

УДК 546.668 : 546.174

ПАРАМАГНИТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ОКИСИ АЗОТА

Э. Г. Розанцев

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1549
2. Парамагнитные окислы азота	1549
3. Соль Фреми	1552
4. Азотокиси	1555
5. Иминокислы	1561
6. Индивидуальные полирадикалы	1567

1. ВВЕДЕНИЕ

Как и полвека назад, стабильные радикалы продолжают играть важнейшую роль в прогрессе теоретических представлений современной химической науки.

Мощным рычагом развития этой области химии явилось открытие и широкое распространение метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)¹⁻³.

Стабильные радикалы весьма полезны для решения многочисленных конкретных задач, возникающих в ходе химических, физических и биологических экспериментов.

Этот класс веществ успешно применяется при изучении скоростей инициирования цепных реакций, в катализе, в фотохимических и кванто-во-химических исследованиях.

С открытием и изучением явления динамической ядерной поляризации стабильные радикалы с простой сверхтонкой структурой спектра стали применять при конструировании высокочувствительных магнитометров и установок типа «Мазер».

В последние годы появился ряд обзорных работ и монографий, посвященных свободным радикалам⁴⁻¹², в которых важнейший класс парамагнитных производных окиси азота почти не затронут.

В настоящем обзоре основное внимание уделено рассмотрению строения, реакционной способности и методов синтеза соединений этого класса; менее детально рассмотрены работы, относящиеся к области радиоспектроскопических исследований; вопросы, относящиеся к квантовой химии свободных радикалов, в настоящем обзоре не рассматриваются.

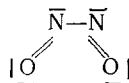
2. ПАРАМАГНИТНЫЕ ОКИСЛЫ АЗОТА

Простейшим свободным радикалом этого ряда является окись азота:

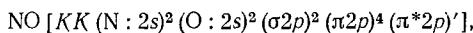


Несмотря на наличие свободной валентности, окись азота значительно менее реакционноспособна, чем атомарные водород или хлор, и при обычных условиях не рекомбинирует в молекулы N_2O_2 , кроме тех случаев, когда она находится в жидком (т. кип. $-151,7^\circ$) или твердом

(т. пл. $-163,6^\circ$) состояниях¹³⁻¹⁷. На основании спектроскопических исследований твердой окиси азота, по-видимому, можно приписать конфигурацию¹⁸⁻²⁰:

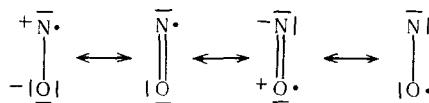


Валентное состояние окиси азота можно представить как



где целиком заполненные орбитали $(\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4$ соответствуют тройной связи, а $(\pi^* 2p)$ содержат неспаренный электрон. При переходе неспаренного электрона на соответствующую несвязывающую орбиталь возбужденная частица NO ведет себя так, как если бы она обладала тройной связью²¹.

Термическая стабильность NO столь велика, что она заметно не разлагается даже при 500° . Необычайно низкий уровень основного состояния радикала Полинг объясняет квантово-механическим резонансом четырех структур²²:

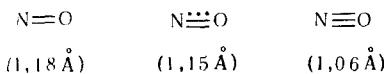


Поскольку две частично ионные структуры представлены приблизительно равным «весом», то результирующий дипольный момент частицы должен быть близок нулю. Величина дипольного момента²³, полученная экспериментально, действительно оказалась очень малой ($\mu=0,16 \text{ D}$).

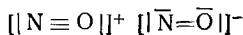
Окись азота можно описать одной формулой, используя представления Полинга о трехэлектронной связи:



Выигрыш энергии при образовании такой связи настолько стабилизирует частицу, что теплота реакции димеризации становится отрицательной²². Такая структура радикала хорошо согласуется с величиной дипольного момента и экспериментально определенным межатомным расстоянием, промежуточным между величинами, вычисленными для двойной и тройной ковалентных связей²⁴.



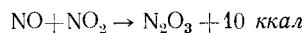
Катион²⁵ и анион²⁶ окиси азота имеют соответственно следующие структуры:



Окись азота — химически активное соединение, она легко восстанавливается в растворах до гидроксиламина и аммиака²⁷. Что касается газовых реакций NO с хлором^{28, 29}, бромом³⁰ и кислородом³¹, то они протекают при тройных соударениях через диамагнитный активированный комплекс, например:



Интересно, что при очень большом избытке кислорода в этих условиях образуется азотистый ангидрид, поскольку бимолекулярная реакция



протекает намного быстрее, чем тримолекулярная³².

Высокотемпературная газовая реакция окиси азота с водородом, в основном, тримолекулярна³³, однако могут иметь значение переходные состояния с очень малым временем жизни, возникающие при двойных соударениях³⁴.

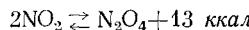
Окись азота легко реагирует с другими свободными радикалами³⁵⁻³⁸, являясь, таким образом, не только индикатором³⁹, но и эффективным ингибитором цепных реакций^{40, 41}.

С солями железа, кобальта и других переходных металлов, обладающих неспаренными *d*-электронами, окись азота образует координационные соединения — нитрозили⁴²⁻⁴⁵.

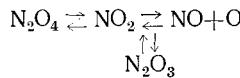
Существенно, что почти во всех соединениях окиси азота добавочная ковалентная связь образуется предпочтительно с атомом азота⁴⁶⁻⁴⁸, свидетельствуя в пользу структуры со свободной валентностью на азоте.

В сверхтонкой структуре (СТС) спектра ЭПР окиси азота наблюдаются три перехода между четырьмя подуровнями. Каждая линия вращательно-магнитной структуры разделена на триплеты с расщеплением между ними $\sim 14,2$ эрстеда. Анализ параметров СТС спектра также приводит к выводу, что большая часть спиновой плотности ($\sim 60\%$) сосредоточена на атоме азота⁴⁹⁻⁵².

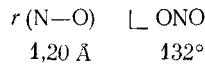
Другим устойчивым свободным радикалом этого ряда является двуокись азота. Выигрыш энергии делокализации неспаренного электрона стабилизирует ее не настолько, чтобы воспрепятствовать димеризации в азотноватый ангидрид⁵³⁻⁵⁷:



Даже в парах (т. кип. 21°) двуокись азота частично димеризована, а в жидким и твердом (т. пл. -11°) состояниях она димерна. Лишь при 150° газ полностью диссоциирует на двуокись азота, которая при дальнейшем нагревании ($\sim 600^\circ$) распадается на окись азота и кислород⁵⁸⁻⁶⁰:



Структуру NO_2 установили Сазерленд и Пенни^{61, 62}. Из анализа полос поглощения они заключили, что частица двуокиси азота не линейна⁶³. Молекулярные параметры NO_2 :

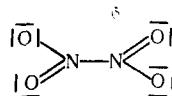


определены электронографически^{64, 65}. Поскольку угол ONO ближе к 120° , чем к 90° , можно приближенно считать, что атом азота *sp*²-гибридизован, а σ -связи образованы с использованием электронов молекулярных орбиталей, локализованных между атомами азота и кислорода. Кроме десяти электронных пар, имеются еще три $2p\pi$ -электрона, которые могут образовывать трехэлектронную связь, объединяющую все три атома:

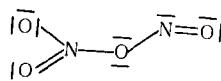


Общий порядок связи, таким образом, должен быть более 1, но менее 1,5, что соответствует длине связи 1,20 Å. Эта величина лежит между значениями для нормальной N—O (1,43 Å) и двойной N=O (1,16 Å) связи⁶⁶⁻⁷⁰.

Рентгенографические исследования и данные по определению энтронии свидетельствуют в пользу симметричной структуры азотноватого ангидрида:



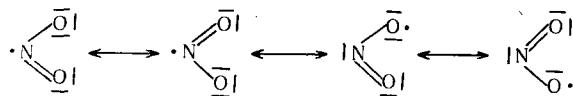
Так как при такой структуре соседние атомы азота имеют одинаковые по знаку формальные заряды, то можно предположить, что более устойчивой должна быть несимметричная структура



Химические свойства азотноватого ангидрида лучше согласуются с последней структурой, поскольку это соединение можно использовать как для диазотирования⁷¹, так и для нитрования⁷².

Двуокись азота является одним из наиболее химически активных соединений, углерод, сера и фосфор сгорают в ее атмосфере. Ее свободно-радикальный характер ярко проявляется в реакциях рекомбинации, присоединения и инициирования⁷³⁻⁷⁶.

Обладая свободной валентностью, делокализованной по атомам кислорода и азота,



двуокись азота почти всегда проявляет в реакциях четко выраженную двойственную реакционную способность^{77,78}.

Спектр ЭПР двуокиси азота (рис. 1) представляет собой тройплет с расстоянием между компонентами 47,1 э. Столь значительная величина константы сверхтонкого расщепления объясняется, по-видимому, заметной примесью *s*-состояния в ψ -функции неспаренного электрона⁷⁹:

$$\Psi = a_1 \Psi_N (2s) + a_2 \Psi_N (2p_z) + b \Psi_0 (2p_z)$$

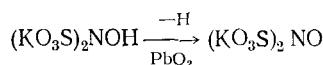
При лучшем разрешении спектра в СТС появляется большое число компонент вращательно-магнитной структуры, обусловленной независимым квантованием в магнитном поле электронноспинового, ядерноспинового и магнитного моментов частицы^{50,80}.

3. СОЛЬ ФРЕМИ*

Более 100 лет назад Фреми получил желтую соль состава $K_2S_2O_7N$, которая при растворении в воде давала пурпурно-фиолетовые растворы⁸¹. Эта соль легко получается действием двуокиси свинца на щелочной

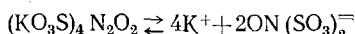
* Анион соли Фреми можно встретить в химической литературе под различными названиями: пероксиламиодисульфонат, нитрозилдисульфонат, нитрозодисульфонат, дисульфонатнитроксил и т. п.

раствор соответствующего дисульфонатгидроксиламина⁸²:

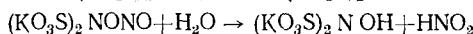
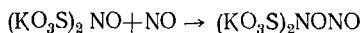


Исходный дисульфонатгидроксиламин калия можно получить реакцией нитрита натрия с бисульфитом калия в водном растворе⁸³. Кроме калиевой, известны натриевая⁸⁴, тетрафениларсониевая⁸⁵ и тетрафенилстибониевая⁸⁶ соли Фреми.

