

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'-диоксидовдимеров 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  $\Delta T$ , оС  $E^*$ , кДж (ккал)/ моль  $\Delta H_0$ , кДж (ккал)/ моль Лит- ра

Цис-бис-2-нитрозотолуол	СН <sub>2</sub> Сl <sub>2</sub>	-58 ÷ -43	86 (20,6)	- [11]
Цис-бис-3-нитрозотолуол	СН <sub>3</sub> СН	-73 ÷ -8	86 (20,6)	58,5 (14,4) [12]
Транс-бис-2-нитрозотолуол	СН <sub>3</sub> СН	-73 ÷ -8	79 (18,9)	45,6 (10,9) [12]
Цис-бис-3-нитрозотолуол	СН <sub>2</sub> Сl <sub>2</sub>	-57 ÷ -40	84 (20,1)	- [11]
Транс-бис-2,6-диметил-НБ	СН <sub>3</sub> СН	-5 ÷ 30	99 (23,7)	54 (12,9) [13]
Транс-бис-4-нитрозотолуол	СН <sub>2</sub> Сl <sub>2</sub>	-52 ÷ -31	79 (18,9)	- [11]
Бис-нитрозо-третбутил	ССl <sub>4</sub>	0 ÷ 35	- 49,4 (11,8)	[14]
Бис-нитрозо-мезитилен	СН <sub>3</sub> СН	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 диссоциаций 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-нитрозо соединений 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-нитрозо соединений 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-NO<sub>2</sub>. Однако несколько позднее те же авторы скорректировали свои данные и оценили D С-NO значительно ниже [20]. Дальнейшее измерение D С-NO были проверены Кармихаэлем с соавторами [21] методом электронного удара, при этом удалось замерить потенциалы появления ионов М<sup>+</sup> и рассчитать величины энергии диссоциации связи С-NO для следующих соединений: С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NO 41 ± 3 ккал/моль, третбутил-NO 34 ± 3 ккал/моль, третамил-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].

Соединение	ΔH <sub>f</sub> тв., ккал/ моль	Температурн. зависимость упругости паров ΔH <sub>f</sub> субл, ккал/ моль	D С-NO ккал/ моль
Бис-нитрозо-бензол	57,7	lgP = 12,43-4545/T	20,8
Бис-нитрозо-третбутил	50,1	lgP = 9,73-3975/ T	18,2
Бис-о-нитронитро-зобензол	51,9	lgP = 10,57-4998/T	22,8

В 1975 году, Чоо с сотрудниками использовали метод высоковакуумного пиролиза (P = 10<sup>-3</sup> 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<sup>15,4</sup> с<sup>-1</sup> и 10<sup>15,3</sup> с<sup>-1</sup> 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 неясным, насколько характерно образование нитроксильных радикалов при термолизе других нитрозоаренов, так как сами исследователи указывают инертность 4-нитрозодиметиланилина к образованию соответствующего диарилнитроксила [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	$T_{пл}$ оС	$T(Q_{max})$ , оС	$\Delta H_{пл}$ , ± 0,4 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-хлорнит-розобензол	64	65,0	28,0	
Транс-бис-3-хлорнит-розобензол	74	75,0	36,0	
Транс-бис-4-хлорнит-розобензол	92	92,4	35,8	
Транс-бис-2-бромнит-розобензол	97	97,3	33,1	
Транс-бис-3-бромнит-розобензол	78	83,4	35,8	

4-бромнит-розобензол 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: