

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім.ІВАНА ФРАНКА

**ОЛІЙНИК ЛІЛІАННА ПЕТРІВНА**

УДК 541.4:546.7

**СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НІТРОЗОПЕНТАЦІАНІДНИХ  
КОМПЛЕКСІВ ФЕРУМУ (II) З СКЛАДНИМИ КАТІОНАМИ d-МЕТАЛІВ**

(02.00.01 - неорганічна хімія)

**АВТОРЕФЕРАТ.**

на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Львів-97



00751403 (K)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі загальної хімії Львівського університету "Львівська політехніка"

Науковий керівник - доктор хімічних наук, професор кафедри загальної хімії ДУ"Львівська політехніка"  
**ЧЕРНЯК Борис Іванович**

Науковий консультант - кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної хімії ДУ"Львівська політехніка"  
**ВРЕЦЕНА Наталія Богданівна**

Офіційні опоненти -- доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії Львівського державного університету ім.Ів.Франка  
**МИСЬКІВ Мар'ян Григорович**

(290605, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, Хімічний факультет)  
- кандидат хімічних наук, ст. викл. кафедри біонеорганічної та фізіологічної хімії Львівського медичного університету **МУРАТОВА Лілія Олексіївна**  
(290010, м. Львів, вул. Пекарська, 6)

Провідна установа - Ужгородський державний університет, кафедра аналітичної хімії.  
(294000, м. Ужгород, вул. Горького, 4)

Захист відбудеться "23" згрудня 1997р.  
о 15<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.04.03 по хімічних науках у Львівському державному університеті ім. Івана Франка (290005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6)

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Державного університету ім. Ів. Франка (290602, м. Львів, вул. Драгоманова, 5)

Автореферат розісланий "20" листопада 1997р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Мокра І.Р.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Хімія комплексних сполук завжди викликала у науковців великий інтерес, що зумовлено рівноманітністю будови, властивостей та галузей застосування речовин цього класу. Тісний взаємозв'язок між складом, структурою та властивостями цих сполук, взаємний вплив лігандів та комплексоутворювачів робить їх цікавими об'єктами наукових досліджень, дозволяючи прогнозувати та здійснювати синтези нових координаційних речовин із заздалегідь спланованими властивостями. Серед багаточисленного класу координаційних сполук належне місце займають координаційні ціаніди d-металів. Саме для ціанідних комплексів d-металів характерна велика рівноманітність структур, властивостей, нетрадиційних ступенів окиснення металу-комплексоутворювача та широкий спектр можливостей використання. Вони є каталізаторами вільнорадикальних реакцій, незамінними в електрохімічних процесах. Особливих властивостей набувають координаційні ціаніди d-металів при заміні однієї з  $CN^-$  груп на інші ліганди.

Представниками цього класу сполук є нітропрусид  $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$  та його похідні  $Na_2[Fe(CN)_5L] \cdot nH_2O$ , де  $L = NO_2, NH_3, RNH_2, H_2O$ . Ці речовини характеризуються підвищеною реакційною здатністю, що робить їх цікавими об'єктами досліджень як в теоретичній так і практичній точці зору.

Одним з факторів, що визначає властивість координаційних сполук, є природа зовнішньосферного іону. Взаємний вплив зовнішньої та внутрішньої сфери координаційних сполук, а відтак формування фізико-хімічних властивостей речовин в цілому, є надзвичайно цікавим аспектом дослідження координаційної хімії. В цьому плані перше місце посідають сполуки, у склад яких входить комплексний аніон і комплексний катіон. Наприклад, відомі  $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ ,  $[Co(NH_3)_6][ReF_6]$ ,  $[Ni(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ . Дослідження таких сполук на основі нітропрусиду не велось. Таким чином, синтез та фізико-хімічні дослідження нових нітрозопентаціанідних комплексів Fe(II) в складних катіонах є доволі актуальним, оскільки, дає можливість встановлення взаємного впливу катіонної та аніонної частини комплексів, вивчення їх фізико-хімічних властивостей, а також галузей можливого застосування.

Відомо, що ціаніди d-металів використовуються в якості каталізаторів багатьох хімічних і біохімічних процесів, інгібіторів

корозії металів тощо. В цьому плані, як підтверджено в роботі, актуальним є використання синтезованих комплексів в ролі активаторів процесу полімеризації метилакрилату в емульсії та розчині. На основі цього дослідження показано, що ефективність комплексів, розглянутих сполук пов'язана з ступенем окиснення металу-комплексоутворювача та природою лігандного оточення. Встановлено, що підбираючи ліганди з відповідними донорними властивостями, можна одержати більш ефективний активатор.

Робота вибраного напрямку дослідження пов'язана із затвердженою цільовою програмою кафедри загальної хімії Державного університету "Львівська політехніка". 2.14.2.1 "Синтез і вивчення властивостей ціанідів перехідних металів", яка координується Науковою радою по неорганічній хімії АН Російської Федерації і АН України по проблемі 2.14.2 "Координаційні сполуки".