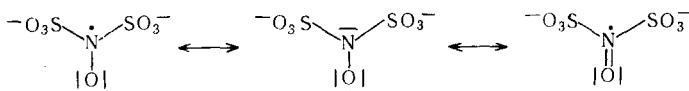
По аналогии с азотноватым ангидрилом, Ганч приписал твердой соли структуру димера, распадающегося в растворе на мономерные анионы⁸⁷:



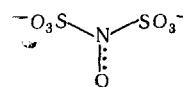
Аналогия с двуокисью азота хорошо видна на примерах реакции соли с окисью азота и взаимодействия получившегося аддукта с водой⁸⁸:



Связь между кислородом и азотом в ионе Фреми является донорной или семиполярной, так что неспаренный электрон делокализован между атомами азота и кислорода NO-группы; свободный ион-радикал поэтому можно описать с помощью нескольких электронных структур:



В более общем виде структуру этого радикала можно изобразить с помощью формулы, включающей трехэлектронную связь:



Устойчивость* соли Фреми⁹⁰⁻⁹⁶ в растворах обусловлена низким уровнем основного состояния частицы, обладающей трехэлектронной связью^{97, 98}.

Необычные химические свойства соли Фреми позволили использовать ее в качестве селективного одноэлектронного окислителя ароматических аминов и фенолов⁹⁹. При этом с высокими выходами были получены многие орто- и пара-хинонимины и хиноны¹⁰⁰⁻¹⁰⁷.

* Водный раствор соли Фреми в обычных условиях сохраняется приблизительно в течение нескольких дней⁸⁹.

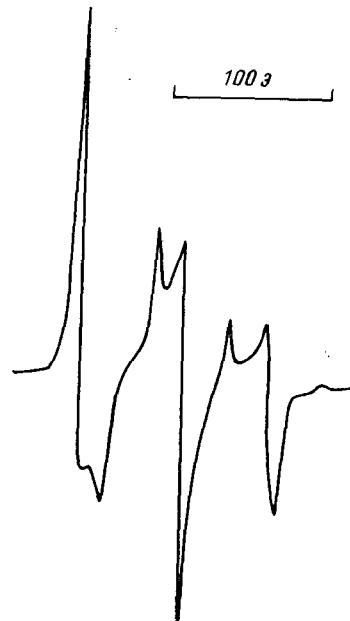
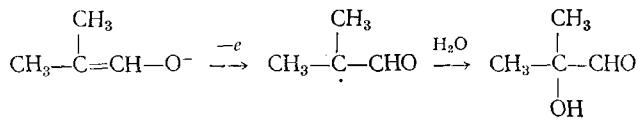
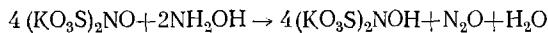
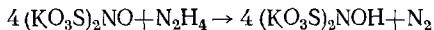


Рис. 1. Спектр ЭПР двуокиси азота при 77° К.

Изомасляный альдегид также гладко окисляется солью Фреми в α -оксизомасляный альдегид, причем реакция проходит через стадию одноэлектронного окисления аниона енола¹⁰⁸:



Реакции соли Фреми с гидразином и гидроксиламином позволяют использовать ее для аналитического определения этих реагентов^{109, 110}:



Свойства этого вещества позволяют с успехом применять его в слабошелочных растворах в качестве фотопроявителя¹¹¹.

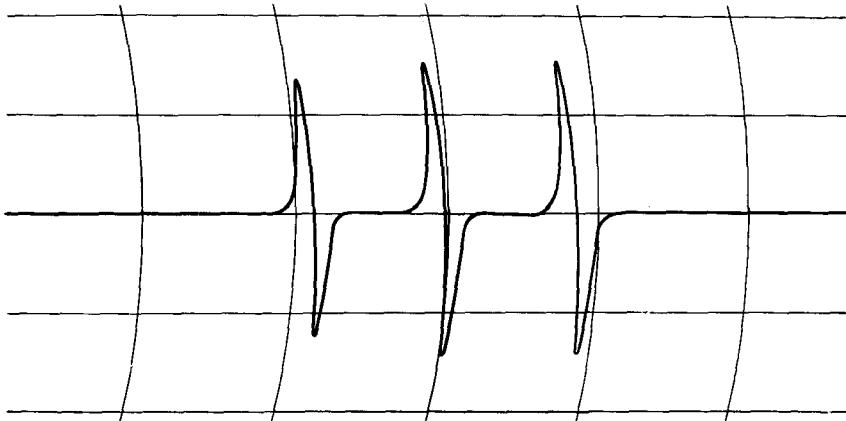
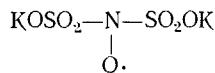


Рис. 2. Спектр ЭПР хлороформного раствора соли Фреми.

Анализ механизма химических превращений приводит к заключению, что почти все радикальные реакции соли Фреми протекают по кислородному атому NO -группы, в соответствии с имидоксильной электронной структурой этого радикала:



Спектр ЭПР (рис. 2) аниона Фреми (в хлороформе) представляет тройчатую линию с равномерно отстоящими и одинаково интенсивными компонентами, расстояние между которыми ~ 13 э, а ширина каждой $<0,5$ э¹¹²⁻¹¹⁴.

СТС спектра ЭПР хорошо согласуется с теоретически ожидаемым взаимодействием неспаренного электрона с ядерным спином азота¹¹⁵. В результате детального изучения тонких особенностей спектра ЭПР соли Фреми¹¹⁶⁻¹¹⁸ стало возможным применять ее для калибровки радиоспектрометров⁸⁶.

С открытием эффекта динамической поляризации ядер¹¹⁹⁻¹²¹ (эффект Оверхаузера—Абрагама) соль Фреми неожиданно приобрела исключительно важное прикладное значение¹²²⁻¹²⁹. Эффект Оверхаузе-

ра, лежащий в основе метода двойного ядерно-электронного резонанса, позволяет исследовать СТС спектров ЭПР сильно разбавленных растворов свободных радикалов в слабых магнитных полях, где обычный метод ЭПР недостаточно чувствителен.

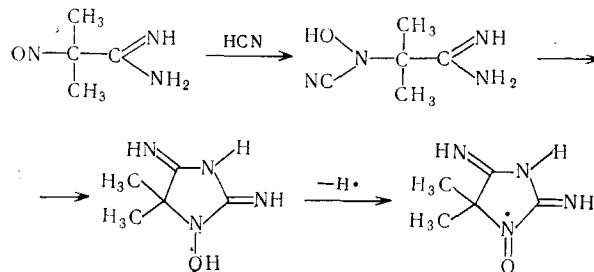
Водные растворы соли Фреми в настоящее время у нас в стране и за рубежом стали применять при конструировании высокочувствительных ядерно-прецессионных магнитометров¹²⁵⁻¹²⁸.

Соль Фреми нашла важное применение в качестве рабочего вещества в установках типа «Мазер»¹²⁹, а также для изучения характера молекулярных движений и микроструктуры жидкостей¹³⁰ методом спинового эхо^{131, 132}.

4. АЗОТОКИСИ

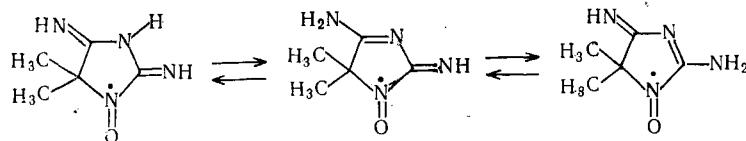
Парамагнитные соединения этого класса в литературе чаще всего называют радикалами четырехвалентного азота.

Первый органический радикал четырехвалентного азота получили в 1901 г. Пилоти и Шверин¹³³ по схеме



Это кирпично-красное вещество, названное порфиексидом* по своим химическим свойствам напоминает двуокись азота и соль Фреми. Более того, порфиексид легко вытесняет хлор из соляной кислоты, взаимодействует с азотной кислотой, со щелочами, а при реакциях с хлором дает моно- и дихлорпорфиексиды¹³⁴. Не исключена возможность, что некоторые из этих превращений протекают без затрагивания свободной валентности. К сожалению, ни структура, ни парамагнетизм производных порфиексида не были установлены.

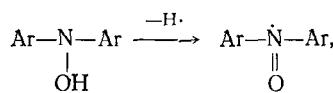
Последующие работы по изучению магнитной восприимчивости¹³⁵, и спектров ЭПР^{136, 137} подтвердили свободорадикальную природу порфиексида как соединения четырехвалентного азота. Спектр ЭПР порфиексида тройной с расщеплением между компонентами 10 э, однако сверхтонкая структура компонент тройлета не поддается однозначной интерпретации. Хауссер полагает, что сложность СТС спектра можно объяснить наличием в растворах порфиексида равновесия между несколькими валентно-таутомерными формами¹³⁸:



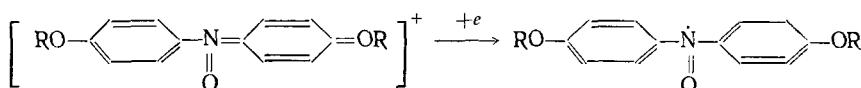
* По причине сходства его окраски с мурексидом — аммонийной солью пурпуровой кислоты.

Во всех таутомерных структурах порфириксигидра связь между азотом и кислородом семиполярная или донорная, что, несомненно, соответствует более низкому (устойчивому) энергетическому уровню за счет возможности образования сопряженной диеновой или триеновой системы связей, по которым делокализуется неспаренный электрон.

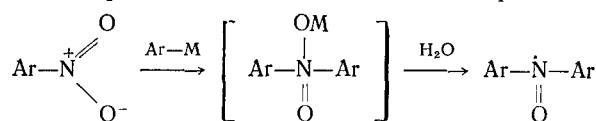
Что касается индивидуальных диарилазотокисей, то их достаточно надежно можно получать, пользуясь одним из трех способов — осторожным окислением диарилгидроксиламинов¹³⁹:



одноэлектронным восстановлением соответствующих алкооксильных производных окисей диарилиммониевых солей хлорной кислоты¹⁴⁰



и действием металлоорганических соединений на нитросоединения¹⁴¹:

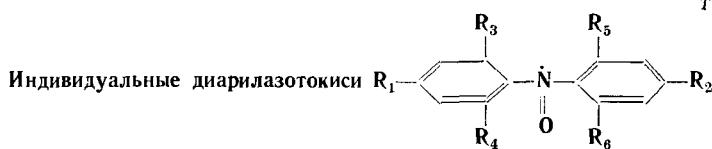


Радикалы этого класса представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические соединения красного цвета. Важным свойством этих веществ является их способность сохранять парамагнетизм даже при очень низких (-60°) температурах.

Высокая стабильность ароматических азотокисей позволяет легко обнаруживать их появление в различного рода окислительных системах, включающих ароматические амины.

