

ТЕРМОХИМИЯ НИТРОЗОАРЕНОВ.

СООБЩЕНИЕ 1. ТЕРМОРАСПАД НИТРОЗОАРЕНОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Ключевые слова: моно-нитрозоарены. термораспад.

Серия сообщений посвящена термохимии нитрозоаренов.

Key words: mono-nitrosoarenes, thermal decomposition.

Serie of messages is dedicated to the nitrosoarenes thermochemistry.

Введение

Нитрозоарены нашли применение в композиционных системах на основе непереломных каучуков как вулканизирующие агенты, модифицирующие добавки, промоторы адгезии работающие как при комнатной температуре, так и при значительном нагреве композиций [1-6]. Известно [7, 8], что С-нитрозосоединения реакционноспособны, однако в литературе практически отсутствовали публикации по уровню термостабильности и кинетическим закономерностям термораспада С-нитрозоаренов, температурным пределам их эксплуатации.

Данная серия сообщений посвящена обобщению и анализу реакций термораспада С-нитрозных систем вулканизации в различных агрегатных состояниях на примере модельных структур.

Термораспад ароматических азо-N,N'-диоксидов- димеров нитрозоаренов

Большинство нитрозоаренов существуют в виде димеров, и определению энергии диссоциации азо-связи в данных димерах посвящены работы [9-16]. В частности, Кейслером и Лютке [10] методом ИК спектроскопии исследована концентрационная и температурная зависимости системы димер - мономер ряда С-нитрозо-соединений в бензоле. При этом получены следующие величины энергий диссоциации (ккал/моль): 2,4,6-трибромнитрозо-бензол 10,9; С-нитрозометилизопропилкетон 18,9; нитрозомезитилен 12,1; 4-нитрозотолуол 20,4; нитрозоциклогексан 20,6. Для нитрозобензола, 4-бромнитрозобензола, 2-йоднитрозобензола, 4-йоднитрозобензола, 4-нитрозодиметиламина из-за высокой степени диссоциации корректное определение энергии диссоциации оказалось затруднительным, поэтому для этих соединений авторами представлена лишь оценочная величина около 10 ккал/моль.

Азоули с соавторами [11 - 13], Ктуэл [14] ЯМР и УФ методами, Кулкаси с соавторами [15] методом импульсной вольтамперометрией исследовали равновесие мономер - димер растворов С-нитрозоаренов, определили активационные параметры и термодинамику процесса диссоциации (табл. 1). Как видно из табл. 1. энергия активации (E*) диссоциации азо-связи димеров нитрозоаренов на 30 – 40 кДж превышает энтальпию образования

данной связи, что говорит о существовании барьера активации димер – мономер и о термодинамически более выгодном существовании исследованных соединений в димеризованном виде.

Таблица 1 - Параметры диссоциации бис-нитрозоаренов

Соединение	Растворитель	ΔT , °C	E*, кДж (ккал)/ моль	ΔH_0 , кДж (ккал)/ моль	Лит-ра
Цис-бис-нитрозо-бензол (НБ)	CH ₂ Cl ₂	-58÷-43	86 (20,6)	-	[11]
Цис-бис-2-нитрозотолуол	CH ₃ CN	-73÷-8	86 (20,6)	58,5 (14,4)	[12]
Транс-бис-2-нитрозотолуол	CH ₃ CN	-73÷-8	79 (18,9)	45,6 (10,9)	[12]
Цис-бис-3-нитрозотолуол	CH ₂ Cl ₂	-57÷-40	84 (20,1)	-	[11]
Транс-бис-2,6-диметил-НБ	CH ₃ CN	-5÷30	99 (23,7)	54 (12,9)	[13]
Транс-бис-4-нитрозотолуол	CH ₂ Cl ₂	-52÷-31	79 (18,9)	-	[11]
Бис-нитрозо-третбутил	CCl ₄	0 ÷ 35	-	49,4 (11,8)	[14]
Бис-нитрозо-мезитилен	CH ₃ CN	10÷40	-	55,9 (13,4)	[15]

Однако, как следует из табл. 1, параметры диссоциации димер - мономер авторами [10 - 12] определены при низких температурах и в растворах. Величины энергий диссоциации азо-связи в твердых димерах, представляющие наибольший практический интерес, не изучались.