**Мета роботи:** 1) Синтез нітровоціанідних комплексів Феруму (II) з складними катіонами d-металів типу  $[M(A)_n]^{2+}$ , де  $M-Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , A-аміак, етилендіамін, тіосечовина,  $n=2\div 6$ .

2) Ідентифікація складу, вивчення властивостей синтезованих сполук за допомогою ряду хімічних та фізико-хімічних методів аналізу.

3) Встановлення закономірностей впливу природи складних катіонів і аніонів на ІЧ-спектральні характеристики, термічну стійкість, кінетику термолізу, магнетохімічні та електронно-парамагнітні властивості синтезованих сполук.

**Наукова новизна одержаних результатів.** В дисертаційній роботі вперше синтезовано і вивчено 15 комплексів з складними катіонами d-металів загальною формулою  $[M(A)_n][Fe(CN)_5NO] \cdot mH_2O$ , де A-аміак, етилендіамін, тіосечовина,  $n=2\div 6$ ,  $m=1\div 6$ . Хімічним та рентгенографічним аналізом підтверджено їх хімічну індивідуальність.

- методом ІЧ-спектроскопії показано, що утворення складних катіонів для аміновмісних комплексів здійснюється за рахунок неподіленої пари електронів атома Нітрогену і вільної орбіталі d-металу, а для тіосечовинвмісних катіонів за рахунок донорно-акцепторного зв'язку M-S. Розміщення характеристичної смуги поглинання валентних коливань ціаногрупи залежить від природи лігандів та d-металів як катіону так і аніону;

- термогравіметричним, рентгенографічним та хімічним методами

аналізу вивчено термічну стійкість і механізм термічного розкладу синтезованих комплексів. Встановлено вплив природи катіону на термічну стійкість комплексів. Розраховано кінетичні параметри (енергія активації, ентальпія, передекспонентний множник);

- на основі магнетохімічного дослідження та електронно-парамагнітного резонансу підтверджено число неспарених електронів та ступінь окиснення d-металу катіону та аніону;

- досліджено вплив синтезованих сполук на швидкість полімеризації метилакрилату в емульсії та розчині.

**Практичне значення виконаних досліджень і отриманих результатів.** Отримані при виконанні роботи результати мають вагомое теоретичне і практичне значення для координаційної хімії, методика синтезу вперше синтезованих сполук може бути використана для одержання інших аналогічних комплексів. Встановлені кількісні характеристики окремих стадій термолізу та магнетохімічного дослідження можуть бути використані як довідковий матеріал в спецкурсах та спецпрактикумах з неорганічної і координаційної хімії.

При дослідженні синтезованих комплексів як активаторів полімеризації метилакрилату в емульсії та розчині, виявлено, що комплекс складу  $[\text{NiEn}_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в процесі полімеризації метилакрилату в емульсії проявляє властивості ініціатора та активатора водночас і може бути рекомендований для промислового використання.

**Апробація роботи.** Матеріали дисертації були викладені та обговорені на XIV Українській конференції з неорганічної хімії (Київ, 1996р.), VI науковій конференції "Львівські хімічні читання-97" (Львів, 1997р.)

**Публікації.** Матеріали дисертації представлені в 5 друкованих працях, в тому числі в 3 статтях.

**На захист вноситься:**

1. Результати синтезу нітروпентаціанідних комплексів Феруму (II) з складними катіонами d-металів типу  $[\text{M}(\text{A})_n]^{2+}$ , де M -  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ; A - аміак, етилендіамін, тіосечовина,  $n=2+6$ .

2. Результати хімічних та фізико-хімічних досліджень, які підтверджують склад і властивості синтезованих сполук.

3. Закономірності впливу природи складних катіонів і аніонів на ІЧ-спектральні характеристики, термічну стійкість, кінетику термолізу, магнетохімічні та електронно-парамагнітні властивості синтезованих сполук.

4. Можливість застосування синтезованих сполук при полімеризації метилакрилату в емульсії та розчині.

Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 136 сторінках машинописного тексту, містить 14 рисунків, 18 таблиць, список літератури із 138 найменувань.

**Особистий внесок автора:** Постановка завдання досліджень виконувалася при безпосередній участі автора. Аналіз літературних даних, проведення експериментів та інтерпретація отриманих результатів виконані автором особисто згідно вказівок наукового керівника та консультанта.

Магнетохімічні дослідження проводились в університеті ім. Ів.Франка, на кафедрі неорганічної хімії.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі відображені актуальність, мета, основні завдання, наукова новизна, значення роботи та викладені основні положення, представлені до захисту.

У першому розділі вібрані літературні дані про синтези та фізико-хімічні дослідження координаційних сполук на основі нітрово-пентаціаніду Феруму (II) з катіонами d-металів; проаналізовані їх фізико-хімічні властивості. Показано, що найменш вивченими є координаційні сполуки на основі нітропрусиду з складними катіонами. Обґрунтована доцільність синтезу та дослідження таких сполук з метою встановлення взаємовпливу природи катіонної та аніонної частини комплексів на їх фізико-хімічні властивості.