Хоскинс¹⁴², пропуская кислород через нагретую смесь толуола, спиртовой щелочи и дифениламина, наблюдал спектр ЭПР дифенилазотокси. Катализитическое окисление растворов ароматических производных

ТАБЛИЦА I



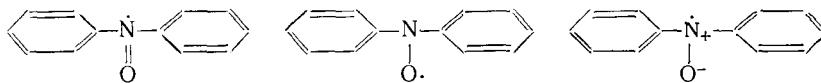
Значение R						T. пл., °C	Стабильность	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6			
CH ₃	CH ₃					64	сутки	139, 146, 147—155
NO ₂	NO ₂					59—60	часы	146, 147
CH ₃ O	CH ₃ O					109	месяцы	146, 156
CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O				161	годы	140, 146, 147, 156—171
CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃ O			121,5—122	неустойчива	140, 157, 158
CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	CH ₃		163		140, 158
CH ₃ O		175		158				
CH ₃ O	199—200		141					
CH ₃ O						114,5—115		141

нафтиламина, метиланилина, анилина и фенотиазина также приводило к появлению соответствующих сигналов ЭПР¹⁴³. Очевидно, что стабильные азотокиси можно получить из большого числа ароматических аминов, широко применяемых в качестве антиоксидантов и ингибиторов полимеризации. С помощью ЭПР было исследовано окисление многих ароматических аминов в жидкой фазе^{144, 145}. Однако следует иметь в виду, что спектр ЭПР в таких случаях не всегда дает однозначную информацию о химическом строении продукта окисления.

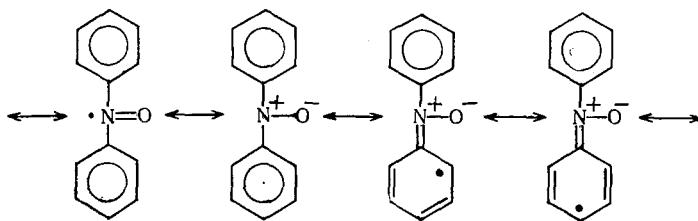
Что касается получения индивидуальных свободных радикалов этого класса, то оно представляет известные трудности. Именно этими трудностями объясняется тот факт, что в течение последних 50 лет было выделено в свободном состоянии всего лишь несколько диарилазотокисей (табл. 1).

Устойчивость диарилазотокисей, несомненно, зависит от различных причин, в том числе от электронных и стерических эффектов заместителей, от симметрии химической частицы в целом, от характера кристаллической решетки вещества и других факторов.

Из трех возможных структур дифенилазотокиси очевидно, первая и последняя соответствуют максимальному выигрышу энергии за счет сопряжения азот-кислородной связи с ароматической системой:



Исследования сверхтонкой структуры спектров ЭПР дифенилазотокиси¹⁷² показали, что ее можно описать с помощью нескольких электронных структур ковалентного и ионного типа, относительный вклад которых зависит от полярных свойств среды.



СТС спектра ЭПР дифенилазотокиси (рис. 3) состоит из трех групп линий за счет расщепления уровня неспаренного электрона на ядре азота. Каждая группа разрешена на большое число компонент вследствие делокализации неспаренного электрона по π -орбитальной системе ароматических ядер и его взаимодействия с протонами¹⁷³.

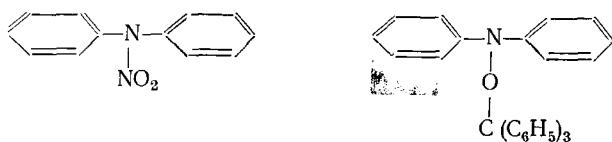
Из анализа радиоспектроскопических параметров следует, что $\sim 40\%$ спиновой плотности приходится на атом азота, 30% на кислород и 30% на орто- и пара-положения ароматических ядер¹⁵³.

С этими выводами согласуются величины дипольных моментов^{155, 174}, интенсивность окраски и реакционная способность гомологов и производных дифенилазотокиси.

Выдающиеся работы по исследованию реакционной способности диарилазотокисей выполнили Виланд и его многочисленные ученики¹⁷⁵.

С окисью азота и трифенилметилом ароматические азотокиси быстро ре-

комбинируют с образованием соответствующих производных по азоту и кислороду¹³⁰:



Принципиальный интерес представляет реакция дифенилазотокси с двуокисью азота, в результате которой образуется новый свободный радикал 4,4'-динитродифенилазотоксис^{147,176}:

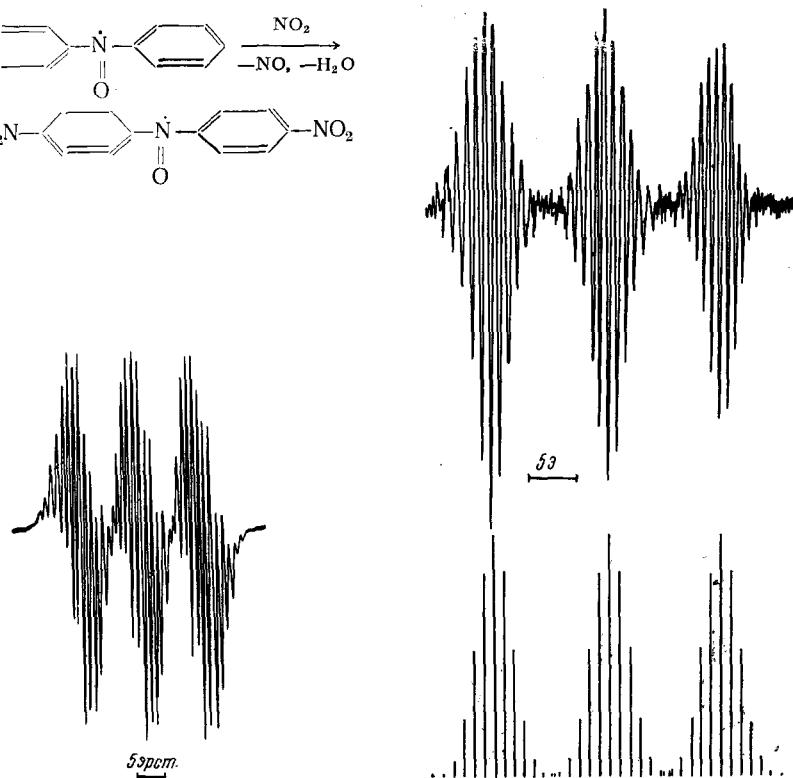
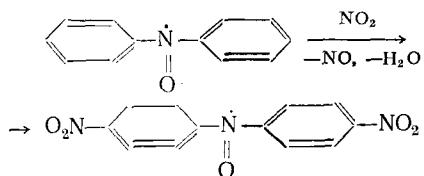
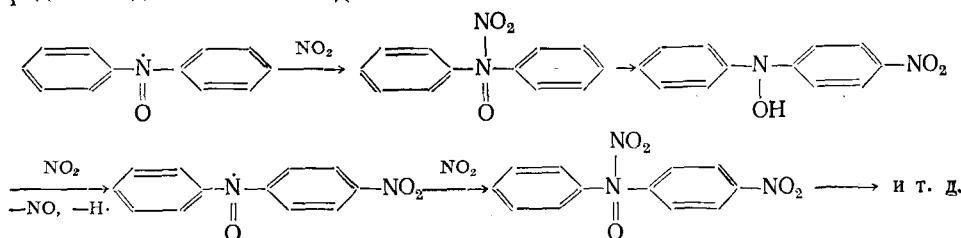


Рис. 3. Спектр ЭПР бензольного раствора дифенилазотокси

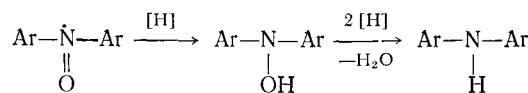
Рис. 4. Спектр ЭПР бензольного раствора 2,2'-6,6'-тетраметил-4,4'-диметоксидифенилазотокси (внизу теоретически рассчитанный спектр)

Виланд и Рот¹⁴⁶ показали сложность этой реакции, протекающей через ряд последовательных стадий*

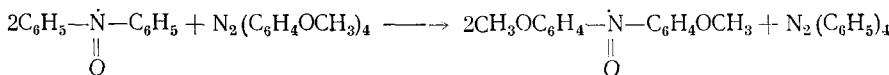


* Аналогичные реакции, по-видимому, могут иметь место и в случае порфирексида, о котором уже упоминалось ранее.

Азотокиси легко восстанавливаются иодистым водородом, цинковой пылью, гидразином, хлористым оловом, сернистой кислотой, сероводородом и водородом в присутствии катализаторов гидрирования:



Своеобразная обменная реакция происходит при действии дифенилазотокиси на тетра(4-метоксифенил)гидразин¹⁴⁷:



Сходную обменную реакцию наблюдали Мёбиус и Шнайдер на примере дифенилпикрилгидразина и перекисного радикала¹⁷⁷.

В последние годы большое внимание уделяли изучению параметров изотропной сверхтонкой структуры спектров ЭПР диарилазотокисей. Как правило, в жидкостных растворах этих радикалов при концентрациях $<10^{-3} M$, кроме азотного триплета наблюдается богатая сверхтонкая структура, обусловленная делокализацией неспаренного электрона по ароматическим ядрам и взаимодействиями его с различными орто- и пара-заместителями¹⁵⁷. Например, спектр ЭПР 2,2',6,6'-тетраметил-4,4' -диметоксидифенилазотокиси (рис. 4) состоит из трех групп линий, отражающих взаимодействие неспаренного электрона с ядром азота ($a_N = 10 \pm 0,3 \text{ э}$). Каждая группа включает компоненты СТС с биноминальным распределением интенсивностей за счет расщепления электронных уровней на 12 протонах метильных групп и 4 мета-протонах ароматических колец ($a_H = 0,8 \pm 0,1 \text{ э}$). Таким образом, факт разщепления уровней неспаренного электрона на метильных группах ароматических ядер служит прямым экспериментальным доказательством явления сверхсопряжения. Схема взаимодействия π -орбитальной системы, содержащей неспаренный электрон, с протонами метильной группы изображена на рис. 5.

