

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.07:547.831+543.226

## ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ОКСИХИНОЛИНАТОВ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ И ИХ АДДУКТОВ С ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

Ж. Н. Бублик, Е. А. Мазуренко, С. В. Волков, Н. В. Герасименко

Оксихинолинаты ряда металлов достаточно термически стабильны, однако обладают низкой летучестью, что затрудняет их использование для газовой хроматографии или газофазных реакций [1, 2]. Одной из возможных причин низкой летучести оксихинолинатов 3d-металлов, образующих координационно-ненасыщенные хелаты, может быть способность к дополнительной гидратации или полимеризации таких комплексов, переходящих при нагревании в малолетучие гидроксо- или оксосоединения.

При исследовании  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов установлено, что образование их аддуктов с органическими донорными молекулами приводит к повышению термостабильности, а также к увеличению упругости пара таких соединений [3—5]. Поэтому интересно было проследить изменение летучести и термостабильности оксихинолинатов 3d-металлов при образовании их аддуктов, а именно при замене в них гидратной воды на молекулы донорных растворителей.

Нами были синтезированы оксихинолинаты Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) в виде кристаллогидратов по известным методикам [2, 6]. Аддукты этих хелатов с диметилформамидом (ДМФА) и тетрагидрофураном (ТГФ) получены добавлением избытка донорного растворителя к синтезированным оксихинолинатам. Смесь отстаивали в течение трех часов, промывали водой и охлажденным *n*-пентаном и сушили на воздухе двое суток. Полученные соединения перекристаллизовывали из смеси хлороформ — гексан, сушили на воздухе, а затем в экскаторе над  $P_2O_5$  и парафином для удаления остатков воды и органических растворителей. По данным элементного анализа, состав полученных аддуктов соответствовал формуле  $M(Ox)_2 \cdot 2D$ , где  $M$  — металл,  $Ox$  — 8-оксихинолин;  $D$  — диметилформамид или тетрагидрофуран (табл. 1).

Для подтверждения аддуктообразования регистрировали ИК-спектры суспензий порошков аддуктов в вазелиновом масле на прибо-

Таблица 1

Элементный анализ аддуктов оксихинолинатов Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) с ДМФА и ТГФ

Соединение	M		C		H		N	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
Mn(Ox) <sub>2</sub> · 2ТГФ	11,38	11,27	64,28	64,06	5,32	5,78	2,99	2,87
Mn(Ox) <sub>2</sub> · 2ДМФА	11,16	11,22	59,18	58,93	5,41	5,35	11,61	11,45
Co(Ox) <sub>2</sub> · 2ТГФ	12,07	11,99	63,81	63,54	5,92	5,73	2,78	2,81
Co(Ox) <sub>2</sub> · 2ДМФА	11,82	11,94	58,57	58,41	5,21	5,30	11,48	11,35
Ni(Ox) <sub>2</sub> · 2ТГФ	11,76	11,95	63,78	63,57	5,85	5,74	2,61	2,85
Ni(Ox) <sub>2</sub> · 2ДМФА	11,69	11,90	58,63	58,44	5,46	5,31	11,48	11,36
Cu(Ox) <sub>2</sub> · 2ТГФ	12,63	12,81	63,08	62,95	5,49	5,68	2,74	2,92
Cu(Ox) <sub>2</sub> · 2ДМФА	12,58	12,76	57,99	57,91	5,31	5,26	11,32	11,24

ре UR-20 в диапазоне частот 400—1800 см<sup>-1</sup>. О координации донорных молекул ТГФ и ДМФА судили по смещению ИК-полос валентных колебаний связей М—О и С—О. Для аддуктов оксихинолинатов изучаемых металлов наблюдалась тенденция к смещению максимумов их полос поглощения в более коротковолновую область, а также дополнительные полосы спектра, что свидетельствует о координации донорных молекул ТГФ и ДМФА с образованием аддуктов (табл. 2). Отнесение частот проводили согласно литературным данным [7, 8].