У другому розділі описано методики експериментального одержання комплексів типу  $[M(A)_n][Fe(CN)_5NO] \cdot mH_2O$ ; M - d-метали  $Co^{2+}$ ;  $Ni^{2+}$ ;  $Mn^{2+}$ ;  $Cu^{2+}$ ;  $Zn^{2+}$ ; A -  $NH_3$ , En, Thio,  $n=2+6$ ,  $m=1+6$ , які полягали в реакціях обміну та нейтралізації.

Вихідними речовинами для синтезу були: нітروпентаціаноферат (II) натрію, нітрозопентаціанофератна(II) кислота та комплекси

d-металів:  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;  $[\text{MEn}_n]\text{Cl}_2$ ;  $[\text{MThio}_n]\text{SO}_4$ ,  
 $n=2+6$ ; M-  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ .

Синтез цільових продуктів здійснювали по єдиній уніфікованій методиці, суть якої полягає в наступному. До концентрованого 0,1M розчину нітроспентаціаноферату (II) натрію при постійному перемішуванні приливали еквівалентну кількість відповідної сполуки, що містила складний комплексний катіон d-металу  $[\text{M}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ . Розчин енергійно перемішували декілька хвилин до початку виділення осаду. Охолоджуючи розчин до кімнатної температури, одержували дрібнокристалічний осад, який після фільтрування і промивання водою висушували у вакуум-ексикаторі декілька годин. Вихід продукту 90%.

Нітроспентаціанідні комплекси Феруму (II) з складними аміновмісними катіонами d-металів були також синтезовані реакцією нейтралізації, виходячи з  $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (pH=4), відповідно попередній методиці.

Сполуки, одержані двома методами, ідентичні за хімічним складом і фізико-хімічними властивостями, стійкі на повітрі, не розчинні у воді, ефірі, ацетоні.

Синтезовані комплекси піддавали елементному аналізу на вміст відповідного d-металу, Карбогену, Нітрогену, води, Феруму.

В третьому розділі наведені методику експериментальних досліджень, за допомогою яких здійснювали їх фізико-хімічне вивчення.

Результати цих досліджень наведені і обговорені в четвертому розділі.

Методом рентгенографічного аналізу підтверджена індивідуальність синтезованих комплексів. Сполуки, де катіонами є  $[\text{CoEn}_3]^{2+}$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ;  $[\text{MnEn}_2]^{2+}$  - рентгеноаморфні.

ІЧ-спектри поглинання є цінним матеріалом для визначення складу комплексних сполук, встановлення координаційної адатності лігандів, характеру їх зв'язку з центральним атомом, а також виявлення взаємовпливу катіонної та аніонної частини синтезованих речовин. З цією метою аналізували найбільш характерні смуги поглинання в ІЧ-спектрах цих комплексів, проводили їх порівняння з ІЧ-спектрами вихідних сполук.

Основні коливальні частоти, знайдені в ІЧ-спектрах синтезованих сполук, наведені в таблицях 1, 2, 3.

Аналізуючи ІЧ-спектри синтезованих комплексів, можна зробити висновок, що заміна зовнішньосферного катіону  $\text{Na}^+$  у нітропрусиді

Таблиця 1  
Віднесення частот коливань (см<sup>-1</sup>) нітросопентаціанідних комплексів Феруму (II) з складними аміновмісними катіонами d-металів.

СПОЛУКА	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{NO})$	$\delta(\text{NOH})$	$\nu(\text{OH})$	Інші частоти
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3250	1125 1280	455	1985	1960	1630	3800 3600	580, 620, 640
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3240	1290	420	2100	1960	1620	3300 3600	570, 625, 640
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3320	1260 1290	410 450	2100	1960	1620	3300 3600	570, 640
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3300	1125 1280	480	2110	1960	1620	3300 3600	575, 620, 640
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3370	1250 1260	420 500	2115	1960	1630	3300 3600	580, 640

Таблиця 2

Віднесення частоти коливань ( $\text{cm}^{-1}$ ) нітросопентаціанідних комплексів Феруму (II):  
з складними з етилендіаміновмісними катіонами d-металів.

СПОЛУКА	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{CEN})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{OH})$	Інші частоти
$[\text{ZnEn}_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3395	1620 1530	1050 1100 1125	550	1980	1960	3595	580, 795
$[\text{NiEn}_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3300	1620 1650 1530	1020 1105 1155	550	1985	1960	3400 3510	570, 835, 847
$[\text{CoEn}_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3300	1620 1650	1102 1170	550	2070	1960	3400 3500	570, 835, 847
$[\text{MnEn}_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3300	1620	1025 1048 1125	410 490	2100	1960	3400 3500	585
$[\text{CuEn}_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3185 3205 3375	1620	1050 1110 1180	425 480 455	2165	1960	3400 3500	540, 890

Таблиця 3  
 Віднесення частот коливань ( $\text{cm}^{-1}$ ) нітروهентаціанідних комплексів Феруму (II) з складними тіосечовиновмісними катіонами d-металів.

