ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛИ РЕЙНЕКЕ С ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИДОФОСФАТОМ И ε-КАПРОЛАКТАМОМ

А.А. Бобровникова, И.В. Исакова, Э.С. Татаринова

Получены и исследованы соединения составов $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]\cdot 4((Me_2N)_3PO),$ $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]\cdot 7(\epsilon-Cpl), (NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]\cdot 2.5(\epsilon-Cpl)\cdot 0.5 H_2O u [H(\epsilon-Cpl)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ методами ИК спектроскопического, рентгенофазового, рентгеноструктурного, дифференциального термического анализа.

Ключевые слова: тетраизотиоцианатодиамминхромат(III) аммония, амид, гексаметилтриамидофосфат, ε-капролактам.

Интерес к амидам, как объектам фундаментального исследования, вызван, прежде всего, тем, что в их молекулах присутствуют два электронодонорных центра – атомы карбонильного кислорода и аминного азота, взаимодействие между которыми обеспечивает молекулам амидов значительные дипольные моменты и уникальные физикохимические свойства.

Органические производные тетраизотиоцианатодиамминхромата(III) аммония образуются за счет взаимодействия протонированных форм нейтральных органических молекул и тетраизотиоцианатодиамминхромат(III) – иона. Описаны синтез и исследование координационных соединений тетраизотиоцианатодиамминхромат (III) – иона с дифенилгуанидином (R), гексаметилентетрамином (L) и о-толилгуанидином (Q) [1].

В связи с этим представляло интерес получение и исследование комплексных соединений с протонированной формой органических соединений, таких как, гаксаметилтриамидофосфат ($(CH_3)_2N)_3PO$), єкапролактам $C_6H_{11}NO$ с [$Cr(NH_3)_2(NCS)_4$] - анионом.

При подборе условий синтеза, в частности, изменяя pH растворов, в результате эксперимента получены соединения состава: $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]\cdot7(\epsilon-Cpl)$ (I), $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]\cdot2.5(\epsilon-Cpl)$ 0.5 H₂O (II), $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]\cdot4((CH_3)_2N)_3PO)$ (III) $[H(\epsilon-Cpl)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ (IV) При pH≈6 смешиванием водных растворов

При рн≈6 смешиванием водных растворов соли Рейнеке и небольшого избытка εкапролактама обнаружены монокристаллы соединения II.

При более низком значении водородного показателя среды (pH 2) получено соединение **IV**. Соединение представляет собой негигроскопический мелкокристалли-ческий порошок.

ИК спектроскопическим методом установлено, что координация лигандов с ком-

плексообразователями в катионах осуществляется через атомы кислорода. ИК спектры соединений регистрировали на ИК Фурьеспектрометре Инфралюм-ФТ 801 в области частот 400-4000 см⁻¹, образцы для съемки готовили в виде таблеток с матрицей KBr.

Строение соединений **I** - **IV** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Структуры соединений **I** - **III** расшифрованы прямым методом, **IV** – методом тяжелого атома и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [2].

Рентгеноструктурный анализ показал, что соединения I - III представляют собой различные сольваты исходного комплекса хрома(III) (соли Рейнеке) (рис. 1,2.), соединение IV состоит из органических катионов (Cpl-H-Cpl)⁺ и анионов [Cr(NH₃)₂(NCS)₄] (рис.3.).

В соединениях I, II структурно нежесткие молекулы є-капролактама претерпевают конформационную разупорядоченность.

В структурах наблюдается развлетвленная сетка водородных связей, но топологически анионная упаковка соответствует гранецентрированной кубической, в которой пустоты между крупными анионами заняты катионами аммония и сольватными молекулами капролактама.

В соединении **IV** катион (Cpl-H-Cpl)⁺ образуется посредством симметричной водородной связи, вследствие протонирования атомов кислорода молекулы *ε*-капролактама. Анион соли Рейнеке имеет типичное строение во всех соединениях.

