

ТЕРМОХИМИЯ НИТРОЗОАРЕНОВ.

СООБЩЕНИЕ 2. ГАЗОФАЗНЫЙ РАСПАД НИТРОЗОАРЕНОВ

Ключевые слова: моно-нитрозоарены, термораспад в газовой фазе.

Проведен анализ реакций термораспада нитрозоаренов в газовой фазе.

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

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

Введение

Данное сообщение посвящено обобщению и анализу реакций термораспада нитрозоаренов в газовом агрегатном состоянии.

Экспериментальная часть

Исходные соединения: Нитрозобензол, 3-нитрозотолуол, 4-нитрозотолуол, 4-хлорнитрозобензол, синтезировались из соответствующих нитроаренов восстановлением до арилгидроксиламинов с последующим окислением до нитрозопроизводных и очисткой по общей методике [1], 2-нитрозотолуол получался по методике [2].

Манометрические исследования проводились по методике [3], при использовании высоковакуумной установки и пирексовых реакторов типа Бурдона с системой оптического проецирования отклонения стрелок манометра. Отношение площади реактора к его объему $S/V = 0,135 \div 0,137 \text{ см}^{-1}$, область начальных давлений паров нитрозоаренов $P_0 = 6 \div 100 \text{ тор}$. Погрешность измерения давления составляла $\pm 0,05 \text{ тор}$ при использовании 2-х метрового U-образного манометра с дибутилфталатом. Колебание температуры воздушного термостата составляло $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Хроматографический анализ. Анализ газов проводился методом ГЖК на хроматографе ЛХМ-8МД, газ носитель гелий, 40 мл/мин, сорбент порошак Q. ТСХ исходных веществ и продуктов их термоллиза проводилась на хроматографических пластинках "Silufol UV-254". В качестве элюента использовались бензол, гексан, диэтиловый эфир, ацетон, изопропанол, для идентификации продуктов распада в качестве меток использовались нитробензол, анилин, азоксибензол, дифениламин марок "х.ч.". Хроматограммы проявлялись под ультрафиолетовой лампой со светофильтром UV-254, сопоставлялись величины R_f .

Масс-спектрометрический анализ. Масс-спектры конденсированных продуктов распада записывались на масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой MX-1310 при энергии ионизирующего излучения 70 эВ и использовании системы прямого ввода образцов.

Квантовохимические расчеты. Оптимизация геометрических параметров молекул,

расчет термодинамических величин, поиск переходных состояний систем проводились при использовании метода теории функционала плотности DFT B3LYP в базе 6-31G(d) 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 газовой фазе

Было обнаружено, что термораспад нитрозоаренов в газовой фазе на начальных этапах протекает с падением давления [4], формально описываемое кинетическим уравнением первого порядка с последующим S-образным видом кривой распада и выходом на плато.

Аррениусовские параметры вычислялись по начальным участкам кинетических кривых по ур. 1, где: P_0 – начальное давление паров нитрозоарена; $P_{\min}$ – минимальное давление на кривой распада, где наблюдается практически полная конверсия нитрозоарена, P_t – давление в текущий момент времени. Полулогарифмические анаморфозы начальных участков были линейны.

$$k = \frac{1}{60 \cdot \tau} \cdot \ln \frac{P_0 - P_{\min}}{P_0 - P_t}, \text{ с}^{-1} \quad (1)$$

Константы скорости определялись при 4 – 5 температурах с погрешностью $\pm 15 \%$.

В качестве сравнения уровня термостабильности (T_{stab}) нитрозоаренов, по ур. 2 рассчитывалась температура, при которой константа скорости $k=1 \cdot 10^{-6}, \text{ с}^{-1}$.

$$T_{\text{stab}} = \frac{E}{19,142 \cdot (6 + \lg A)} - 273,15 \quad (2)$$

Для исследованных соединений наблюдалась зависимость скорости распада от начального давления (P_0).

Анализы продуктов начальной стадии газофазного распада нитрозобензола методами ТСХ и масс-спектрометрии показали, что конденсированные продукты содержат соединения по значениям R_f и массам идентичные продуктам жидкофазного термоллиза нитрозобензола, а также

дифенилпиррол (m/z 167), нитрофенол (m/z 139), дифенил (m/z 130).

Таблица 1 - Параметры газофазного термораспада нитрозоаренов

Соединение Compound	$E^\ddagger \pm 8$, kJ/mol	$\lg A \pm$ 0,3, sec ⁻¹	T_{stab} , °C	ΔP , tor	ΔT , °C
Нитрозобензол Nitrosobenzene	213 172	15,6 11,9	243 228	6÷11 50÷80	280÷310 260÷310
2-Нитрозотолуол 2-Nitrosotoluene	80 115	5,9 9,1	72 125	40÷100 10÷15	140÷180 140÷180
3-Нитрозотолуол 3-Nitrosotoluene	200	14,8	229	50÷100	260÷290
4-Нитрозотолуол 4-Nitrosotoluene	199	14,3	240	40÷60	260÷300
4-Хлорнитрозобензол 4-Clornitrosobenzene	187	13,2	236	40÷80	260÷300

Анализ спектров ЭПР нитрозобензола, термированного 50 минут при начальных условиях $T = 300$ °C, $P_0 = 10$ тор, $S/V = 1,37$ см⁻¹, показал наличие триплетного сигнала со сверхтонким расщеплением идентичным по своей структуре сигналу стабильного радикала при жидкофазном распаде нитрозобензола и дифенилнитроксильному радикалу [5], с константой СТС $aN = 0,970$ мТл и g фактором = 2,0062.

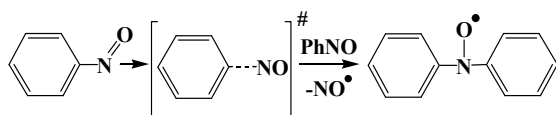
В газообразных продуктах распада нитрозобензола методом ГЖХ были обнаружены только углекислый газ 9,21% и азот 90,79%.

Как видно из табл. 1, $T_{ст}$ исследованных нитрозоаренов в газовой фазе не превышает 250 °C. *Пара*- и *мета*- производные показали более высокий уровень термостабильности в сравнении с *орто*-нитрозотолуолом, скорость газофазного распада которого значительно выше, чем у нитрозобензола.

Полученные аррениусовские параметры термораспада нитрозобензола, в условиях относительно низких начальных давлений $P_0 = 6 \div 11$ тор, согласуется с величиной энергии диссоциации связи C-NO определенной методом высоковакуумного пиролиза [6].

Анализ методом ЭПР конденсированных продуктов распада исследованных нитрозоаренов во всех случаях показал наличие триплетных сигналов, близких к соотношению 1:1:1, со сверхтонким расщеплением, с величинами $aN = 0,933 \div 1,05$ мТл и g фактора $2,0049 \div 2,0076$, характерных для диарилнитроксильных синтезированных другим методом [7].

Полученные данные позволяют представить начальный акт термораспада нитрозобензола, в области низких начальных давлений ($P_0 < 10$ тор), как гомолитическую диссоциацию связи C-NO, с последующим спиновым захватом образующихся первичных продуктов распада и падением давления:



Было интересно провести квантовохимическое исследование энергии диссоциации связи C-NO вычислением изменения относительной энергии при сжатии связи C-NO в нитрозобензоле с 5 Å до 1 Å с использованием опции Guess = mix, дающее более корректные результаты. Расчеты показали отсутствие переходных состояний на координате реакции, рис. 1.

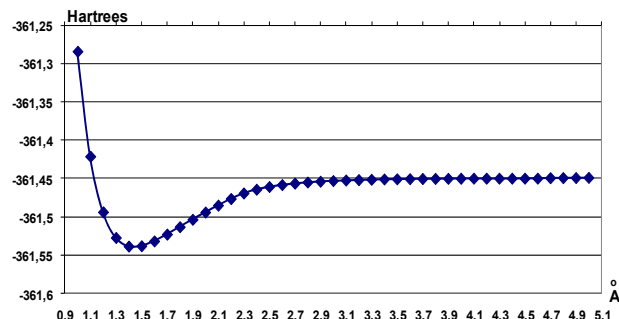


Рис. 1 - Изменение энергии при сжатии связи C-NO

Экспериментальные значения энергии активации были сопоставлены с величинами энергии диссоциации $D(\text{C-NO})$ рассчитанными на основе энтальпии образования нитрозоарена и соответствующих радикалов с использованием ур. 3, полученные данные представлены в табл. 2.

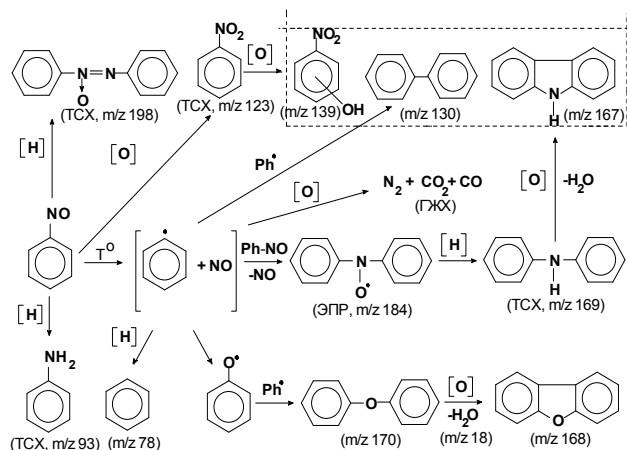
$$D_{(\text{C-NO})} = \Delta H_f^\circ (\text{Ph}^\bullet) + \Delta H_f^\circ (\text{NO}^\bullet) - \Delta H_f^\circ (\text{Ph-NO}) \quad (3)$$

Расчетная величина диссоциации нитрозогруппы в нитрозобензоле $D_{(\text{C-NO})} = 226,9$ кДж/моль оказалась сопоставима с экспериментально определенной энергией активации его газофазного термораспада при низких начальных давлениях, $E^\ddagger = 213 \pm 8$ кДж/моль (табл. 1).

Таблица 2 - Расчетные энергии диссоциации связи D C-NO

Соединение, Compound	$D(\text{C-NO})$, кДж, кJ
Нитрозобензол Nitrosobenzene	226,9
4-Нитрозотолуол 4-Nitrosotoluene	231,6
4-Нитрозо-N,N-диметиланилин 4-Nitroso-N,N'-dimethylaniline	251,3
4-Хлорнитрозобензол 4-Clornitrosobenzene	227,8
1,4-Динитрозобензол 1,4-Dinitrosobenzene	216,5
4-Нитрозонитробензол 4-Nitrosanitrobenzene	216,5

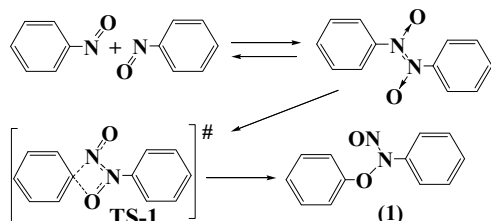
Качественный анализ продуктов распада нитрозобензола как при жидкофазном [5], так и газофазном распаде по интенсивным пикам молекулярных ионов (m/z), сопоставлением методом ТСХ по значениям R_f и методом ЭПР показал наличие ряда соединений, указанных на схеме. В скобках указаны методы идентификации, пунктиром выделены вещества обнаруженные только при газофазном термораспаде:



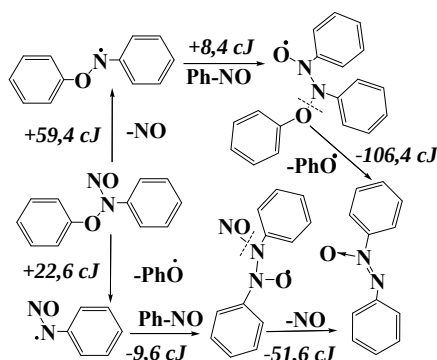
Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что падение давления на начальной стадии газофазного термораспада нитрозоаренов связано с образованием соединений имеющих более высокую молекулярную массу, чем исходные нитрозоарены. В частности, обнаружены продукты, молекулярные массы которых превышают массу исходного нитрозобензола (m/z 107) в $1,15 \div 2,45$ раза.

При термолитизе нитрозоаренов в области более высоких давлений, $P_0 = 40 \div 100$ тор, замечен вклад межмолекулярных реакций, приводящих к снижению активационных параметров (табл. 2).

Проведенные квантовохимические расчеты показали, что межмолекулярные взаимодействия можно представить в виде следующих реакций:



Последующий распад промежуточного соединения (1) – N-нитрозо-O-фенилфенилгидроксиламина теоретически может протекать по двум направлениям с конечными экзотермическими эффектами и образованием одного из стабильных продуктов распада – азоксибензола:



На рис. 2 показано строение активированного комплекса TS-1 полученное методом DFT B3LYP/6-31G(d), где фенильные кольца находятся в практически перпендикулярных друг другу плоскостях:

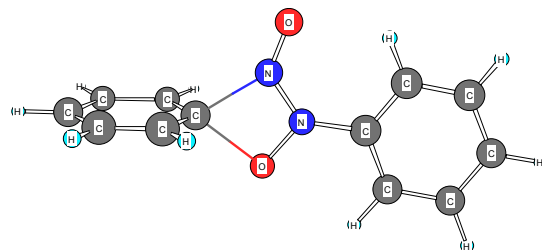


Рис. 2 - Строение активированного комплекса TS-1

Расчетное значение энthalпии активации активированного комплекса TS-1, характеризуется величиной $\Delta H^\ddagger = 129$ кДж/моль, что согласуется с экспериментальными результатами термораспада нитрозобензола при высоких начальных давлениях его паров (табл. 1). Спуски по координате реакции (IRC, forward и reverse в Gaussian 98) приводили к исходному димеру и продукту реакции, что подтверждает истинность найденного переходного состояния.

Таким образом, при увеличении начального давления выше 10 тор происходит заметное увеличение вклада межмолекулярных взаимодействий и изменение механизма газофазного термораспада нитрозоаренов.

Термораспад 2-нитрозотолуола в газовой фазе имел более высокие скорости реакции в сравнении с другими исследованными нитрозоаренами. Активационные параметры его термораспада характеризуются “орто”- эффектом и отрицательной величиной энтропии активации $\Delta S^\ddagger = -17$ э. е., что позволило выдвинуть гипотезу образования циклического переходного состояния в качестве лимитирующей стадии термолитиза данного нитрозоарена. На рис. 3 показано геометрическое строение активированного комплекса TS-2 полученное методом DFT B3LYP/6-31G(d).

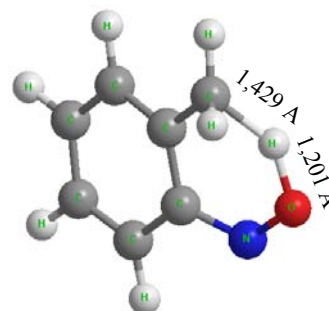
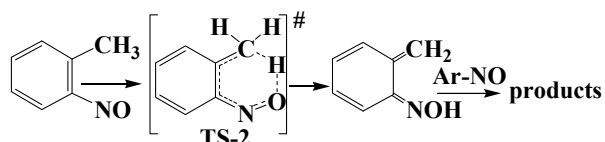


Рис. 3 - Строение активированного комплекса 2-нитрозотолуола - TS-2

Следует отметить, что внутримолекулярная перегруппировка теоретически не должна приводить к изменению объема при газофазном термораспаде 2-нитрозотолуола, следовательно, и к

падению давления в реакторе-манометре. В связи с этим можно выдвинуть предположение, что перегруппировка через активированный комплекс TS-2 способствует дальнейшему образованию более реакционноспособных соединений, например производного оксима и, далее, высокомолекулярного продукта присоединения с исходным 2-нитрозотолуолом, приводящее к падению давления в реакторе-манометре.



Расчетное значение энthalпии активации активированного комплекса 2-нитрозотолуола TS-2, характеризуется величиной $\Delta H^\ddagger = 151,5$ кДж/моль, что несколько выше экспериментально полученных результатов, $80 \div 115$ кДж/моль (табл. 1). Данное различие может быть связано с сильной зависимостью получаемых значений $E^\ddagger$ от начального давления и вкладом межмолекулярных взаимодействий.

Данное исследование указывает на один практический аспект - потенциально меньшую термостабильность нитрозоаренов с *орто*-алкилсодержащими заместителями, применяемыми в частности в эластомерных композициях в виде вулканизирующих агентов непредельных каучуков. В связи с этим, известные вулканизирующие агенты - хиноловые эфиры бензохинондиоксима ЭХ-1 и ЭХ-2 [8], не имеющие алкильных заместителей в хиноидном кольце и генерирующие 1,4-динитрозобензол, предпочтительнее эфиру ЭХ-10,

генерирующему при термораспаде 2-метил-5-изопропил-1,4-динитрозобензол. Другим выводом является потенциальная термостабильность композиций с 1,3,5-тринитрозобензолом [9], не имеющего *орто*-алкильных заместителей.

Литература

1. Родионов В.М., Богословский Б.М., Федорова А.И. *Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей*. М.: Госхимиздат, 1948. С.59.
2. Miezniowska-Stolarczuk W., Sokolowska A., Frankiewicz Z., Klapcecka B. *Soc. Scient. Lodz. acta chim.* **12**, 109-113 (1967).
3. Гольбиндер А.Т. *Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ*. М.: Росвузиздат, 1963. С. 9.
4. Ключников О. Р. *Термораспад производных N-оксидов и ароматических C-нитрозосоединений*. Дисс. канд. хим. наук, Казанский хим.-технол. институт, Казань, 1990. 108 с.
5. Ключников О. Р. Термохимия нитрозоаренов. Сообщение 2. Термораспад нитрозоаренов в жидкой фазе. *Вестник Казан. технол. ун-та*, **7**, (2014).
6. Choo K.Y., Golden D.M., Benson S.V. *Intern. J. Chem. Kin.* **7**, 713-724 (1975).
7. *Landolt-Bornstein. V 9. Part 1. Diaryl nitroxides*. Berlin. 556-582 (1979).
8. Ключников О.Р., Макаров Т.В., Вольфсон С.И., Дебердеев Р.Я. Механизм вулканизации непредельных каучуков хиноловыми эфирами. *Известия вузов. Химия и хим. технол.* **2**, 25-27 (2004).
9. Ключников О.Р., Хайрутдинов Ф.Г., Ключников Я.О. Способ получения и вулканизирующие свойства 1,3,5-тринитрозобензола. *Журнал прикладной химии*, **8**, 1395-1397 (2004).

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

© O. R. Klyuchnikov - Prof., KNRTU, olegknitu@yandex.ru.