Согласно оценкам Накамото и Рунгле [16] стабильность мономеров возрастает в ряду 4-нитронитрозобензол, 4-хлорнитрозобензол, 4-бромнитрозобензол, 4-йоднитрозобензол, 4-нитрозо-N,N'-диметиланилин. К сожалению, и эта работа отражает лишь качественный подход к изучению влияния строения на стабильность димеров С-нитрозоаренов.

Общие представления о термораспаде ароматических С-нитрозосоединений

В свое время Бембергер показал, что мягкое термирование нитрозобензола в конденсированной фазе приводит к целой гамме продуктов: нитробензолу, азоксибензолу, анилину и др. [17].

Значительно позже, Танако с сотрудниками [18] установили, что нитрозобензол и другие нитрозоарены в растворе четыреххлористого углерода при 25°C окисляются окисью азота до соответствующих нитроаренов. Эти работы наглядно показывают, что С-нитрозоарены не только термически малостойкие но и обладают высокой реакционной способностью.

В литературе достаточно широко освещен термораспад С-нитрозосоединений в газовой фазе, при этом рассматривался и вопрос о величине энергии диссоциации (D) связи С-NO. Так, первоначально Говенлок с соавторами [19] предполагали величину энергии диссоциации D С-NO примерно равной D С-NO₂. Однако несколько позднее те же авторы скорректировали свои данные и оценили D С-NO значительно ниже [20].

Дальнейшее измерение D С-NO были проверены Кармихэлем с соавторами [21] методом электронного удара, при этом удалось замерить потенциалы появления ионов M⁺ и рассчитать величины энергии диссоциации связи С-NO для следующих соединений: C₆H₅-NO 41 ± 3 ккал/моль, третбутил-NO 34 ± 3 ккал/моль, третиамил-NO 36 ± 3 ккал/моль, изопропил-NO 36,5 ± 3 ккал/моль. Калориметрически впервые величина D С-NO была определена Пепекиным с соавт., табл. 2 [22].

Таблица 2 - Термохимические характеристики С-нитрозосоединений

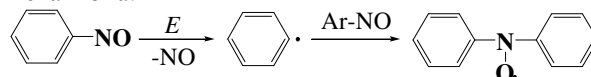
Соединение	ΔH_f тв., ккал/ моль	Температурн. зависимость упругости паров	ΔH_f сублим., ккал/ моль	D С-NO ккал/ моль
Бис- нитрозо- бензол	57,7	$\lg P = 12,43 - 4545/T$	20,8	47,1
Бис- нитрозо- третбутил	50,1	$\lg P = 9,73 - 3975/T$	18,2	33,7
Бис-о- нитронитро- зобензол	51,9	$\lg P = 10,57 - 4998/T$	22,8	-

В 1975 году, Чоо с сотрудниками использовали метод высоковакуумного пиролиза (P = 10⁻³ тор, T = 480 ÷ 680 °C для измерения скоростей диссоциации связи С-NO в нитрозобензоле и пентафторнитрозобензоле [23]. Пересчет на высокие давления осуществлялся при допущении для них предэкспонент 10^{15,4} с⁻¹ и 10^{15,3} с⁻¹ привел к следующим величинам D С-NO: нитрозобензол 51,5 ккал/моль, пентафторнитрозобензол 50,5 ккал/моль. В продуктах распада нитрозобензола авторы обнаружили бензол (m/z 78), окись азота (m/z 30), бифенил (m/z 154) и неидентифицированные продукты m/z 93 и 94.

