

О. Р. Ключников, Ю. Ю. Никишев

### ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И ТЕРМОРАСПАД ПРОИЗВОДНЫХ N-ОКСИДОВ

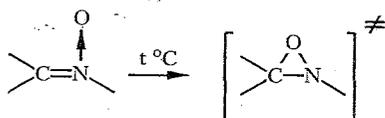
На основе кинетических манометрических исследований высказано предположение о схожести начальных актов термораспада ряда производных N-оксидов через промежуточное образование циклических активированных комплексов. Показана корреляционная зависимость уровня термостабильности исследованных соединений в жидком агрегатном состоянии от рассчитанного методом МПДП электронного заряда на атоме кислорода N-оксидной группы. Самоускорение газовой выделению галогенипиридин-N-оксидов объясняется галогеноводородным автокатализом. Сделан прогноз предельной термостабильности производных N-оксидов на уровне не более 270 °C.

Гетероциклические соединения, включающие N-оксидную группу в качестве эксплозиформного (т. е. придающего взрывчатые свойства) фрагмента интересны как возможные энергоемкие вещества. В связи с этим исследование термохимии и прогноз термостабильности производных N-оксидов представляет как теоретическое, так и практическое значение.

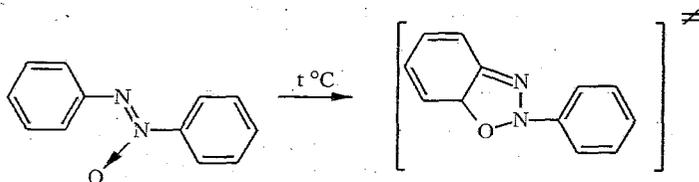
В данном сообщении на основе экспериментальных манометрических исследований делается попытка выявления общих закономерностей начальных актов термоллиза и прогноз предельного уровня термостабильности производных N-оксидов. В таблице представлены полученные ранее [1—3] и определенные в данной работе аррениусовские параметры термораспада ( $E$ ,  $\lg A$ ), уровень термостабильности ( $T_{ст}$  °C, при котором константа скорости распада вещества  $k = 1 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ ),  $T$ —температурный диапазон исследований и  $qO$  — рассчитанные квантово-химическим методом МПДП в режиме оптимизации геометрии молекул электронные заряды на N-оксидном атоме кислорода.

Близость кинетических параметров газофазного и жидкофазного термораспада указанных производных N-оксидов, а также отрицательные величины энтропий активации бензофуороксанов [1], пиридин-N-оксидов [2] и азоксибензола [3] позволяют предположить схожесть начальных актов термоллиза данных соединений через образование промежуточных, более упорядоченных циклических активированных комплексов типа:

