

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. ШОТТ-ЛЬВОВА и член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН

**ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДОВ**

Из имеющихся данных по строению неорганических азидов известно, что группа  $N_3$  линейна. Соли неорганических азидов содержат ион азида  $N_3^-$ , в котором оба расстояния  $N-N$  равны. Так, в  $NaN_3$  они составляют 1,15 Å. Эта величина лежит между значениями для двойной и тройной связи (1,2 и 1,09 Å). В кислоте  $HN_3$  связь не чисто ионная, и расстояния соответственно изменены. Они равны: 1,01 Å для  $N-N_{(1)}$ , 1,24 Å для  $N_{(1)}-N_{(2)}$  и 1,13 Å для  $N_{(2)}-N_{(3)}$ . Из органических азидов есть данные для метилазида. Оказалось, что в линейной группе  $N_3$  расстояния не равны. Опыт дает для  $C-N_{(1)}$  1,47 Å, для  $N_{(1)}-N_{(2)}$  1,26 Å и для  $N_{(2)}-N_{(3)}$  1,1 Å. Угол  $C-N-N$  равен  $135 \pm 15^\circ$ . Из спектральных данных <sup>(1)</sup> также известно, что при переходе от неорганических азидов типа  $NaN_3$  к органическим происходит изменение симметрии азидо-группы, связанное с нарушением равноценности связей  $N-N$ .

Линейное расположение трех атомов азота указывает на то, что средний атом азота не находится в состоянии  $p^3$ , поскольку в этом случае, как показывает обширный опытный материал, обе связи лежат под углом около  $110^\circ$ . Из линейности можно сделать вывод, что средний атом азота образует две  $\sigma$ -связи под углом  $180^\circ$  и что азот, следовательно, находится в состоянии  $sp^3$ , давая, кроме двух  $\sigma$ , еще две  $\pi$ -связи.

Возникает вопрос о распределении электронной плотности на двух боковых атомах азота. Из данных по расстояниям некоторые авторы делают вывод, что избыток электронной плотности находится у азота, связанного с углеродом, вследствие чего расстояние  $N_{(2)}-N_{(3)}$  укорочено. Однако этот вывод необязателен. Возможно, что избыток электронной плотности находится у крайнего атома азота, а укороченное расстояние вызвано избыточным электростатическим взаимодействием. Для выяснения вопроса представляет интерес измерение дипольных моментов органических азидов, в которых, кроме группы  $C-N_3$ , имеются и другие полярные группы, расположенные под разными углами с известным направлением дипольного момента. Этим путем можно подойти к выяснению вопроса о направлении момента в группе  $C-N_3$ .

Дипольные моменты органических азидов исследовались в нескольких работах <sup>(2)</sup>. Нами были измерены дипольные моменты 17 органических азидов, причем для 10 веществ данные публикуются впервые. Все измерения сделаны при  $25^\circ$  в бензольном растворе гетеродинным методом. Для ряда соединений были измерены также рефракции. Опытные данные для алифатических азидов дают для рефракции группы  $C-N_3$  среднее значение 9,4. Так, рефракция азида этилового эфира уксусной кислоты равна 30,16, что дает для группы  $C-N_3$

9,36. Измерения для этанолазида дают 20,82 и отсюда для  $C-N_3$  9,42. Рефракция фенилазида равна 34,61. Из этого получается для группы  $C-N_3$  10,0. Наконец, для  $\alpha$ -нафтилазида получено значение 52,96, из чего следует для  $C-N_3$  10,43. Таким образом, рефракции азидо-группы ароматических азидов несколько выше алифатических. При переходе к нафталиновому ядру рефракция несколько растет по сравнению с фенильным.