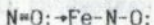
СПОЛУКА	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{N-C-N})$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{OH})$	Інші частоти
$[\text{MnThio}_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3220	1630 1680	1125 1295	1480	627 672 660	2110 2190	1960	3630 3660 3690	450, 520
$[\text{CoThio}_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3300	1640	1128 1295	1490	655 673	2115 2170 2205	1970	3675	440, 455 580
$[\text{NiThio}_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3280	1610	1100 1290	1450	620 665	2090 2150 2190	1950	3370 3390	450, 490
$[\text{CuThio}_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3200	1620	1125 1250 1285	1468	658 638 620	2085 2150 2180	1950	3380 3500	420, 453
$[\text{ZnThio}_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3220	1680 1630	1125 1225 1295	1480	672 660 627	2110	1960	3630 3660 3690	450, 520

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на складний катіон типу  $[\text{M}(\text{A})_n]^{2+}$ , де А-аміак, етилендіамін, тіосечовина,  $\text{M}-\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $n=4-6$  приводить до зростання ефективного іонного радіусу катіону, і відповідно зменшення його потенціалу іонізації, що не сприяє зміцненню розпушуючої електронної пари від атома Нітрогену ціаногрупи до катіону. Це в свою чергу послаблює зв'язок  $\text{C}=\text{N}$ , зменшує його силову константу ( $K_{\text{CN}}$ ), а, відповідно, і зменшує частоту  $\nu(\text{CN})$ . Одночасно спостерігається зростання  $\nu(\text{Fe}-\text{C})$ , що свідчить про зміцнення зв'язку  $\text{CN}$ -груп з іоном комплексоутворювача за рахунок  $\pi$ -дативної взаємодії ( $\text{Fe}+\text{CN}^-$ ).

Таким чином, серед можливих зв'язків іону Феруму з  $\text{CN}$ -групами деяку перевагу набуває  $\pi$ -компонента:



При цьому заповнені  $3d$ - $\pi$  орбіталі Феруму взаємодіють з вакантними орбіталями  $\text{CN}^-$  лігандів, що стабілізує низький ступінь окиснення Феруму  $+2$ . Водночас, стає сприятливою передача металу одного електрона з розпушуючої  $\pi^*$  орбіталі катіона  $\text{NO}^+$ .



Такий перерозподіл електронної густини приводить до збільшення міцності зв'язку Нітрогену з Оксигеном, що веде до зростання  $\nu(\text{NO})$ .

Що стосується катіону амінокомплексу відповідних  $d$ -металів, то там чітко прослідковується збільшення частоти валентних коливань  $\nu(\text{N}-\text{H})$  на  $100\text{cm}^{-1}$ , це свідчить про зміцнення зв'язку  $\text{N}-\text{H}$  в молекулах аміаку, очевидно за рахунок послаблення водневих зв'язків при заміні аніону (наприклад,  $\text{Cl}^-$ ) на складний аніон  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ .

Заміна аніонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  в комплексах  $[\text{MEn}_n]^{2+}$ ,  $\text{M}-\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $n=2+3$  на складний комплексний аніон  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  аналогічно амінокомплексам  $d$ -металів приводить до послаблення водневих зв'язків у етилендіамінових комплексах, що сприяє зміцненню зв'язку  $\text{N}-\text{H}$  та зсуву коливань  $\nu(\text{NH})$  у височастотну область на  $150\text{cm}^{-1}$ . Відповідно і зміщення валентних коливань  $\nu(\text{Me}-\text{N})$  у височастотну область дає підстави стверджувати про зміцнення зв'язку Нітрогену з металом у етилендіамінових комплексах. Для сполук  $[\text{M}(\text{En})_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $m=1+5$ , збільшення радіусу аніону суттєво не впливає на частоту валентних коливань  $\text{CN}$ -групи.

За допомогою ІЧ-спектрів проаналізовано вплив аніону  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  на частоту коливання, а відповідно, і на міцність

зв'язку катіону  $[MThio_n]^{2+}$ ,  $M-Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $n=2,3$ . Виявлено зміщення частоти валентних коливань зв'язку C-S в область нижчих частот, що пояснюється пониженням порядку подвійного зв'язку при координації тіосечовини з d-металами катіону через атом Сульфуру.

Як виняток комплекс  $[ZnThio_2][Fe(CN)_5NO] \cdot 3H_2O$ , для якого в низькочастотній області зміщення смуг  $\nu(C-S)$  не спостерігається, але ймовірно спадання  $\nu(C-S)$  компенсується зростанням  $\nu(C-N)$ .

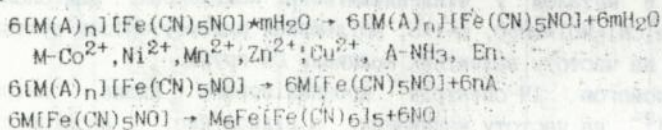
Термогравіметричне дослідження комплексів проводилось з метою встановлення особливостей їх термолізу, обумовленого різною природою складного катіону.

