

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  $S/V = 0,135 \div 0,137$  см<sup>-1</sup>, область начальных давлений паров нитрозоаренов  $P_0 = 6 \div 100$  тор. Погрешность измерения давления составляла  $\pm 0,05$  тор при использовании 2-х метрового U-образного манометра с дибутилфталатом. Колебание температуры воздушного термостата составляло  $\pm 0,5$  оС. Хроматографический анализ. Анализ газов проводился методом ГЖК на хроматографе ЛХМ-8МД, газ носитель гелий, 40 мл/мин, сорбент поропак 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-спектроскопический 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 базисе 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. , с-1 (1) Константы скорости определялись при 4 - 5 температурах с погрешностью  $\pm 15$  %. В качестве сравнения уровня термостабильности (Tstab) нитрозоаренов, по ур. 2 рассчитывалась температура, при которой константа скорости  $k=1 \times 10^{-6}$ , с-1. (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 термолиза нитрозобензола, а также дифенилпиррол ( $m/z$  167), нитрофенол ( $m/z$  139), дифенил ( $m/z$  130).

Таблица 1 - Параметры газофазного термораспада нитрозоаренов

| Соединение          | Compound             | $E \pm 8$ , кДж/моль | $\lg A \pm 0,3$ , sec <sup>-1</sup> | Tstab, оС | DP, тор | DT, оС  |
|---------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|-----------|---------|---------|
| Нитрозобензол       | Nitrosobenzene       | 213                  | 172                                 | 15,6      | 11,9    | 243     |
| 2-Нитрозотолуол     | 2-Nitrosotoluene     | 80                   | 115                                 | 5,9       | 9,1     | 72      |
| 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, терммированного 50 минут при начальных условиях  $T = 300$  °С,  $P_0 = 10$  тор,  $S/V = 1,37$  см<sup>-1</sup>, 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  $a_N = 0,970$  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, Тст исследованных нитрозоаренов в газовой фазе не превышает 250 оС. 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  $a_N = 0,933 \div 1,05$  мТл и  $g$  фактора  $2,0049 \div 2,0076$ , характерных для диарилнитроксилов 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(C-NO) рассчитанными на основе энтальпии образования нитрозоарена и соответствующих радикалов с использованием ур. 3, полученные данные представлены в табл. 2.  $D(C-NO) = D_{Hof}(Ph\bullet) + D_{Hof}(NO\bullet) - D_{Hof}(Ph-NO)$  (3) Расчетная величина диссоциации нитрозогруппы в нитрозобензоле  $D(C-NO) = 226,9$  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 (C-NO), кДж, сJ |
|------------------------------------------------------------|-------------------|
| 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-Chloronitrosobenzene                 | 227,8             |
| 1,4-Динитрозобензол 1,4-Dinitrosobenzene                   | 216,5             |
| 4-Нитрозонитробензол 4-Nitrosonitrobenzene                 | 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<sub>f</sub> 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÷2,45 раза. При термоллизе нитрозоаренов в области более высоких давлений, P<sub>0</sub> = 40 ÷ 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-фенил-фенилгидроксиламина 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 энтальпии активации активированного комплекса TS-1, характеризуется величиной DН# = 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  $DS^\ddagger = -17$  э. е., что позволило выдвинуть гипотезу образования циклического переходного состояния в качестве лимитирующей стадии термоллиза 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 энтальпии активации активированного комплекса 2-нитрозотолуола TS-2, характеризуется величиной  $DN^\ddagger = 151,5$  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 непределельных 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.