

УДК 541.11

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ПЕНЕКИН, В. П. ЛЕБЕДЕВ, А. А. БАЛЕПИН, Ю. А. ЛЕБЕДЕВ

ТЕРМОХИМИЯ С-НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком В. И. Кондратьевым 8 XII 1974)

В отличие от нитросоединений, термодимические свойства которых изучены достаточно глубоко (¹), С-нитрозосоединения в этом отношении практически не исследовались. Различия между нитро- и нитрозосоединениями заключаются в том, что последние в большинстве случаев при обычных условиях существуют в виде димеров, бесцветных кристаллических веществ.

В настоящей работе определены теплоты сгорания, образования и сублимации димеров нитрозобензола (I), трет.-нитрозобутана (II) и о-нитро-нитрозобензола (III).

Определение теплот сгорания образцов проводилось на калориметрической установке с тепловым значением $1277,7 \pm 0,2$ кал/ом. Перед опытом исследуемые соединения очищались многократной сублимацией в вакууме и имели следующие точки плавления: I — т. пл. 68° , II — 70° и III — 127° С.

В табл. 1 представлены результаты опытов по определению теплот сгорания веществ I и III. Теплота сгорания II определена из двух опытов равной $7553,8 \pm 2,2$ кал/г.

Таблица 1

<i>m</i>	ΔT	δ	q'	q''	$-\Delta U'_B$
Теплота сгорания димера нитробензола: Мол. вес 214,2257 (C_6H_5NO) ₂					
0,04030	0,81604	0,01039	754,3	0,8	7135,7
0,05085	0,81963	0,01436	683,9	0,8	7129,6
0,04493	0,81317	0,00933	717,4	0,9	7136,9
0,04238	0,82190	0,01103	747,2	0,6	7134,3
0,04106	0,81382	0,00939	746,3	0,6	7135,4
0,03955	0,79780	0,00882	730,4	0,6	7131,2
0,04907	0,87191	0,01330	763,4	0,6	7132,7
Среднее					$7133,7 \pm 2,2$
Теплота сгорания димера о-нитрозонитробензола: Мол. вес 304,22076 ($C_6H_4N_2O_3$) ₂					
0,09469	0,78517	0,00705	547,6	2,2	4790,4
0,19184	0,72139	0,00444	--	3,7	4786,7
0,19850	0,74675	0,00858	--	4,2	4786,6
0,20150	0,75878	0,00484	--	4,8	4788,9
0,20000	0,75275	0,00595	--	4,3	4788,7
0,20279	0,76356	0,01314	--	4,4	4790,2
0,09223	0,85541	0,01397	649,3	1,7	4794,2
Среднее					$4789,4 \pm 1,9$

Примечание. Обозначения: *m* — масса вещества, г, ΔT — подъем температуры в опытах, ом, δ — поправка на теплообмен, q' — поправка на сгорание бензойной кислоты, кал., q'' — поправка на образование азотной кислоты, кал., $\Delta U'_B$ — теплота сгорания соединения, кал/г.

С учетом калориметрических поправок были вычислены энтальпии сгорания соединений (ΔH_{cr}^0): I — $1527,9 \pm 0,5$, II — $1317,2 \pm 0,4$ и III — $1453,7 \pm 0,6$ ккал/моль.

Исходя из уравнений реакций сгорания вычислены энтальпии образования соединений (ΔH_f^0): (I)_{тв} — $57,7 \pm 0,5$; (II)_{тв} — $50,1 \pm 0,4$ и (III)_{тв} — $51,9 \pm 0,6$ ккал/моль.

