

# Az azometinek termikus viselkedése

## The Thermal Behavior of the Azomethines

KEREKES Katalin<sup>1</sup>, Dr. BÂLDEA Ioan<sup>1</sup>, ifj. Dr. VÁRHELYI Csaba<sup>1</sup>,  
Dr. POKOL György<sup>2</sup>, Dr. VÁRHELYI Csaba<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia kar, Kolozsvár

<sup>2</sup>Budapesti Műszaki és Közgazdasági Egyetem, Budapest

### ABSTRACT

*The azomethines (oximes, semi-, thiosemicarbazones, Schiff-bases) were studied, generally, with various spectroscopic, magnetic and X-ray methods. The thermal behavior of these compounds was the subject of investigations only in few cases (decomposition, melting points, temperature range of the thermal stability). This article is a part of the thermal analytical studies of the authors (TG, DTA, DTG) and mass spectra, upon various types of free azomethines and their Ni, Pd and Cu derivatives: comparative measurements upon the thermal stability, the kinetics and mechanism of the thermal decomposition, determination of the byproducts.*

### IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Amint ismeretes, az azometinek olyan vegyületek, melyek molekulájában legalább egy  $>C=N$ -csoport, s többnyire egy vagy több más funkciós csoport található. Ide sorolhatjuk az oximokat, hidrazonokat, azinokat, szemi- és tioszemikarbazonokat, Schiff-bázisokat, sőt még a makrociklusos vegyületeket és a ftalocianineket is.

E vegyületek kémiája sokat fejlődött az elmúlt évtizedek során. Új szintézis-módok kidolgozása, valamint különböző technikai, ipari, analitikai kémiai alkalmazások terén. E vegyületek tisztítására a klasszikus átkristályosítás, ritkán szublimációs, extrakciós, valamint kromatográfiás módszereket alkalmaznak.

Fizikai-kémiai jellemzésükre főleg különböző spektroszkópiai (látható-, ultraibolya, elektronszinképek, közepes és távoli infravörös-, újabban Raman spektroszkópiai és különböző átmenetifémek NMR mérései) módszereket alkalmaztak, egyes esetekben ESR (elektronspin-rezonancia) és Mössbauer-spektrumokkal (<sup>57</sup>Fe, <sup>119</sup>Sn) is vizsgáltak egyes szerkezeti problémákat, valamint a kémiai kötések jellegének és viszonylagos erősségének megállapítását.

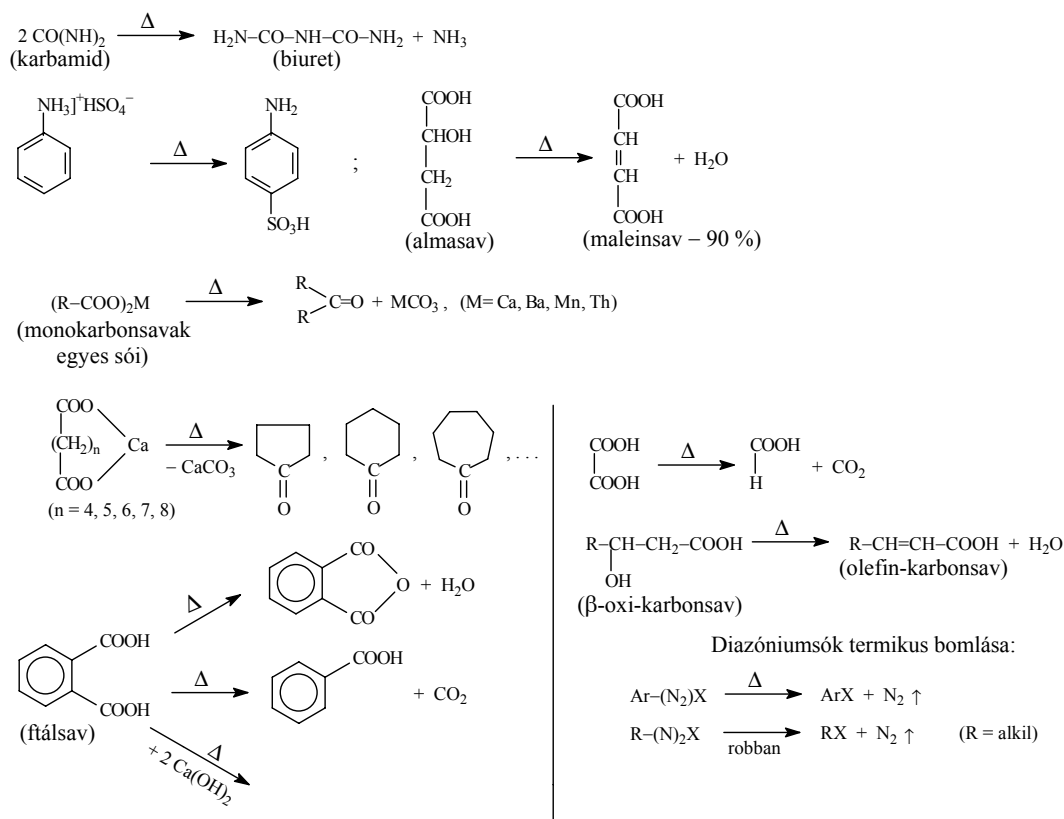
E vegyületek termikus viselkedésének vizsgálatára ritkább esetekben került sor (bomlás, olvadáspont, szublimációs hő, a hőállandóság hőmérséklet-intervallumának megállapítása, főleg termogravimetriás és gravimetriás mérések alapján).

Érdekesség kedvéért megjegyezzük, hogy egyes porfirinek és ftalocianinok nehézfém származékainak termikus stabilitása, szerves vegyületekről lévén szó, hihetetlenül magas. Pl. Zirkónium- és Hafnium-származékaik 500 – 600°C körül szublimálnak és 650 – 700°C-on bomlanak, ami TG-mérésekkel jól igazolható.

A szerves kémiában elég nagyszámú olyan szilárd halmazállapotban végbemenő folyamat van (dehidratáció, kisebb molekulák lehasadása sztöchiometriai arányban, pl. dekarboxilálás, amin-vesztés), amik jól tanulmányozhatók klasszikus termoanalitikai módszerekkel.

A tömegvesztés nélkül lejátszódó izomer átalakulásnak vizsgálatára a DTA-mérések a legalkalmasabbak, a szerves kémián kívül a koordinációs kémiában is (cisz-transz átalakulások).

A termikus reakciók főbb típusai a következők: oxidáció, redukció, addíció, kondenzáció, szubsztitúció, izomerizáció és más típusú átrendeződések (**1. ábra**).



1. ábra  
A termikus reakciók főbb típusai

Az eliminációs reakciók során a kérdéses molekula darabokra hasad, és különböző bomlástermékek távoznak el. Néhány esetben a bomlástermékek keletkezése sztöchiometriai egyenlettel is leírható. Az eliminációs reakciók fajtái között megemlítettük az olyan bomlási reakciókat, mint a dekarboxilezés, dehidrogénezés, a diasav vegyületek szétesése, a savanhidridek keletkezése. Ezek során kisebb molekulák: H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> molekulák hasadnak le. E folyamatok TG-mérések útján gyakran elég jól követhetők.

Az irodalomban megjelent néhány számítási módszer e bomlási folyamatok kinetikai tanulmányozására, a látszólagos kinetikai paraméterek (aktiválási energia, reakció rendűség, stb.) meghatározására.

Az oldatban lejátszódó folyamatok kinetikáját olyan egyenletek írják le, mely az egyes reakciókomponensek koncentrációja és a reakciósebesség közötti összefüggést adja meg.

A szilárd halmazállapotban lejátszódó folyamatok nagyon sokrétűek, és a kinetikai paramétereket nagyon sok tényező befolyásolja. Itt nem is beszélhetünk koncentrációról, hanem csak átalakulási fokról (α). Ezt a TG-görbék alapján számíthatjuk ki.

Az átalakulási fok (α) a következő egyenlettel számítható ki:

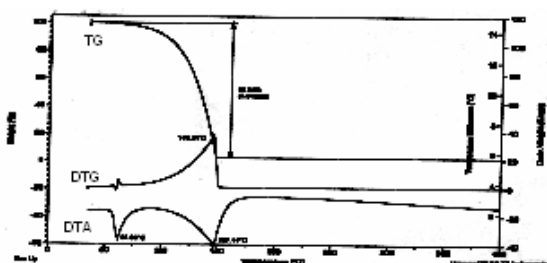
$$\alpha_1 = (W_{01} - W_i) / (W_{01} - W_j)$$

Ha állandó fűtési sebességgel dolgozunk, a legegyszerűbb esetben, pl. kalcium-oxalát-monohidrát dehidratációjánál, akkor a CaCrO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O TG-görbéjének első szakasza a dehidratáció alkalmával a próba tömegét adja a hőmérséklet függvényében. Ez a fenti egyenletnek felel meg, mely megfelel a vízmentes CaCrO<sub>4</sub> tömegének. W<sub>01</sub> a bemért próba, W<sub>i</sub> és W<sub>j</sub> a különböző hőmérsékleten bemért sáluokat jelent. Ezen az egyenleten alapszik jónéhány kinetikai számítási módszer (Horowitz-Metzger, Coates és Redfern, Zsakó eljárása).

