

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИС(ϵ -КАПРОЛАКТАМИЯ)-ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТА(III) ТРИ(ϵ -КАПРОЛАКТАМ)СОЛЬВАТА

Е.В.Черкасова, Ю.Ф.Патраков, Б.Г.Трясунов, Т.Г.Черкасова, Э.С.Татарина

Термогравиметрическим, рентгенофазовым, ИК спектроскопическим и масс-спектрометрическим методами исследованы процессы термоллиза на воздухе и в инертной атмосфере комплекса состава $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$. Определены составы газообразных и твердых продуктов термического разложения. Обнаружен обратимый термохромный эффект при нагревании вещества до 85 °С.

ВВЕДЕНИЕ

Термоиндикаторные устройства, используемые для визуального контроля теплового режима, содержат термочувствительные пигменты, являющиеся в большинстве своем координационными соединениями переходных металлов [1-4]. Обнаружено, что моногидрат комплекса гекса(изотиоцианато)хромата(III) 2 – аминопиридиния состава $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ является обратимым термочувствительным пигментом, изменяющим окраску при 80 °С [5].

Ранее нами сообщалось о синтезе и кристаллической структуре трис(ϵ -капролактамия)гекса(изотиоцианато)хромата(III) три(ϵ -капролактама)сольвата $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})(\text{I})$ [6]. Несмотря на то, что ϵ -капролактама является крупнотоннажным продуктом химической промышленности, соединение I является единственным представителем комплексов ϵ -капролактамия в Кембриджском банке структурных данных, что, по-видимому, связано с конформационной гибкостью семичленного цикла молекулы $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ и, как следствие, тенденции к сильной разупорядоченности в кристалле.

Целью данной работы являлось изучение процессов термоллиза соединения I на воздухе и в инертной атмосфере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термоллиз комплекса I на воздухе изучен на дериватографе Q-1500 Д с эталоном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 20-1000 °С при скорости нагревания 5 град/мин. ИК спектры продуктов термоллиза сняты на инфракрасном Фурье-спектрометре System-2000 фирмы Perkin-Elmer в области 400-4000 cm^{-1} в матрице KBr. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3М на CuK_α - излу-

чении. Термическое исследование соединения I в инертной атмосфере гелия при нагревании со скоростью 5 град/мин и масс-спектральный анализ состава газовой фазы при разложении вещества I проведен на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 409 PG/PC Luxx^R, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром Aeolos.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс I представляет собой светлосиреневый мелкокристаллический порошок, по растворимости в воде (0,025 моль/дм³) относится к малорастворимым веществам.

Для интерпретации процессов термического разложения в инертной атмосфере гелия комплекса I сняты кривые термического разложения ϵ -капролактама и соединения состава $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При нагревании $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ на кривой ДТА наблюдается два эффекта: первый при 69 °С, не сопровождающийся потерей массы образца, соответствует плавлению вещества, второй при 262 °С отражает процесс кипения в результате которого происходит полная потеря массы.

Процессы термоллиза $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия характеризуются рядом эффектов на кривых ДТА, ДТГ и ТГ. Вначале происходит ступенчатое отщепление молекул воды. При 200 °С потеря массы составляет 9,64%, что соответствует удалению 3,16 молекул воды. При температуре 269,9 °С потеря массы составляет 15%. Полному удалению воды соответствует потеря массы 12,22%. Одновременно с полным обезвоживанием начинается разложение анионной части комплекса, которое носит ступенчатый характер. Наибольший эндотермический эффект разложения изотиоцианатного лиганда, зафиксирован при 419,7 °С (потеря массы 18,33%). Вместе с процессами термодеструкции протекают реакции взаимодействия продуктов термоллиза, характеризующиеся экзотермиче-

скими эффектами в интервале температур 600-1000°C, при этом продолжается плавная потеря массы исходного вещества, составляющая 59,58% при 999,3°C.

Кривые нагревания соединения I на воздухе и в инертной атмосфере однопипны (рисунок 1).

Комплекс изменяет окраску из бледно-сиреневой в темно-зеленую при температуре 85°C, этот переход является обратимым и не сопровождается изменением массы образца. Температура плавления соединения составляет 115°C, что находится в хорошем соответствии со значением, определенным капиллярным методом, температура начала разложения - 120°C. Процессы были идентифицированы по кривым нагревания – охлаждения комплекса, а также наблюдались визуально при нагревании и охлаждении вещества в препаративных условиях на воздухе.

