УДК 547.793

О. Р. Ключников

ТЕРМОХИМИЯ НИТРОЗОАРЕНОВ. СООБЩЕНИЕ 2. ЖИДКОФАЗНЫЙ РАСПАД НИТРОЗОАРЕНОВ

Ключевые слова: моно-нитрозоарен, термораспад в жидкой фазе.

Проведен анализ реакций термораспада нитрозоаренов в жидкой фазе.

Key words: mono-nitrosoarenes, thermal decomposition in the liquid phase.

The analysis of liquid phase thermal decomposition reactions of nitrosoarenes was conducted.

Введение

Данное сообщение посвящено обобщению и анализу реакций термораспада нитрозоаренов в жидком агрегатном состоянии [1] как модельных структур С-нитрозных систем вулканизации.

Экспериментальная часть

Исходные соединения: 4-нитрозо-N,N'-диметиланилин (НДМА) и 4-нитрозо-N,N'-диэтиланилин (НДЭА) использовались реактивные и подвергались дополнительной очистке перекристаллизацией из спирта. Нитрозобензол, 3-нитрозотолуол, 4-нитрозотолуол, 2-хлорнитрозобензол, 3-хлорнитрозобензол, 4-хлорнитрозобензол, 2-бромнитрозобензол, 3-бромнитрозобензол, 4-бромнитрозобензол синтезировались из соответствующих нитроаренов восстановлением до арилгидроксиламинов с последующим окислением до нитрозопроизводных и очисткой по общей методике [2], 2-нитрозотолуол получался по методике [3].

Манометрический метод. Термораспад нитрозоаренов в жидкой фазе, в расплаве, сопровождается выделением газообразных продуктов, в связи с этим формально-кинетические закономерности разложения исследуемых веществ определялись по изменению давления газов в пирексовых реакторах- манометрах типа Бурдона по методике [4]. Термическое разложение в интервале 60÷95°С проводилось в жидкостном термостате при использовании в качестве теплоносителя воды, при 100 – 140 ^{o}С- глицерина. Колебания температуры не превышало ±0,1°С. Изменение давления регистрировалось по ртутному или дибутилфталатному U-образному манометру. Соотношение массы навески к свободному объему реактора составляло m/V = 0,06 ÷ 0,1 г/см^3.

Хроматографический анализ. Анализ газов проводился методом ГЖК на хроматографе ЛХМ-8МД, газ носитель гелий, 40 мл/мин, сорбент поропак Q. Продукты распада (CO_2) разделяли при 20°С на колонке 4 мм длинной 1 метр, (N_2, CO, N_2O) при 90 °С на колонке диаметром 4 мм и длинной 1,5 метра. ТСХ исходных веществ и продуктов их термолиза проводилась на хроматографических пластинках "Silufol UV-254", в качестве элюента использовались бензол, гексан, диэтиловый эфир, ацетон, изопропанол, метанол, марок "х.ч.". Хроматограммы проявлялись под ультрафиолетовой лампой со светофильтром UV-254.

Масс-спектроскопический анализ. Масс-спектры индивидуальных веществ, их газообразных и конденсированных продуктов распада записывались на масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой МХ-1310 при энергии ионизирующего излучения 70 и 20 эВ и использовании системы прямого ввода образцов.

Квантовохимические расчеты. Оптимизация геометрических параметров молекул, расчет термодинамических величин, поиск переходных состояний систем проводились при использовании пакета Gaussian-98, на компьютерном кластере КНИТУ(КХТИ) при поддержке грантом РФФИ № 03-07-90092.

Анализ методом электронного парамагнитного резонанса стабильных радикалов проводился на спектрометре "Radiopan EPR Spectrometer SE/X 2544.

Кинетика термораспада нитрозоаренов в жидкой фазе, расплаве

Температурная зависимость скоростей термораспада соединений оценивалась по начальным участкам кривых газовыделения (табл. 1). Последние, при глубинах разложения выше 1÷2% приобретают характер самоускорения и трансформируются в S-образный вид. Кривая термораспада нитрозобензола существенно отличается от остальных нитрозоаренов, и имеет индукционный период, за которым следует стация, формально подчиняющаяся уравнению реакции первого порядка до глубины разложения 95 ÷ 98 %. (рис. 1).

Индукционный период термолиза нитрозобензола не сопровождается газовыделением, однако расплав меняет свой цвет от изумрудно-зеленого до красно-бурого, что говорит о химических процессах с участием нитрозогруппы. Отсюда следует, что полученные для нитрозобензола аррениусовские параметры газовыделения, в отличии от других исследованных нитрозоаренов характеризуют вторичные процессы его термолиза.