Таким образом, можно заключить, что соединения I - III образовались вследствие относительно высоких значений рН растворов (рН ≈ 4-6), недостаточных для протонирования электроотрицательных атомов молекул *ε*-капролактама.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4-1 2011

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛИ РЕЙНЕКЕ С ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИДОФОСФАТОМ И ٤-КАПРОЛАКТАМОМ



Рисунок 1. Кристаллическая структура соединения состава (NH₄)[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·7(ε-Cpl).



Рисунок 2. Кристаллическая структура соединения состава (NH₄)[Cr(NH₃)₂(NCS)₄] \cdot 2.5(ϵ -Cpl) \cdot 0.5H₂O.

При понижении pH водного раствора, єкапролактам протонируется, образуется осадок малорастворимого соединения **IV**.

Термический анализ комплексов был проведен на воздухе и в инертной атмосфере аргона. Изучение процессов термолиза было выполнено на дериватографе Q-1500 Д и синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 C Jupiter, позволяющем одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), в условиях программируемого неизотермического нагрева с эталоном α Al₂O₃ при скорости нагревания 10 град / мин в интервале температур 25-1000 °C, в тиглях из Al₂O₃.



Рисунок 3. Строение катиона $(Cpl-H-Cpl)^+$ и аниона $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ в соединении состава [H(ϵ -Cpl)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4].

Для интерпретации процессов термического разложения комплексов на воздухе сняты кривые термического разложения соли Рейнеке. Процессы термолиза NH₄[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]₃·0,5 H₂O на воздухе характеризуются рядом эффектов на кривых ДТА, ДТГ и ТГ (рис. 4) В интервале температур 67-80 °С происходит постепенное отщепление воды и катиона аммония, потеря массы образца составляет 10,10 %. Далее начинается разложение анионной части комплекса (потеря массы образца при максимальной скорости составляет 43,55 %). На кривой ДТА зафиксированы три эндоэффекта при 188.7, 270.5, 308.8 °C, что соответствует удалению двух молекул аммиака и двух изотиоцианатных лигандов.

Одновременно с процессами термодеструкции протекают реакции взаимодействия продуктов термолиза, характеризующиеся экзотермическим эффектом при 553 °C, при этом продолжается потеря массы вещества. Конечная потеря массы образца – 78,55 % при 900 °C.

Комплекс IV (рисунок 5) плавится при 168 °C, на кривой ДТА при данной температуре имеется эндотермический эффект без изменения массы. Измерение температуры плавления независимым методом показало,

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4-1 2011

что данный эндоэффект связан с плавлением вещества [3].



Рисунок 4. Кривые нагревания на воздухе соли Рейнеке NH₄[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·0,5H₂O

Сопоставляя термограммы исходных веществ, комплекса IV и ИК спектра продукта разложения комплекса при 320 °C, можно сделать вывод о том, что эндоэффект при 320 °C относится к отщеплению двух молекул аммиака, потеря массы при этом составляет 6,2 %.



Рисунок 5. Кривые нагревания на воздухе комплекса состава [H(ε-C₆H₁₁NO)₂][Cr(NH₃)₂(NCS)₄].

На ИК спектре продукта разложения комплекса при температуре 320 °С (рис. 6) остаются основные полосы поглощения изогрупп (v(CN) тиоцианатных = 2076. v(CS) = 729, δ(NCS) = 482 см⁻¹) и карбонильных групп связанных молекул ε-капролактама (v(CO) = 1614 см⁻¹), в то время как полосы поглощения валентных колебаний NH-групп аммиака (v(NH) = 3300, 3224, 3147 см⁻¹) отсутствуют. При эндоэффекте 454 °C зафиксирована максимальная скорость потери массы. Отщепление одного изотиоцианатного лиганда хрома(III) соответствует потере массы 10,60 %. Последующее разрушение комплексного катиона є-капролактамия и окисление продуктов термолиза (экзоэффект при 660 °C) приводит к полной потере массы.







Рисунок 7. Кривые нагревания на воздухе соединения состава (NH4)[Cr(NH3)2(NCS)4]·4((CH3)2N)3PO).