Теплоты сублимации димеров были вычислены из температурной зависимости упругости насыщенных паров:

$$I \lg P = 12,43 - 4545,45/T \quad (\text{в интервале } 25-60^\circ \text{ C}),$$

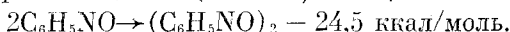
$$II \lg P = 9,43 - 3975,6/T \quad (15-35^\circ \text{ C}),$$

$$III \lg P = 10,57 - 4989,81/T \quad (50-70^\circ \text{ C}).$$

Отсюда теплоты сублимации вычислены равными

$$\Delta H_s(I) = 20,8 \pm 0,2; \Delta H_s(II) = 18,2 \pm 0,2 \text{ и } \Delta H_s(III) = 22,8 \pm 0,3 \text{ ккал/моль.}$$

С учетом теплот сублимаций энтальпии образования димеров в газовой фазе: $\Delta H_f^0(I)_r = 78,5 \pm 0,7$; $\Delta H_f^0(II)_r = -31,9 \pm 0,6$ и $\Delta H_f^0(III) = 74,7 \pm 0,9$ ккал/моль. В соответствии с (2) принимаем теплоты димеризации для I — $24,5$ и II — $25,6$ ккал/моль и вычисляем энтальпии образования мономеров в газовой фазе:



Отсюда $\Delta H_f^0(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_r = -3,1 \pm 1,6$ ккал/моль и $\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_r = 51,5 \pm 2,0$ ккал/моль.

Принимая теплоты образования радикалов $\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5) = 77,0$; $\Delta H_f^0(\text{трет.-C}_4\text{H}_9) = 9,0$ и $\Delta H_f^0(\text{NO}) = 21,6$ ккал/моль (3) в соответствии с уравнением (10) вычисляем энергии диссоциации связей углерод — азот

$$D(\text{R}-\text{NO}) = \Delta H_f^0(\text{R}) + \Delta H_f^0(\text{NO}) - \Delta H_f^0(\text{RNO})$$

$$D(\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}) = 47,1; D(\text{трет.-C}_4\text{H}_9-\text{NO}) = 33,7 \text{ ккал/моль.}$$

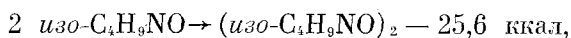
Попытки определения термохимических свойств С-нитрозоалканов известны. Так, в справочнике (5) приведена энтальпия сгорания мономерного нитрозобензола $761,4$ ккал/моль.

Эта величина отличается от данных нашей работы на $24,4$ ккал/моль. Поскольку оригинальная работа не была опубликована, то трудно установить источник погрешности. Не исключено, что эта величина получена из теплоты сгорания димера без учета энергии димеризации.

Энтальпия образования димера нитрозоизобутана определена в работе (3): $-\Delta H_f^0(\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{NO})_2(\text{тв}) = -46,2 \pm 1,0$. Полагая, что $D(\text{изо-BuNO}) \approx D(\text{изо-BuNO}_2)$, авторы этой работы оценили энтальпию образования мономера в газовой фазе равной $\Delta H_f^0(\text{изо-BuNO}) = -18$ ккал/моль.

Необоснованность такого предположения и несоответствие этой величины действительности легко показать. Известно, что теплоты сублимации изомеров различаются несущественно. В случае нитросоединений разность в теплотах сублимаций, как правило, не превышает 1 ккал (1). Поэтому обоснованно предположить, что $\Delta H_s(\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{NO})_2 \approx \Delta H_s(\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{NO})_2$. Последняя величина определена нами равной $18,2$ ккал/моль.

Зная энтальпию образования димера изонитрозобутана ($-46,2$ ккал/моль (3)), теплоту сублимации и энергию димеризации ($25,6$ ккал (2)), вычисляем энтальпию образования мономера в газовой фазе



$$\Delta H_f^0(\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{NO})_r = -1,2 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение существенно отличается от оцененной авторами (3). Принимая $\Delta H_f^0(\text{изо-C}_4\text{H}_9) = 13,6$ ккал/моль (4), легко показать, что $D(\text{C}-\text{N}) = 36,4$ ккал/моль.