В конденсированных продуктах начальной стадии термолиза нитрозобензола методом ТСХ, по величинам R_f были идентифицированы

нитробензол, азоксибензол, дифениламин и анилин. В масс-спектре, наряду с молекулярным пиком исходного нитрозобензола (м/z 107), обнаружены пики дифенилнитроксила (м/z 184), дифениламилина (м/z 169), азоксибензола (м/z 198), дибензофурана (м/z 168), нитробензола (м/z 123), дифенилового эфира (м/z 170), анилина (м/z 93), бензола (м/z 78) и воды (м/z 18).

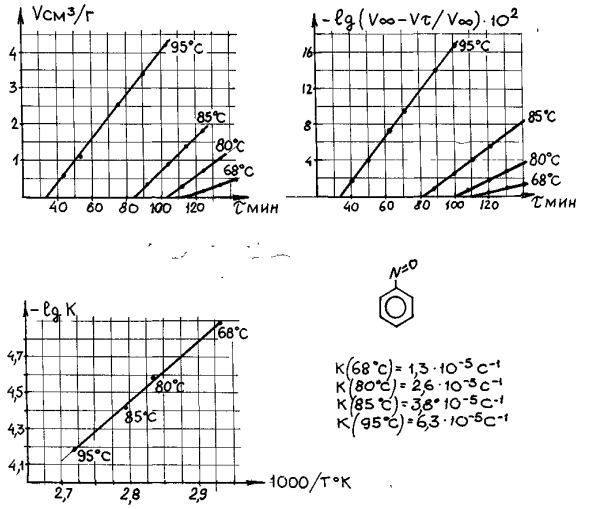


Рис. 1 - Жидкофазный распад нитрозобензола в расплаве

На рис. 2 представлена температурная зависимость кривых термораспада 4-нитрозотолуола в расплаве, характерная для других нитрозотолуолов, хлорнитрозобензолов и 4-нитрозо-N,N'-диалкиланилинов.

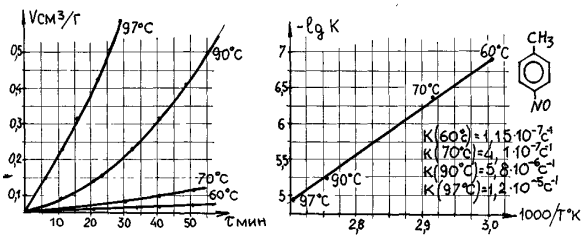


Рис. 2 - Жидкофазный распад 4-нитрозотолуола в расплаве

Таблица 1 - Аррениусовские параметры термораспада нитрозоаренов в расплаве

Соединение	E ±8, кДж/моль	lgA± 0,3, c^{-1}	$T_{стаб}$ °C	$_{\Delta}H_{исп}$ ± 4, кДж/моль
Нитрозобензол	60	4,7	-	49,9
2-Нитрозотолуол	118	12,3	65	55,8
3-Нитрозотолуол	119	12,6	62	42,1
4-Нитрозотолуол	128	13,2	76	43,3
2-Хлорнитрозобензол	137	13,3	96	54,8
3- Хлорнитрозобензол	120	12,7	62	43,0
4- Хлорнитрозобензол	130	13,3	79	43,3
НДМА	135	12,8	103	-
НДЭА	114	9,3	116	-

За уровень термостабильности принята условная температура $T_{стаб}$ °C, определяемая из Аррениусовских параметров, при которой константа скорости терморапада $k=1\cdot10^{-6}$, c^{-1}.

При анализе спектров ЭПР продуктов начальных стадий распада нитрозобензола, нитрозотолуолов и хлорнитрозобензолов зафиксированы триплетные сигналы (1:1:1) со сверхтонким расщеплением, характерным для диарильных нитроксильных радикалов [5]. На рис. 3 приведен спектр ЭПР продуктов жидкофазного распада нитрозобензола, идентичный дифенилнитроксилу.

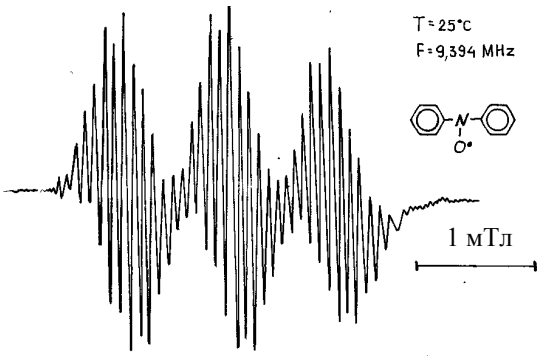


Рис. 3 - Спектр ЭПР продуктов жидкофазного терморапада нитрозобензола

В газообразных продуктах жидкофазного распада нитрозоаренов идентифицированы азот, углекислый газ и окись углерода. Окислы азота не обнаружены (табл. 2).