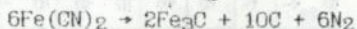
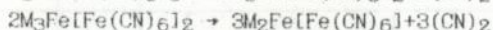
Розпад комплексів  $[M(A)_n][Fe(CN)_5NO] \cdot nH_2O$  протікає в декілька стадій. Перший температурний інтервал 30-190°C характеризується ендоефектом та втратою маси, що відповідає дегідратації комплексів. Другий ендотермічний ефект на дериватограмах комплексів спостерігається в температурному інтервалі 180-300°C, для  $[M(NH_3)_n][Fe(CN)_5NO] \cdot nH_2O$ , що супроводжується втратою маси і характеризує розпад комплексного катіону. Для сполук  $[ME_n][Fe(CN)_5NO] \cdot nH_2O$ ,  $[MThio_n][Fe(CN)_5NO] \cdot nH_2O$  - в області 110 - 450°C проходить розклад комплексного катіону та аніону з відщепленням  $NO^+$ .

Третій стадії розкладу комплексів відповідають окисно-відновні процеси, пов'язані з відщепленням оксиду Нітрогену та частковому виходу металу комплексоутворювача у зовнішню сферу сполуки. За ендоефектом відриву  $NO^+$ -групи в інтервалі температур 350-600°C для  $[M(A)_n][Fe(CN)_5NO] \cdot nH_2O$ , де  $A-NH_3$ ,  $En$  проходить екзотермічне відновлення центрального атома d-металу за рахунок окиснення частини ціаногруп до диціану, який якісно фіксувався в газовій фазі.

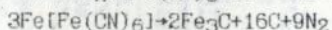
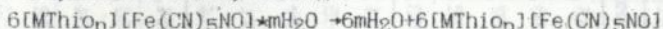
Кінцевою стадією термолізу є розпад ціанідного комплексу на бінарні сполуки, розпад простих ціанідів з утворенням різноманітних кінцевих продуктів термолізу.

В загальному вигляді схема термічного розкладу нітрозопентаціанідних комплексів Fe(II) з аміновмісними та етилендіамінвмісними комплексами d-металів може бути представлена рівняннями:





Процес розкладу комплексів типу  $[M(Thio)_n][Fe(CN)_5NO] \cdot mH_2O$  можна зобразити в такому вигляді:



Thio\* - сумарний склад продуктів розкладу тиосечовини.

Кінетичні параметри (енергія активації, ентальпія  $\Delta H$ , передекспонентний множник  $lgA$ ) для першої стадії розкладу розраховували неізотермічним інтегральним методом Хоровіца-Метцгера. Одержані дані наведені в таблиці 4.

Співставляючи одержані результати термічного розкладу синтезованих сполук з аналогічними даними для вихідних комплексів можна зробити наступні висновки: процес дегідратації для одержаних сполук відбувається в децю нижчому інтервалі, ніж для вихідних аміновмісних катіонних комплексів. Водночас спостерігається зменшення енергії активації та ентальпії цього процесу, (для порівняння  $[CoEn_2ClBr]Cl \cdot 2H_2O$ ,  $E=108 \pm 8 kJ/mol$ ;  $-\Delta H=45,2 \pm 8,4 kJ/mol$ ;  $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ ,  $-\Delta H=218 \pm 75 kJ/mol$ ), що свідчить про необхідність менших енергетичних витрат для утворення активованого комплексу, а це означає збільшення швидкості дегідратації. Ця закономірність пов'язана з заміною простих аніонів  $Cl^-$ ,  $Br^-$  в аміновмісних комплексах на складний  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ . Складний аніон створює слабше електростатичне поле, оскільки менше піддається поляризації, а це приводить до слабшого утримування води, і в цілому, полегшує процес дегідратації.

Низькі величини ентальпій процесу відщеплення молекул аміаку, очевидно вказують на те, що одночасно відбувається процес перебування структури комплексу, який закінчується топомічним синтезом нових координаційних сполук.

В цьому ж розділі проводиться обговорення результатів магнетохімічного та електронно-парамагнітного дослідження синтезованих сполук, на основі яких підтвердили число неспарених електронів d-металу катіону та його ступінь окиснення.

Результати дослідження подані в таблиці 5.

Таблиця 4

Результати розрахунку дериватограм і кінетичні параметри дегідратації комплексів.

