

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)<sup>1-3</sup>.

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 квантово-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 радикалам<sup>4-12</sup>, 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.

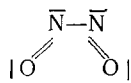
## 2. ПАРАМАГНИТНЫЕ ОКИСЛЫ АЗОТА

Простейшим свободным радикалом этого ряда является окись азота:

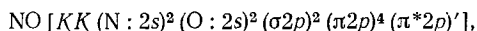


Несмотря на наличие свободной валентности, окись азота значительно менее реакционноспособна, чем атомарные водород или хлор, и при обычных условиях не рекомбинирует в молекулы N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, кроме тех случаев, когда она находится в жидком (т. кип. —151,7°) или твердом

(т. пл. —163,6°) состояниях<sup>13–17</sup>. На основании спектроскопических исследований твердой окиси азота, по-видимому, можно приписать конфигурацию<sup>18–20</sup>:

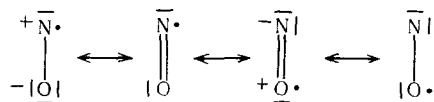


Валентное состояние окиси азота можно представить как



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 связью<sup>21</sup>.

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 структур<sup>22</sup>:

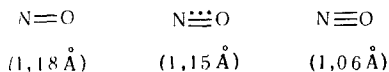


Поскольку две частично ионные структуры представлены приблизительно равным «весом», то результирующий дипольный момент частицы должен быть близок нулю. Величина дипольного момента<sup>23</sup>, полученная экспериментально, действительно оказалась очень малой ( $\mu=0,16 \text{ D}$ ).

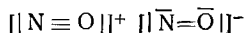
Окись азота можно описать одной формулой, используя представление Полинга о трехэлектронной связи:



Выигрыш энергии при образовании такой связи настолько стабилизирует частицу, что теплота реакции димеризации становится отрицательной<sup>22</sup>. Такая структура радикала хорошо согласуется с величиной дипольного момента и экспериментально определенным межатомным расстоянием, промежуточным между величинами, вычисленными для двойной и тройной ковалентных связей<sup>24</sup>.



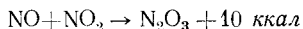
Катион<sup>25</sup> и анион<sup>26</sup> окиси азота имеют соответственно следующие структуры:



Окись азота — химически активное соединение, она легко восстанавливается в растворах до гидроксиламина и аммиака<sup>27</sup>. Что касается газовых реакций NO с хлором<sup>28, 29</sup>, бромом<sup>30</sup> и кислородом<sup>31</sup>, 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 тримолекулярная<sup>32</sup>.

Высокотемпературная газовая реакция окиси азота с водородом, в основном, тримолекулярна<sup>33</sup>, однако могут иметь значение переходные состояния с очень малым временем жизни, возникающие при двойных соударениях<sup>34</sup>.

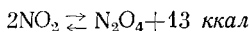
Окись азота легко реагирует с другими свободными радикалами<sup>35-38</sup>, являясь, таким образом, не только индикатором<sup>39</sup>, но и эффективным ингибитором цепных реакций<sup>40, 41</sup>.

С солями железа, кобальта и других переходных металлов, обладающих неспаренными *d*-электронами, окись азота образует координационные соединения — нитрозилы<sup>42-45</sup>.

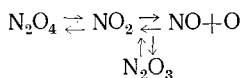
Существенно, что почти во всех соединениях окиси азота добавочная ковалентная связь образуется предпочтительно с атомом азота<sup>46-48</sup>, свидетельствуя в пользу структуры со свободной валентностью на азоте.

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 азота<sup>49-52</sup>.

