

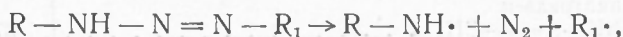
Б. А. ДОЛГОПЛОСК, П. Г. УГРЮМОВ и В. А. КРОЛЬ

РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРАХ

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АМИНОАЗОСОЕДИНЕНИЙ ЖИРНОГО И АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДОВ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 8 III 1954)

Соединениям ряда триазенов до настоящего времени уделялось внимание, главным образом, с точки зрения их синтеза ^(1, 2) и строения ^(3, 4). Термическая устойчивость соединений этого типа, способных к распаду по схеме



практически не изучалась. Этот вопрос представляет существенный интерес в связи с возможностью использования триазенов в качестве источников свободных радикалов как для изучения реакций последних, так и для инициирования различных процессов.

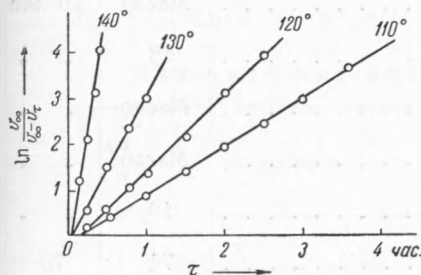


Рис. 1. Кинетика распада бензилфенилтриазена

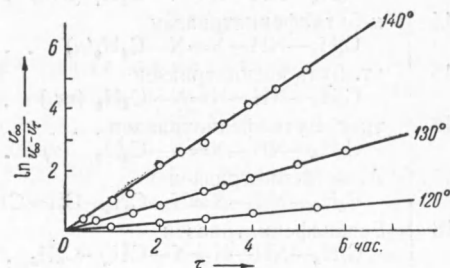


Рис. 2. Кинетика распада *n,n'*-дифенилдиазоаминобензола

В настоящем сообщении приводятся данные о кинетике термического распада ряда триазенов в растворе углеводородов*.

Все изученные соединения (см. табл. 1) обладают иницирующей способностью в процессе полимеризации, что было установлено для ряда мономеров как в гомогенной среде, так и в эмульсиях.

Кинетика термического распада указанных соединений изучалась по скорости выделения газа в ходе реакции. При распаде ароматических триазенов (диазоаминобензол и его производные) в газе содержится только азот. В случае жирноароматических триазенов наряду с азотом выделяется значительное количество углеводородов (метан, этан и т. д.), однако это не сказалось на результатах кинетических

* На рис. 3 приводятся для сравнения данные для динитрила азоизомасляной кислоты.