Таблица 1

		<i>P</i>	<i>R</i>	$\mu \cdot 10^{18}$
Азид этилового эфира уксусной кислоты	$N_3CH_2 \cdot COOC_2H_5$	192,23	30,16	2,79
Азид метилового эфира муравьиной кислоты	$N_3 \cdot COOCH_3$	83,07	20,87	1,73
Этилазид	$N_3C_2H_5$	114,43	19,13	2,14
Аллилазид	$N_3CH_2CHCH_2$	100,69	23,26	1,92
Этанолазид	$N_3CH_2CH_2OH$	149,91	20,82	2,49
Фенилазид	$N_3C_6O_5$	77,51	34,61	1,44
<i>p</i> -нитрофенилазид	$N_3C_6H_4 \cdot NO_2$	213,57	39,44	2,89
<i>m</i> -нитрофенилазид	$N_3C_6H_4 \cdot NO_2$	298,17	39,44	3,52
<i>o</i> -нитрофенилазид	$N_3C_6H_4 \cdot NO_2$	451,90	39,44	4,45
2—4-динитрофенилазид	$N_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$	191,48	44,27	2,66
<i>p</i> -бромфенилазид	$N_3C_6H_4Br$	43,72	42,37	0,26
Бензоилазид	$N_3COC_6H_5$	180,34	39,36	2,60
$\alpha$ -нафтилазид	$N_3C_{10}H_7$	91,44	53,01	1,36
$\beta$ -нафтилазид	$N_3C_{10}H_7$	106,00	53,01	1,60
1-нитро-2-азидонафталин	$N_3C_{10}H_6(NO_2)$	467,20	57,82	4,44
1-нитро-4-азидонафталин	$N_3C_{10}H_6(NO_2)$	260,36	57,82	3,12
8-нитро-2-азидонафталин	$N_3C_{10}H_6(NO_2)$	497,13	57,82	4,59

В табл. 1 приведены измеренные нами дипольные моменты. Наряду с указанием вещества приведено значение общей экстраполированной поляризации *P*, рефракции *R* и дипольного момента  $\mu$ . Из табл. 1 видно, что когда в пара-положении находятся такие группы, как  $NO_2$  или Br, момент которых отрицательным концом направлен от кольца, соответствующие азиды имеют значительно пониженные моменты. Так, в случае *p*-нитрофенилазида момент понижен по сравнению с нитробензолом на 1,14 D. В случае *p*-бромфенилазида момент понижен на 1,25 D. Поэтому есть основания полагать, что отрицательный конец диполя группы  $C-N_3$  направлен к наружному атому азота. На это указывает также дипольный момент *p*-толилазида, равный 1,9 D, что близко к сумме моментов толуола и фенилазида. Вероятно, благодаря взаимодействию с кольцом и увеличению электронной плотности в орто- и пара-положениях кольца, угол  $C-N-N$  увеличен по сравнению с алифатическими азидами.

Следует отметить, что понижение момента фенилазида по сравнению с этилазидом (на 0,7 D) связано, по видимому, с тем, что азидо-группа, взаимодействуя с кольцом, вызывает смещение электронов в сторону кольца. Упрочнение связи с кольцом, вероятно, является причиной того, что ароматические азиды труднее гидролизуются, чем алифатические. Переход от фенилазида к нафтилазиду сопровождается

дальнейшим незначительным уменьшением момента. Как и во всех случаях, момент  $\beta$ -замещенного больше момента  $\alpha$ -нафтилазида. *o*-нитрофенилазид, 1-нитро-2-азидонафталин и 8-нитро-2-азидонафталин имеют близкие значения моментов. Это указывает лишь на небольшое орто-влияние.

Институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
2 X 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. М. Шейнкер, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, сер., физ., **14**, 478 (1950)  
<sup>2</sup> E. Bergmann, W. Schütz, Z. phys. Chem., **19**, 389 (1932); N. Sidgwick, L. Sutton, W. Thomas, J. Chem. Soc., 406 (1933); H. Spauschus, J. Scott, J. Am. Chem. Soc., **73**, 210 (1951).