Особую разновидность ароматических азотокисей представляют радикалы, в которых азот-кислородная группа сопряжена лишь с одним ароматическим ядром. Давно известным представителем этой группы соединений является так называемый радикал Кэньона — Бенфилда, получаемый при окислении продукта конденсации ацетона с фенилгидроксиламином^{178, 179}. Описано несколько индивидуальных соединений этого класса^{180, 181}:

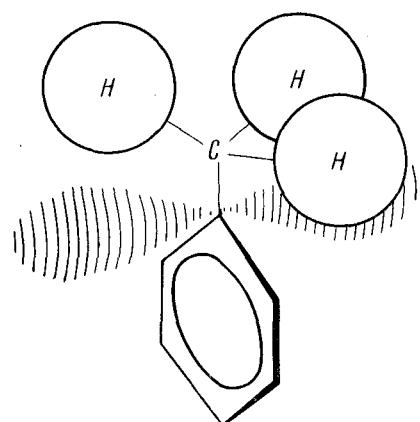
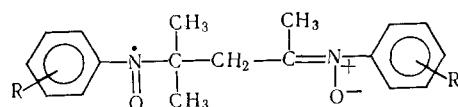


Рис. 5. Схема перекрывания электронных облаков водородных атомов метильной группы с π -орбитой ароматического кольца



где $R = H, o\text{-CH}_3, m\text{-CH}_3, p\text{-CH}_3, m\text{-F}, p\text{-F}, m\text{-Cl}, p\text{-Cl}, m\text{-Br}, p\text{-Br}, m\text{-NO}_2$.

Хорошо разрешенный спектр ЭПР радикала Кэньюна — Бенфилда был получен при работе с обескислороженным фуранидиновым раствором вещества. Как видно из рис. 6, каждый из трех квадруплетов СТС спектра расщеплен на 7 линий с небиноминальным распределением интенсивностей.

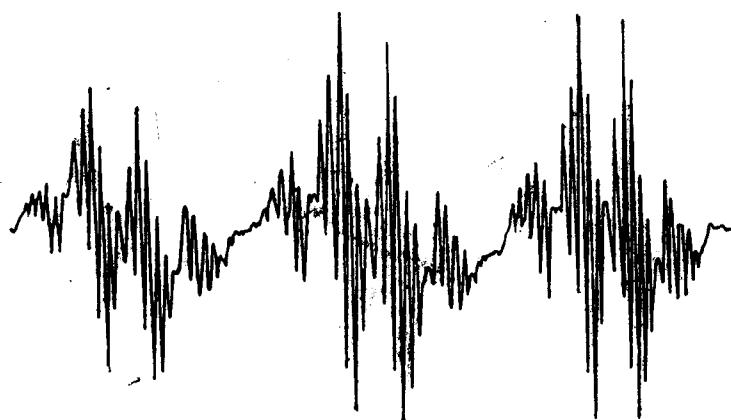
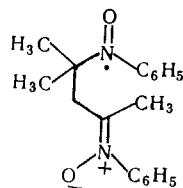
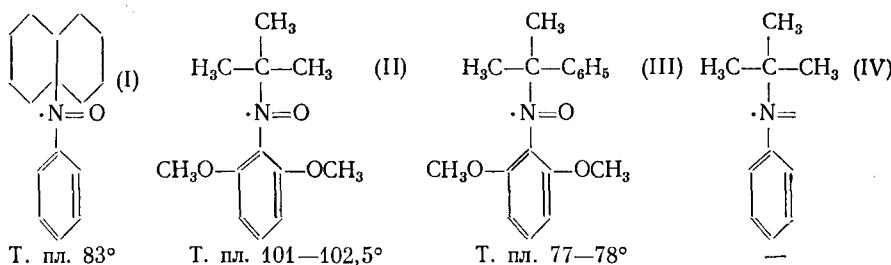


Рис. 6. СТС спектра ЭПР фуранидинового раствора радикала Кэньюна — Бенфилда

Детальный анализ спектра привел к выводу о сверхтонком взаимодействии неспаренного электрона с наиболее удаленной метильной группой, которая конформационно может тесно сближаться с ароматическим ядром, содержащим неспаренный электрон¹⁸²:

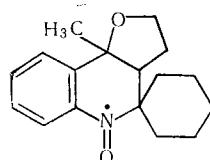


Из других радикалов этой серии известны индивидуальные фенил-9-*транс*-декалиазотокись (I)^{183—186}, 2,6-диметоксифенил-*трит*-бутилазотокись (II)¹⁴¹ и 2,6-диметоксифенил-1,1-диметилбензилазотокись (III)¹⁴¹. Все эти вещества получались действием металлоорганических соединений на соответствующие нитрозо- или нитросоединения:



Попытки выделить из раствора индивидуальную фенил-*трит*-бутилазотокись (IV) были безуспешны^{141, 187, 188}, несмотря на ее очевидное структурное сходство с радикалами (I) — (III).

Известно большое число жирноароматических азотокисей в растворе, которым не всегда достаточно обоснованно приписывают определенное химическое строение^{189, 190}. Многие стабильные азотокиси ряда гидрированного хинолина впервые изучили в растворах Разуваев с сотрудниками^{191, 192}, но лишь один индивидуальный радикал этого класса удалось получить в чистом виде¹⁹³.

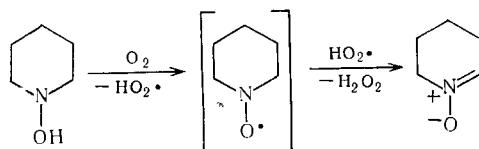


Т.п.н. 101–101,5°

СТС спектра ЭПР этого радикала представляет собой нониплет с соотношением интенсивностей 1:2:1:1:2:1:1:2:1, вследствие расщепления каждой компоненты азотного триплета ($a_N=11,8$ э) на три линии, за счет взаимодействия неспаренного электрона с двумя протонами в положениях 6 и 8 ароматического кольца ($a_H=2,9$ э).

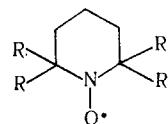
5. ИМИНОКСИЛЫ

Свободными иминоксильными* радикалами называют соединения одновалентного кислорода, которые промежуточно образуются в процессах окисления вторичных насыщенных аминов¹⁹⁴ и гидроксиламинов, например,



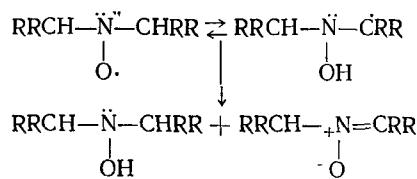
Существенно, что в отличие от азотокисей, NO-группа иминоксилов не принимает участия в образовании сопряженной системы кратных связей, и потому неспаренный электрон, по-видимому, остается в значительной мере локализованным на кислороде.

Впервые существование свободных иминоксилов в растворах постулировали Роджерс с сотрудниками^{195, 196}. Роджерс полагал, что свободные иминоксилы, не имеющие α -водородных атомов, должны быть стабильными свободными радикалами. К примеру, иминоксил пиперидина нестабилен, но полностью алкилированный в положения 2 и 6 гетероцикла должен быть стабильным:



* Этот термин подчеркивает генетическую связь иминоксилов с другими радикалами одновалентного кислорода, например, с гидроксилом (H—O·), алкоксилом (R—O·) и ароксилом (Ar—O·). Термины «аминоксид», «нитроксид», и «аминокси-радикал» менее удачны, поскольку они не отражают свободно-радикального характера этих частиц и находятся в противоречии с правилами официальной номенклатуры органических соединений.

Очевидно, что заместители R могут быть не только органическими остатками, важно, чтобы иминоксил не был способен к валентно-таутомерным превращениям типа:



Окислением 2,2,6,6-тетраметилпиперидина Лебедев и Казарновский получили простейший индивидуальный свободный радикал этого класса¹⁹⁷. Спектр ЭПР этого радикала в бензоле представлял собой триплет

с константой сверхтонкого расщепления $\sim 15,6$ э^{198, 199}. Анизотропию спектра Самитов и Лебедев отнесли за счет содержания в подуровнях СТС примеси различных квантовых состояний и влияния квадрупольного момента ядра азота²⁰⁰.

Анализируя параметры $\psi^2(0)$, a_N и a_H спектров ЭПР растворов свободных иминоксилов в бензоле, полученных при окислении целого ряда вторичных аминов и гидроксиламинов^{201, 202}, Коппингер и Сволен пришли к выводу, что наиболее правдоподобная электронная структура этих радикалов соответствует формулам:

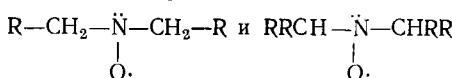


Рис. 7. СТС спектра ЭПР бензольного раствора ди-
ето-бутилиминоксила

Таким образом, валентное состояние атома азота сходно с аналогичным состоянием азота в замещенных гидроксиламинах⁶⁶ соответствует формуле: $\text{N}[(1s)^2 (2s + \delta 2p)^2 (2p + \delta' 2s)^2 (2p + \delta'' 2s)]$.

Атомные орбитали $(2p + \delta' 2s)$, будучи эквивалентными, должны образовывать локализованные связующие орбиты с гибридными sp^3 -орбиталями углеродных атомов. Атомная орбиталь $\text{N}(2p + \delta'' 2s)$ будет перекрываться с соответствующей орбиталью кислородного атома, образуя третью локализованную орбиталь.

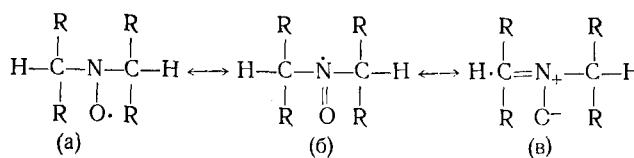
Спектры ЭПР диалкилиминоксилов в растворах обладают СТС, обусловленной взаимодействием спина неспаренного электрона с ядерными

ТАБЛИЦА 2
Основные параметры спектров ЭПР свободных иминоксилов²⁰¹

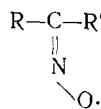
Формула	a_N	a_H	Число компонентов	Формула	a_N	a_H	Число компонентов
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NO}$	15,5	10,6	15	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NO}$	15,4	4,1	9
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NO}$	15,5	10,6	15	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NO} \end{array}$	15,6	9,5	15
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NO}$	15,7	10,5	15	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{NO}$	15,5	9,3	15
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3\text{CH})_2\text{NO} \end{array}$	16,0	4,7	9	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO} \end{array}$	15,4	11,7	15

спинами атома азота и соседними с ним атомами водорода (рис. 7). Основные параметры сверхтонкой структуры спектров ЭПР свободных иминоксидов в разбавленных бензольных растворах приведены в табл. 2.

Сверхтонкое расщепление от ядер азота и водорода объясняют тем, что основное состояние радикала может быть представлено участием нескольких валентно-изомерных структур ²⁰³, ²⁰⁴:



В тесной связи с диалкилиминоксилами находится класс лабильных алкилидениминоксидов общей формулы:



Первый радикал этого типа был обнаружен в подвергнутом γ -облучению монокристалле диметилглиоксина ²⁰⁵⁻²⁰⁷.

