

В. И. ПЕПЕКИН, Р. Д. ЭРЛИХ, Ю. Н. МАТЮШИН, Ю. А. ЛЕБЕДЕВ

ЭНЕРГИЯ РАЗРЫВА С — N₃-СВЯЗИ
В ТРИФЕНИЛАЗИДОМЕТАНЕ, БЕНЗИЛ- И ФЕНИЛАЗИДАХ.
ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИФЕНИЛМЕТИЛЬНОГО РАДИКАЛА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 3 IX 1973)

В работе впервые измерены теплоты сгорания бензилазида (FCN_3), трифенилазидометана (F_3N_3), а также теплоты испарения FCN_3 , фенилазида (FN_3) и теплоты сублимации F_3N_3 и трифенилметана (F_3H).

На основе экспериментальных данных и теплот образование радикалов C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (C_6H_5)₃ C и N_3 оценены энергии диссоциации связи углерод—азот в исследуемых соединениях. Необходимая для расчетов величина энталпии образования трифенилметильного радикала оценена в данной работе. FCN_3 очищался многократной перегонкой в вакууме, был хроматографически чистым и имел следующие характеристики т. кип. 85° С (17,5 мм рт. ст.), $n_D^{24}=1,5341$. F_3N_3 очищался фракционной сублимацией в вакууме. Сжигание образцов FCN_3 проводилось на калориметрической

Таблица 1 *

m , г	ΔT , °С	q , кал	q' , кал	$\Delta U'_B$, кал/г
Теплота сгорания бензилазида				
0,13924	1,989	10,27	3,59	7401,3
0,13942	1,994	10,58	3,73	7407,4
0,14617	2,089	10,70	3,73	7405,8
0,13937	1,992	10,45	3,83	7402,3
0,13812	1,974	9,61	3,73	7402,1
Ср. 7405,0±2,5				
Теплота сгорания трифенилазидометана				
0,10052	2,461	10,80	0,55	8467,6
0,11458	2,728	10,94	0,61	8465,0
0,10488	2,571	14,33	0,41	8465,2
0,10714	2,622	10,70	1,16	8464,5
0,11016	2,701	12,38	1,33	8467,0
Ср. 8465,9±1,2				

* m — навеска вещества; ΔT — подъем температуры калориметра; q и q' — поправки на образование азотной кислоты и сгорание медной проволоки; $\Delta U'_B$ — теплота сгорания соединения в условиях бомбы.

установке с тепловым значением $2525,1\pm0,2$ кал/град ⁽¹⁾, F_3N_3 на установке со значением $350,2\pm0,2$ кал/град ⁽²⁾. В табл. 1 представлены результаты опытов по определению теплот сгорания FCN_3 и F_3N_3 .

Теплоты сгорания относятся к следующим уравнениям:



и измерены равными $-986,0\pm0,3$ и $-2415,8\pm0,3$ ккал/моль соответственно.

После введения поправок Вонберна и работы расширения газов были найдены теплоты сгорания в стандартных условиях: для FCN_3 $\Delta H_{\text{ср}}^0(\text{ж}) = -985,5 \pm 0,3$, для $\Phi_3\text{N}_3$ $\Delta H_{\text{ср}}^0(\text{кр}) = 2415,5 \pm 0,3$ ккал/моль.

Энталпии образования FCN_3 и $\Phi_3\text{N}_3$ вычислены согласно уравнениям (1) и (2) $\Delta H_f^0(\text{ж}) = 88,0 \pm 0,3$ и $\Delta H_f^0(\text{кр}) = 116,2 \pm 0,3$ ккал/моль. Для определения энталпии образования FCN_3 , FN_3 , $\Phi_3\text{N}_3$ и $\Phi_3\text{H}$ в газовой фазе экспериментально найдены зависимости упругости насыщенных паров этих соединений от температуры. Обработка данных по методу наименьших квадратов позволила получить следующие зависимости:

$$\text{FCN}_3 \quad \lg P = 8,24 - 2506,0/T \quad (\text{в интервале } 60-90^\circ\text{C}), \quad (3)$$

$$\text{FN}_3 \quad \lg P = 9,73 - 2339,0/T \quad (40-80^\circ), \quad (4)$$

$$\Phi_3\text{N}_3 \quad \lg P = 15,29 - 6300,0/T \quad (60-90^\circ), \quad (5)$$

$$\Phi_3\text{H} \quad \lg P = 12,82 - 5472,5/T \quad (60-80^\circ). \quad (6)$$

Для FCN_3 и FN_3 температурная зависимость упругости паров определялась манометрическим методом, для $\Phi_3\text{N}_3$ и $\Phi_3\text{H}$ использовался эффузионный метод Кнудсена. По уравнениям (3) – (6) вычислены теплоты испарения FCN_3 $\Delta H_{\text{исп}} = 11,5 \pm 0,1$; FN_3 $\Delta H_{\text{исп}} = 10,7 \pm 0,2$ ккал/моль и теплоты сублимации $\Phi_3\text{N}_3$ $\Delta H_{\text{субл}} = 28,8 \pm 0,3$ и $\Phi_3\text{H}$ $\Delta H_{\text{субл}} = 25,0 \pm 0,2$ ккал/моль. Отсюда энталпии образования FCN_3 и $\Phi_3\text{N}_3$ в газовой фазе равны $99,5 \pm 0,4$ и $145,0 \pm 0,6$ ккал/моль соответственно. Принимая энталпии образования FN_3 и $\Phi_3\text{H}$ в конденсированном состоянии равными $\Delta H_f^0(\text{ж}) = 82,3 \pm 0,8$ ккал/моль⁽³⁾ и $\Delta H_f^0(\text{кр}) = 38,7 \pm 1,0$ ккал/моль⁽⁴⁾ и учитывая теплоты испарения и сублимации, получаем энталпию образования этих соединений в газовой фазе FN_3 $\Delta H_f^0(\text{г}) = 93,0 \pm 1,0$ и $\Phi_3\text{H}$ $\Delta H_f^0(\text{г}) = 63,7 \pm 1,2$ ккал/моль. Зная энергию разрыва связи С–Н в $\Phi_3\text{H}$, равную $75,0 \pm 1,5$ ккал/моль⁽⁵⁾, $\Delta H_f^0(\text{г})$ этого соединения, мы оценили энталпию образования трифенилметильного радикала

$$\Delta H_f^0[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}] = D(\text{C}-\text{H}) + \Delta H_f^0[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}] - \Delta H_f^0[\text{H}]. \quad (7)$$

