

Л. П. Олійник, Н. І. Бернацька, З. М. Комаренська, О. І. Макота, Ю. М. Гринчук
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії,
e-mail: olijnik. lilianna@gmail. com

ТЕРМІЧНИЙ РОЗКЛАД НІТРОЗОПЕНТАЦІАНОФЕРАТУ ЗАЛІЗА(II) ЗІ СКЛАДНИМИ КАТІОНАМИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.015>

Вперше синтезовано і вивчено комплекси нітрозопентаціаніду заліза(II) зі складними катіонами d-металів. Методом диференціально-термічного аналізу досліджено термічну стійкість і механізм термічного розкладу. Вивчено процеси термічного перетворення нітрозопентаціаніду заліза(II) зі складними катіонами d-металів поетапно. Досліджено хімічні перетворення, розраховано деякі кінетичні параметри окремих стадій термолізу. Показано вплив на хід термічних перетворень природи d-металу і складу газової фази. Встановлено, що термічна стійкість і характер термолізу складних біядерних комплексів залежать від способу координації та взаємного розміщення лігандів у координаційній сфері.

Ключові слова: нітрозопентаціаноферат заліза(II), катіони d-металів, диференціально-термічний метод аналізу, тіосечовинні комплекси, нітропрусид натрію.

L. P. Oliynyk, N. L. Bernatska, Z. M. Komarenska, O. I. Makota, Y. M. Hrynychuk
Lviv Polytechnic National University,
Department of Physical, Analytical and General Chemistry

THERMAL SCHEME NITROZOPENTACYANOFERRATE OF IRON(II) WITH COMPLEX CATHIONES

For the first time were synthesized and studied complexes of nitrosopentacyanide of iron(II) with complex cations of d-metals. The processes of thermal transformation of nitrosopentacyanide of iron(II) with complex cations of d-metals were studied. The influence on the course of thermal transformations of the nature of the d-metal and the composition of the gas phase is shown. It was established that the thermal stability and character of the thermolysis of complex binuclear complexes depends on the method of coordination and mutual placement of ligands in the coordination sphere.

Key words: nitrozopentacyanoferrate of iron(II), cations of d-metals, differential-thermal analysis method, thiourea complexes, sodium nitroprusside.

Вступ

Хімія комплексних сполук завжди викликала у науковців великий інтерес, що зумовлено різноманітністю 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 численного класу координаційних сполук належне місце займа-

ють координаційні ціаніди d-металів. Саме для ціанідних комплексів d-металів характерна велика різноманітність структур, властивостей, нетрадиційних ступенів окиснення металу-комплексоутворювача та широкий спектр можливостей використання [1]. 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 натрію $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та його похідні $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де L – NO_2 ,

NH_3 , RNH_2 , H_2O . Ці речовини характеризуються підвищеною реакційною здатністю, що робить їх цікавими об'єктами досліджень як з теоретичної, так і з практичної точки зору. Таким чином, синтез та фізико-хімічні дослідження нових нітрозопентаціанідних комплексів Fe (II) з складними зовнішньосферними катіонами є доволі актуальним, оскільки дає можливість встановлення взаємного впливу катіонної та аніонної частин комплексів, вивчення їх фізико-хімічних властивостей, а також галузей застосування. Відомо, що ціаніди d-металів використовуються в якості каталізаторів багатьох хімічних і біохімічних процесів, інгібіторів корозії металів тощо. Координаційні сполуки, що містять складний комплексний катіон та аніон, досліджені недостатньо, виходячи з цього становить інтерес дослідження фізико-хімічних властивостей складних комплексів.

Інтенсивний розвиток хімії координаційних сполук як самостійної науки визначається, головним чином, направленим синтезом комплексних сполук з початково вказаними властивостями: високостереоселективними каталітичними властивостями в органічному синтезі, біологічними, фізико-механічними та спеціальними експлуатаційними властивостями в окремих галузях.

У роботі [2] описано синтез та вивчено кінетичні параметри термічної деструкції 1,4-фенілдіамін гексаціаноферату(II). В [3] досліджено та синтезовано різнолігандний комплекс Mn(II) з етилендіаміндіантарною кислотою та тіосечовиною. За допомогою методів термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття досліджено спосіб координації іона Mn(II) з функціональними групами edds та thio. Показано, що у різнолігандних комплексах реалізується шести-координаційна псевдооктаедрична будова, в якій центральний атом зв'язаний з атомами азоту та трьома карбоксильними групами молекули комплексону, а також атомом сірки молекули тіосечовини.