A bomlási mechanizmus megállapítása céljából egyre több megjelent dolgozatban szerepelnek a termoanalitikai mérések mellett a különböző tömegspektrometriai adatok, melyek a bomlás során keletkező töredékionokra, valamint a molekulatömegekre adnak felvilágosítást, főleg az illékonyabb szerves- és komplexvegyületek esetén.

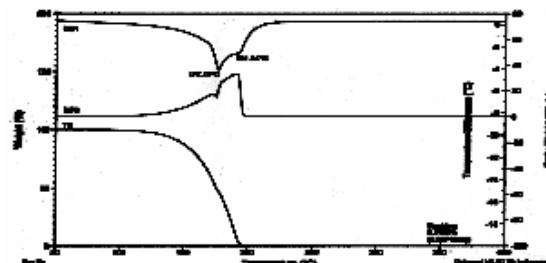
## KÍSÉRLETI RÉSZ

Megvizsgáltunk néhány sorozat szabad oxim, Schiff-bázis, szemi- és tioszemi-karbazon, valamint ezek 3d – 4d-átmenetifém-komplexvegyületeinek termikus viselkedését klasszikus termoanalitikai módszerekkel (DTA, DTG) (2–4. **ábra**), valamint tömegspektrumok alapján (5. **ábra**). Megállapítottuk, hogy a szabad ligandumok stabilitása kisebb, mint a fémkomplexeké. E jelenség oka az, hogy szilárd halmazállapotban, a kristályrácsban O–H, N–H intermolekuláris hidrogénhidak is előfordulnak a szabad ligandumokban, ami csökkenti a hőállandóságot. A fémkomplexek esetén e hidrogénhidak hiányoznak.



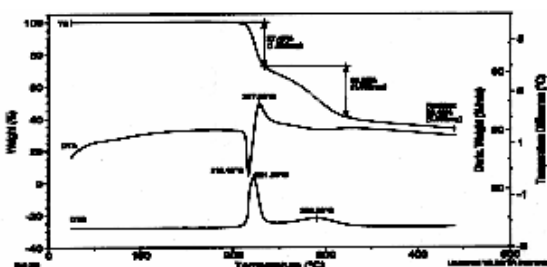
2. ábra

*Ciklopentanon-monoxim hőbontása*



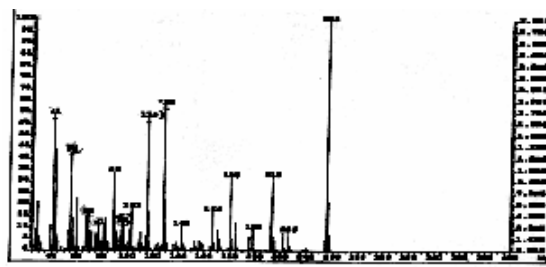
3. ábra

*Metil-etil-dioxim hőbontása*



4. ábra

*Piridin-2-tioszemikarbazon hőbontása*



5. ábra

*Ciklododekanon-tioszemikarbazon tömegspektuma*

A TG görbék alapján meghatároztuk egy sor vegyület látszólagos kinetikai paramétereit: reakciórend (n), aktiválási energia (E), Arrhenius-faktor, a Zsakó-féle „monogramm módszer“-rel (1 – 4 táblázat). Öszszehasonlítás-ként e kinetikai paramétereket több más ismert módszerrel is kiszámítjuk. Ezek a számítások folyamatban vannak.

*Oximok – Termogravimetriai adatok kinetikai analízise*

*1. táblázat.*

Sor - szám	Vegyület	Q		Csúcs-hőmérsékletek
		C/min	atm	
1	Ciklododekán-monoxim	10	Ar	98,11 e; 136,54 e; 223,55 e
2	Benzil-dioxim	10	lev.	233,75 e; 240,13 E
3	Furfuril-dioxim	10	lev.	82,88 e; 158,57 e; 238,17 E
4	TrioxH <sub>3</sub>	10	Ar	46,7 e; 131,9 e; 182,63 E; 223,09 E
5	Bis-diacetil-monoxim-azin	10	N <sub>2</sub>	126,65 e; 198,8 e; 233,39 e; 246,48 E
6	Bis-diacetil-monoxim-azin	10	Ar	139,57 e; 198,6 e; 236,09 e; 244,15 E
7	C <sub>6</sub> (NOH) <sub>2</sub> -fenil-hidrazon	10	Ar	128,9 E; 217,88 E
8	Bis-diacetil-monoxim-en	10	Ar	165,21 e