СПОЛУКА	Температурний інтервал дегідратації комплексів, °C	E, дегідр. кДж/моль	-ΔH дегідр. кДж/моль	Lg A	Сумарна втрата маси, %	
					експер.	теорет.
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•3H <sub>2</sub> O	40-170	47,99	25,49	4,42	45,90	46,02
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•4H <sub>2</sub> O	30-110	70,57	32,51	7,12	68,00	68,89
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•4H <sub>2</sub> O	40-110	75,02	22,97	8,40	77,30	77,57
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•4H <sub>2</sub> O	40-90	-	-	-	72,20	72,95
[Mn(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•H <sub>2</sub> O	40-80	-	-	-	63,00	62,40
[ZnEn <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•2H <sub>2</sub> O	40-140	32,89	23,90	2,64	64,12	63,50
[CuEn <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•3H <sub>2</sub> O	40-190	114,89	45,89	-	65,00	65,78
[NiEn <sub>3</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•6H <sub>2</sub> O	40-110	45,81	23,22	4,71	77,30	77,57
[CoEn <sub>3</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•H <sub>2</sub> O	40-70	-	-	-	71,90	72,85
[MnEn <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•3H <sub>2</sub> O	30-110	47,63	32,50	4,16	64,00	63,80
[ZnThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•3H <sub>2</sub> O	40-130	60,59	27,82	4,12	54,30	57,47
[CuThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•4H <sub>2</sub> O	130-180					
	30-130	49,98	17,21	5,12	58,30	57,46
	130-140	44,89	14,34	2,97		
[NiThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•6H <sub>2</sub> O	40-190	58,06	25,49	8,40	54,58	58,57
		34,30	13,38	1,73		
[CoThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•6H <sub>2</sub> O	40-140	-	-	-	62,00	62,88
		34,30	13,38	1,73		
[MnThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•2H <sub>2</sub> O	50-140	45,08	25,00	4,23	54,58	53,57

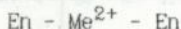
Таблиця 5

Магнітні властивості та значення g-фактора синтезованих сполук.

СПОЛУКА	Ступінь окиснення	Електронна конфігурація	$\chi \cdot 10^6$ см <sup>3</sup> /г	$\mu_{эф.}$ Мб.	$\theta_p$ , К	g-фактор
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·4H <sub>2</sub> O	Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	8,40	2,13	-60	2,13 ± 0,05
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·4H <sub>2</sub> O	Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	14,3	3,28	-30	—
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·4H <sub>2</sub> O	Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	125,2	5,33	20	—
[Mn(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·H <sub>2</sub> O	Mn <sup>2+</sup>	3d <sup>5</sup>	49,1	5,65	-20	2,01 ± 0,05
[CuEn <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·3H <sub>2</sub> O	Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	4,84	1,18	28	2,06 ± 0,05
[NiEn <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·5H <sub>2</sub> O	Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	18,6	3,91	-90	—
[CoEn <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·3H <sub>2</sub> O	Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	20,4	3,22	-13	—
[MnEn <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·3H <sub>2</sub> O	Mn <sup>2+</sup>	3d <sup>5</sup>	2,55	1,15	-30	1,99 ± 0,05
[CuThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·3H <sub>2</sub> O	Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	3,45	1,25	5	2,15 ± 0,05
[NiThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·6H <sub>2</sub> O	Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	15,0	3,02	50	—
[CoThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·6H <sub>2</sub> O	Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	71,5	4,68	90	—
[MnThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·2H <sub>2</sub> O	Mn <sup>2+</sup>	3d <sup>5</sup>	135,3	5,34	60	2,01 ± 0,05

Магнетохімічним та ЕПР дослідженнями було встановлено:

- усі синтезовані комплексні сполуки є парамагнітними, магнітна спротивність яких в температурному інтервалі 77-290К підпорядковуються закону Кюри-Вейса;
- сполука  $[Zn(A)_n][Fe(CN)_5NO] \cdot nH_2O$  є діамагнітна;
- зменшення розміру катіону приводить до зростання абсолютної величини константи Вейса ( $\theta_p$ ), що може характеризувати зростання обмінної взаємодії. В той же час при достатньо великих розмірах катіонів, великий за об'ємом аніон  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$  сильно розштовхує катіони, а це затруднює обмінну взаємодію по ланцюгу Me-A..A-Me.
- для етилендіаміновмісних комплексів, ефективний магнітний момент для іонів одного металу має найменше значення порівняно з комплексами, які містять інші ліганди, що пояснюється природою ліганду - En, який є бідентатним, внаслідок чого утворюється спільна орбіталь в системі



В п'ятому розділі розглядається дослідження синтезованих комплексів при полімеризації метилакрилату в емульсії та розчині.

В результаті цього дослідження виявлено, що деякі із одержаних комплексів проявляють значний активуючий ефект при наявності в системі ініціаторів персульфату амонію та пероксиду бензоїлу. При використанні  $[NiEn_3][Fe(CN)_5] \cdot 5H_2O$ , процес полімеризації проходить у відсутності ініціатора персульфату калію з індукційним періодом 900сек. Отже, комплекс  $[NiEn_3][Fe(CN)_5] \cdot 5H_2O$  проявляє водночас властивості ініціатора та активатора.

Результати досліджень подані в табл.6.

Таблиця 6

Процес полімеризації метилакрилату в присутності комплексів  
 $[MA_n][Fe(CN)_5] \cdot nH_2O$  ( $58 \pm 0,1^\circ C$ ).

