480.
4. House, D.A. Transitional metal complex with aliphatic Schiff bases. V. Copper(II) and nickel(II) complex of 1,3-propanediamine and their reactions with acetone / D.A. House, N.F. Curtis // J. Amer. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86, no. 2. – P. 223–225.
5. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
6. Atlas of thermoanalytical curves. – Budapest: Acad. Kiado, 1976.
7. О влиянии природы аниона на процесс термолитиза двойных комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, Д.Л. Рогачев, А.Т. Беляевский // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 7. – С. 1110–1115.
8. Превращения координированных лигандов при восстановительном термолитизе некоторых двойных комплексных соединений / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.А. Аведисян, С.В. Икорский // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 788–792.

9. Картоотека JCPDS-ICDD. – 2002.

10. Синтез, свойства и термическое разложение соединений $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева и др. // Коорд. химия. – 2012. – (в печати).

Поступила в редакцию 27 февраля 2012 г.

SYNTHESIS AND THERMAL DECOMPOSITION OF DOUBLE COMPLEX CONTAINING COPPER AND 1,3-DIAMINOPROPANE

The synthesis, properties and thermolysis products of double complex compounds with composition $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cu}(\text{pn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (II) and $[\text{Cu}(\text{pn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KCl}$ (III) (pn – 1,3-diaminopropane) in air, H_2 and Ar atmosphere in range of 150–900 °C have been studied. The products of oxidative thermolysis were metal oxides. By I and II thermolysis in H_2 and Ar obtained Cu^0 and Fe^0 , with admixture of their oxides and FeC. By III thermolysis in H_2 and Ar atmosphere at 200–500 °C the product was $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, but at ≥ 500 °C the products were Cu^0 , FeC and KCl (in Ar atmosphere with Fe and Cu oxides admixture).

Key words: double complex compound, synthesis, thermolysis, composition, product, temperature.

Pechenyuk Sofia Ivanovna – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, ICTREMRM KSC RAS. 26a, «Academic town», Apatity, 184209.

Печенюк София Ивановна – доктор химических наук, профессор, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а.

E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Gosteva Alevtina Nikolaevna – Postgraduate student, ICTREMRM KSC RAS. 26a, «Academic town», Apatity, 184209.

Гостева Алевтина Николаевна – аспирант, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а.

E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Domonov Denis Petrovich – PhD (Chemistry), ICTREMRM KSC RAS. 26a, «Academic town», Apatity, 184209.

Домонов Денис Петрович – кандидат химических наук, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а.

E-mail: domonov@chemy.kolasc.net.ru

Maكارova Tat'yana Iosifovna – leading engineer, ICTREMRM KSC RAS. 26a, «Academic town», Apatity, 184209.

Макарова Татьяна Иосифовна – ведущий инженер, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а.

E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru