

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°C проводилось в жидкостном термостате при использовании в качестве теплоносителя воды, при 100 - 140 °С глицерина. Колебания температуры не превышало ±0,1°C. Изменение давления регистрировалось по ртутному или дибутилфталатному U-образному манометру. Соотношение массы навески к свободному объему реактора составляло $m/V = 0,06 \div 0,1$ г/см³. Хроматографический анализ. Анализ газов проводился методом ГЖК на хроматографе ЛХМ-8МД, газ носитель гелий, 40 мл/мин, сорбент поропак Q. Продукты распада (CO₂) разделяли при 20°C на колонке 4 мм длиной 1 метр, (N₂, CO, N₂O) при 90 °C на колонке диаметром 4 мм и длиной 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 MX-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 газовой выделения (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 стадия, формально подчиняющаяся уравнению реакции первого порядка до глубины разложения 95 ÷ 98 %. (рис. 1). Индукционный период термолиза нитрозобензола не сопровождается газовой выделением, 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 газовой выделения, в отличие 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 (m/z 107), обнаружены пики дифенилнитроксила (m/z 184), дифениламина (m/z 169), азоксибензола (m/z 198), дибензофурана (m/z 168), нитробензола (m/z 123), дифенилового эфира (m/z 170), анилина (m/z 93), бензола (m/z 78) и воды (m/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	$E \pm 8$, кДж/ моль	$\lg A \pm 0,3$, с ⁻¹	$T_{\text{стаб}} \text{ oC}$	$D_{\text{Нисп}} \pm 4$, 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 $T_{\text{стаб}} \text{ oC}$, определяемая из Аррениусовских параметров, при которой константа скорости термораспада $k=1 \cdot 10^{-6}$, с⁻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 дифенилнитроксила. 1 мТл

Рис. 3 - Спектр ЭПР продуктов жидкофазного термораспада 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 $\Delta H_{пл}$ ортои 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 термораспада 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 аминок группам 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: 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]. $H = -1250,363761$ а.е. Рис. 4 - Оптимизированное геометрическое строение межмолекулярного ассоциата трех

нитрозоанилинов методом B3LYP/6-31G(d) Совокупность полученных в результате изучения данных кинетики и продуктов термоллиза 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 термоллиза нитрозобензола в конденсированной фазе является стадия образования активированного комплекса TS, с последующим образованием и распадом нестабильного N-нитрозоэфира. Действительно, активационные параметры начальных стадий термораспада нитрозоаренов в расплаве составили $114 \div 137$ 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, CO₂, CO, H₂O, N₂ 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.