Многие алкилидениминоксины были изучены в жидких растворах с помощью проточного метода ²⁰⁸ с использованием в качестве окислителей церийаммонийнитрата ²⁰⁹ и тетраацетата свинца ²¹⁰.

Подавляющее число алкилидениминоксидов чрезвычайно неустойчиво, в жидкой фазе время жизни многих из них исчисляется долями секунды, поэтому ни одного из соединений этого класса не удалось получить в индивидуальном состоянии.

В 1961 г. Гофман с сотрудниками, используя методику Маки ²¹¹, в ходе полярографического восстановления третичного нитробутана наблюдали два спектра ЭПР (рис. 8), один из которых свидетельствовал о появлении неустойчивого анион-радикала, а другой принадлежал стабильному ди-трет.-бутилиминоксиду ^{212, 213}:

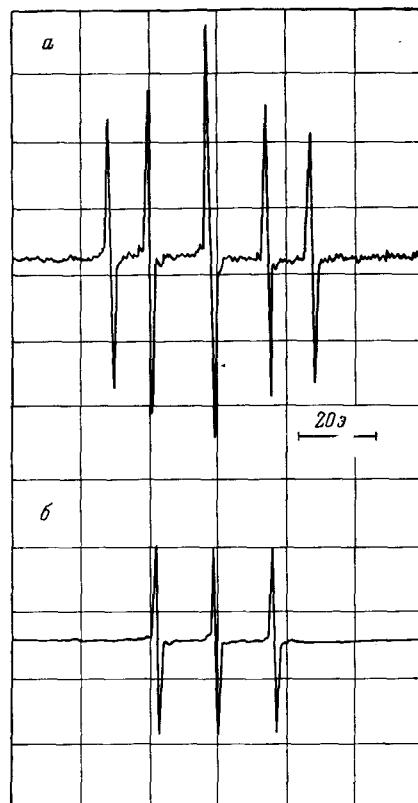
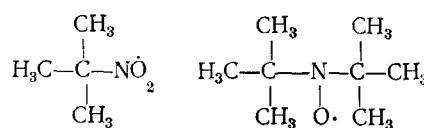


Рис. 8. Спектры ЭПР: *а* — смеси анион-радикала трет.-нитробутана с ди-трет.-бутилиминоксидом; *б* — ди-трет.-бутилиминоксида (в 1,2-диметилпропане)



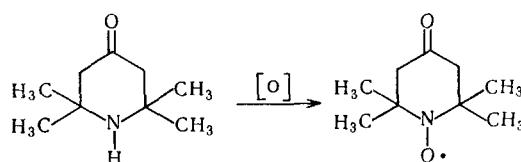
Ди-трет.-бутилиминоксид, полученный в чистом виде при реакции трет.-нитробутана с натрием, представлял собой красную жидкость, ус-

тойчивую на воздухе вплоть до 120° ^{214,215}. Интересно, что в хорошо разрешенной СТС спектра ЭПР этого радикала, кроме трех основных линий, можно наблюдать систему дублетов — сателлитов малой интенсивности за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядрами изотопа углерода C^{13} метильных групп²¹⁶.

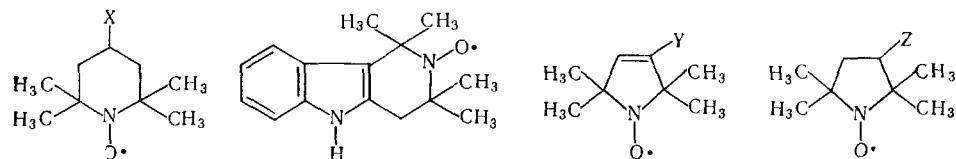
При нагревании раствора форона со смесью аммонийной селитры, едкого натра, трилона Б, перекиси водорода и вольфрамата натрия²¹⁷ Разуваев и сотрудники обнаружили, что такой раствор в течение нескольких недель давал тройственный сигнал, который, как они полагали, должен был относиться к образовавшемуся в растворе стабильному радикалу триацетонамина²¹⁸.

Применив preparative тонкослойную хроматографию на окиси алюминия для разделения парамагнитной смеси, Нейман и сотрудники действительно выделили в индивидуальном виде кристаллический 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил²¹⁹.

Новый индивидуальный иминоксил может быть получен с высоким выходом катализитическим окислением непосредственно триацетонамина²²⁰:



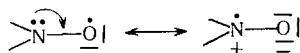
За короткий промежуток времени были синтезированы многие индивидуальные иминоксилы самого разнообразного строения, в том числе²²¹⁻²²⁵:



Все свободные радикалы этой серии в индивидуальном состоянии обладают синглетным, а в растворах — тройственным спектрами ЭПР с константами сверхтонкого расщепления $\sim 15,5$ э.

Кроме УФ, ИК и ЭПР спектров были изучены летучести²²⁶, теплоты сгорания и дипольные моменты простейших свободных иминоксилов²²⁷.

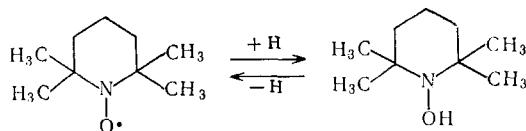
Существенно, что увеличение дипольного момента в свободном радикале, по сравнению с соответствующим гидроксиламином, в первом приближении можно объяснить взаимодействием неподеленной электронной пары атома азота с частично свободной p -орбиталью атома кислорода. Смещение одного из электронов неподеленной пары атома азота к кислородному атому вызывает как увеличение дипольного момента азот-кислородной связи, так и появление спиновой плотности на атоме азота:



Сравнение дипольных моментов радикалов и соответствующих им гидроксиламинов позволило приближенно оценить распределение спиновой плотности неспаренного электрона по связи N—O. Спиновая

плотность оказалась равной 27% на атоме азота и 73% на атоме кислорода. Таким образом, наиболее вероятной структурой свободных иминоксилов, по-видимому, является структура Коппингера²⁰¹.

Восстановление свободных радикалов на ртутном капельном электропод²²⁸, гидрирование²²⁹ и реакции со спиртовым раствором фенилгидразина²³⁰ или с кислым раствором замещенного *p*-фенилендиамина²³¹ — все эти процессы приводят к образованию соответствующих замещенных гидроксиламинов:

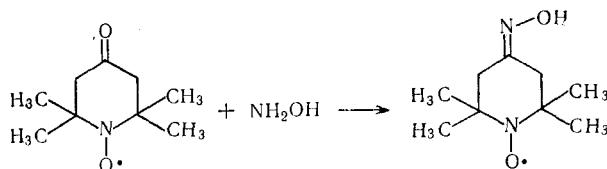


Свободные иминоксили активно взаимодействуют и с алкильными радикалами, что можно использовать для ингибиования цепных радикальных процессов^{232—236}.

Таким образом, все изученные свободнорадикальные реакции иминоксилов протекают исключительно с образованием кислородных производных замещенных гидроксиламинов, что также служит некоторым доказательством преимущественной локализации неспаренного электрона на атоме кислорода в соответствии со структурой Коппингера²⁰¹. Однако в настоящее время не существует доказательств, что такие реакции не могут сопровождаться перераспределением плотности электронного облака при подходе атакующего реагента.

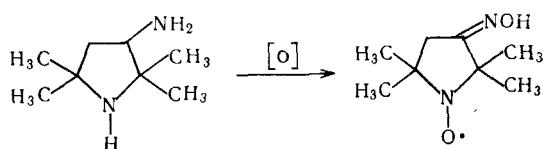
Самым замечательным свойством свободных радикалов этого ряда являются их превращения без затрагивания свободной валентности. Такого типа реакции несомненно можно было предполагать в различного рода химических и биологических системах, особенно в случае высокомолекулярных соединений. Тем не менее, однозначного доказательства протекания реакций радикалов без участия неспаренного электрона не существовало.

В 1962 г. Нейман с сотрудниками впервые однозначно доказали реакции стабильных иминоксилов без затрагивания свободной валентности^{237, 238}, например *:

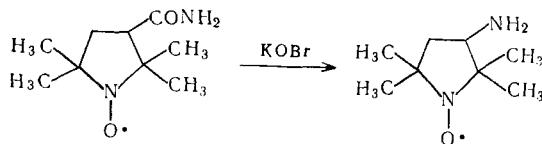


Открытие и целенаправленное изучение всевозможных реакций иминоксильных радикалов без затрагивания свободной валентности^{239—242} позволило определить границы ее применимости и сделало эту реакцию надежным инструментом синтеза ранее недоступных свободных радикалов. К примеру, окисляя аминопирролидин, нельзя получить амин-ради-

* Напомним, что соль Фреми реагирует с гидроксиламином с участием свободной валентности¹¹⁰.



кал, в то время как реакция без затрагивания свободной валентности легко приводит к желаемой цели²⁴³:



В очень короткий срок свободные иминоксильные радикалы приобрели широкую популярность и стали объектом пристального внимания со стороны химиков, физиков и биологов²⁴⁴⁻²⁴⁹.

В 1957 г. появилась работа, в которой было показано, что фотохимический распад трифторнитрозометана приводит к промежуточному образованию гексафтордиметилиминоксильных радикалов, о существовании которых можно было судить по продуктам их превращения²⁵⁰:

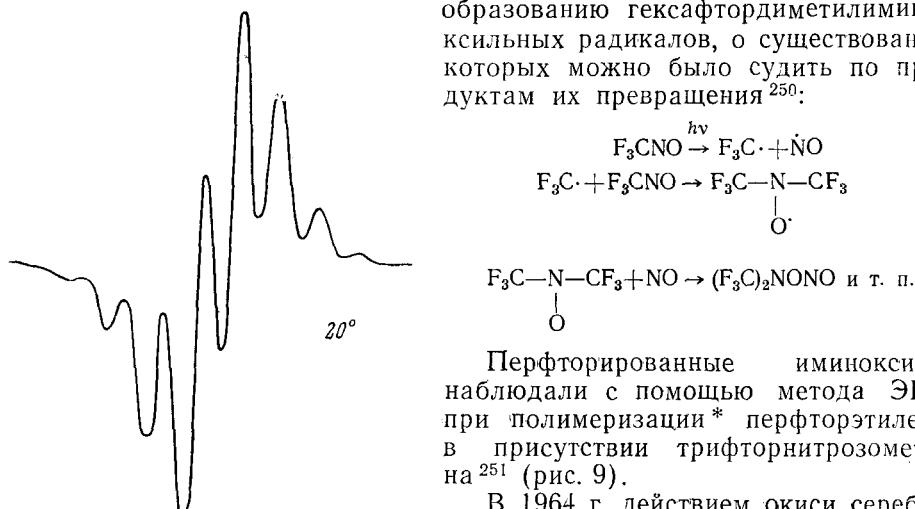
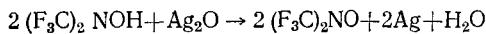


Рис. 9. Спектр ЭПР перфториминоксильного радикала

Перфторированные иминоксильные наблюдали с помощью метода ЭПР при полимеризации* перфторэтилена в присутствии трифторнитрозометана²⁵¹ (рис. 9).