Изучению состава продуктов пиролитического распада нитрозоаренов посвящена также работа Ханда с соавторами [24], которые показали, что пиролиз нитро- или нитрозобензола при 400 ÷ 600°C приводит к NO, бензолу,

дифенилу, нафталину и дибензофурану. Интересные особенности пиролиза нитрозобензола, при использовании в качестве разбавителя бензола, в токе гелия при 400 ÷ 800°C описаны в патенте Фейнштейна и Филдса [25]. В этих условиях пиролиз приводит к образованию дифениламина, аминобифенилов, дифенила, дифенилового эфира, оксидифенилов, фенола, карбазола, фенилкарбазола, анилина, нитробензола, и трифениламина.

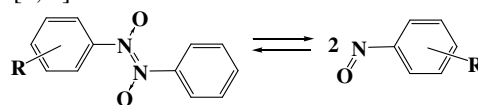
В 1967 году Вайер с сотрудниками [26] методом ЭПР выявил образование на начальных стадиях фотолиза или термолиза нитрозобензола дифенилнитроксильного радикала. Данный факт был интерпретирован в рамках следующего механизма:



Однако из приведенного единичного факта остается не ясным, насколько характерно образование нитроксильных радикалов при термолизе других нитрозоаренов, так как сами исследователи указывают инертность 4-нитрозодиметиланилина к образованию соответствующего диарилнитроксильного радикала [26].

Термическое разложение димеров С-нитрозосоединений в твердой фазе

Известно, что большинство ароматических азо-N,N'-диоксидов, бис-нитрозоаренов, при растворении или плавлении диссоциируют до ароматических С-нитрозосоединений сине-зеленого цвета [6, 7]:



Следовательно, уровень термостабильности соединений указанного класса в значительной мере определяется энергией диссоциации азо-N,N'-диоксидной связи. В табл. 3. приведены величины энтальпий плавления ($\Delta H_{пл}$) ряда производных димеров нитрозоаренов [9] измеренные методом ДСК. Исследованные нитрозоарены плавятся с переходом практически из бесцветного димерного состояния в сине-зеленый расплав. Согласно кривым ДСК, повышение температуры выше T_{пл} на 15 ÷ 20 °C не сопровождается тепловыми эффектами. Это свидетельствует о завершении эндотермического процесса разрушения кристаллической решетки и диссоциации димеров до соответствующих мономеров ароматических С-нитрозосоединений.

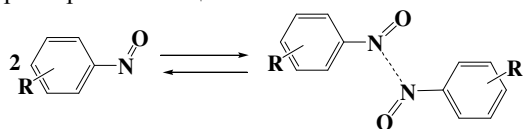
Значения температуры и энтальпии плавления ароматических азо-N,N'-диоксидов характеризуют энергию, необходимую для изменения агрегатного состояния, а следовательно и термическую стойкость данных соединений. Анализ полученных результатов показывает, что наблюдаемый диапазон изменения величин энтальпий плавления ароматических азо-N,N'-диоксидов ($\Delta H_{пл} = 20 \div 36$ кДж/моль) говорит об относительно невысоком значении прочности кристаллической решетки димеров С-

нитрозосоединений, в том числе и о непрочности азо-N,N'-диоксидной связи. При этом на диссоциа-