Таблица 2 - ГЖХ газообразных продуктов распада нитрозоаренов

Соединение	N_2	CO_2	CO
Нитрозобензол	34,81	54,74	9,65
2-Нитрозотолуол	37,42	48,86	13,72
3-Нитрозотолуол	43,04	49,37	7,59
4-Нитрозотолуол	38,93	49,39	11,68
2-Хлорнитрозобензол	50,30	42,45	7,25
3-Хлорнитрозобензол	50,12	41,76	8,12
3-Бромнитрозобензол	49,79	44,30	5,91
НДМА	28,81	66,66	6,53

Анализ термического разложения нитрозоаренов в жидкой фазе

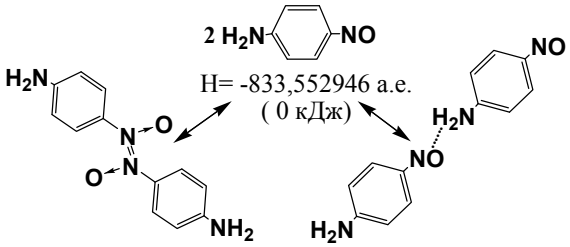
В отличие от твердой фазы в жидком состоянии (расплаве) *орто-* и *пара-* замещенные нитрозоарены проявляют более высокую чем *мета-*производные термостабильность (см.табл. 1). В предыдущем сообщении 1 [6] было показано, что $_{\Delta}H_{пл}$ *орто-* и *пара-* замещенных несколько ниже чем у соответствующих *мета-* производных.

Действительно, относительно высоким величинам $_{\Delta}H_{пл}$ *мета*-замещенных *бис*-нитрозоаренов, свидетельствующим о меньшей чем у *орто* -и *пара-* производных степени ассоциации в расплаве, соответствуют и меньшие величины теплот испарения $_{\Delta}H_{исп}$. При этом, за исключением *орто*-нитрозотолуола, низким значениям $_{\Delta}H_{исп}$

соответствуют и низкие величины $T_{стаб}$ нитрозоаренов.

Несколько по иному ведут себя НДМА и НДЭА, которые согласно литературным данным существуют в виде мономеров зеленого цвета [7] не способных к реакциям димеризации и, очевидно, к присущей другим нитрозоаренам межмолекулярной ассоциации нитрозогрупп в расплаве. Именно этим, в первую очередь, объясняется то, что нитрозоанилины имеют наибольшую термостабильность в ряду исследованных нитрозоаренов. По видимому, механизм терморазпада нитрозоанилинов в расплаве отличается от разложения других нитрозоаренов, склонных к образованию в расплаве ассоциатов между нитрозогруппами. Таким образом, ряд факторов, включая хиноидность структуры, а также отсутствие в продуктах термолиза нитроксильных радикалов у нитрозоанилинов, является следствием их сравнительно повышенной термостабильности.

Проведенный квантовохимический расчет методом DFT B3LYP 6-31G(d) мономера, димера и межмолекулярного ассоциата по нитрозо и аминогруппам нитрозоанилина показал, что термодинамически выгоднее на 29,35 кДж/моль существование последнего. Существование димера 4-нитрозоанилина, как по расчетным, так и по экспериментальным данным термодинамически менее выгодно:



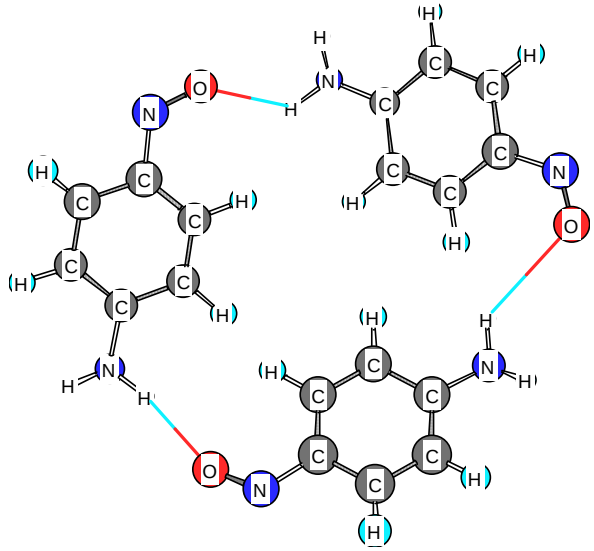
H= -833,553091 a.e. (-0,38 кДж)

H= -833,564124 a.e. (-29,35 кДж)

Существование ассоциатов за счет межмолекулярных водородных связей –N=O…H-N- 2,6 ÷ 2,8 Å в виде тримера, в большей степени моделирующее межмолекулярное взаимодействие в 4-нитрозоанилине, представлено на рис. 4.

