

Введение Разработка новых эластомерных материалов низкотемпературной вулканизации на основе неперелых каучуков для нужд промышленности является актуальной задачей. В этой связи, в качестве перспективного объекта исследований, нами был выбран каучук СКЭПТ с третьим сополимером этилиденнорборненом (ЭНБ). На данный момент оставался интересным вопрос теоретической оценки тепловых и активационных эффектов начальных стадий процесса вулканизации СКЭПТ-ЭНБ мономерным п-динитрозобензолом (ДНБ), основой ряда динитрозогенерирующих (ДНС) систем [1]. Данная статья является продолжением серии квантово-химических исследований реакции присоединения С-нитрозоаренов к модельным реакционным центрам неперелых каучуков [2-5]. Экспериментальная часть и обсуждение результатов В качестве первого шага в данном направлении нами проведены исследования по поиску переходных состояний при реакции ДНБ с реакционным центром каучука СКЭПТ-ЭНБ звеном ЭНБ. Начальные стадии реакции присоединения С-нитрозогруппы, или реакции С-нитрозовулканизации, потенциально имеют три направления по аС-Н атомам водорода при двойной связи звена ЭНБ, согласно схеме: Для поиска наиболее выгодного пути реакции вулканизации нами были проведены исследования координат трех реакций, поиск переходных состояний и тепловых эффектов присоединения ДНБ к модельному звену ЭНБ, где для упрощения расчета, две углеводородные сополимерные цепи были заменены метиленовыми фрагментами. Расчеты проводились при использовании пакета Gaussian-98, метода DFT B3LYP, базиса 6-31 G(d). Было найдено, что по первой координате реакции присоединение ДНБ к реакционному центру ЭНБ происходит через два переходных состояния, TS-1-1 и TS-1-2, при этом TS-1-1 имеет несколько больший энергетический барьер. Оптимизированное геометрическое строение и энергетические характеристики исходных продуктов в виде исходного межмолекулярного комплекса ЭНБ-ДНБ, переходных комплексов TS-1-1 и TS-1-2 и продукта реакции в виде производного вторичного гидроксиламина представлены на рис. 1-4. Расчетные значения энтальпии H и энергии Гиббса G представлены в атомных единицах энергии (Хартри). Рис. 1 Исходный комплекс ЭНБ-ДНБ Нисх= -841,8735 а.е., Гисх= -841,9448 а.е. Доказательства истинности найденных переходных состояний получали спуском из переходного состояния по координате реакции к исходным и конечным продуктам при использовании процедур forward и reverse. Полученное оптимизированное геометрическое строение комплекса ЭНБ-ДНБ показывает на его характерное предреакционное состояние, образование водородной связи О-Н, и на вероятные начальные пути межмолекулярных взаимодействий. Далее, координата реакции 1 характеризуется двугорбой энергетической диаграммой, происходит образование первого переходного состояния TS-1-1, рис. 2, с образованием новой С-Н связи. Рис. 2 Первое переходное состояние TS-1-1 H1-1≠ = -841,8481 а.е., G1-1≠ = -841,9091 а.е.