Автором [4] вивчено взаємний вплив лігандів, що містять амідні або тіоамідні групи разом з іншими потенційно донорними групами, і аніонів різної природи на склад, будову та властивості комплексів d-металів. Наведено результати вивчення їх хімічного складу, будови та термічної стійкості методами

елементного та рентгенофазного аналізу, спектроскопії ІЧ та дифузного відбиття, термогравіметрії, магнетохімії, кондуктометрії. Вивчено каталітичну активність комплексів у модельній реакції розкладу пероксиду водню. Визначено вплив природи центрального іона, нейтральних лігандів та аніонів солей на склад, будову та властивості синтезованих сполук. Показано, що зміна аніона солі впливає на дентатність ліганда та його здатність до депротонування, міцність зв'язку метал – ліганд, координаційний поліедр, можливість утворення сольватів, термічну стабільність та каталітичні властивості.

В роботі [5] синтезовані та досліджені комплекси Co(II), Ni(II), Cu(II) та Zn(II) октаедричної будови з тридентатними основами Шиффа, які отримують із бензімідазол-2-карбоксальдегіду і тіосемикарбазиду. Серед інших комплексних сполук $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ відміченого раніше координаційного вузла, слід відзначити численні гетероциклічні N-, S-вмісні органічні ліганди: 2-феніл-2-імідазол [6] та інші складні комплексні сполуки [7, 8]. Дещо окремо від зазначених органічних лігандів знаходяться складні амініні ліганди та тіоаміди, як найбільш близькі щодо фізико-хімічних досліджень до досліджених тіоамідів, комплексні сполуки металів [9–12]. Серед величезної кількості відзначених раніше комплексних сполук вражає використання їх як каталітичних систем в багатьох органічних реакціях та технологічних процесах. В літературі практично не приділялося уваги координаційним сполукам, в яких катіон і аніон є комплексами. Тому метою роботи є синтез та вивчення термічної стійкості складних біядерних сполук.

Мета роботи

Диференціально-термічним методом аналізу дослідити термічну стійкість і механізм термічного розкладу складних комплексних сполук. Вивчити процеси їх термічного перетворення постадійно.

Матеріали та методи досліджень

Синтезовані складні комплексні сполуки складу $[\text{M}(\text{Thio})_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, для $\text{M} - \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , $n = 4$; для $\text{M} - \text{Cu}^{2+}$, Zn^{2+} , Mn^{2+} , $n = 2$; $m = 1-6$ за методикою, описаною в роботах [13, 14]. Синтез $[\text{M}(\text{Thio})_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$

проводили наступним чином. До свіжоприготованого розчину $[M(\text{Thio})_n]^{2+}$ концентрацією (0,3M) [13] приливали нітропрурид натрію (0,1M) марки ч. д. а. Одержаний розчин нагрівали на водяній бані протягом 2 год. Після охолодження випадав осад, який відфільтро-

ували, промивали водою, спиртом, ефіром і висушували в вакуумі при температурі 40–60 °C декілька годин. Виділені сполуки – це дрібнокристалічні порошки, які стійкі на повітрі, нерозчинні в воді, ефірі, метанолі, ацетоні.

Таблиця 1

Хімічний склад синтезованих комплексів

Сполука	Вміст (знайдено/розраховано), %				
	Fe	M	N	C	H ₂ O
$[\text{Mn}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,72/12,20	12,30/12,36	31,32/31,32	24,16/24,27	12,08/12,13
$[\text{Cu}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10,83/11,11	14,35/14,13	31,39/30,91	24,22/23,84	12,11/11,92
$[\text{Zn}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	11,81/12,81	14,91/14,87	32,11/32,04	24,77/24,71	8,26/8,24
$[\text{Co}(\text{Thio})_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,68/8,15	12,16/12,47	34,64/35,52	27,22/27,91	3,71/3,81
$[\text{Ni}(\text{Thio})_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,68/8,15	7,96/8,44	26,88/28,52	14,81/15,72	14,81/15,72

Дериватограми знімали на приладі ОД-103 в інтервалі 20–800 °C в атмосфері аргону з мінімальною швидкістю зростання температур 5 град/хв. Наважка сполук – 100 мг. ДТГ1/10, ДТА 1/10.