e = endoterm; E = exoterm

Sor-szám	Vegyület	Q (atm)	$j_1^*$	$\square$ (K <sup>1</sup> )	n	E	lg Z
1	Ciklododekán-monoxim	Ar	1942,7657	11,034483	0,8051573	12,875	-0,637
2	Benzil-dioxim	lev.	714,93581	6,3492063	1,2465922	38,304	1,571
3	Furfuril-dioxim	lev.	1216,7995	5,8394161	0,1268699	19,49	-1,565
4	TrioxH <sub>3</sub>	Ar	704,8792	5,7142857	0,7289345	38,304	0,878
5	Bis-diacetil-monoxim-azin	N <sub>2</sub>	3503,211 521,03758	10,666667 4,6715328	0,3602623 0,5538583	6 ÷ 7 53,45	-3 ÷ -4 2,041
6	Bis-diacetil-monoxim-azin	Ar	1785,4125 692,27053	10,096154 5,0122249	0,7961306 0,0578682	13,084 37,9	-0,966 0,117
7	C <sub>6</sub> (NOH) <sub>2</sub> -fenil-hidrazon	Ar	1866,4683	6,504065	-0,3285683	11,06	-2,817
8	Bis-diacetil-monoxim-en	Ar	1739,3142	9,0140845	0,5660589	14	-1,497

**RÖVIDÍTÉSEK:**Triox.H<sub>3</sub> – ciklohexán-1,2,3-trion-trioximC<sub>6</sub>(NOH)<sub>2</sub> – ciklohexán-dioxim

en – etilén-diamin

lg Z – preexponenciális factor

SC – szemikarbazon

TSC – tioszemikarbazon

*Aliciklusos szemi- és tioszemikarbazonok termoanalitikai vizsgálata*

3. táblázat

Sor-szám	Vegyület	Q		Csúcs-hőmérsékletek
		C/min	atm	
1	Ciklopentanon-SC	10	Ar	214,78 e; 272,68e
2	Cikloheptanon-SC	10	Ar	116,3 e; 166,74 e; 215,35 e; 236,53 e; 325 E
3	Cikloheptanon-TSC	10	Ar	120,91 e; 166 e; 217,84 e; 235,21 e; 329,11 E
4	Ciklooktanon-SC	10	N <sub>2</sub>	174,77 e; 215,95 e; 240 e; 323,33 E
5	Ciklododekanon-SC	10	Ar	221,7 e; 302,67 e; 333,45 E
6	Ciklohexanon-TSC	10	N <sub>2</sub>	154,96 e; 193,33 E; 262,9 E
7	Cikloheptanon-TSC	10	Ar	129,36 e; 175,62 e; 211,53 e 216,34 E; 310,58 e
8	Ciklooktanon-TSC	10	Ar	182,22 e; 196,61 E
9	Ciklododekanon-TSC	10	Ar	184,91 e; 297,33 e
10	Benzil-aceton-TSC	10	Ar	99,92 e; 185,61 e; 230,1 E

*Aliciklusos szemi- és tioszemikarbazonok termoanalitikai vizsgálata*

4. táblázat

Sor-szám	Vegyület	Q (atm)	$j_1^*$	$\square$ (K <sup>1</sup> )	n	E	lg Z
1	Ciklopentanon-SC	Ar	487,87797	5,08492	0,633	57,67	2,537
2	Cikloheptanon-SC	Ar	900,65202 538,29607	5,52486 4,03226	0,153 1,033	28,124	-0,643
3	Cikloheptanon-TSC	Ar	456,00035	3,97361	0,895	55 ÷ 60	0 ÷ 1
4	Ciklooktanon-SC	N <sub>2</sub>	471,63461	4	0,991	50 ÷ 55	0 ÷ 1
5	Ciklododekanon-SC	Ar	384,83415	2,98851	1,360	-	-
6	Ciklohexanon-TSC	N <sub>2</sub>	1610,8691	5,88235	0,703	13	-2,775
7	Cikloheptanon-TSC	Ar	1428,5889	6,75325	0,309	1,194	-1,933
8	Ciklooktanon-TSC	Ar	760,17991	7,27273	1,292	36,388	2,067
9	Ciklododekanon-TSC	Ar	1549,0479	5,71428	0,736	13,705	-1,633
10	Benzil-aceton-TSC	Ar	1041,2084	6,93333	0,657	24,454	-0,577

**IRODALOM**

- [1] Zsakó J., Szilágyi I., Simay Á., Várhelyi Cs., Kerekes K., Kinetic analysis of TG data, Part. 36, J. Thermal Anal. and Calorimetry, 2002, **69**, 125 – 132
- [2] Zsakó J., J. Thermal Anal., 1996, **47**, 1679 – 1688; 1998, **54**, 921 – 927
- [3] Keatch C. J., An Introduction to Thermogravimetry, Heyden & Son, Ltd, London 1969, 21 – 50
- [4] Horowitz H. H., Metzger G., Analyt. Chem., 1963, **35**, 1464 – 1469
- [5] Doyle C. D., J. Appl. Polymer Sci., 1961, **5**, 285 – 288; 1962, **6**, 639
- [6] Coats H. V., Redfern J. P., Nature, 1964, **201**, 68