В 1964 г. действием окиси серебра на гексафтордиметилгидроксиламин был получен свободный гексафтордиметилиминоксил²⁵³:

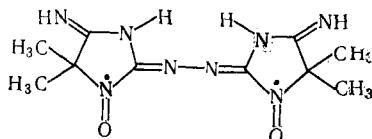


Этот же радикал недавно был получен в индивидуальном состоянии группой советских ученых^{254, 255}, которые детально изучили его свойства. Вещество представляет собой фиолетово-розовый газ, легко сгущаемый в диамагнитный димер, содержащий ~1,5% свободного радикала. По электронной структуре этот радикал, по-видимому, занимает промежуточное положение между иминоксилами и солью Фреми.

* Почти одновременно была выдвинута гипотеза, что инициированная сополимеризация трифторнитрозометана с фторолефинами протекает по анионному механизму²⁵².

6. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ПОЛИРАДИКАЛЫ

Еще в 1903 г. Пилоти и Фогель, действуя на порфирексин гидразином, а затем феррицианидом калия, впервые получили темно-голубое кристаллическое соединение, названное ими порфиридином²⁵⁶:



Свободнорадикальный характер этого вещества был впоследствии надежно установлен путем измерения его магнитной восприимчивости²⁵⁷.

Диамагнитное основное состояние порфиридинина находится в термодинамическом равновесии с лежащим лишь немного выше возбужденным парамагнитным состоянием. Это равновесие с повышением температуры сдвигается в сторону парамагнитного состояния²⁵⁸.

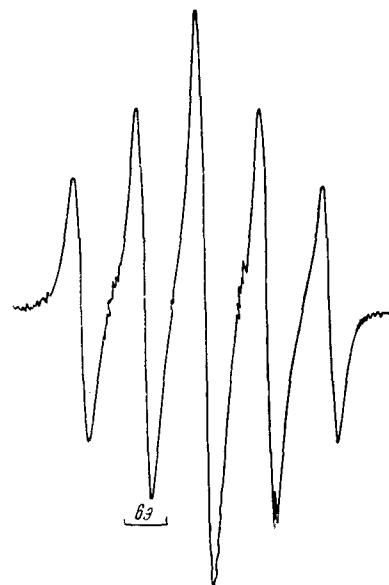
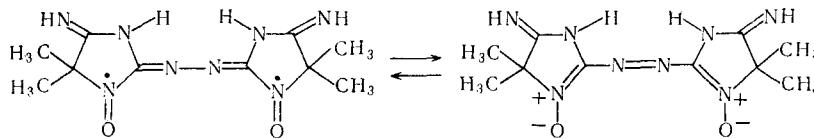
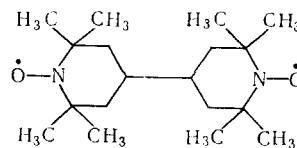


Рис. 10. СТС спектра ЭПР первого кинетически стабильного бис-иминоксила (хлороформный раствор)

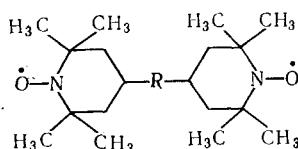


Первый индивидуальный представитель кинетически стабильных бирадикалов иминоксильного класса был получен при окислении 2,2,2',2',6,6,6',6'-октаметил-4,4'-бис-пиперидила²⁵⁹:



В процессе радиоспектроскопического изучения этого вещества было открыто необычайно интересное явление конформационного электронного обмена, которое проявляется в квинтиплетности спектра ЭПР (рис. 10).

Для выяснения механизма взаимодействия неспаренного электрона с ядерными спинами обоих атомов азота была синтезирована серия индивидуальных бирадикалов разнообразного химического строения²⁶⁰:

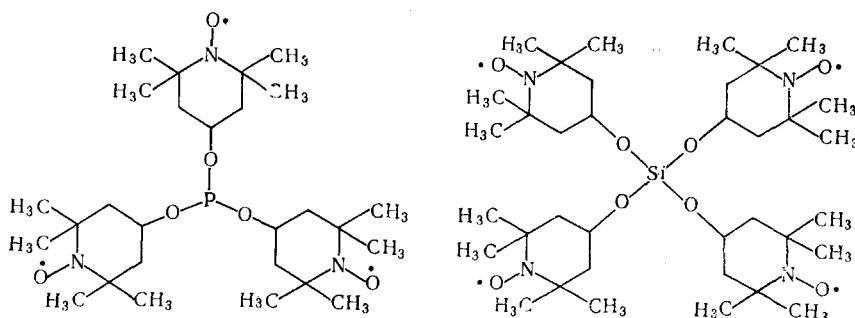


где $R = OC(O)O$, $NHCONH$, $OCOC_6H_4COO$, $OCO(NH(CH_2)_6)NHCOO$, $OCO(CH_2)_nCOO$ ($n = 0-8$). Основным методом синтеза бирадикалов оказалась реакция радикалов без затрагивания свободной валентности.

При изучении бирадикалов выяснилось, что эффективность конформационного спин-спинового взаимодействия определяется не только длиной, но и гибкостью связующего звена R , например, при замене полиметиленового мостика на *p*-фениленовый, эффект исчезал, и спектр ЭПР снова становится триплетным *.

Изучение свободных бирадикалов иминоксильного класса методом ЭПР при различных температурах и в разных растворителях показало, что спин-спиновое обменное взаимодействие происходит при конформационных столкновениях двух парамагнитных фрагментов *бис*-иминоксила²⁶⁶.

Реакция без затрагивания свободной валентности была с успехом применена в синтезе первых индивидуальных свободных три- и тетрарадикалов иминоксильного ряда^{267, 268}, например,



Спектры ЭПР трирадикалов представляют септет линий, свидетельствуя о взаимодействии неспаренных электронов с магнитными моментами трех ядер азота, а в случае тетрарадикалов в СТС спектра появляется девять компонент с расщеплением между ними ~ 4 э.

Изучение обменного взаимодействия в полирадикалах при различных температурах показало, что во всех случаях имеют место лишь попарные взаимодействия с соседними парамагнитными фрагментами, и при этом в электронном обмене принимают участие все спины полирадикала. Таким образом, впервые открывается случай, когда число неспаренных электронов, принимающих участие в обмене, превышает два. В этом случае реализуется последовательная передача возмущения от одного спина к другому через попарные соударения. Здесь мы сталкиваемся со своеобразной «памятью» электрона, способного передавать информацию о возмущении с определенной скоростью по цепи парамагнитных фрагментов²⁶⁹.

* Спектры ЭПР триарилметильных бирадикалов²⁶¹⁻²⁶⁵ существенно не отличаются от аналогичных спектров свободных триарилметилов.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Wertz, Chem. Rev., **55**, 828 (1955).
2. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, М., ИЛ, 1961.
3. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, 1962.
4. Ю. С. Мусабеков, Л. В. Кошкин, Труды ин-та истории естествознания и техники, **35**, 245 (1961).
5. Л. В. Кошкин, Ю. С. Мусабеков, Очерки по истории химии. Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 190.
6. Ч. Уоллиг, Свободные радикалы в растворе, М., ИЛ, 1960.
7. Сб. Образование и стабилизация свободных радикалов, М., ИЛ, 1962.
8. Сб. Свободные радикалы в биологических системах, М., ИЛ, 1963.
9. В. Н. Кондратьев, Свободные радикалы — активная форма вещества, Изд. АН СССР, М., 1960.
10. Г. Минков, Замороженные свободные радикалы, М., ИЛ, 1962.
11. А. Л. Буаченко, Стабильные радикалы, Изд. АН СССР, М., 1963.
12. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, М., ИЛ, 1952.
13. B. Field, C. Hardy, Quart. Rev., **18**, 361 (1964).
14. H. Urey, L. Dawsey, F. Rice, J. Am. Chem. Soc., **51**, 3190 (1929).
15. H. Bizzette, B. Tsai, C. r., **204**, 1638 (1937).
16. H. Johnston, W. Giauque, J. Am. Chem. Soc., **51**, 3194 (1929).
17. E. Lips, Helv. Phys. Acta, **8**, 247 (1935).
18. L. D'or, P. Tarte, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 1953, 276.
19. W. Fateley, H. Bent, B. Grawford, J. Chem. Phys., **31**, 204 (1959).
20. W. Spindel, M. Stern, Там же, **32**, 1579 (1960).
21. R. Mulliken, Revs. Mod. Phys., **4**, 1 (1932).
22. L. Pauling, The Nature of the Chem. Bond, Cornell Univ. Press, N. Y., 1960.
23. H. Watson, G. Rao, K. Ramaswamy, Proc. Roy. Soc. (London), **A143**, 558 (1934).
24. N. Jonatan, J. Mol. Spectr., **4**, 59 (1961).
25. L. Klinkenberg, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **56**, 749 (1937).
26. J. Frazer, N. Long, J. Chem. Phys., **6**, 462 (1938).
27. R. Heslop, P. Robinson, Inorganic Chemistry, London, 1960.
28. M. Trautz, Ztschr. anorg. Chem., **88**, 285 (1914).
29. W. Krauss, M. Saracini, Ztschr. phys. Chem., **178**, 245 (1937).
30. M. Bodenstein, W. Krauss, Там же, **175**, 294 (1936).
31. M. Bodenstein, Там же, **100**, 68 (1922).
32. B. Пьянков, ЖОХ, **3**, 652 (1933).
33. C. Hinshelwood, T. Green, J. Chem. Soc., **129**, 720 (1926).
34. I. Mitchell, C. Hinshelwood, Там же, **1936**, 378.
35. C. Cain, F. Wiselogle, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1163 (1940).
36. W. Schlenk, L. Mair, C. Bornhardt, Ber., **44**, 1170 (1911).
37. E. Arden, L. Phillips, Proc. Chem. Soc., **1962**, 354.
38. S. Brois, Tetrahedron Letters, **1964**, 345.
39. L. Staveley, C. Hinshelwood, Trans. Faraday Soc., **35**, 845 (1939).
40. L. Phillips, Proc. Chem. Soc., **1961**, 204.
41. A. Maschke, B. Shapiro, F. Lampe, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1876 (1963).
42. J. Lewis, R. Irving, G. Wilkinson, J. Inorg. Nuclear Chem., **7**, 32 (1958).
43. W. Griffith, I. Lewis, G. Wilkinson, Там же, **7**, 38 (1958).
44. I. Bernal, S. Harrison, J. Chem. Phys., **34**, 102 (1961).
45. I. Bernal, E. Hockings, Proc. Chem. Soc., **1962**, 361.
46. B. Tyles, Nature, **195**, 279 (1962).
47. J. Birchall, A. Bloom, R. Haszeldine, C. Willis, J. Chem. Soc., **1962**, 3021.
48. L. Batt, B. Gowenlock, Trans. Faraday Soc., **56**, 682 (1960).
49. G. Dousmanis, Phys. Rev., **97**, 967 (1955).
50. R. Beringer, J. Castle, Там же, **78**, 581 (1950).
51. J. Castle, R. R. Beringer, Там же, **80**, 114 (1950).
52. C. Lin, K. Hijikata, M. Sakamoto, J. Chem. Phys., **33**, 878 (1960).
53. W. Giauque, J. Kamp, Там же, **6**, 40 (1938).
54. E. Leifer, Там же, **8**, 301 (1940).
55. D. Stronks, R. Wilkins, Chem. Rev., **57**, 743 (1957).
56. Von H. Siebert, Ztschr. anorg. allg. Chem., **275**, 210 (1954).
57. F. Verhoeck, F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1250 (1931).
58. E. Archibald, The Preparation of Pure Inorg. Substances, N. Y., 1932, стр. 246.
59. Л. Полинг, Общая химия, М., «Мир», 1964.

