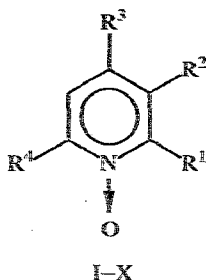


О. Р. Ключников, И. Ш. Сайфуллин, Ю. Ю. Никишев

**СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ТЕРМОРАСПАДА ПИРИДИН-N-ОКСИДОВ**

Определены аррениусовские параметры жидкофазного термораспада пиридин-N-оксидов. Сделан вывод, что начальным актом термолита служит образование оксазиридинового активированного комплекса. Показана корреляционная зависимость констант скоростей термораспада от расчетных величин дробного электронного заряда на N-оксидном кислороде и длин связей N—O.

Ранее было показано, что термораспад производных пиридин-N-оксидов в конденсированной или газовой фазах приводит к образованию соответствующих производных пиридина и других продуктов распада [1—3]. Однако структурно-кинетические закономерности данного процесса оставались неизученными. В настоящей работе мы получили аррениусовские параметры разложения производных пиридин-N-оксидов в расплаве и развили на этой основе представления о начальном акте термораспада этого класса гетероциклов. В качестве объектов исследовались соединения I—X.



I R¹=R²=R³=R⁴=H; II R¹=R³=R⁴=H, R²=CH₃; III R¹=R²=R⁴=H, R³=CH₃; IV R²=R³=H, R¹=R⁴=CH₃; V R²=H, R¹=R³=R⁴=CH₃; VI R²=H, R¹=R³=R⁴=OCH₃; VII R¹=R³=R⁴=H, R²=OH; VIII R¹=R²=R⁴=H, R³=NO₂; IX R²=R³=H, R¹=R⁴=Cl; X R²=H, R¹=R⁴=Cl, R³=NO₂

Для данных производных полуэмпирическим методом МПДП [4] в режиме оптимизации проводился расчет дробного электронного заряда на атомах и геометрии молекул. В таблице представлены экспериментальные и расчетные параметры соединений I—X, где ΔT — температурный диапазон исследования, E и lg A — аррениусовские параметры термораспада, lgk₁₃₀ — логарифм константы скорости термораспада при температуре 130 °С, T_{ст} — уровень термостабильности, при котором константа скорости термораспада k = 1·10⁻⁶, с⁻¹, ΔS[‡] — энтропия активации, qO и qN — величины дробного электронного заряда на атомах кислорода и азота связи N—O, L_{N—O} — длина связи N—O.

Изучение кинетики термораспада соединений I—VIII в расплаве, соединений IX и X — в режиме предплавления показало, что константы скоростей термораспада (lgk) в целом меняются симбатно рассчитанной величине дробного электронного заряда на атоме N-оксидного кислорода. При этом введение в пиридиновое кольцо электронного заместителя приводит к увеличению начальной скорости распада и снижению уровня термостабильности исследованных веществ. Количественная зависимость lgk

соединений I—X от величины дробного электронного заряда на N-оксидном кислороде выражается уравнением:

$$\lg k_{130} = 36,29 q_O + 6,04; s = 0,587, r = 0,949,$$

где s — среднеквадратичное отклонение, r — коэффициент корреляции.

В несколько меньшей степени величины $\lg k_{130}$ коррелируют с рассчитанными величинами длин связи N—O в пиридин-N-оксидах:

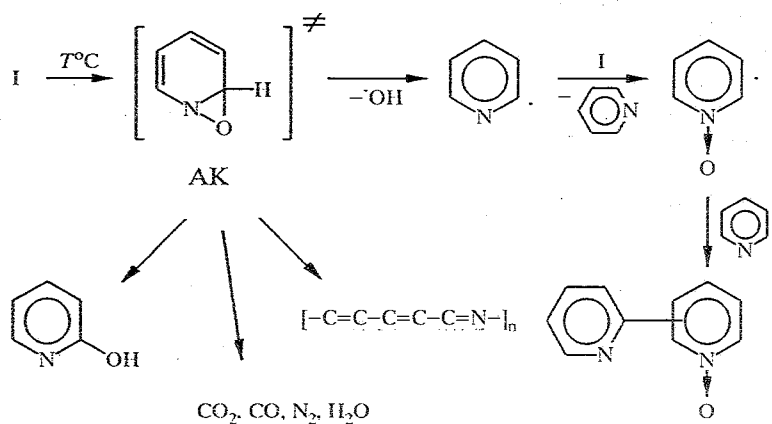
$$\lg k_{130} = -268,98 L_{N-O} + 321,26; s = 0,814, r = 0,900.$$

Поскольку практически отсутствует связь величины $\lg k$ и дробного электронного заряда на атоме азота пиридинового кольца, то можно считать атом кислорода и связь N—O реакционным центром термораспада производных пиридин-N-оксидов.

Учитывая экспериментально определенное значение величины энтальпии образования связи N—O в пиридин-N-оксиде (301,7 кДж/моль [5]), полученные нами значения энергий активации термораспада исследованных соединений 131...172 кДж/моль не позволяют представить начальный акт деструкции в виде гомолитической диссоциации N-оксидной связи. Данный факт, а также отрицательные значения величин энтропий активации для большинства исследованных соединений позволяют представить начальный акт жидкофазного термораспада пиридин-N-оксидов через образование более упорядоченного оксазиридинового активированного комплекса. На возможность образования оксазиридинов при газофазном флеш-вакуумном пиролизе пиридин-N-оксидов ранее указывалось также в работе [2].

С целью проверки гипотезы термораспада пиридин-N-оксидов в расплаве через оксазиридиновый комплекс на примере пиридин-N-оксида (I) были проведены хроматографическое (ТСХ, ГЖХ) и масс-спектрометрическое исследования качественного состава продуктов его разложения, из которых удалось идентифицировать (методы анализа, пик молекулярного иона): пиридин (ТСХ, m/z 79); 2-оксипиридин (ТСХ); бипиридин-N-оксид (m/z 172); CO_2 , CO и N_2 (ГЖХ); H_2O (m/z 18).

В продуктах распада обнаружено черное азотсодержащее (N 16,8%) полимерное вещество, детальное изучение которого не проводилось, однако его ИК спектр характеризуется отсутствием поглощений пиридинового фрагмента и наличием широкой полосы в области $1100...1700\text{ см}^{-1}$, отнесенной нами к поглощению полиеновых структур [6]. Образование данного полимера можно объяснить полной деградацией пиридинового кольца. Анализ продуктов распада показал отсутствие 3-оксипиридина, что дало основание исключить возможность образования 2-оксипиридина межмолекулярным окислением образующегося пиридина и остановиться на гипотезе образования получаемых веществ через оксазиридиновый интермедиат по схеме:



Экспериментальные и расчетные параметры соединений I—X

Соединение	Экспериментальные параметры							Расчетные параметры		
	$T_{пл}^*$, °C	ΔT , °C	$E \pm 5$, кДж/моль	$lg A \pm 0,5$	$lg k_{130}$	$T_{ст}^*$, °C	$\Delta S^* \pm 4$, Дж/моль·K	qO	qN	$L \frac{N-O}{A}$
I	68	210...260	164	11,5	-9,762	218	-38	-0,42232	0,26393	1,2278
II	37	220...260	156	10,5	-9,723	220	-56	-0,42775	0,26853	1,2291
III	187	190...230	172	12,9	-9,451	205	-10	-0,42136	0,27314	1,2277
IV	—	200...235	156	11,1	-9,123	202	-38	-0,42035	0,27131	1,2276
V	31	210...250	161	11,4	-9,486	211	-39	-0,41859	0,27533	1,2276
VI	109	210...230	152	11,1	-8,593	192	-45	-0,41080	0,19478	1,2312
VII	190	195...220	151	11,3	-8,224	182	-41	-0,41284	0,30079	1,2263
VIII	164	165...200	131	10,1	-6,819	151	-64	-0,35411	0,29228	1,2192
IX	138	130	$k = 2,86 \cdot 10^{-6}, c^{-1}$		-5,544	120	—	-0,35010	0,28541	1,2200
X	168	120...150	144	13,6	-5,121	112	4	-0,28911	0,30271	1,2120

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику термораспада изучали манометрическим методом в изотермических ($\pm 0,2$ °C) условиях в пирексовых реакторах типа Бурдона объемом 8...10 см³ при массе навесок 0,5...0,8 г. Кинетические кривые распада соединений I—VII подчиняются уравнению первого порядка до степеней конверсии 50...95%. Кривые термоллиза соединений VIII—X имеют S-образный вид. Константы скоростей определяли по начальным участкам кривых распада при степени конверсии исследованных соединений не более 2%. Аррениусовские параметры вычисляли по значениям 4...5 констант, определенных в пределах указанных температур (см. таблицу). Для соединения IX, вследствие высокого самоускорения термораспада, константа определена только при температуре 130 °C. Анализ ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254, ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД, газ-носитель гелий, 40 мл/мин, сорбент поропак Q. Масс-спектры зарегистрированы на приборе МХ-1310 прямым вводом образцов при энергии ионизирующего излучения 70 эВ. ИК спектры записывались на спектрометре Specord M-80 в таблетках с KBr.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katada I. // Pharm. Soc. Japan. — 1947. — Vol. 67. — P. 53.
2. Itoh Y., Ohsawa A., Igeta H. // Heterocycles. — 1986. — N 1. — P. 256.
3. Itoh T., Ohsawa A., Itoh Y., Igeta H. // Heterocycles. — 1990. — N 5. — P. 783.
4. Dewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — N 15. — P. 4899.
5. Shaofeng L., Pilcher G. // J. Chem. Term. — 1988. — N 4. — P. 463.
6. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. — М.: Мир, 1971. — С. 42.
7. Гольбиндер А. И. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ. — М.: Росвузиздат, 1963. — С. 9.

Казанский государственный
технологический университет,
Казань 420015

Бийский лицей Алтайского края,
Бийск 659322

Поступило в редакцию 04.04.94