Результати досліджень та їх обговорення

В [15] описано синтез та деякі фізико-хімічні властивості комплексних сполук складу $[\text{M}(\text{A})_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де $\text{A} = \text{NH}_3$, $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, $n = 2-6$, $m = 1-6$. В [16] подається синтез і результати ІЧ-спектральних, рентгенографічних, магнетохімічних і ЕПР досліджень комплексних сполук складу $[\text{M}(\text{A})_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де $\text{A} = \text{En}$, $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, $n = 2-6$, $m = 1-6$, подано результати вивчення процесу їх термічного розкладу.

Продовжуючи подібні дослідження, були синтезовані комплексні сполуки складу $[\text{M}(\text{Thio})_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, результати рентгенографічного, ІЧ-спектрального, магнетохімічного аналізу. Продовжуючи роботи з дослідження наведених координаційних сполук, ми вивчали процес термічного розкладу сполук $[\text{M}(\text{Thio})_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, для $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$, $n = 4$; для $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $n = 2$, $m = 1-6$ в атмосфері інертного газу (аргону) і на повітрі.

Методом диференціально-термічного аналізу вивчені процеси термічних перетворень нітрозопентаціанідів заліза (II) з складними тіосечовинвмісними катіонами d-металу. Наведено схеми розкладу вказаних комплексів та подано їх дериватограми.

Встановлено, що термічна стійкість і характер термолізу комплексів $[\text{M}(\text{Thio})_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$, $n = 4$; $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $n = 2$, $m = 1-6$ залежить від способу координації і взаємного розміщення лігандів в координаційній сфері. В таблиці подано дериватограми комплексів нітропруриду з тіосечовинними катіонами d-металів.

Досліджено, що термоліз синтезованих сполук може протікати в декілька стадій. Перша стадія – процес дегідратації. Кристалізаційна вода зв'язана з комплексом відносно слабо і тому при нагріванні виділяється першою [16, 17]. Зневоднення комплексних сполук супроводжується для всіх вивчених речовин чітким ендоефектом на кривій ДТА, а також втратою маси зразка в області температур 40–170 °C, що відповідає відщепленню молекул кристалізаційної води, як виняток комплекси $[\text{Ni}(\text{Thio})_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, де температурний інтервал дещо зростає 40–180 °C та $[\text{Mn}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ температурний інтервал 40–190 °C.

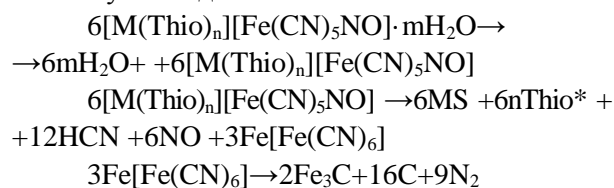
На кривих ДТА синтезованих комплексів в області температур 150–200 °C зареєстровані ендоефекти, які відповідають розкладу тіосечовини, а для $[\text{Ni}(\text{Thio})_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Mn}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ спостерігається накладання дегідратації та розкладу тіосечовини в цій області. При температурі 200–500 °C проходить розклад тіокарбаміду [18]. Глибокі ендоефекти, які помітні на диференціально-термічних кривих комплексів $[\text{M}(\text{Thio})_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ в області високих температур, пов'язані з складним процесом

розкладу зовнішньосферного тіосечовиновмісного катіону. При температурі 400 °С відбувається повний розклад і виділення залишків розкладу тіосечовини. Експериментально знайдена величина загальної втрати маси на цих стадіях добре узгоджена з теоретично розрахованими величинами. Кінцеві продукти розкладу зовнішньосферного катіону, як показує рентгенографічний аналіз, – сульфіді відповідних d-металів (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}), Fe_3C та Fe .

Відомо [16, 17], що розклад аніона $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ проходить при 320–420 °С і завершується утворенням карбиду заліза та заліза при 800 °С. Тому на кривій ДТА спостерігається накладання піків розкладу зовнішньосферного катіона та аніона, а саме виділення NO^+ та HCN , в температурному інтервалі 290–360 °С. Виходячи з цього, можна допустити, що в синтезованих комплексах група NO несе електропозитивний заряд і координована по типу $(\text{M}^{(n-1)+}-\text{N}-\text{O})$. Результати термографічних досліджень корелюють з літературними даними [15–17] і вказують на електропозитивний стан ліганду.

Комплексний аніон $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ розкладається повністю тоді, коли зрівноважиться взаємодія лігандів з центральним

атомом і катіоном зовнішньої сфери. Це проходить тим легше, чим сильніша поляризуюча дія катіона. Процес розкладу можна зобразити в такому вигляді:



Thio^* – сумарний склад продуктів розкладу тіосечовини.

