

Э. П. САНАЕВА, В. К. ЧЕРКАСОВ, Г. А. АБАКУМОВ,  
академик Г. А. РАЗУВАЕВ

**СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЙ РАСПАД СЕРЕБРЯНЫХ СОЛЕЙ  
N-ОКСИТРИАЗЕНОВ**

Недавно нами было показано, что реакция окисления N-окситриазенов строения  $Ar-N=N-N(OH)R$  ( $R-Ar$  или третичный алкил) может служить удобным источником арильных радикалов при комнатной температуре (<sup>1, 2</sup>). Образование в процессе окисления нитрозосоединений дает возможность фиксировать первичные радикалы или радикалы субстрата в виде относительно стабильных нитроксидных свободных радикалов. Анализ спектров э.п.р. нитроксидов позволяет установить природу радикалов, образующихся при взаимодействии первичных  $Ar^{\cdot}$  с растворителями. Однако присутствие в реагирующей смеси окислителя ( $PbO_2, Ag_2O$ ) может рассматриваться как значительный недостаток, так как всегда существует потенциальная возможность протекания подобных процессов (прямая реакция окислителя с субстратом, окисление нитроксидов и т. п.). Этого недостатка можно избежать, используя

в качестве источника радикалов серебряные соли окситриазенов.

Серебряные соли (см. табл. 1) были синтезированы нами взаимодействием спиртовых растворов окситриазенов с аммиачным раствором окиси серебра при температуре  $-5 \div -10^{\circ}C$ . Они представляют собой кристаллические вещества, напоминающие по цвету исходный окситриазен, умеренно растворимые в обычных органических растворителях и нерастворимые в воде. Анализ на содержание серебра соответствует наличию одного атома серебра на три-

Таблица 1

Серебряные соли N-окситриазенов  
 $Ar-N=N-N-OAg$

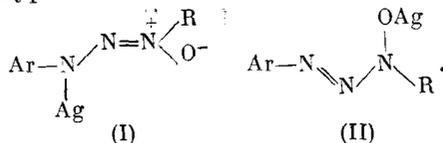
Ar	R	Выход, %	Т. пл., °C*
$C_6H_5$	$C(CH_3)_3$	82	58—59
$n-NO_2C_6H_4$	$C(CH_3)_3$	90	96
$n-N_3C_6H_4$	$C(CH_3)_3$	55	60—61
$C_6H_5$	$R_t^{**}$	45	73
$n-NO_2C_6H_4$	$R_t$	47	110

\* Все соли плавятся с разложением.

\*\*  $R_t = -C(CH_3)_2-O-N=C(CH_3)_2$ .

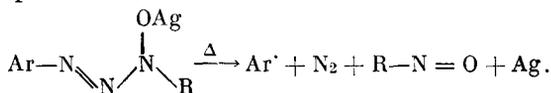
азенильный остаток. Факт замещения водорода окситриазена на металл подтверждается также и-к. спектрами солей, так как в них отсутствуют полосы  $\nu_{N-H}$  ( $3200-3250\text{ см}^{-1}$ ) и  $\delta_{N-H}$  ( $1500-1530\text{ см}^{-1}$ ), характерные для свободных окситриазенов (<sup>3</sup>).

Ранее было показано (<sup>3, 4</sup>), что окситриазениды переходных металлов ( $Cu, Co, Ni, Pd$ ) имеют хелатную структуру. Для  $Ag(I)$  характерна линейная конфигурация комплексов, для которой хелатообразование затруднено (так как в пятичленном цикле три ядра должны лежать на одной прямой). Этот факт в сочетании с малой термостабильностью заставляет предположить для серебряных солей структуру без внутримолекулярной координации. В настоящий момент не представляется возможным сделать выбор между структурами I и II.

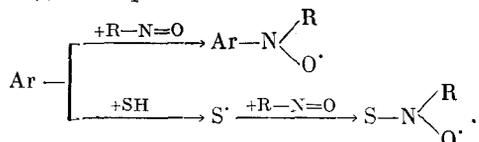


Вполне вероятно межмолекулярная ассоциация, циклическая или линей-

ная. Все синтезированные нами триазениды серебра подвержены термораспаду в растворах по схеме



Так как при этом образуется арильный радикал и третичное нитрозосоединение, в растворах солей образуются нитроксидные радикалы, легко регистрируемые методом э.п.р.



Легкость термораспада серебряных солей существенно зависит от строения последних и, в частности, от характера заместителей в ароматическом ядре. Электроноакцепторные заместители в положении 4 ароматического кольца стабилизируют соли, электронодонорные — облегчают распад. Так, серебряная соль 1-фенил-3-трет.-бутил-3-окситриазена начинает распадаться в бензольном растворе тотчас после растворения при комнатной температуре. Распад серебряной соли 1-*n*-нитрофенил-3-трет.-бутил-3-окситриазена в бензоле начинается лишь при 90—100°.

Скорость распада солей зависит также от донорных свойств растворителя. Так, в третичных аминах растворы серебряных солей более стабильны, чем в углеводородах. Эти закономерности могут быть качественно объяснены следующим образом. Если принять для серебряных солей структуру I, то, с учетом физических свойств соединений (низкая температура плавления, растворимость в органических растворителях), будет разумно предположить сильно поляризованную ковалентную связь  $\text{Ag}^{\delta+} \rightarrow \text{N}^{\delta-}$  в молекуле. Очевидно, что гомолитический разрыв этой связи должен сопровождаться перемещением электрона от азота к серебру и, следовательно, легкость распада должна зависеть от потенциала ионизации азота и сродства к электрону серебра. Электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце, понижая минус на азоте, увеличивают потенциал ионизации азота и затрудняют распад солей. Аналогичного результата можно достигнуть понижением сродства к электрону серебра, что реализуется в донорных растворителях за счет образования комплексов с последними; при этом положительный заряд на серебре понижается. Подобные соображения справедливы и для структуры II.

При изучении реакций арильных радикалов с некоторыми классами растворителей (углеводороды, амины) мы не обнаружили различий в спектрах э.п.р., сравнивая распад серебряных солей с окислением соответствующих триазенов. В галоидных алкилах удобнее работать с окситриазенами, так как распад солей в этом случае осложнен побочными процессами (отщепление галоидного серебра). В тех случаях, когда по ходу реакции окисления окситриазена наблюдаются свободные радикалы — продукты вторичных превращений нитроксидов, удается в значительной мере затормозить протекание таких побочных процессов применением серебряных солей. Подобного рода явления наблюдаются при окислении окситриазенов в кетонах, иодистом метиле и некоторых элементоорганических соединениях.

Институт химии  
Академии наук СССР  
Горький

Поступило  
5 IV 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Г. А. Разуваев, ДАН, 197, 823 (1971).
- <sup>2</sup> Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, ДАН, 198, 601 (1971).
- <sup>3</sup> Л. Г. Абакумова, Г. А. Абакумов, Г. А. Домрачев, ДАН, 197, 1315 (1971).
- <sup>4</sup> N. S. Sogani, S. C. Phattacharya, Anal. Chem., 28, 81 (1956).