60. Б. Bodenstein, F. Lindner, *Ztschr. phys. Chem.*, **100**, 82 (1922).

61. G. Sutherland, W. Penney, *Nature*, **136**, 146 (1935).

62. G. Sutherland, W. Penney, *Proc. Roy. Soc.*, **A156**, 678 (1936).

63. R. Gillespie, D. Millen, *Quart. Revs.*, **2**, 277 (1948).

64. S. Claesson, J. Donohue, V. Schomaker, *J. Chem. Phys.*, **16**, 207 (1948).

65. L. Maxwell, V. Mosley, *Там же*, **8**, 738 (1940).

66. W. Orville-Thomas, *Chem. Rev.*, **57**, 1179 (1957).

67. A. Walsh, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2266.

68. J. Tanaka, *J. Chem. Soc. (Japan)*, *Pure Chem. Sect.*, **78**, 1643 (1957).

69. K. McEven, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1801 (1961).

70. H. Kato, T. Yonezawa, K. Motookuma, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **37**, 1710 (1964).

71. B. Houston, T. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 3011 (1925).

72. П. П. Шорыгин, А. В. Топчиев, *ЖХХ*, **5**, 549 (1935).

73. R. Norrish, I. Wallace, *Proc. Roy. Soc.*, **A 145**, 307 (1934).

74. C. McDowell, J. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 1030 (1950).

75. Von F. Seel, H. Meier, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **274**, 197 (1953).

76. J. Ogilvie, *Nature*, **204**, 572 (1964).

77. A. Schaarschmidt, H. Hofmeier, *Ber.*, **58B**, 1047 (1925).

78. B. Brooks, C. Boord, *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, N. Y., 1954.

79. P. Atkins, N. Keen, M. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2873.

80. G. Bird, J. Baird, R. Williams, *J. Chem. Phys.*, **28**, 738 (1958).

81. E. Fremy, *Ann. Chim. Phys.*, **15**, 408 (1845).

82. F. Raschig, *Schwefel und stickstoff studien*, 148, Leipzig — Berlin, 1924.

83. R. Asmussen, *Ztschr. anorg. chem.*, **212**, 317 (1933).

84. F. Raschig, *Lieb. Ann.*, **241**, 183 (1887).

85. B. Smaler, E. Yasaitis, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1905 (1953).

86. G. Pake, J. Townsend, S. Weissmann, *Phys. Rev.*, **85**, 682 (1952).

87. A. Hantzsch, W. Semple, *Ber.*, **28**, 2744 (1895).

88. H. Gehlen, *Ber.*, **66B**, 292 (1933).

89. J. Candler, R. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3625.

90. E. Divers, T. Haga, *Там же*, **65**, 523 (1894).

91. T. Haga, *Там же*, **85**, 78 (1904).

92. J. Li, D. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3024 (1953).

93. J. Li, D. Ritter, *Там же*, **75**, 5823 (1953).

94. H. Gehlen, *Ber.*, **70 B**, 1980 (1937).

95. S. Yanada, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **32**, 721 (1959).

96. J. Murib, D. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3394 (1952).

97. A. Hoffmann, *Chem. Eng. News*, **1961**, № 51, 24.

98. J. Linnett, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2643 (1961).

99. L. Fieser, M. Fieser, *Advanced Org. Chemistry*, N. Y., 1961, стр. 853.

100. H.-I. Teuber, G. Lelinck, *Ber.*, **85**, 95 (1952).

101. R. Pumerer, F. Frankfurter, *Ber.*, **47**, 1472 (1914).

102. H.-I. Teuber, W. Rau, *Ber.*, **86**, 1036 (1953).

103. H.-I. Teuber, N. Götz, *Ber.*, **87**, 1236 (1954).

104. L. Horner, K. Sturm, *Ber.*, **88**, 329 (1955).

105. H.-I. Teuber, G. Staiger, *Ber.*, **87**, 1251 (1954).

106. E. Müller, F. Günter, A. Rieker, *Naturforsch.*, **186**, 1002 (1963).

107. R. Magnusson, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 759 (1964).

108. G. Allen, W. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1132.

109. Von H. Gehlen, H. Eichlepp, J. Cermak, *Ztschr. anorg. allg. chem.*, **274**, 293 (1953).

110. Von H. Gehlen, G. Dase, *Там же*, **275**, 327 (1954).

111. G. Goldberg, J. Luvalle, *Am. pat.* 2938793.

112. T. Chu, G. Pake, D. Paul, J. Townsend, S. Weissmann, *J. Phys. Chem.*, **57**, 504 (1953).

113. S. Weissman, D. Banfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2534 (1953).

114. Б. А. Шарпатьй, Ю. Н. Молиц, В. К. Ермолов, Г. С. Журавлев, М. А. Проскурин, *Физ. проблемы спектроскопии*, **2**, 100 (1963).

115. J. Townsend, S. Weissmann, G. Pake, *Phys. Rev.*, **89**, 606 (1953).

116. J. Powles, M. Mosley, *Proc. Phys. Soc.*, **77**, 729 (1961).

117. J. Burgass, *J. Phys. rad.*, **19**, 845 (1958).

118. J. Windle, A. Wiersema, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1139 (1963).

119. A. A. Abragam, I. Combrisson, I. Solomon, *C. r.*, **245**, 157 (1957).

120. A. Overhauser, *Phys. Rev.*, **92**, 411 (1953).

121. A. Abragam, *Там же*, **98**, 1729 (1955).

122. Б. М. Рыжков, А. П. Степанов, *Геофиз. приборостр.* **12**, 35 (1962).

123. W. Müller-Warmuth, *Naturforsch.*, **15a**, 927 (1960).

124. A. Müller-Warmuth, R. Parikh, *Naturforsch.*, **15a**, 86 (1960).

125. A. П. Степанов, Авт. свид. СССР, № 148920 (1962).

126. А. И. Филатов, А. П. Степанов, В. М. Стоцкий, Передов. Н-Т произв. опыт, № 18—64—365/12.

127. А. И. Филатов, А. П. Степанов, В. М. Стоцкий, *ПТЭ*, **1965**, № 1, 169.

128. J. Combrissoн, *J. Phys. Rad.*, **19**, 840 (1958).

129. E. Allais, *C. r.*, **246**, 2123 (1958).

130. N. Bloembergen, E. Purcell, B. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).

131. E. Найн, Там же, **80**, 580 (1950).

132. А. П. Степанов, *ПТЭ*, **1962**, № 3, 102.

133. O. Piloty, B. Graf Schwerin, *Ber.*, **34**, 1870 (1901).

134. O. Piloty, B. Graf Schwerin, *Ber.*, **34**, 2354 (1901).

135. E. Müller, I. Müller-Rodloff, *Ann.*, **521**, 81 (1936).

136. N. Holden, W. Yager, F. Merritt, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1319 (1951).

137. C. Hutchinson, R. Pastor, A. Kovaleky, Там же, **20**, 534 (1952).

138. K. Hausser, *Naturforschig.*, **14a**, 425 (1959).

139. H. Wieland, M. Offenbacher, *Ber.*, **47**, 2111 (1914).

140. K. Meyer, H. Gottlieb-Billroth, *Ber.*, **52**, 1476 (1919).

141. A. Hoffmann, A. Feldman, E. Gelblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 646 (1964).

142. R. Hoskins, *J. Chem. Phys.*, **25**, 788 (1956).

143. J. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5955 (1960).

144. J. Baird, J. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1507 (1961).

145. А. Л. Бучаченко, Ж. онт. и спектр., **13**, 795 (1962).

146. H. Wieland, K. Roth, *Ber.*, **53**, 210 (1920).

147. H. Wieland, F. Kögl, *Ber.*, **55**, 1798 (1922).

148. J. Osugi, M. Sato, M. Sasaki, *J. Chem. Soc. (Japan)*, **85**, 307 (1964).

149. H. Lemaire, A. Rassat, J. Ravez, *Tetrahedron Letters*, **1964**, № 47, 3507.

150. K. Tokumaru, H. Sakuragi, O. Simamura, Там же, **1964**, № 52, 3945.

151. О. А. Чалтыкин. Сб. Вопросы хим. кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 354.

152. А. Л. Бучаченко, Канд. диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1961.

153. I. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **35**, 260 (1962).

154. O. Harle, J. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2973 (1957).

155. А. Л. Бучаченко, Е. Н. Гурьянова, Л. А. Калашникова, М. Б. Нейман, ДАН, **148**, 95 (1963).