СПОЛУКА	Концентрація ініціатора, моль/л	Еміст активатора, моль/л	Індукційний період, сек	Швидкість полімеризації моль·л <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>
$[NiEn_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O^*$	—	$2,74 \cdot 10^{-4}$	900	$1,36 \cdot 10^{-3}$
$[Ni(NH_3)_6][Fe(CN)_5NO] \cdot 4H_2O^*$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$	1800	$1,45 \cdot 10^{-3}$
$[CuEn_2][Fe(CN)_5NO] \cdot 3H_2O^*$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$	3120	$7,5 \cdot 10^{-4}$
$[MnEn_2][Fe(CN)_5NO] \cdot 3H_2O^*$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$3,35 \cdot 10^{-4}$	5400	$7,9 \cdot 10^{-4}$
$[MnThio_2][Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O^*$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$3,25 \cdot 10^{-4}$	6240	$8,1 \cdot 10^{-4}$
$[NiThio_4][Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O^*$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$	1800	$9,9 \cdot 10^{-5}$
без активатора	$6,6 \cdot 10^{-5}$	—	1800	$1,18 \cdot 10^{-3}$
$[NiEn_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O^{**}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$5,48 \cdot 10^{-4}$	7320	$1,4 \cdot 10^{-3}$
$[Ni(NH_3)_6][Fe(CN)_5NO] \cdot 4H_2O^{**}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$5,48 \cdot 10^{-4}$	8700	$2,6 \cdot 10^{-4}$
без активатора	$3,3 \cdot 10^{-5}$	—	5100	$2,7 \cdot 10^{-4}$

\* емульсійна полімеризація при концентрації мономеру 0,8 моль/л, ініціатор-персульфат калію

\*\* полімеризація в розчині бензолу, при концентрації мономеру 0,6 моль/л, ініціатор-пероксид бензолу

## ВИСНОВКИ

1. Вперше синтезовано і вивчено 15 комплексів нітрозопентаціаніду Феруму(II) в складними комплексними катіонами d-металів загальною формулою  $[M(A)_n][Fe(CN)_5NO] \cdot mH_2O$ , де  $M-Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ; A-аміак, етилендіамін, тіосечовина;  $n=2+6$ ,  $m=1+6$ , хімічна індивідуальність яких підтверджена хімічним елементним аналізом та рентгенографічним дослідженнями.

2. На основі ІЧ-спектрів встановлено, що утворення складних катіонів здійснюється за рахунок неподіленої пари електронів атома азоту, тобто M-N, а для тіосечовинних комплексів- M-S. Розміщення характеристичної смуги поглинання валентних коливань ціаногрупи  $\nu(C \equiv N)$  залежить від природи лігандів та d-металів катіону.

3. Методом термогравіметрії та рентгенографії, хімічним аналізом вивчено термічну стійкість і механізм термічного розкладу синтезованих комплексів в інертній атмосфері. Показано, що сполуки розкладаються в декілька стадій:

а) дегідратація комплексу;

б) розклад катіону;

в) розклад аніону з утворенням карбідів Феруму та d-металів.

Доведено, що термічна стійкість комплексів залежить від природи d-металу та ліганду катіону. Встановлено ряд термічної стійкості синтезованих сполук та залежність їх температури розкладу від природи складного катіону.

4. Розраховані кінетичні параметри (енергія активації, ентальпія, передекспонентний множник) процесу дегідратації та відщеплення  $NH_3$ . Показано, що величини енергії активації, ентальпії і передекспонентного множника залежать від складу катіону.

5. На основі магнетохімічного дослідження та електронно-парамагнітного резонансу визначено число неспарених електронів та підтверджена ступінь окиснення катіону d-металу.

7. Вивчений вплив синтезованих сполук на процес полімеризації метилакрилату в емульсії та розчині. Виявлено, що комплекс  $[NiEn_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O$ , в емульсійній полімеризації метилакрилату проявляє властивості ініціатора та активатора, і може бути рекомендований для промислового використання.

**Основний зміст дисертаційної роботи викладений в публікаціях:**

1. Олійник Л.П., Врещена Н.В., Гориленко Ю.К., Черняк В.И. Нитропентаціаноферрати (II), що містять гекса- та тетраамінокомплексні катіони d-металів. //Координаційна хімія, 1997, N4, T.23.-С.269-271.
2. Врещена Н.В., Олійник Л.П., Дячана Г.О.//Синтез, фізико-хімічне дослідження нітропентаціанідів заліза (II) амінокомплексів d-металів та органомісних гетеромолібдатів.//Тези доповідей XIV Українська конференція з неорганічної хімії. Київ, 1996.-С.36.
3. Олійник Л.П., Врещена Н.В.//Тези доповідей VI наукової конференції. "Львівські хімічні читання-97". Львів, 1997.-С.129.
4. Олійник Л.П., Врещена Н.В. ІЧ-спектральне дослідження ціанідних комплексів молібдену (IV) та нітропентаціаніду заліза (II) з етилендіамінвмісними катіонами.//Вісник ДУ"ЛП". Хімія, технологія речовин та їх застосування. 1997. N316.-С.5-7.
5. Олійник Л.П. Комплексоутворення при взаємодії аміакатів деяких d-металів з нітроприсидом.//Вісник ДУ"ЛП". Хімія, технологія речовин та їх застосування. 1997. N316.-С.8-9.