Таблица 2

R	$D(R-\text{NO})^{(9)}$	$D(R-\text{NO}_2)^{(1)}$	ΔD	R	$D(R-\text{NO})^{(9)}$	$D(R-\text{NO}_2)^{(1)}$	ΔD
C_6H_5	41,0	70,0	29,0	<i>изо</i> - C_3H_7	36,5	58,4	21,9
CH_3	40,0	60,3	20,3	<i>трет.</i> - C_4H_9	34,0	55,1	21,1

* Значение $D(R-\text{NO}_2)$ вычислено исходя из $\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)=15,0$ ккал/моль ⁽¹⁾ и теплот образований радикалов $\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5)=77,0$ и $\Delta H_f^0(\text{NO}_2)=8,0$ ккал/моль.

Таблица 3

Энтальпии образования нитрозо- и нитросоединений, ккал/моль

R	$\Delta H_f^0(R\text{NO})$	$\Delta H_f^0(R\text{NO}_2)$	$\Delta(\Delta H)$	R	$\Delta H_f^0(R\text{NO})$	$\Delta H_f^0(R\text{NO}_2)$	$\Delta(\Delta H)$
CH_3	16,7 ⁽⁶⁾	-19,3 ⁽¹⁾	36,0	<i>трет.</i> - C_4H_9	-3,4	-42,5 ⁽¹⁾	39,1
<i>изо</i> - C_3H_7	2,7	-33,4 ⁽¹⁾	36,1	C_6H_5	51,5	+15,0 ⁽¹⁾	36,5
<i>изо</i> - C_4H_9	-1,2	-38,9 ⁽¹⁾	37,7				

Единственным исследованием, в котором проведено детальное термохимическое изучение димера нитрозометана, является недавно опубликованная работа ⁽⁶⁾. Авторы оценили энтальпию образования мономера $\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{NO})_r=16,7\pm 0,8$ ккал/моль и энергию диссоциации связи углерод — азот в нитрозометане $D(\text{CH}_3-\text{NO})=39,0$ ккал/моль.

Попытки прямого определения энергий связи углерод — азот в мономерах кинетическим методом оказались безуспешными ввиду крайне сложного механизма термического разложения нитрозосоединений ^(7, 8).

Непосредственное определение энергий связи удалось осуществить методом электронного удара ⁽⁹⁾. Интересно сопоставить данные по прямому определению энергий связи методом электронного удара с результатами термохимических определений:

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}$	CH_3-NO	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7-\text{NO}$	<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9-\text{NO}$	<i>трет.</i> - $\text{C}_4\text{H}_9-\text{NO}$
41,0 ⁽⁹⁾	40,0 ⁽⁹⁾	36,5 ⁽⁹⁾	—	34,0 ⁽⁹⁾
47,1	39,0 ⁽⁶⁾	—	36,4	33,7

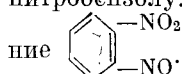
Как видно, данные, полученные двумя независимыми методами, находятся в хорошем согласии. Расхождение наблюдается лишь у нитробензола. Мы считаем, что термохимические данные более надежные. Для подтверждения этого, достаточно рассмотреть прочности связи углерод — азот в С-нитрозо- и С-нитросоединениях. В табл. 2 представлены величины энергий связи углерод—азот (ккал/моль) в нитрозо- и нитросоединениях.

Сопоставление энергий связи $\text{C}-\text{NO}$ и $\text{C}-\text{NO}_2$ показывает симбатность их изменения, при этом величина ΔD равняется ~ 21 ккал. Для нитробензола энергия связи представляется заниженной на 6—7 ккал. Известно ⁽¹⁰⁾, что присоединение к фенильному радикалу таких групп, как NH_2 , N_3 и NO_2 , приводит к сопряжению фенильного радикала с этими группами, что выражается в увеличении прочности связи производных фенильного ряда по отношению к алкильным.

Рассмотрение в этом ряду величины $D(\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO})=47,1$ ккал/моль, полученной термохимическим методом, хорошо согласуется с общей тенденцией изменения энергий связи в С-нитрозо- и нитросоединениях.