156. G. Schöffa, B. Wahler, H. Thom, *Acta Biol. Med. Germ.*, **1**, 114 (1958).

157. H. Thom, B. Wahler, G. Schöffa, *Naturforsch.*, **13a**, 552 (1958).

158. K. Meyer, W. Reppe, *Ber.*, **54**, 327 (1921).

159. H. Euler, H. Hasselquist, O. Heidenberger, *Arkiv. Kemi*, **14**, 237 (1959).

160. E. Müller, I. Müller-Rodloff, W. Bunge, *Ann.*, **520**, 235 (1935).

161. N. Holden, C. Kittel, F. Merritt, W. Yager, *Phys. Rev.*, **77(2)**, 147 (1950).

162. D. Bijl, A. Rose-Innes, *Phil. Mag.*, **44**, 1187 (1953).

163. W. Heubner, B. Wahler, C. Ziegler, *Ztschr. physiol. Chem.*, **295**, 397 (1953).

164. F. Adrian, *J. Chem. Phys.*, **28**, 608 (1958).

165. G. Bartlett, *Arch. Sci. Sonder.*, **10 (162)**, 98 (1957).

166. J. Burgess, *J. Phys. rad.*, **19**, 845 (1958).

167. W. Otting, H. Kainer, *Ber.*, **87**, 1205 (1954).

168. A. Roggen, L. Roggen, W. Gordy, *Phys. Rev.*, **105**, 50 (1957).

169. F. Galavies, *Helv. Phys. Acta*, **6**, 555 (1933).

170. Э. Г. Розанцев, Л. А. Калашникова, М. Б. Нейман, *ЖПХ*, **38**, 702 (1965).

171. A. Hanson, *Acta Cryst.*, **6**, 32 (1953).

172. I. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **34**, 910 (1961).

173. S. Weissman, *J. Chern. Phys.*, **25**, 890 (1956).

174. L. Cambi, *Gazz. chim. Ital.*, **63**, 579 (1933).

175. R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 210.

176. L. Cambi, L. Szegő, *Ber.*, **64**, 2591 (1931).

177. K. Möbius, F. Schneider, *Naturforsch.*, **18a**, 428 (1963).

178. F. Banfield, J. Kenyon, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 1612.

179. J. Kenyon, S. Sugden, Там же, **1932**, 170.

180. F. Tüdös, I. Heidt, I. Erő, *Magyar Kem. Fol.*, **70**, 329 (1964).

181. F. Tüdös, T. Bereznich, M. Azogi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **24**, 91 (1960).

182. V. Griffiths, G. Parlett, *Nature*, **204**, 69 (1964).

183. W. Hückel, W. Liegel, *Ber.*, **71**, 1442 (1938).

184. V. Trkal, *Czechosl. J. Phys.*, **6**, 770 (1957).

185. V. Trkal, *Ceskosl. Časopis. Fysiku*, **7**, 748 (1957).

186. K. Ulbert, V. Trkal, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, **25**, 1216 (1960).

187. G. Chapelet-Letourneau, A. Lemaire, A. Rassat, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 444.

188. A. Forrester, R. Thomson, Nature, **203**, 74 (1964).

189. H. Lemaire, A. Rassat, A.-M. Ravet, Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 1960.

190. H. Lemaire, Y. Mageschal, R. Ramasseul, A. Rassat, Там же, **1965**, 372.

191. Г. А. Разуваев, М. Л. Хидекель, В. Б. Берлина, ДАН, **145**, 1071 (1962).

192. Г. А. Разуваев, М. Л. Хидекель, Корреляц. уравнения в орг. химии, Тарту, 1962, **1**, 365.

193. А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Л. С. Поваров, В. И. Григос, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1725.

194. Н. Ламаге, J. Org. Chem., **25**, 2114 (1960).

195. D. Johnson, M. Rogers, G. Trappe, J. Chem. Soc., **1956**, 1093.

196. M. Rogers, Там же, **1956**, 2784.

197. О. Л. Лебедев, С. Н. Казарновский, Труды по химии и хим. технологии, 1959, № 3, 649.

198. А. В. Ильясов, Ж. структ. химии, **3**, 95 (1962).

199. И. С. Гарифьянов, А. В. Ильясов, Ю. В. Яблоков, ДАН, **149**, 876 (1963).

200. Ю. Ю. Самитов, О. Л. Лебедев, Физ. пробл. спектроскопии, **2**, 103 (1963).

201. G. Coppinger, J. Swalen, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4900 (1961).

202. J. Baird, J. Chem. Phys., **37**, 1879 (1962).

203. A. McLachlan, Mol. Phys., **1**, 233 (1958).

204. E. Stone, A. Maki, J. Chem. Phys., **37**, 1326 (1962).

205. I. Miyagawa, W. Gordy, Там же, **30**, 1590 (1959).

206. M. Symons, J. Chem. Soc., **1963**, 1189.

207. Y. Kurita, J. Chem. Phys., **41**, 3926 (1964).

208. T. Stone, W. Waters, Proc. Chem. Soc., **1962**, 253.

209. J. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1446 (1964).

210. M. Bethoux, H. Lemaire, A. Rassat, Bull. Soc. Chim. France, **1964**, 1985.

211. A. Maki, D. Geske, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1853 (1961).

212. A. Hoffmann, A. Henderson, Там же, **83**, 4671 (1961).

213. A. Hoffmann, W. Hodgson, Там же, **83**, 4675 (1961).

214. A. Hoffmann, W. Hodgson, D. Maricle, W. Jura, Там же, **86**, 631 (1964).

215. A. Hoffmann, A. Feldman, E. Gelbrum, W. Hodgson, Там же, **86**, 639 (1964).

216. H. Lemaire, A. Rassat, P. Servoz-Gavin, G. Berthier, J. Chim. Phys., **1962**, 1247.

217. К. Канг, Пат. ФРГ 939808 (1956).

218. О. Л. Лебедев, М. Л. Хидекель, Г. А. Разуваев, ДАН, **140**, 1327 (1961).

219. М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова, Э. Г. Розанцев, Азерб. хим. ж., **1962**, № 6, 37.

220. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 2218.

221. Э. Г. Розанцев, Там же, **1964**, 2188.

222. Э. Г. Розанцев, А. Б. Шапиро, Там же, **1964**, 1123.

224. R. Dureige, H. Lemaire, A. Rassat, Tetrahedron Letters, **1964**, 1781.

225. R. Briere, H. Lemaire, A. Rassat, Там же, **1964**, 1775, 1895.

226. Л. А. Калашникова, Э. Г. Розанцев, А. М. Чайкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 800.

227. Э. Г. Розанцев, Е. Н. Гурьянова, Там же, **1966**, 979.

228. М. Б. Нейман, С. Г. Майрановский, Б. М. Коварская, Э. Г. Розанцев, Э. Г. Гинцберг, Там же, **1964**, 1518.

229. В. А. Голубев, Э. Г. Розанцев, Там же, **1965**, 716.

230. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, Там же, **1965**, 718, 891.

231. М. Б. Нейман, А. А. Меджидов, Э. Г. Розанцев, Л. А. Скрипко, ДАН, **154**, 387 (1964).

232. И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, М. П. Язиков, Пласт. массы, **3**, 14 (1964).

233. Э. Г. Розанцев, Л. А. Криницкая, Л. С. Троицкая, Хим. пром., **3**, 180 (1964).

234. Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, В. В. Гурьянова, Э. Г. Розанцев, О. Н. Нитче, Высокомол. соед., **6**, 1737 (1964).

235. М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1178.

236. Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Г. И. Лихтенштейн, Авт. свид. СССР, 166133 с приоритетом от 29.V.1962.

237. E. G. Rozantzev, M. B. Neiman, Tetrahedron, **20**, 131 (1964).

238. M. B. Neiman, E. G. Rozantzev, Yu. G. Memedova, Nature, **196**, 472 (1962).

239. Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедова, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 2250.

240. Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова, Там же, **1963**, 1509.

241. Э. Г. Розанцев, Там же, **1963**, 1669.

242. Э. Г. Розанцев, Л. А. Крицицкая, Там же, **1964**, 1573.

243. E. G. Rozantzev, L. A. Krizitskaya, *Tetrahedron*, **21**, 491 (1965).

244. Г. И. Ефремов, Э. Г. Розанцев, Генетика, **1**, 63 (1965).

245. M. Soutif, *J. Chim. Phys.*, **1964**, 1549.

246. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, *Ж. структ. химии*, **6**, 32 (1965).

247. R. Besson, H. Lemaire, A. Rassat, A. Salvini, P. Servoz-Gavin, *Proc. 12-th colloque Ampere Bord. 17—21 Sept.*, 1963, 327.

248. Н. П. Коновалова, Г. Н. Богданов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Н. М. Эмануэль, *ДАН*, **157**, 707 (1964).

249. R. Emmerson, R. Noward-Flanders, *Nature*, **204**, 1005 (1964).

250. R. Haszeldine, B. Mattison, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1741.

251. L. Piette, G. Crawford, Sept. 1962, 142-nd National Meeting, A. C. S., Atlantic City, New Jersey.

252. В. А. Гинсбург, С. С. Дубов, А. Н. Медведев, Л. Л. Мартынова, Б. И. Тетельбаум, М. Н. Васильева, А. Я. Якубович, *ДАН*, **152**, 1104 (1963).

253. Division of Fluorine Chem. Am. Chem. Soc., *Abstr. of Paper Presented of the 148-th Meeting A. C. S.*, Chicago, Illinois, Sept. 1—3, 1964.

254. С. П. Макаров, А. Я. Якубович, С. С. Дубов, А. Н. Медведев, *Ж. ВХО им. Менделеева*, **10**, 106 (1965).

255. С. П. Макаров, А. Я. Якубович, С. С. Дубов, А. Н. Медведев, *ДАН*, **160**, 1319 (1965).

256. O. Piloty, W. Vogel, *Ber.*, **36**, 1283 (1903).

257. R. Kuhn, H. Katz, W. Franke, *Naturwiss.*, **22**, 808 (1934).

258. E. Müller, I. Müller-Rodloff, *Ann.*, **521**, 81 (1936).

259. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, М. Б. Нейман, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 398.

260. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, Ж. Б. Нейман, Ю. В. Коханов, Там же, **1965**, 572.

261. D. Reitz and S. Weissman, *J. Chem. Phys.*, **27**, 268 (1957).

262. D. Reitz, S. Weissman, Там же, **33**, 700 (1960).

263. H. McCollum, Там же, **33**, 115 (1960).

264. R. Waring, G. Sloan, Там же, **40**, 772 (1964).

265. А. И. Бурштейн, Ю. И. Наберухин, *ДАН*, **140**, 1106 (1961).

266. А. Л. Бучаченко, В. А. Голубев, А. А. Меджидов, Э. Г. Розанцев, *Теор. и эксп. химия*, **1**, 249 (1965).

267. М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 548.

268. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, Там же, **1965**, 718.

269. А. Л. Бучаченко, В. А. Голубев, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, *ДАН*, **163**, 1416 (1965).

Ин-т химической физики
АН СССР, Москва