**АНОТАЦІЯ**

Олійник Л.П. Синтез та фізико-хімічні дослідження нітропентаціанідних комплексів Fe(II) з складними катіонами d-металів.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01-неорганічна хімія.- Львівський державний університет ім. І.Франка, Львів, 1997.

Захищається 5 наукових праць, які містять результати синтезу та фізико-хімічних досліджень синтезованих сполук.

Вперше синтезовано та вивчено 15 комплексів нітропентаціаніду Феруму(II) з складними катіонами d-металів типу:  $[M(A)_n][Fe(CN)_5NO] \cdot mH_2O$ ,  $M-Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ;  $A-NH_3$ ,  $En$ ,  $Thio$ ,  $n=2+6$ ,  $m=1+6$ .

Хімічним, рентгенографічним, ІЧ-спектральним, магнетохімічним та електронно-парамагнітним дослідженнями проведено їх всебічне вивчення.

Встановлено спосіб координації аміаку, етилендіаміну та тіосечовини з відповідними d-металами, взаємний вплив на ІЧ-спектральну характеристику природи складного катіону та аніону комплексів. Вивчено термічну стійкість і механізм їх термічного розкладу.

Синтезовані комплекси досліджувались як активатори процесу

полімеризації. Показано, що комплекс  $[NiEn_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O$  проявляє водночас властивості ініціатора та активатора при емульсійній полімеризації метилакрилату.

**Ключові слова:** координаційна хімія, Купрум(II), Нікол(II), Кобальт(II), Манган(II), нітропрусид, аміак, етилендіамін, тіосечовина.

#### АННОТАЦІЯ

Олийник Л.П. Синтез и физико-химические исследования нитрозопентацианидных комплексов Fe(II) со сложными катионами d-металлов.

Дисертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.- Львовский государственный университет им. И.Франка, Львов, 1997.

Защищается 5 научных работ, которые содержат результаты синтеза и физико-химического исследования синтезированных соединений.

Впервые синтезировано и изучено 15 комплексов нитрозопентацианида Ферума(II) со сложными катионами d-металлов состава:  $[M(A)_n][Fe(CN)_5NO] \cdot mH_2O$ , M-  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ; A-  $NH_3$ , En, Thio; n-2÷6, m-1÷6.

Химическим, рентгенографическим, ИК-спектральным, магнетохимическим а также электронно-парамагнитным исследованиями проведено их всестороннее исследование.

Установленный способ координации аммиака, етилендиамина и тиомочевины с соответствующими d-металлами, взаимное влияние на ИК-спектральную характеристику природы сложного катиона и аниона комплексов. Изучена термическая устойчивость и механизм их термического разложения.

Синтезированные комплексы исследовались как активаторы процесса полимеризации. Показано, что комплекс  $[NiEn_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O$  проявляет одновременно свойства инициатора и активатора в емульсионной полимеризации метилакрилата.

**Ключевые слова:** координационная химия, Купрум(II), Никол(II), Кобальт(II), Манган(II), нитрозопентацианид, аммиак, етилендиамин, тиомочевина.

#### SUMMARY

Olijnyk L.P. Synthesis and physical-chemical investigation of nitrozopentacyanide complexes Fe(II) with complicated cations of d-metals. The thesis for Cand. Tech. Sci. degree by specialisation 02.00.01 - inorganic chemistry, Lviv State University, Lviv, 1997.

We present five articles which contains results of synthesis and physical-chemical investigation of synthesised compounds.

For the first time synthesised and studied 15 complexes of nitrozopentacyanide Fe(II) with complicated cations. The careful close physical-chemical investigation by chemical, roentgenography, I.R. spectral, derivatography, electricparamagnetical methods. The way of ammonia, ethylenediamine and thiourea coordination with conformable d-metals, mutual influence on I.R. spectral characteristics of complexes of complicated cation and anion is determined. The thermal stability and mechanism of their thermal decomposition is studied. The Synthesed complexes were investigated as activator of polymerisation process methyl acrylate. It is shown, that  $[NiEn_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O$  develop properties both initiator and activator during emulsion polymerisation.

**Key words:** coordination chemistry, cooper(II), nikel(II), cobalt(II), zinc(II), manganese(II), ammonia, nitrozopentacyanide, ethylendiamine, thiourea.



Підписано до друку **14.11.97**. Формат 60\*84/16. Папір друк. N 1  
Друк офсетн. Умовн. друк. арк. **1,5**. Умовн. фарб. відб. **1,5**.  
Обл. - вид. арк. **1,6**. Тираж **100**. Замовлення **270**.  
Машинно - офсетна лабораторія Львівського держуніверситету  
ім. І. Франка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.



AB 38922

**AB 38922**