Таблица 3 - Энтальпии плавления димеров нитрозоаренов

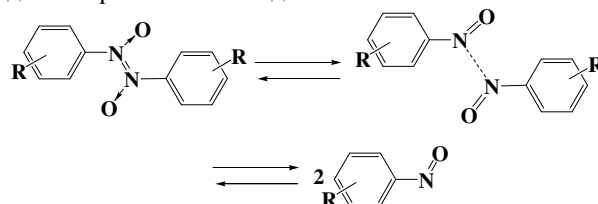
Соединение	Структурная формула	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{пл}(Q_{m,ax}), ^\circ C$	$\Delta H_{пл}, \pm 0,4 \text{ кДж/моль}$
Цис-бис-нитрозо-бензол		68	68,6	31,0
Транс-бис-2-нитрозо-толуол		74	66,0	29,3
Транс-бис-3-нитрозо-толуол		54	56,6	31,4
Транс-бис-4-нитрозо-толуол		47	47,1	27,6
Транс-бис-2-хлорнитрозо-бензол		64	65,0	28,0
Транс-бис-3-хлорнитрозо-бензол		74	75,0	36,0
Транс-бис-4-хлорнитрозо-бензол		92	92,4	35,8
Транс-бис-2-бромнитрозо-бензол		97	97,3	33,1
Транс-бис-3-бромнитрозо-бензол		78	83,4	35,8
Транс-бис-4-бромнитрозо-бензол		91	91,4	20,5

цию *мета*-производных азодиоксидов требуется больше тепла чем для соответствующих *орто*- и *пара*-замещенных. После плавления исследованные нитрозоарены достаточно быстро изменяют свой цвет, что говорит о низкой термостабильности, обусловленной, очевидно, наличием в расплавах нитрозоаренов ассоциатов типа:



что подтверждается высокими значениями отношения Трутона достигающие до 31,7. В случае справедливости этого предположения, термическая стабильность ароматических азо-N,N'-диоксиаренов в значительной мере должна определяться возможностью образования в расплаве ассоциатов, а ее верхний уровень соответствовать значению $T_{пл}$ вещества.

В соответствии с этой гипотезой схема начальных стадий термораспада азо-N,N'-диоксиаренов имеет вид:



Литература

1. Коган Л. М., Кроль В. А. Химическая модификация диеновых полимеров на стадии их получения // Журн. Всесоюз. общ. им. Д. И. Менделеева. – 1981. – Т. 26, № 3. С. 272-280.
2. Петропавловская Е. Н., Коган Л. М., Монастырская Н. Б., Кроль В. А.. Реакционная способность алкенов в реакции с *n*-нитрозо-N,N'-диметиланилином // Журн. общ. химии. – 1984. – Т. 54. – Вып. 7. С. 1645-1648.
3. Беляев Е.Ю., Гидаспов Б.В. Ароматические нитрозосоединения. Л. Химия. 1988. -176 с.
4. Гришин Д. Ф., Павловская М. В., Колякина Е. В., Семеньева Л. Л. Радиальная полимеризация метилметакрилата в присутствии ароматических нитрозосоединений // Журн. прикл. химии. – 2002. - Т. 75. – Вып. 9. С. 1500-1504.
5. Тихонова Н. П., Гинзбург Л. В., Донцов А. А. Исследование механизма действия п-динитрозобензола в клеевых композициях // Каучук и резина. –1987. -№ 3. –С. 13-15.
6. Ключников О.Р., Муфлиханов И.И., Вольфсон С.И., Макаров Т.В., Ключников Я.О. Динитрозогенирующие системы вулканизации ненасыщенных эластомеров. Монография. – Казань: Издательство «ФЭН», 2010. –239 с.
7. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса // Т. 3. Азотсодержащие соединения. – М.: Химия, 1982. – 736 с.
8. Химия нитро- и нитрогрупп. Т. 1. / под ред. Г. Фойера [пер. с англ.]. - М.: Мир, 1972. -536 с.
9. Ключников О. Р., Сайфуллин И. Ш., Дмитриук Ф. Н. Термораспад бис-нитрозоаренов // Тез. докл. на XIII Всесоюзной конф. по хим. термодинамике и калориметрии, 24-26 сент. 1991 г. -Красноярск. -1991. - Т. 1. -С. 116.
10. Keusler V., Luttke W. Spectroskopische Untersuchgen an nitrosoverbindungen. 3. Mitt. Die Dissoziation energie der Nnitrosodimeren // Z. Electrochem. –1959. –V. 63. –N. 5. – P. 614-623.
11. Azoulay M., Fisher E. Low-temperature protonnuclear magnetic resonance and ultraviolet absorption spectra and photochemistry of the system nitrosobenzene – azodioxybenzene and its methyl derivatives // J. Chem. Soc. Perkin Trans. –1982. –V. P2. –N6. –P.637-642.
12. Azoulay M., Wettermark G. Kinetics of the dissociation and cis-trans isomerization of O,O'-azodioxytoluene // Tetrahedron. –1978. –V.34. –N16. –P. 2591-2596.
13. Azoulay M., Lippman R., Wettermark G. Aromatic C-nitrosocompounds. Termodinamics and kinetics of the equilibrium between 2,6-dimethylnitrosobenzene and its trans-dimer // J. Chem. Soc. Perkin Trans. –1981. –V. P2. – N2. –P. 256- 259.
14. Ctowell C. Tret-alkylnitrosocompounds. Synthesis and Dimerization Equilibria // J. Org. Chem. –1971. –V. 36. – N.20. –P. 3055 – 3056.