Принимая $\Delta H_f^0[\text{H}] = 52,09$ ккал/моль⁽⁶⁾ и подставляя в уравнение (7) известные величины, оцениваем энталпию образования радикала $\Delta H_f^0[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\bar{\text{C}}] = 86,6 \pm 2,7$ ккал/моль.

Используя известные величины $\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5) = 72,0 \pm 1,0$ ⁽⁷⁾, $\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2) = 45,0 \pm 1,0$ ⁽⁷⁾, $\Delta H_f^0[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}] = 86,6 \pm 2,7$ и $\Delta H_f^0(\text{N}_3) = -105,0 \pm 3,0$ ккал/моль⁽⁸⁾, мы оценили энергию разрыва С–N₃-связей в FN_3 , FCN_3 и $\Phi_3\text{N}_3$ по уравнениям

$$D(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_3) = \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5) + \Delta H_f^0(\text{N}_3) - \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3), \quad (8)$$

$$D(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{N}_3) = \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2) + \Delta H_f^0(\text{N}_3) - \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_3), \quad (9)$$

$$D[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} - \text{N}_3] = \Delta H_f^0[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}] + \Delta H_f^0(\text{N}_3) - \Delta H_f^0[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}_3]. \quad (10)$$

Были получены следующие величины: $D(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_3) = 84,0 \pm 4,0$ ккал/моль, $D(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{N}_3) = 50,5 \pm 4,4$ и $D[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} - \text{N}_3] = 46,6 \pm 6,3$ ккал/моль.

Следует отметить, что погрешность величин энергий разрыва связей обусловлена большой ошибкой в определении теплоты образования азидного радикала⁽⁸⁾. Энергии связи С–N₃ в исследованных соединениях являются предельными величинами в ряду органических азидов, поскольку азиды (R–N₃) характеризуются величиной энергии диссоциации, $D(\text{R} - \text{N}_3) = 70,0$ ккал/моль⁽⁸⁾, где R – органический радикал.

В бензилазиде энергия $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{N}_3$ связи меньше энергии связи $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_3$ в фенилазиде, что обусловлено большей стабильностью бензильного (по сравнению с фенильным) радикала, в котором неспаренный электрон находится в сопряжении с системой π-электронов ароматического ядра. Наличие сопряжения в бензильном радикале приводит к ослаблению связи С–N и способствует ее разрыву.

Фенильный радикал является нестабильным и крайне реакционноспособным, в нем, в отличие от бензильного радикала, отсутствует стабилизирующее сопряжение. Поэтому присоединение к фенильному радикалу азидной группы приводит к прямому сопряжению фенильного радикала с системой сопряженных связей азидного радикала, что и обусловливает высокую прочность C—N-связи.

Аналогичное изменение прочности связи C—N характерно и для аминов. Так, в бензиламине ($C_6H_5CH_2-NH_2$) и анилине ($C_6H_5-NH_2$) величины $D(C-N)$ равны 60 и 92 ккал/моль соответственно, при средней энергии диссоциации $D(R-NH_2) = 80,0$ ккал/моль (7).

Следует отметить, что энергия связи C—N в трифенилазидометане всего лишь на 4 ккал меньше, чем у бензилазида. Из общих соображений следовало бы ожидать более существенного уменьшения прочности связи. Этот факт объясняется особенностями строения трифенилметильного радикала. При рассмотрении строения свободных трифенилметильных радикалов с помощью моделей Стюарта — Бриглеба оказывается, что три бензольных ядра не могут быть в одной плоскости, так как атомы водорода, находящиеся в ортоположении, перекрывают друг друга. Поэтому плоскости бензольных ядер в трифенилметане несколько повернуты по отношению друг к другу (примерно на 20—30°) и частицы имеют пропеллерообразную форму (8). Поскольку бензольные ядра не лежат в одной плоскости, то они не могут войти в сопряжение друг с другом через центральный атом углерода и образовать единую сопряженную систему.

Следствием этого является тот факт, что прочность связи азидной группы с трифенилметильным радикалом близка к прочности связи с бензильным радикалом.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Пепекин, Г. Н. Димова и др., ЖФХ, 37, 1024 (1964). ² Ю. Н. Матюшин, И. Б. Вьюнова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2443. ³ W. A. Roth, F. Muller, Ber., 62, 1188 (1929). ⁴ G. S. Parks, T. J. West, B. F. Naylor, J. Am. Chem. Soc., 68, 2524 (1946). ⁵ S. W. Benson, J. Chem. Education, 42, 509 (1965). ⁶ В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, 1962. ⁷ J. A. Kegg, Chem. Rev., 66, 494 (1966). ⁸ B. L. Evans, A. D. Ioffe, Chem. Rev., 59, 515 (1959). ⁹ N. C. Deno, J. Jaruelski, A. Schriesheim, J. Org. Chem., 19, 155 (1954).