В данном случае оптимизация геометрических параметров тримолекулярного ансамбля показала выигрыш в теплоте образования по сравнению с мономером в 30,1 кДж/моль и увеличению степени «хиноидно-N-оксидности», C=N-O.

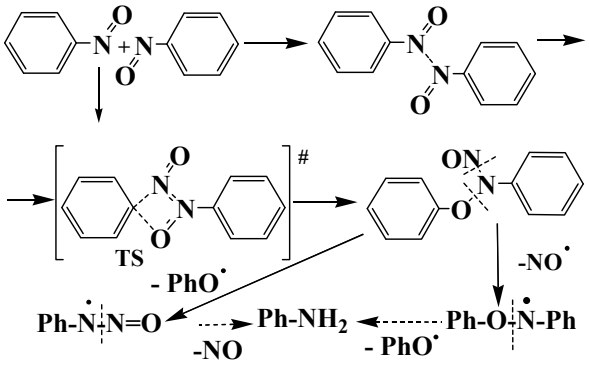
В случае справедливости расчетных данных $T_{стаб}$ нитрозоанилинов должна быть близкой к термостабильности производных N-оксидов. Действительно, анализ данных показывает, что $T_{стаб}$ нитрозоанилинов приближается к значениям $T_{стаб}$ некоторых пиридин-N-оксидов [8].



H= -1250,363761 a.e.

Рис. 4 - Оптимизированное геометрическое строение межмолекулярного ассоциата трех нитрозоанилинов методом B3LYP/6-31G(d)

Совокупность полученных в результате изучения данных кинетики и продуктов термолиза С-нитрозоаренов в жидкой фазе впервые была описана в работах [9, 10] в виде следующей схемы распада:



Данная схема, в частности, позволяет предположить механизм образования анилина в конечных стабильных продуктах распада через промежуточный фенилнитрен.

Лимитирующей стадией термолиза нитрозобензола в конденсированной фазе является стадия образования активированного комплекса TS, с последующим образованием и распадом нестабильного N-нитрозоэфира.

Действительно, активационные параметры начальных стадий терморазпада нитрозоаренов в расплаве составили 114 ÷ 137 кДж/моль (табл. 1), что значительно меньше величины энергии диссоциации C-N в газовой фазе для Ph-NO = 51,5 ккал/моль (215,5 кДж/моль) [11].

Образование в продуктах распада, CO_2, CO, H_2O, N_2 и других соединений объясняется последующими окислительно-восстановительными процессами.

Вывод

Нитрозоарены в конденсированной фазе, например в процессе реакции модификации или вулканизации непредельных каучуков, способны претерпевать собственный термораспад, что необходимо учитывать при разработке эластомерных композиций.

Литература

1. Ключников О. Р. *Термораспад производных N-оксидов и ароматических С-нитрозосоединений.* Дисс. канд. хим. наук, Казанский хим.-технол. институт, Казань, 1990. 108 с.
2. Родионов В.М., Богословский Б.М., Федорова А.И. *Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей.* М.: Госхимиздат, 1948. С.59.
3. Mieznikowska-Stolarczuk W., Sokolowska A., Frankiewicz Z., Klapecka B. *Soc. Scient. Lodz. acta chim.* **12**, 109-113 (1967).
4. Гольбиндер А.Т. *Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ.* М.: Росвузиздат, 1963. С. 9.
5. *Landolt-Bornstein. V 9. Part 1. Diaril nitroxides*. Berlin. 556-582 (1979).
6. Ключников О. Р. Термохимия нитрозоаренов. Сообщение 1. Термораспад нитрозоаренов в твердой фазе. *Вестник Казан. технол. ун-та,* **4,** 117-120 (2014).
7. *Общая органическая химия* / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 3. *Азотсодержащие соединения.* М.: Химия, 1982. 736 с.
8. Ключников О. Р., Никишев Ю. Ю. Термостабильность и термораспад производных N-оксидов. *Химия гетероцикл. соед.* **11,** 1573 - 1576 (1995).
9. Ключников О. Р. Кинетика и механизм термораспада нитрозоаренов в газовой фазе и расплаве. *Матер. Всеросс. конф. «Энергетические конденсированные системы»,* 28-31 окт. 2002 г., Черноголовка. М.: Янус-К. 2002. С. 92 -93.
10. Ключников О. Р. Аррениусовские параметры и механизм термораспада нитрозоаренов. *Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей.* Вып. X. **3**. Казань. Изд-во КГУ, 229 – 232 (2003).
11. Choo K.Y., Golden D.M., Benson S.V. *Intern. I. Chem. Kin.* **7,** 713-724 (1975).

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