Сопоставление термограмм исходных веществ, комплекса I и ИК спектра продукта разложения вещества I при 240°C (рисунок 2) позволяет сделать вывод о том, что эндотермический эффект при 222,2°C относится к отщеплению и последующему выкипанию сольватированного ε-капролактама с полным удалением 3 молекул при температуре 260-262°C, потеря массы при этом составляет 31,36%. На ИК спектре продукта разложения комплекса при температуре 240°C остаются основные полосы поглощения изотиоцианатных групп ($\nu(\text{CN})=2087$, $\nu(\text{CS})=843$, $\delta(\text{NCS})=481 \text{ см}^{-1}$) и карбонильных групп связанных в комплекс молекул ε-капролактама

($\nu(\text{CO})=1645,0 \text{ см}^{-1}$), в то время как полосы поглощения сольватированных молекул органических лигандов ($\nu(\text{CO})=1665,7 \text{ см}^{-1}$) отсутствуют. До температуры 359,8°C теряется 69,98% массы, что соответствует полному разложению катионов ε-капролактама (отщепление трех ионов $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO})^+$ приводит к потере массы 31,64%) и частичному разложению изотиоцианатного лиганда (отщепление одного лиганда NCS^- соответствует потере массы 5,36%). При температуре 999,1°C остаточная масса образца составляет 12,69%.

Состав продукта разложения комплекса I на воздухе определен методом РФА. Остаток, полученный после прокалывания соединения при температуре 1000°C, представляет собой темно-зеленый порошок оксида хрома(III), имеющего следующие основные дифракционные характеристики, d , Å(I/I_0): 3,6313(73); 2,6653(100); 2,4796(93); 1,6723(87); 1,4315(39), что находится в соответствии с данными [7].

Масс-спектрометрическое исследование процесса термолитиза соединения I показало, что температура начала разложения согласуется с результатами термического анализа. До температуры 350° в газовой фазе среди продуктов реакции разложения регистрируются частицы, образующиеся при разрушении ионов $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO})^+$ и молекул $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, при более высоких температурах – продукты термолитиза аниона $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$.

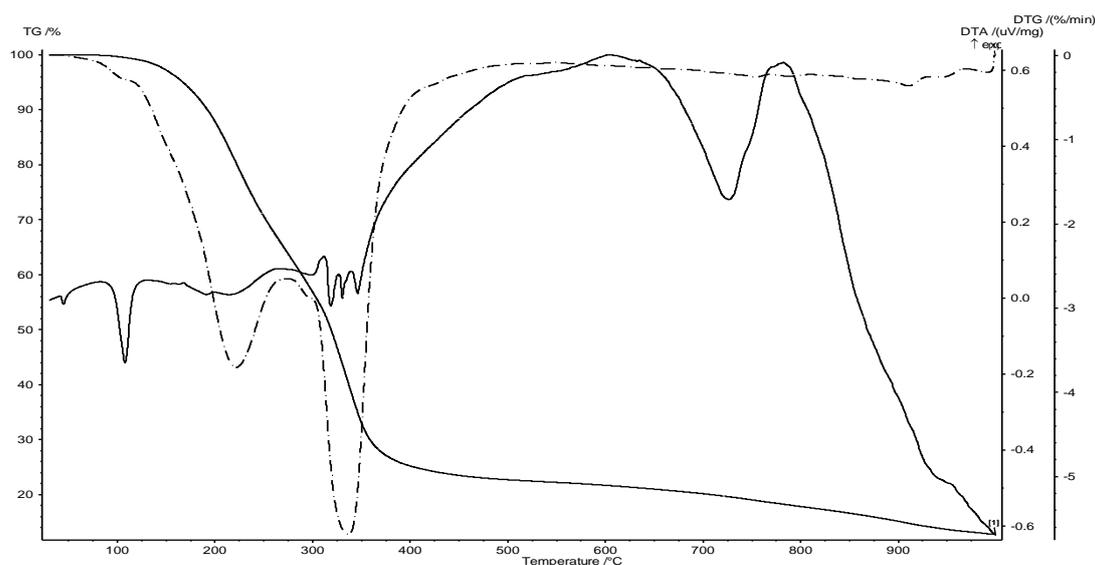


Рисунок 1. Кривые термического разложения комплекса состава $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$ в атмосфере гелия

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИС(ε-КАПРОЛАКТАМИЯ)ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)-ХРОМАТА(III) ТРИ(ε-КАПРОЛАКТАМ)СОЛЬВАТА