для гетероциклов



для азоксибензола



## Характеристики исследованных производных N-оксидов

| №     | Соединение  | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | Фаза | $T, ^\circ\text{C}$ | $E, \text{кДж/моль}$ | $\lg A$ | $T_{ст}, ^\circ\text{C}$ | $-qO$  | Литература |
|-------|---|--------------------------|------|---------------------|----------------------|---------|--------------------------|--------|------------|
| I     | Бензофуоксан (БФ)                                 | 72                       | Г    | 260...290           | 165                  | 12,5    | 193                      | 0,2921 | [1]        |
|       |   |                          | ж    | 110...150           | 152                  | 12,9    | 147                      |        | [3]        |
| II    | 4-Нитро-БФ  | 142                      | Г    | 230...280           | 158                  | 11,8    | 189                      | 0,2611 | [1]        |
|       |   |                          | ж    | 180...200           | 151                  | 12,6    | 151                      |        |            |
| III   | 5-Нитро-БФ  | 71                       | Г    | 240...280           | 157                  | 11,8    | 189                      | 0,2657 | [1]        |
| IV    | 4,6-Динитро-БФ                                    | 174                      | Г    | 250...280           | 159                  | 12,1    | 186                      | 0,2149 | [1]        |
|       |   |                          | ж    | 180...200           | 146                  | 12,3    | 144                      |        |            |
| V     | 5-Пиридо-[2,3-с] фуоксан                          | 96                       | Г    | 220...260           | 151                  | 11,3    | 170                      | 0,2301 | [1]        |
|       |   |                          | ж    | 115...140           | 112                  | 8,4     | 135                      |        |            |
| VI    | 4-Амино-5-нитропиридо-[2,3-с] фуоксан             | 141                      | Г    | 230...260           | 152                  | 12,1    | 166                      | 0,2643 | [1]        |
| VII   | Пиридин-1-оксид (РуО)                             | 68                       | ж    | 210...260           | 164                  | 11,5    | 218                      | 0,4223 | [2, 3]     |
| VIII  | 3-Метил-РуО                                       | 37                       | ж    | 220...260           | 156                  | 10,5    | 220                      | 0,4278 | [2, 3]     |
| IX    | 4-Метил-РуО                                       | 187                      | ж    | 190...230           | 172                  | 12,9    | 205                      | 0,4214 | [2, 3]     |
| X     | 2,6-Диметил-РуО                                   | —                        | ж    | 200...235           | 156                  | 11,1    | 202                      | 0,4204 | [2, 3]     |
| XI    | 2,4,6-Триметил-РуО                                | 31                       | ж    | 210...250           | 161                  | 11,4    | 211                      | 0,4186 | [2, 3]     |
| XII   | 2,4,6-Триметокси-Ру                               | 109                      | ж    | 210...230           | 152                  | 11,1    | 192                      | 0,4108 | [2, 3]     |
| XIII  | 3-Окси-РуО  | 190                      | ж    | 195...220           | 151                  | 11,3    | 182                      | 0,4125 | [2, 3]     |
| XIV   | 4-Нитро-РуО                                       | 164                      | ж    | 165...200           | 131                  | 10,1    | 151                      | 0,3541 | [2, 3]     |
| XV    | 2,6-Дихлор-4-нитро-РуО                            | 168                      | Г    | 120...150           | 144                  | 13,6    | 112                      | 0,2891 | [2]        |
| XVI   | Азоксibenзол                                      | 36                       | ж    | 200...230           | 151                  | 10,1    | 218                      | 0,4090 | [3]        |
| XVII  | 3-Бром-4-нитро-РуО                                | 155                      | Г    | 100...135           | 119                  | 12,0    | 72                       | 0,3624 |            |
| XVIII | 1,2,2,5,5-Пентаметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид | 92                       | ж    | 140...175           | 102                  | 7,2     | 131                      | 0,4053 |            |
| XIX   | 2,2,5,5-Тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксид   | 82                       | ж    | 130...200           | 169                  | 15,1    | 148                      | —      |            |
| XX    | 2,2,5,5-Тетраметилдигидропиразин-1,4-диоксид      | 305                      | Г    | 200...235           | 165                  | 10,1    | 216                      | 0,4053 |            |

Образование подобных интермедиатов предполагает связь N—O в качестве реакционного центра начальных актов термолитза исследованных производных N-оксидов. Действительно, ранее показанная корреляция констант скоростей жидкофазного термолитза с расчетными параметрами связи N—O в ряду производных пиридин-N-оксидов [2] имеет место для более широкого круга производных N-оксидов. Так, зависимость величин уровня термостабильности гетероциклов I, II, IV, V, VII—XIV, XVIII и азоксибензола в жидком агрегатном состоянии (расплаве) от расчетных значений  $qO$  удовлетворительно выражается уравнением:

$$T_{ст} = -324,45 qO + 60,76, \quad r = 0,76; \quad s = 21,5,$$

где  $r$  — коэффициент корреляции,  $s$  — среднеквадратичное отклонение.

По данному уравнению наибольшее отклонение (на 61 °C) расчетной величины  $T_{ст}$  от экспериментальной, очевидно, вследствие неучитываемого стерического фактора наблюдается для пространственно-затрудненного имидазолина XVIII.