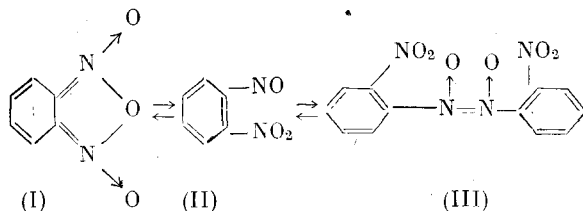
В табл. 3 представлены экспериментальные данные по энтальпиям образования в газовой фазе С-нитрозосоединений и родственных им нитросоединений. Как видно из таблицы, введение нитрогруппы вместо нитрогруппы приводит к увеличению энтальпии образования в среднем на 37 ккал.

В заключение рассмотрим экспериментальные данные по *o*-нитрозонитробензолу. В курсах органической химии ⁽¹¹⁾ ему приписывают строение



Но настораживает следующий факт: плавление сопровождается интенсивным окрашиванием в голубой цвет жидкого слоя расплава, что характерно для мономерных *S*-нитрозосоединений. Не исключено, что это соединение имеет иное строение.

Мы предположили две возможные формы существования *o*-нитрозонитробензола при обычных условиях.



Структура I предположена исходя из работы ⁽¹²⁾, а структура III принята по аналогии с димерами нитрозоалканов. Термохимические данные позволяют оценить возможность существования указанных структур. Энтальпия образования I должна быть близка к энтальпии образования бензофураксана — 70,2 ккал/моль ⁽¹³⁾. Обоснованность этого утверждения вытекает из рассмотрения работ ⁽¹³⁻¹⁵⁾. Пересчет экспериментальных данных дает для этой структуры $\Delta H_f^0(I) = 48,8$ ккал/моль, что существенно отличается от расчетного значения (70,2 ккал/моль).

Энтальпия образования *o*-динитробензола составляет $\Delta H_f^0 = 20,3$ ккал/моль ⁽¹⁾, введения нитрозогруппы увеличивает энтальпию на 37 ккал, т. е. для структуры II $\Delta H_f^0(II) = 57,3$ ккал/моль, что примерно на 9 ккал выше эксперимента.

Вышеприведенные рассуждения позволяют предположить, что *o*-нитрозонитробензол при обычных условиях находится в виде димера (структура III). Термохимические данные подтверждают такое предположение. Строгое обоснование этого факта требует дальнейших исследований иными методами.

Поступило
28 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, Ю. К. Кнобель, Термохимия нитросоединений, «Наука», 1970.
- ² L. Batt, B. G. Gowenlock, J. Trotman, J. Chem. Soc., 1960, 2222.
- ³ F. W. Evans, D. M. Faibrother, H. A. Skinner, Trans. Farad. Soc., v. 55, 399 (1959).
- ⁴ Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, «Паука», 1974.
- ⁵ Landolt — Bornstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5th ed., Suppl. 2, Part 2, 1931.
- ⁶ L. Batt, R. T. Milne, Intern. J. Chem. Kinetics, v. 5, 1067 (1973).
- ⁷ B. G. Gowenlock, M. J. Healey, J. Chem. Soc., B, 1968, 1014.
- ⁸ B. W. Tattershall, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1974, 448.
- ⁹ P. J. Carmichael, B. G. Gowenlock, C. A. F. Johnson, Intern. J. Chem. Kinetics, v. 4, 339 (1972).
- ¹⁰ В. И. Пенекин, Р. Д. Эрлих и др., ДАН, т. 214, № 4, 865 (1974).
- ¹¹ Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, 1970, стр. 199.
- ¹² F. B. Mallory, R. S. Schneller, C. S. Wood, J. Org. Chem., v. 26, 3312 (1961).
- ¹³ В. И. Пенекин, Ю. Н. Матюшин и др., ДАН, т. 212, № 1, 91 (1972).
- ¹⁴ Ю. Н. Матюшин, В. И. Пенекин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 181.
- ¹⁵ Е. А. Мирошниченко, Ю. А. Лебедев, Химия гетероциклич. соед., т. 6, 693 (1969).