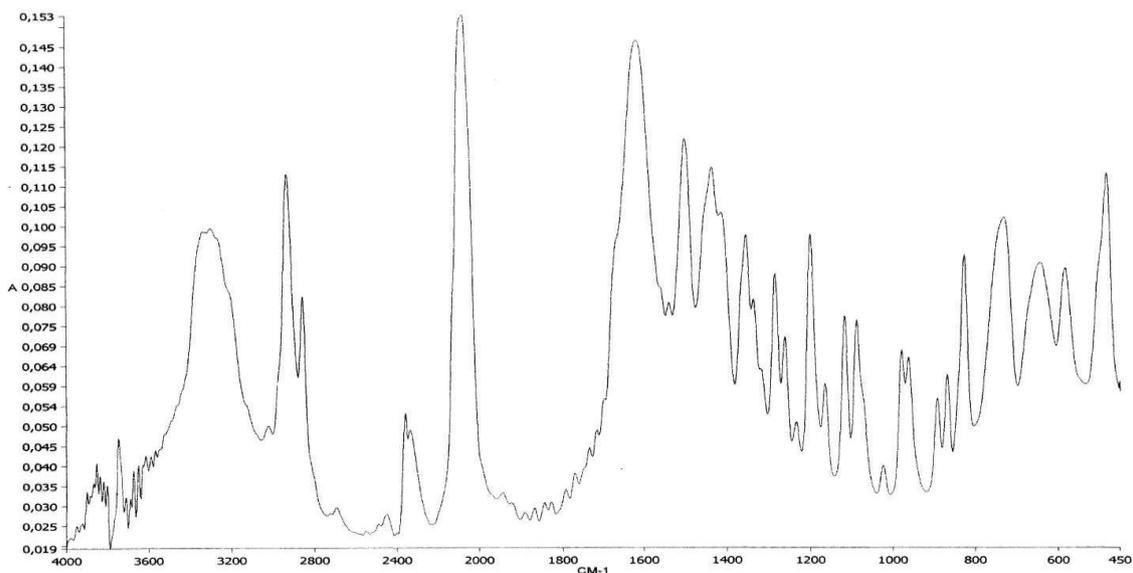


Рисунок 2. ИК спектр продукта разложения при 240°C комплекса состава $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$

Масс - спектр продуктов термического разложения комплекса $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ в условиях высокого вакуума приведен в работе [8]. При 350°C среди продуктов термолитиза обнаружены частицы CN^+ , S^+ , C_2N^+ , CS^+ , $(\text{CN})_2^+$, N_2S^+ , S_2^+ , CS_2^+ , $\text{S}(\text{CN})_2^+$, S_6^+ . В соответствии со значениями массовых чисел при температурах выше 350°C при разложении комплекса I в газовой фазе присутствуют те же частицы, а также новые структуры и их фрагменты, образование и распад которых обусловлены внутримолекулярным взаимодействием.

Установлено, что соединение I обладает обратимым термохромизмом, при температуре 85°C обратимо меняя окраску из светлосиреневой в темно-зеленую [9]. Обратимое изменение окраски связано со структурными изменениями в кристаллах комплекса при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядочению конформационно гибких семичленных циклов молекул ε-капролактама.

Соединение I устойчиво на воздухе, хорошо растворимо в органических растворителях, обладает термостабильностью в условиях эксплуатации, имеет яркую окраску термоперехода, выдерживает без разложения множество обратимых циклов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установленные физико-химические характеристики позволяют рекомендовать комплекс I к использованию в качестве термохимического индикатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка. -Л.: Химия. 1991. –112с.
2. Абрамович Б.Г., Картавец В.Ф. Цветовые индикаторы температуры. – М.: Энергия. 1978. – 216с.
3. Paruta L., Boldjar A. // Rev. chim. 1987. V.38. N1. P.26.
4. Черкасова Т.Г. // Патент 2134177 РФ. Оpubл. 10.08.1999. Бюл.№22.
5. Мезенцев К.В., Черкасова Т.Г. // Патент 2167081 РФ. Оpubл. 10.08.2002. Бюл.№22.
6. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т.51. №4. С.609.
7. Пакет прикладных программ для РФА. Версия JCPDS. Программа Ident. 1997. V.1.30.
8. Черкасова Т.Г., Семянников П.П. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. №1. С.84.
9. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С. // Патент 2290648 РФ. Оpubл. 27.12.2006. Бюл.№36.