Сильно поляризуюча дія водню сприяє тому, що розпад комплексу з відщепленням HCN іде дуже швидко, тому розклад аніона з утворенням карбідів двовалентного заліза, відбувається вже при 520–600 °С.

На основі викладеного вище матеріалу можна стверджувати, що в загальному вигляді процес термолізу нітрозопентаціаніо комплексів $\text{Fe}(\text{II})$ з складними зовнішньосферними катіонами d-металів можна розділити на такі основні стадії: дегідратація і розклад зовнішньосферного катіона; наступній стадії відповідають окисно-відновні процеси, пов'язані з відщеплення NO^+ і виділення оксиду азоту за рахунок окиснення заліза та частковому виходу металу комплексоутворювача у зовнішню сферу сполуки; розпад ціанідного комплексу з утворенням різноманітних кінцевих продуктів термолізу.

Таблиця 2

Розрахунок дериватограм нітрозопентаціаніду заліза (II)
з тіосечовиновмісними катіонами d-металів

№	Сполука	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %		Продукти виділення	Склад кінцевого залишку
			експ.	теор.		
1	2	3	4	5	6	7
1	$6[\text{Mn}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6[\text{Mn}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] + 12\text{H}_2\text{O}$	40–90	7,80	7,81	$12\text{H}_2\text{O}$	$6[\text{Mn}(\text{Thio})_2] \times [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$
	$6[\text{Mn}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \rightarrow 6\text{MnS} + 12\text{Thio}^* + 6\text{NO} + 12\text{HCN} + 3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	190–420	38,00	37,03	$12\text{Thio}^* + 6\text{NO} + 12\text{HCN}$	$6\text{MnS} + 3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
	$3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 16\text{C} + 9\text{N}_2$	420–643	9,05	9,20	9N_2	$\text{Fe}_3\text{C} + 16\text{C}$
			54,58	53,67		
2	$6[\text{Zn}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6[\text{Zn}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] + 18\text{H}_2\text{O}$	40–140	11,50	10,69	$18\text{H}_2\text{O}$	$6[\text{Zn}(\text{Thio})_2] \times [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$
	$6[\text{Zn}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \rightarrow 6\text{ZnS} + 12\text{Thio}^* + 6\text{NO} + 12\text{HCN} + 3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	140–420	38,00	33,66	$12\text{Thio}^* + 6\text{NO} + 12\text{HCN}$	$6\text{ZnS} + 3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
	$3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 16\text{C} + 9\text{N}_2$	420–560	9,05	9,32	9N_2	$\text{Fe}_3\text{C} + 16\text{C}$
			54,58	53,67		

1	2	3	4	5	6	7
3	$6[\text{Co}(\text{Thio})_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6[\text{Co}(\text{Thio})_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] + 36\text{H}_2\text{O}$	50-140	15,00	15,70	36H ₂ O	$6[\text{Co}(\text{Thio})_4] \times [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$
	$6[\text{Co}(\text{Thio})_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \rightarrow 6\text{CoS} + 24\text{Thio}^* + 6\text{NO} + 24\text{HCN} + 3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	190-500	45,00	45,12	24Thio* + 6NO + 24HCN	6CoS + 3Fe[Fe(CN) ₆]
	$3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 16\text{C} + 9\text{N}_2$	500-522	2,00	2,06	9N ₂	Fe ₃ C + 16C
4	$6[\text{Ni}(\text{Thio})_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6[\text{Ni}(\text{Thio})_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] + 36\text{H}_2\text{O}$	40-180	14,00	15,70	36H ₂ O	$6[\text{Ni}(\text{Thio})_4] \times [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$
	$6[\text{Ni}(\text{Thio})_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \rightarrow 6\text{NiS} + 24\text{Thio}^* + 6\text{NO} + 24\text{HCN} + 3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	180-600	37,00	45,12	24Thio* + 6NO + 24HCN	6NiS + 3Fe[Fe(CN) ₆]
	$3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 16\text{C} + 9\text{N}_2$	600-685	2,00	2,06	9N ₂	Fe ₃ C + 16C
5	$6[\text{Cu}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6[\text{Cu}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] + 24\text{H}_2\text{O}$	40-170	15,80	17,20	24H ₂ O	$6[\text{Cu}(\text{Thio})_2] \times [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$
	$6[\text{Cu}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \rightarrow 6\text{CuS} + 12\text{Thio}^* + 6\text{NO} + 12\text{HCN} + 3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	170-460	34,00	32,56	12Thio* + 6NO + 12HCN	6CuS + 3Fe[Fe(CN) ₆]
	$3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 16\text{C} + 9\text{N}_2$	460-812	8,50	7,77	9N ₂	Fe ₃ C + 16C
			62,00	62,88		
			63,50	64,60		
			58,30	57,46		

Математична обробка результатів ДТА неізотермічним інтегральним методом Хоровіца-Метцгера [19] дозволила одержати деякі кінетичні параметри реакцій дегідратації

синтезованих комплексів. Розраховані енергія активації, передекспонентний множник та ентальпія методикою [16–18] наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Кінетичні параметри дегідратації комплексів

Сполуки	Температурний інтервал дегідратації комплексів, °C	E, дегідр, кДж/моль	-ΔH, дегідр, кДж/моль	lgA	Сумарна втрата маси, %	
					Експер.	Теорет.
$[\text{Zn}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	40–130 130–180	60,59	27,82	4,12	54,30	57,47
$[\text{Cu}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30–130 130–140	49,98 44,89	17,21 14,34	5,12 2,97	58,30	57,46
$[\text{Ni}(\text{Thio})_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40–190	58,06 34,30	25,49 13,38	8,40 1,73	54,58	53,57
$[\text{Co}(\text{Thio})_4][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40–140	–	–	–	62,00	62,88
$[\text{Mn}(\text{Thio})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50–140	45,08	25,00	4,23	54,58	53,67

Зіставляючи одержані результати термічного розкладу з аналогічними даними для вихідних комплексів, можна зробити наступні висновки: процес дегідратації для одержаних сполук відбувається в дещо нижчому температурному інтервалі, ніж для вихідних катіонних комплексів. Так, для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ тдегідр. 70–160 °C, для $[\text{CoEn}_2\text{ClBr}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

тдегідр. 75–120 °C, $\text{MCl}_3 \cdot 25\text{CS} (\text{NH}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тдегідр. 80–100 °C. Водночас спостерігається зменшення енергії активації та ентальпії цього процесу $[\text{CoEn}_2\text{ClBr}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, E=108 кДж/моль, ΔH=45,2 кДж/моль, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ΔH=218 кДж/моль [16, 17].

Зменшення енергії активації 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^- на складний $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Складний аніон створює слабше електростатичне поле, оскільки менше піддається поляризації, а це приводить до слабшого утримування води, і в цілому, полегшує процес дегідратації.

Висновки

Синтезовані комплексні сполуки складу $[\text{M}(\text{Thio})_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, для $\text{M} - \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , $n=4$; для Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , $n = 2$; $m=1-6$. Методом термографії та рентгенографії, хімічним аналізом вивчено термічну стійкість і механізм термічного розкладу синтезованих комплексів в інертній атмосфері. Показано, що сполуки розкладаються в декілька стадій: дегідратація і розклад зовнішньосферного катіона; розклад аніона з утворенням карбідів заліза та d-металів. Доведено, що термічна стійкість комплексів залежить від природи d-металу та ліганду катіона. Встановлено ряд термічної стійкості синтезованих сполук та залежність їх температури розкладу від природи складного катіона.

Розраховані кінетичні параметри (енергія активації, ентальпія, передекспонентний множник) процесу дегідратації. Показано, що величини енергії активації, ентальпії, передекспонентного множника залежать від складу катіона та аніона.