Для соединения III (рис. 7) в интервале температур 120-160 °С наблюдаются пики с минимумами при температурах 123.9 °С, 157.6 °С, что характеризует ступенчатое отщепление молекул NH₃ ($\Delta m = 2,65$ %). Затем наблюдается последовательное отщепление молекул гексаметилтриамидофосфата в интервале температур 160-415 °С (347.3; $\Delta m = 28,30$ %), далее при 415-575 °С (477.3; $\Delta m = 5,80$ %) происходит термолиз анионных частей комплекса. При температурах свыше 575 °С наблюдается окисление продуктов распада комплекса ($\Delta m = 1,35$ %). Кривые нагревания соединения на воздухе и в инертной атмосфере имеют сходный характер.

С целью установления состава продуктов разложения комплексов на воздухе проведен рентгенофазовый анализ образцов на дифрактометре. ДРОН-ЗМ на СиКαизлучении. Остаток, полученный после прокаливания соединения при 1000 °С, представляют собой темно-зеленый порошок оксида хрома(III).

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛИ РЕЙНЕКЕ С ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИДОФОСФАТОМ И ٤-КАПРОЛАКТАМОМ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исакова И.В., Горюнова И.П. // Ползуновский вестник № 3. 2009.

2. Sheldrick G.M. SHELX-97 Release 97-2. Program for Crystal Structure Refinement. University of Goettingen, Germany, 1998.

3. Исакова И.В. // Ползуновский вестник. - 2010. - №3. - С.86-89.

УТОЧНЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА ПЕРОКСИЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ПО БАЙЕРУ – ВИЛЛИГЕРУ

О.А. Ревков, А.В. Чернецова, Т.Ф. Шумкина, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель

Путем решения обратной кинетической задачи изучена возможность автокаталитического влияния пероксилауриновой кислоты на кинетику реакции окисления циклогексанона по Байеру – Виллигеру. Показано, что пероксилауриновая кислота в отличие от лауриновой кислоты не оказывает каталитического воздействия на кинетику окисления. Уточнены эффективные константы скорости стадий обратимого присоединения пероксикислоты к кетону с образованием пероксизфира и распада последнего на ε-капролактон.

Ключевые слова: кетоны, пероксикислоты, окисление, кинетика.

Реакция окисления кетонов пероксикислотами по Байеру – Виллигеру широко используется в органическом синтезе как селективный метод расщепления ближайшей к карбонилу С–С-связи [1–2]. Эта же реакция – основной источник образования эфиров первичных спиртов и лактонов (из циклоалканонов) в процессах жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом [3–5].

Кинетика реакции окисления циклогексанона пероксилауриновой кислотой изучалась в работах [6, 7] с использованием метода, основанного на селективном восстановлении пероксикислоты серасодержащим реагентом - дифенилсульфидом или диметилсульфоксидом [8-10]. Были подтверждены представления о том, что реакция Байера – Виллигера включает обратимое нуклеофильное присоединение пероксикислоты к кетону с образованием α-гидроксипероксиэфира и его гетеролитическую перегруппировку в ε-капролактон и, протекающий с небольшой скоростью, гомолитический распад. Последний не приводит к лактону (схема 1). Реакция Байера – Виллигера автокаталитическая. Выделяющаяся при восстановлении пероксикислоты лауриновая кислота по механизму общего кислотного катализа ускоряет все стадии процесса. Эффективные константы скорости стадий схемы (1) линейно зависят от концентрации лауриновой кислоты [6, 7].

Решение прямой кинетической задачи с использованием значений констант, получен-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4-1 2011

ных в работах [6, 7] приводит, однако, лишь к удовлетворительному описанию экспериментальных данных по кинетике накопления продуктов.



Это может быть связано либо с погрешностями в определении кинетических параметров, либо с необходимостью учёта возможного каталитического воздействия пероксикислоты на стадии схемы (1).

Целью настоящей работы является уточнение эффективных констант скорости стадий реакции окисления циклогексанона пероксилауриновой кислоты и оценка возможного влияние на них пероксикислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза и очистки циклогексанона и пероксилауриновой кислоты приведены в работах [6, 7]. Опыты взаимодействия пе-