Несмотря на достаточно сложную и неоднозначную зависимость влияния агрегатного состояния на кинетику и механизм термораспада энергоемких азотсодержащих веществ, в ряду исследованных соединений просматривается общая тенденция роста уровня термостабильности с увеличением электронного заряда на N-оксидном атоме кислорода.

Данные факты делают возможным прогноз термостабильности производных N-оксидов исходя из расчетных характеристик N-оксидной связи.

Обращает на себя внимание сравнительно низкая величина термостабильности галогенпиридин-N-оксидов XV и XVII. Так, высокая начальная скорость термораспада, характеризующаяся самоускорением, не позволила определить аррениусовские параметры для 4-хлорпиридин-N-оксида [2]. Данные факты позволили искать причину автокатализа в образовании галогенсодержащих продуктов распада. Модельные опыты по термолитзу при 270 °C пиридин-N-оксида в присутствии эквимольных количеств хлоридов различной природы показали следующие константы скоростей начальных стадий термораспада:

$$k(\text{PyO}) = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1};$$

$$k(\text{PyO} + \text{NaCl}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1};$$

$$k(\text{PyO} + \text{NH}_4\text{Cl}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

Как видно, в присутствии хлорида аммония, источника хлороводорода, скорость термолитза пиридин-N-оксида на порядок превышает скорость его термораспада в присутствии хлорида натрия (т. е. как индивидуального вещества), что позволяет предположить галогеноводородную природу автокатализа.

Сравнительный анализ кинетических параметров термораспада имидазолиновых структур XVIII и XIX позволяет предположить разные механизмы начальных актов термолитза производных N-оксидов и нитроксильных радикалов, что требует проведения дополнительных экспериментов.

Проведенные исследования показывают, что максимальным уровнем термостабильности обладают простейшие энергоненасыщенные модели. Введение в молекулу электроноакцепторной нитрогруппы понижает электронный заряд на N-оксидном кислороде и уровень термостабильности исследованных соединений. В связи с этим предельная величина  $T_{ст}$  производных N-оксидов ограничена термостабильностью простейших соединений и, очевидно, не превышает 270 °C.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения подвергали тщательной очистке методами вакуумной сублимации или перекристаллизации. Кинетику термораспада гетероциклов II, IV, V, XVII—XX изучали манометрическим методом в изотермических ( $\pm 0,2$  °C) условиях в пирексовых реакторах-манометрах Бурдона объемом 8...10 см<sup>3</sup> при массе навесок 0,2...0,5 г. Кинетические кривые термолита соединений II, IV, V, XVII и XX имеют S-образный вид. Термораспад соединения XVIII описывается кинетическим уравнением первого порядка до глубоких степеней конверсии исходного вещества. Константы скоростей газовой выделения определяли по начальным участкам кривых распада при степени конверсии исследованных соединений не более 1...2%. Аррениусовские параметры вычисляли по значениям 4—5 констант, определенных в пределах указанных температур (см. табл.).

*Авторы выражают благодарность сотрудникам ИОХ СО РАН Л. Б. Володарскому и А. Я. Тихонову за предоставленные для исследований образцы соединений XVIII—XX, а также сотруднику Казанского государственного технологического университета В. И. Старовойтову за предоставленные соединения V и VI.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никишев Ю. Ю., Сайфуллин И. Ш., Ключников О. Р. // Кинетика и катализ. — 1993. — Т. 34, № 6. — С. 971.1.
2. Ключников О. Р., Сайфуллин И. Ш., Никишев Ю. Ю. // ХГС. — 1994. — № 5. — С. 564.
3. Ключников О. Р., Никишев Ю. Ю., Сайфуллин И. Ш. // Тез. докл. XIII Всесоюз. конф. по химической термодинамике и калориметрии. — Красноярск, 1991. — С. 118.

*Бийский лицей Алтайского края,  
Бийск 659302*

*Поступило в редакцию 20.10.95*

*Казанский государственный технологический  
университет, Казань 420015*