Література

1. Jaheon Kim, Banglin Chen, Theresa M. Reineke, Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, David B. Moler, Michael O'Keeffe, and Omar M. Yaghi (2001) Assembly of Metal–Organic Frameworks from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures *J. Am. Chem. Soc.*, 123(34), 8239–8247. doi: 10.1021/ja010825o
2. Семенишин Д. И., Кочубей В. В., Борова О. Я., Возняк З. Р. (2003). Кинетические параметры термической деструкции 1,4-фенилдиамин гексацианоферата (II). *Коорд. химия*. Т. 29, № 3. 209–212.
3. Трунова Е. К., Роговцов А. А., Мазуренко Е. А., Макотрик Т. А. (2003) Исследование твердых комплексов марганца (II) с этилендиаминдиантарной кислотой и тиомочевинной. *Укр. хим. журн.* 69, № 9. 3–7.
4. Кокшарова Т. В. (2013). *Взаємний вплив амідних і тиоамідних лігандів та аніонів на структуру та властивості координаційних сполук 3d-металів*. (автореф. дис. ... д-ра хім. наук: 02.00.01) НАН України, Фіз.-хім. ін-т ім. О. В. Богатського. – О. (Одеса).
5. Nair M. S, Joseyphus R S. (2008). Synthesis and characterization of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes of tridentate Schiff base derived from vanillin and DL-alpha-aminobutyric acid. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* Sep; 70(4):749–53. doi:10.1016/j.saa.2007.09.006
6. Khlood S. Abou-Melha. (2008). Octahedral Co (II) and Ni (II) complexes of Schiff bases, semicarbazone and thiosemicarbazone, synthesis, biological, spectral, and thermal studies. *Journal of Coordination Chemistry* Volume 61, -Issue 13. 2053-2067. https://doi.org/10.1080/00958970701862167
7. Hossain Md. Saddam, Zakaria C. M., Kudrat-E-Zahan Md. and Zaman B. (2017). Synthesis, Spectral and Thermal Characterization of Cu(II) Complexes with two New Schiff Base Ligand towards Potential Biological Application. *Pelagia Research Library Der Chemica Sinica*, 8(3):380–392.
8. Patel K. N., Patel N. H., Patel K. M. & M. N. Patel (2000). Synthesis and Characterization of Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) Mixed-Ligand Complexes. *Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 30(5), 921-930. doi.org/10.1080/00945710009351809.
9. Singh K., Barwa M. S, Tyagi P. (2007). Synthesis and characterization of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with Schiff base derived from 4-amino-3-mercapto-6-methyl-5-oxo-1,2,4-triazine. *Eur J Med Chem.* 42(3),394-402.
10. Nick C. Polfer, Jos Oomens, David T. Moore, Gert von Helden, Gerard Meijer, and Robert C. Dunbar. (2006). Infrared Spectroscopy of Phenylalanine Ag(I) and Zn(II) Complexes in the Gas Phase *J. Am. Chem. Soc.*, 128(2), 517–525. doi:10.1021/ja0549291
11. Кутырева М. П., Улахович Н. А., Старикова М. С., Мухаметзянова А. Р. (2006). *Состояние окисления кобальта в комплексных соединениях с N-(тио) фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами по данным циклической вольтамперометрии. Электрохимия органических соединений: Тезисы докладов 16 Всероссийского совещания по электрохимии органических соединений “ЭХОС-2006”, Новочеркасск, Новочеркасск: ТЕМП.*
12. Kurokawa Hideki, Matsuda Michico, Fujii Kenji (2007). Bis (imino) pyridine iron and cobalt complexes immobilized into interlayer space of fluorotetrasilic mica: Highly active heterogeneous catalysts for polymerization of ethylene *Chem. Lett.* 36(8). 1004-1005.
13. Скопенко В. В, Зуб В. Я. (2003) *Практикум з координаційної хімії*. Київ: Вид. КНУ.
14. Олійник Л. П., Врецена Н. Б. (2006). Синтез и физико-химические исследования биядерных соединений состава $[\text{M}(\text{Thio})_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ *Український хімічний журнал*. Т. 72. № 10. 75–78.

15. Олийнык Л. П., Врецена Н. Б., Гориленко Ю. К., Черняк Б. И. (1997). Нитропентацианоферраты (II), содержащие гекса- и тетраминокомплексные катионы некоторых d-металлов. *Координационная химия*. Т. 23. – № 4. 269–275.

16. Олийнык Л. П. Врецена Н. Б. (2010) Вивчення процесу термолізу комплексних сполук $[M(En)_n][Fe(CN)_5NO] \cdot mH_2O$, М – Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} . *Вопросы химии и химической технологии*. № 4. 116–118.

17. Врецена Н. Б., Олийнык Л. П., Борова О. Я. (1999). Изучение процесса термического разложения нитрозопентацианидных комплексов железа (II) со сложными катионами. *Журнал общей химии*. Т. 69. – Вып. 4.

18. Horowitz H. H., Metzger G. A. (1993) A new analysis of thermogravimetric traces *Anal. Chem.* Vol. 35, No. 10. 1464–1468.

19. Кукушкин Ю. Н., Буданова В. Ф., Седанова Г. Н. (1981) *Термические превращения координационных соединений в твердой фазе*. Ленинград: Изд. ЛГУ.