Термическую стабильность аддуктов и оксихинолинатных комплексов изучали с помощью термического анализа на дериватографе Q-1500 Д фирмы МОМ (Венгрия) в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 10 град/мин в температурном интервале 25—500° с использованием весов непрерывного взвешивания (навески величиной 100—150 мг). Были сняты дериватограммы оксихинолинатов Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и их аддуктов с тетрагидрофураном и диметилформамидом. Температуры плавления измеряли в отдельных опытах на приборе ПТП. Исходя из данных термического анализа, мы установили, что оксихинолинаты исследуемых 3d-металлов и их аддукты с ТГФ и ДМФА термоустойчивы до 300—350°, однако летучесть их при нагревании на воздухе мала. Незначительная сублимация идет одновременно с процессом окисления исследуемых соединений. Убыль массы исследуемых оксихинолинатов металлов и их аддуктов с ТГФ и ДМФА при нагревании до 400° составляет 25—45 %, что свидетельствует о их малой летучести на воздухе (рис. 1, 2). Оксихинолинатные комплексы Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и их аддукты с водой, диметилформамидом и тетрагидрофураном плавятся при температурах, превышающих 300°, предварительно отщепляя молекулы воды или донорного лиганда.

Таблица 2  
Частоты колебаний и их отнесение для оксихинолинатов Mn(II), Ni(II)  
с ДМФА и ТГФ

Mn(Ox) <sub>2</sub>	Mn(Ox) <sub>2</sub> · 2ТГФ	Mn(Ox) <sub>2</sub> · 2ДМФА	Ni(Ox) <sub>2</sub>	Ni(Ox) <sub>2</sub> · 2ТГФ	Ni(Ox) <sub>2</sub> · 2ДМФА	Ox	ДМФА	ТГФ	Отнесение
—	—	—	470	460	460	475	—	—	v(M—O)
510	505	505	530	510	510	550	—	—	
	565	505							
570	590	590	—	570	570	575	—	—	v(M—O)
—	607	605	—	615	610				$\sigma$ цикла + v(M—O) +
				630	625				+ v(M—N)
653	650	650	650	650	650	645	667	—	
1035	1040	1040	1035	1030	1030	1070	1063	1020	$\sigma$ цикла + v(C—N) +
1115	1070	1070	1070	1060	1065	1105	1090	1080	+ r(CH <sub>3</sub> ) + r(C—O)
1170	1115								
	1140	1115							
	1175	1145	1120	1120	1120	1180	1153	1175	
			1175	1180	1160	1160	1250		
1330	1330	1330	1340	1225	1340	1395	1380	1380	$\sigma$ (C—H) + $\sigma$ (CH <sub>3</sub> ) +
1385	1375	1385	—	1400	1400	1420	1435	1470	+ $\sigma$ цикла + v(C—O)
	1400	1400	1420	1425	1425	1480	—	—	
1480	1425	1425	1485	1478	1475		—	—	
	1475	1475							
1515	1510	1510	1515	1510	1510	1510	1528		$\sigma$ цикла + v(C—O)
1585	1580	1585	1585	1585	1585	1595		—	
1650	1605	1615	1650	1635	1620		1662	—	
1720	1615	1670	1715	1650	1670		1675		

В ИК-спектрах образцов оксихинолинатов, выдержанных при температуре дегидратации в течение 30 мин, отсутствуют полосы поглощения воды и они идентичны ИК-спектрам соответствующих оксихинолинатов металлов, полученных из аддуктов при температуре отщепления дополнительного лиганда — ТГФ и ДМФА. Следовательно,