Колебания мнимой частоты найденного TS-1-1, $\nu = -353 \text{ см}^{-1}$, указывает на образование новой связи C-N от углерода ЭНБ при двойной связи и азота нитрозогруппы. Второе переходное состояние TS-1-2 показано на рис. 3. Рис. 3 – Второе переходное состояние TS-1-2 $H_{1-2}^\ddagger = -841,8512 \text{ а.е.}$, $G_{1-2}^\ddagger = -841,9109 \text{ а.е.}$. Колебание мнимой частоты найденного TS-1-2, $\nu = -1015 \text{ см}^{-1}$, соответствует сигматропному сдвигу протона от α -метиленового атома водорода ЭНБ к кислороду нитрозогруппы. Рис. 4. Продукт реакции присоединения ЭНБ и ДНБ, производный вторичный гидроксилламин $H_{\text{прод}} = -841,8866 \text{ а.е.}$, $G_{\text{прод}} = -841,9494 \text{ а.е.}$. Таким образом, полученные расчетные данные позволяют представить начальные акты взаимодействия реакционного центра СКЭПТ-ЭНБ и ДНБ через образование новой C-N связи из переходного состояния TS-1-1 с активационными параметрами $\Delta H_{1-1}^\ddagger = 16 \text{ ккал/моль}$, $\Delta G_{1-1}^\ddagger = 22,4 \text{ ккал/моль}$, с последующим образованием новой C-N связи и второго переходного состояния TS-1-2 с $\Delta H_{1-2}^\ddagger = 14 \text{ ккал/моль}$, $\Delta G_{1-2}^\ddagger = 21,3 \text{ ккал/моль}$, в результате которого вследствие сигматропного сдвига протона от α -метиленового атома водорода ЭНБ к кислороду нитрозогруппы образуется конечный продукт присоединения – производный вторичный гидроксилламин с экзотермическим эффектом реакции $\Delta H_{\text{реакц.1}} = -8,2 \text{ ккал/моль}$, $\Delta G_{\text{реакц.1}} = -2,9 \text{ ккал/моль}$, что указывает на возможность самопроизвольного хода реакции, в данном случае на возможность разработки композиций холодной вулканизации на основе каучука СКЭПТ-ЭНБ и ДНС систем. Расчеты координат второго и третьего пути реакции присоединения (вулканизации) ДНБ к ЭНБ показали (рис. 5 и 6), эндотермические эффекты, что говорит о маловероятности данных процессов при нормальных условиях. Из рис. 1, 5 и 6 также видно, что термодинамически более выгодным является образование исходного комплекса ЭНБ-ДНБ по первой реакции. Рис. 5 – Координата второй реакции присоединения ДНБ к ЭНБ через TS-2 В данном случае, вторая реакция оказалась наименее вероятной из трех исследованных процессов, с эндотермичностью почти 14 ккал/моль. На рис. 6 представлена координата третьей реакции присоединения ЭНБ и ДНБ. Рис. 6 – Координата третьей реакции присоединения ДНБ к ЭНБ через TS-3 Как видно из рис. 6, третий путь присоединения ДНБ к ЭНБ также характеризуется двугорбой координатой реакции, по которой первое переходное состояние обусловлено образованием новой межмолекулярной C-N связи, второе переходное состояние – присоединением α -метильного водорода ЭНБ к нитрозогруппе. В целом, такой каскад взаимодействий оказался почти на 4 ккал/моль термодинамически не выгодным. Интересно было сравнить результаты квантово-химических расчетов с аррениусовскими параметрами процесса вулканизации модельного состава на основе ненаполненного, непластифицированного СКЭПТ-ЭНБ-40 и хинолового эфира ЭХ-1, взятого 5 % от массы каучука и смешенных на холодных лабораторных вальцах. С этой целью на реометре Monsanto-100S, в интервале 100-130 $^{\circ}$ C, нами было проведено

исследование кинетики вулканизации. Кинетические кривые удовлетворительно описывались уравнением первого порядка, температурная зависимость эффективной константы скорости вулканизации модельного состава описывается уравнением $k = 1012,5 \pm 1 \exp(-29 \pm 2,5 \text{ ккал/RT})$, с-1, что, на наш взгляд, удовлетворительно согласуется с лимитирующим активационным параметром первой реакции $\Delta G_{1-1\neq} = 22,4 \text{ ккал/моль}$. Следует отметить, что проведенные квантово-химические расчеты моделируют бимолекулярную газофазную реакцию, и необходимо дальнейшее исследование влияния как полярности среды, так и молекулярных ансамблей (третьих соединений) на расчетные тепловые и активационные характеристики реакции присоединения-вулканизации, что позволит целенаправленно подходить к разработке новых эффективных композиций.