№ п.п.	Исходные вещества	Т. пл. в °С	
		найд.	лит.
1	2	3	4
1	Диазоаминобензол $C_6H_5-NH-N=N-C_6H_5$	99,5	100
2	<i>o,o'</i> -Диметилдиазоаминобензол (<i>o</i>) $CH_3-C_6H_4-NH-N=N-C_6H_4-CH_3$ (<i>o</i>)	56,5	51; 63
3	<i>n, n'</i> -Диметилдиазоаминобензол (<i>n</i>) $CH_3-C_6H_4-NH-N=N-C_6H_4-CH_3$ (<i>n</i>)	118	119
4	<i>n, n'</i> -Дифенилдиазоаминобензол (<i>n</i>) $C_6H_5-C_6H_4-NH-N=N-C_6H_4-C_6H_5$ (<i>n</i>)	148	He описан
5	<i>o, o'</i> -Дихлордиазоаминобензол (<i>o</i>) $Cl-C_6H_4-NH-N=N-C_6H_4-Cl$ (<i>o</i>)	90	90
6	<i>n, n'</i> -Дихлордиазоаминобензол (<i>n</i>) $Cl-C_6H_4-NH-N=N-C_6H_4-Cl$ (<i>n</i>)	124	124
7	<i>o,o'</i> -Динитродиазоаминобензол (<i>o</i>) $NO_2-C_6H_4-NH-N=N-C_6H_4-NO_2$ (<i>o</i>)	196	196
8	<i>m, m'</i> -Динитродиазоаминобензол (<i>m</i>) $NO_2-C_6H_4-NH-N=N-C_6H_4-NO_2$ (<i>m</i>)	197	194
9	<i>n, n'</i> -Динитродиазоаминобензол (<i>n</i>) $NO_2-C_6H_4-NH-N=N-C_6H_4-NO_2$ (<i>n</i>)	223	223
10	Метилфенилтриазен $C_6H_5-NH-N=N-CH_3$	37	37
11	Этилфенилтриазен $C_6H_5-NH-N=N-C_2H_5$	31	31
12	<i>n</i> -Пропилфенилтриазен $C_6H_5-NH-N=N-C_3H_7$ (<i>n</i>)	12	He описан
13	Изопропилфенилтриазен $C_6H_5-NH-N=N-C_3H_7$ (изо)	Масло	То же
14	<i>n</i> -Бутилфенилтриазен $C_6H_5-NH-N=N-C_4H_9$ (<i>n</i>)	18	" "
15	вт.-Бутилфенилтриазен $C_6H_5-NH-N=N-C_4H_9$ (вт.)	Масло	" "
16	трет.-Бутилфенилтриазен . . . $C_6H_5-NH-N=N-C_4H_9$ (т)	Масло	" "
17	Аллилфенилтриазен $C_6H_5-NH-N=N-CH_2-CH=CH_2$	10	" "
18	Бензилфенилтриазен $C_6H_5-NH-N=N-CH_2-C_6H_5$	74	75
19	Диметилфенилтриазен $C_6H_5-N=N-N(CH_3)_2$	Масло	—
20	Диэтилфенилтриазен $C_6H_5-N=N-N(C_2H_5)_2$	Масло	—

* Триазены 11—16 синтезированы одним из нас совместно с Б. Л. Ерусалимским и Л. М. Романовым.

измерений: мономолекулярный ход распада вытекает из кинетических кривых в обоих случаях.

Полное отсутствие жирных аминов в продуктах распада жирно-ароматических триазенов указывает, что строение последних, по крайней мере в момент распада, отвечает формулам, приведенным в табл. 1, а не формуле $C_6H_5-N=N-NH-Alk$, вытекающей из условий синтеза.

Константа скорости реакции разложения определялась из уравнения мономолекулярных реакций. Для некоторых соединений опыты

проводились при нескольких температурах и вычислялась энергия активации этого процесса. Основные результаты приводятся в табл. 2 и на рис. 1, 2, 3. Для остальных триазенов, перечисленных в табл. 1,

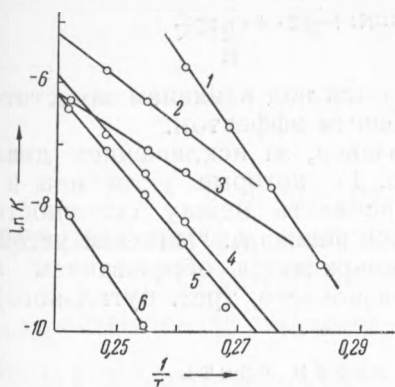


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции распада инициаторов от температуры: 1 — динитрилазизомаэляной кислоты; 2 — бензилфенилтриазен; 3 — аллилфенилтриазен; 4 — бутилфенилтриазен; 5 — метилфенилтриазен; 6 — дибифенилтриазен

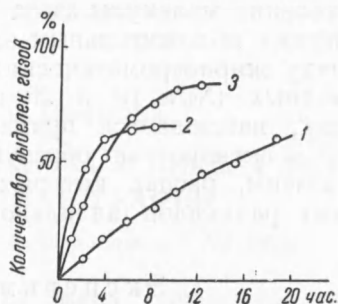


Рис. 4. Распад диазоаминосоединений в бутилбензоле при 120°. 1 — диазоаминобензол; 2 — 2,2'-диметилдиазоаминобензол; 3 — 4,4'-диметилдиазоаминобензол

для которых константа скорости распада не вычислялась, на рис. 4 представлена зависимость выхода газа от времени.

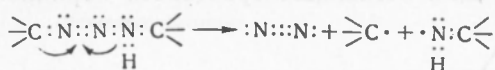
Сопоставление данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 1—4, приводит к выводу о значительной зависимости скорости термического распада триазенов от их строения.

Таблица 2

Кинетические данные распада триазенов

№№ п.п.	Название	E, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	K · 10 ⁴ сек ⁻¹			
			110°	120°	130°	140°
1	Метилфенилтриазен . . .	22 ± 2	1,9	4,1	7,5	17,1
2	Этилфенилтриазен . . .	—	—	6,1	—	—
3	Пропилфенилтриазен . . .	—	—	7,0	—	—
4	Бутилфенилтриазен . . .	23 ± 2	2,7	5,6	11,9	25,0
5	Алилфенилтриазен . . .	12 ± 2	5,7	7,4	—	17,0
6	Бензилфенилтриазен . . .	15 ± 2	3,7	6,7	10,5	29,2
7	Дибифенилтриазен . . .	29 ± 3	—	0,5	1,2	2,8
8	Изопропилфенилтриазен .	17 ± 2	7,3	14,1	—	—
9	вт.-Бутилфенилтриазен . .	—	5,3	—	—	—
10	трет.-Бутилфенилтриазен .	—	34,2	—	—	—

Введение метильных групп в фенильные ядра значительно ускоряет распад, отрицательные заместители (хлор, нитро-группы, фенильные ядра) значительно снижают скорость распада этих соединений. Так, динитропроизводные совершенно не распадаются при 140°. Хлорпроизводные разлагаются значительно медленнее диазоаминобензола. Из кинетических данных следует, что склонность к распаду соединений типа (o, m, n) X — C₆H₄ — NH — N = N — C₆H₅ — X (o, m, n) отвечает ряду: o-CH₃ — > n-CH₃ — > H — > n-Cl — > o-Cl — > C₆H₅ — > > o-NO₂ > m-NO₂ — > n-NO₂.



Выделение молекулы азота ускоряется под влиянием заместителей, обладающих положительным электронным эффектом.

В ряду жирноароматических триазенов, за исключением диалкилпроизводных (№№ 19 и 20 в табл. 1), которые устойчивы в этих условиях, наблюдается прямая зависимость между склонностью к распаду и активностью образующегося радикала. Наименее устойчивы те триазены, распад которых сопровождается образованием малоактивных радикалов (аллильного, бензильного, трет. бутильного).

Экспериментальная часть

Синтез диазоаминобензола, *о,о'*-диметил и *п,п'*-диметил-диазоаминобензолов и дибифенилтриазена проводился пропусканием углекислоты в спиртовой раствор амина, содержащего хромовокислый калий и азотнокислый натрий^(5, 6).

Дихлор и динитропроизводные диазоаминобензола синтезировались действием амилнитрита на амин в растворе эфира или этилацетата (7, 8).

Бензилфенилтриазен, диметил- и диэтилфенилтриазены синтезированы сочетанием хлористого фенилдиазония с соответствующим амином^(2, 3). Остальные триазены синтезировались действием магний-бромалкила на фенилазид^(2, 3).

Распад триазенов производился в ампулах, снабженных охлаждательными муфтами и соединенных с газовыми бюретками. Для нагревания использовался ультратермостат.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука

Поступило
4 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹P. Griess, *Lieb Ann.*, **121**, 271 (1862). ²O. K. Dimroth, *Ber.*, **38**, 670, 2328 (1950). ³O. K. Dimroth, *Ber.*, **40**, 2390 (1907). ⁴T. W. Campbell, B. F. Day, *Chem. Rev.*, **48**, 299 (1951). ⁵I. C. Earl, *J. Proc. Roy. N.-S. Walls*, **63**, 89 (1929). ⁶F. P. Dwyer, *ibid.*, **66**, 315 (1932). ⁷S. Niemcewowski, *Przegląd Chem.*, **2**, 52 (1938). ⁸R. Meldola, *E. W. Strearfeld J. Chem. Soc.*, **67**, 50 (1895); **51**, 107 (1887).