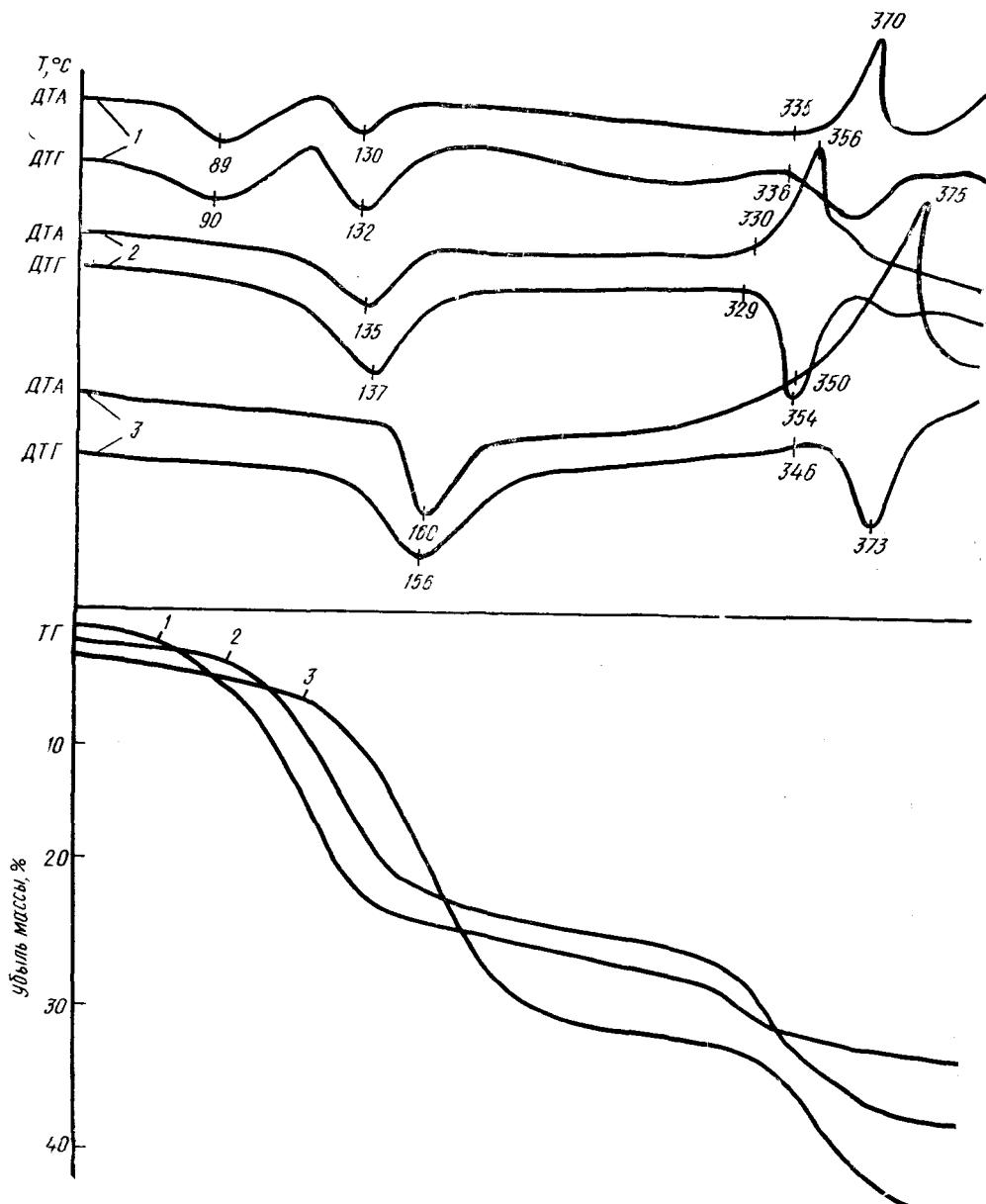


Рис. 1. Дериватограмма соединений никеля: 1 —  $\text{Ni}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{Ni}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{TGF}$ ; 3 —  $\text{Ni}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{DMFA}$ .

после отщепления молекул воды или ТГФ и ДМФА образуются соединения, отвечающие составу  $M(\text{Ox})_2$  (где  $M$  — ион металла;  $\text{Ox}$  — оксихинолин). Так,  $\text{Mn}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  дегидратируется при  $117^\circ$  с образованием безводного хелата, аддукт  $\text{Mn}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{TGF}$  одностадийно отщепляет две молекулы тетрагидрофурана при  $115^\circ$ ,  $\text{Mn}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{DMFA}$  отщепляет диметилформамид при  $125^\circ$ . Элементный анализ этих соединений после нагревания до указанных температур с 30-минутным выдерживанием образцов в изотермическом режиме при температурах отщепления донорных молекул подтверждает образование соединения

$\text{Mn}(\text{Ox})_2$ . Найдено, %: Mn 15,85; C 62,79; H 3,52. Вычислено, %: Mn 16,04; C 63,01; H 3,69.

Соединение  $\text{Ni}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  дегидратируется в две стадии, полностью отщепляя воду при  $130^\circ$ , аддукт  $\text{Ni}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{TГФ}$  теряет две молекулы тетрагидрофурана при  $135^\circ$ ,  $\text{Ni}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$  отщепляет диме-

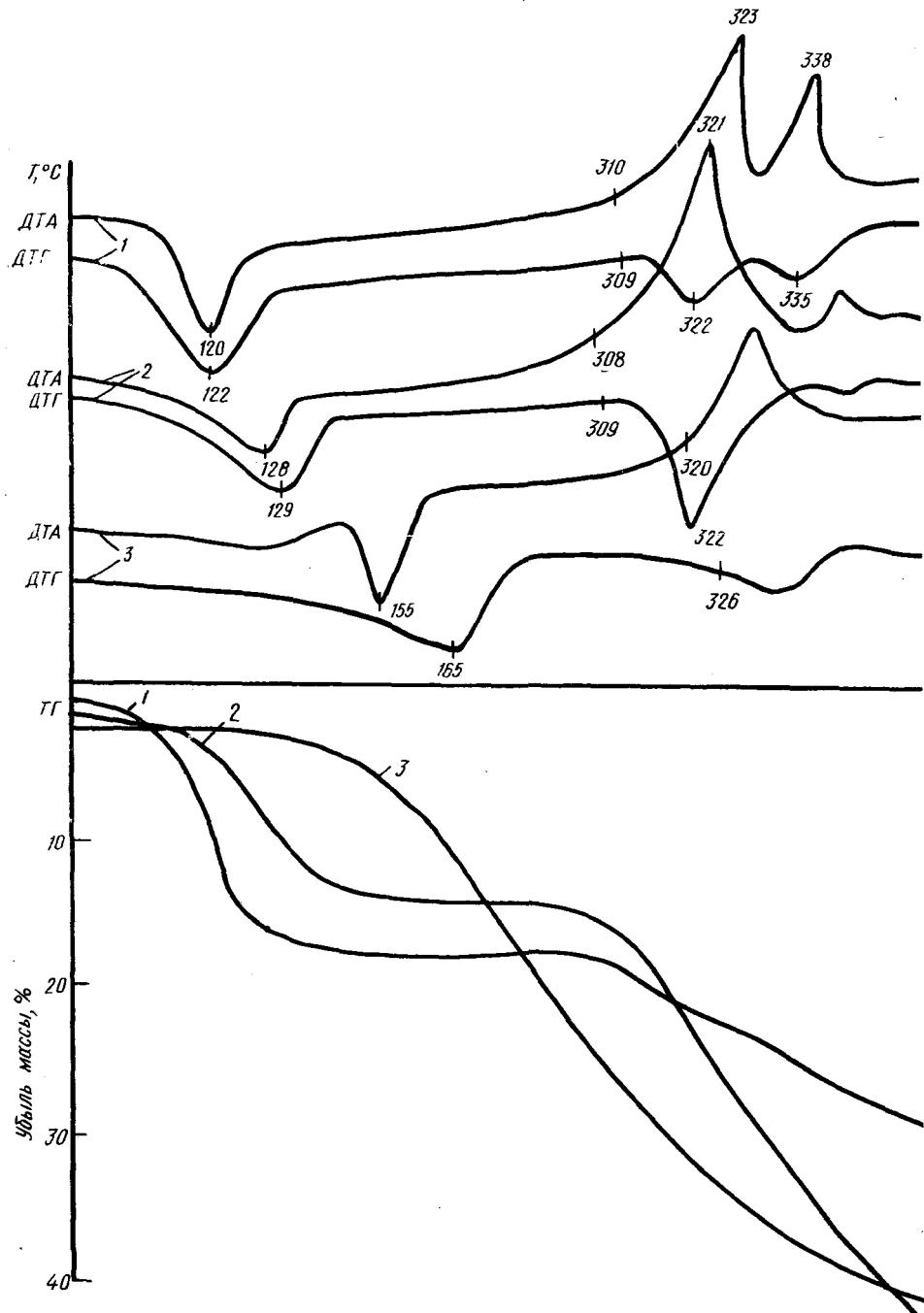


Рис. 2. Дериватограмма соединений кобальта: 1 —  $\text{Co}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{Co}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{TГФ}$ ; 3 —  $\text{Co}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ .

тилформамид при  $160^\circ$ . Соединения никеля после отщепления донорных молекул растворителя образуют  $\text{Ni}(\text{Ox})_2$ . Найдено, %: Ni 17,03; C 62,46; H 3,29. Вычислено, %: Ni 16,92; C 62,32; H 3,46.

Соединения Co(II), Cu(II) после удаления дополнительных лигандов аналогично образуют  $\text{Co}(\text{Ox})_2$  и  $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ . Так, для  $\text{Co}(\text{Ox})_2$

Таблица 3  
Термическая устойчивость ( $T$ , °C) оксихинолинатов 3d-металлов и их аддуктов с  $H_2O$ , ТГФ и ДМФА

Процесс	Cu	Co	Mn	Ni	Лиганд
Дегидратация	70	120	117	130	$H_2O$
Десольватация лиганда (ТГФ, ДМФА)	67 90	128 155	115 125	135 160	ТГФ ДМФА
Сублимация комплекса	—	325±10	—	340±10	—
Разложение комплекса	300±5	317±5	315±5	340±10	—

найдено, %: Co 16,81; C 62,47; H 3,54; вычислено, %: Co 16,98; C 62,28; H 3,46. Для  $Cu(Ox)_2$  найдено, %: Cu 18,15; C 61,62; H 3,49; вычислено, %: Cu 18,07; C 61,47; H 3,41.

Как видно из табл. 3, оксихинолинаты металлов и их аддукты довольно легко отщепляют дополнительно координирующиеся молекулы  $H_2O$ , ТГФ, ДМФА, причем ДМФА и ТГФ отщепляются при нагревании почти при тех же условиях, что и вода. Наиболее легко дополнительный лиганд теряет медь, наиболееочно удерживает его никель. Термическая стабильность оксихинолинатов металлов и их аддуктов с  $H_2O$ , ТГФ, ДМФА возрастает в ряду  $Cu < Mn \leqslant Co < Ni$ , в котором, за исключением соединений меди, наблюдается корреляция между устойчивостью оксихинолинатных комплексов [9] и их термической стабильностью.

На основании данных рис. 1, 2 и табл. 3 можно заключить, что исследуемые оксихинолинаты металлов и их аддукты с ТГФ и ДМФА обладают незначительной летучестью на воздухе. Природа металла заметно влияет на термическую стабильность оксихинолинатов и их аддуктов. Так, соединения меди менее термостабильны, чем соединения никеля. Процесс дегидратации и отщепления донорного растворителя коррелирует с процессом разложения комплексов и их аддуктов: чем легче отщепляет аддукт воду или донорный растворитель, тем он менее термоустойчив в форме комплекса. Все оксихинолинаты и их аддукты окисляются на воздухе при температуре около 300°, они мало-летучи, что делает их малопригодными для использования в газотранспортных реакциях.

1. Borrel M., Paris R. Thermogravimetric analysis of the principal metallic compounds of 8-hydroxyquinoline.—Anal. chim. acta, 1950, 4, p. 267—285.
2. Charles R. G., Langer A. J. Heat stabilities and volatilities of metal chelates derived from 8-hydroxyquinoline.—J. Phys. Chem., 1959, 63, p. 603—605.
3. Jacquemet P., Thomas G. Chromatographic en phas des complexes meates de nickel (II) et cobalt (II) avec la trifluoroacetylacetone et la dimethylformamide.—Bull. Soc. chim. France, 1971, 2, N 2, p. 702—705.
4. Мазуренко Е. А., Бублик Ж. Н., Волков С. В. Влияние природы заместителей в  $\beta$ -дикетонатах на их термодинамические характеристики.—В кн.: Строение, свойства и применение  $\beta$ -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 119—122.
5. Мазуренко Е. А., Бублик Ж. Н., Волков С. В. Термическая стабильность аддуктов фторированных  $\beta$ -дикетонатов марганца (II), кобальта (II), меди (II) с пиридином и диметилформамидом.—Укр. хим. журн., 1979, 45, № 7, с. 591—596.
6. Пилипенко А. Т. Органические реагенты в неорганическом синтезе.—Киев : Вышш. шк., 1972.—216 с.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.—М. : Мир, 1976.—541 с.
8. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений.—М. : Мир, 1966.—411 с.
9. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестабильности комплексных соединений.—М. : Изд-во АН СССР, 1959.—206 с.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,  
Киев

Поступила 21.06.84