15. Culcasi M., Tordo P., Gronchi G. Monomer – dimer equilibrium of arilnitrosospintrap: an electrochemical investigation // *J. Phys. Chem.* –1986. –V. 90. –N. 7. –P. 1403–1407.
16. Nakamoto K., Rundle R. E. Spectroscopic study of the monomer and the dimer in nitrosobenzene derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* –1956. –V. 78. –N. 6. –P. 1113 – 1118.
17. Bamberger E. Veber die Selbstzersetzung des Nitrosobenzols // *Berichte der Deut. Chem. Gess.* –1902. –B. II. –N. 35. P. 1606-1614.
18. Танако И., Китахара Т., Ясуока Т., Митсузава С. // *Тайки осен гакаси.* –1985. –Т. 20. –Т. 4. –С. 267 – 271.
19. Gowenlock B. G., Trotman B. G., L. Batt Structural and kinetik aspects of the nitrosoalcanes // *Chem. Soc. Spec. Publ.* –1957. –N. 10. –P. 75.
20. Batt L., Gowenlock G. Kinetics and structural studies of trans-dimeric 3-methyl-3-nitrosobutan-2-one // *J. Chem. Soc.* –1960. –P. 376 – 380.
21. Charmichael P. U., Gowenlock G., Johnson C. A. F. Carbon-Nitrogen Bond dissociation Energy Values in C-Nitrosocompounds // *Int. J. Chem. Kin.* –1972. –N. 3. –P. 339 – 343.
22. Пепекин В. И., Лебедев В. П., Балепин А. А., Лебедев Ю. А. Термохимия С-нитрозосоединений // *Доклады АН СССР.* –1975. –Т. 221. –№ 5. –С. 1118 – 1121.
23. Choo K. Y., Golden D.M., Benson S. W. Very Low Pressure Pyrolysis of Nitroso and Pentafluor nitrosobenzene. C-NO Bond Dissociation Energies // *Intrn. J. Chim. Kin.* – 1975. –V. 7. –P. 713 – 724.
24. Hand C. W. P., Werrit C. J. R., Di Rietro C. Production of Nitric Oxides in the Pyrolysis of aromatic nitrocompounds // *J. Org. Chem.* –1977. –N. 42. –P.841 – 844.
25. Patent 3933848 USA, cl. 260-315, C07D 209/86. Process for preperation of phenylamines and carbazoles. Finshtein, Filds.
26. Wajer T. A. J. W., Macko R. A., Boer T. J., Woorst J. D. W. C-Nitrosocompounds. II. On the photochemical and thermal formation of nitroxides from nitroso compounds, as studied by E.S.R. // *Tetrahedron.* –1967. –V. 23. –N. 10. – P. 4021–4026.

© О. Р. Ключников – д.х.н., профессор каф. ТПМ КНИТУ, olegknitu@yandex.ru.