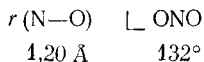
Другим устойчивым свободным радикалом этого ряда является двуокись азота. Выигрыш энергии делокализации неспаренного электрона стабилизирует ее не настолько, чтобы воспрепятствовать димеризации в азотноватый ангидрид<sup>53-57</sup>:



Даже в парах (т. кип.  $21^\circ$ ) двуокись азота частично димеризована, а в жидком и твердом (т. пл.  $-11^\circ$ ) состояниях она димерна. Лишь при  $150^\circ$  газ полностью диссоциирует на двуокись азота, которая при дальнейшем нагревании ( $\sim 600^\circ$ ) распадается на окись азота и кислород<sup>58-60</sup>:



Структуру  $\text{NO}_2$  установили Сазерленд и Пенни<sup>61, 62</sup>. Из анализа полос поглощения они заключили, что частица двуокиси азота не линейна<sup>63</sup>. Молекулярные параметры  $\text{NO}_2$ :

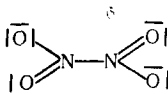


определены электронографически<sup>64, 65</sup>. Поскольку угол  $\text{ONO}$  ближе к  $120^\circ$ , чем к  $90^\circ$ , можно приближенно считать, что атом азота  $sp^2$ -гибридизован, а  $\sigma$ -связи образованы с использованием электронов молекулярных орбиталей, локализованных между атомами азота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

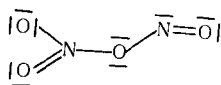


Общий порядок связи, таким образом, должен быть более 1, но менее 1,5, что соответствует длине связи 1,20 Å. Эта величина лежит между значениями для нормальной N—O (1,43 Å) и двойной N=O (1,16 Å) связи<sup>66-70</sup>.

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



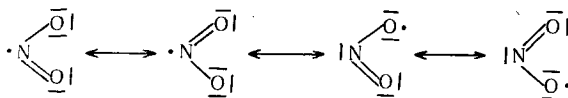
Так как при такой структуре соседние атомы азота имеют одинаковые по знаку формальные заряды, то можно предположить, что более устойчивой должна быть несимметричная структура



Химические свойства азотноватого ангидрида лучше согласуются с последней структурой, поскольку это соединение можно использовать как для диазотирования<sup>71</sup>, так и для нитрования<sup>72</sup>.

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 иницирования<sup>73-76</sup>.

Обладая свободной валентностью, делокализованной по атомам кислорода и азота,



двуокись азота почти всегда проявляет в реакциях четко выраженную двойственную реакционную способность<sup>77, 78</sup>.

Спектр ЭПР двуокиси азота (рис. 1) представляет собой триплет с расстоянием между компонентами 47,1 э. Столь значительная величина константы сверхтонкого расщепления объясняется, по-видимому, заметной примесью s-состояния в  $\psi$ -функции неспаренного электрона<sup>79</sup>:

$$\psi = a_1\psi_N(2s) + a_2\psi_N(2p_z) + b\psi_o(2p_z)$$

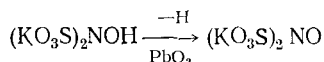
При лучшем разрешении спектра в СТС появляется большое число компонент вращательно-магнитной структуры, обусловленной независимым квантованием в магнитном поле электронноспинового, ядерноспинового и магнитного моментов частицы<sup>50, 80</sup>.

### 3. СОЛЬ ФРЕМИ \*

Более 100 лет назад Фреми получил желтую соль состава  $K_2S_2O_7N$ , которая при растворении в воде давала пурпурно-фиолетовые растворы<sup>81</sup>. Эта соль легко получается действием двуокиси свинца на щелочной

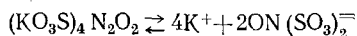
\* Анион соли Фреми можно встретить в химической литературе под различными названиями: пероксиламинодисульфат, нитрозилдисульфат, нитрозодисульфат, дисульфатнитроксил и т. п.

раствор соответствующего дисульфонатгидроксиламина <sup>82</sup>:

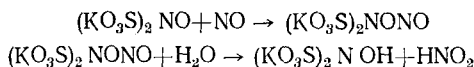


Исходный дисульфонатгидроксиламин калия можно получить реакцией нитрита натрия с бисульфитом калия в водном растворе <sup>83</sup>. Кроме калиевой, известны натриевая <sup>84</sup>, тетрафениларсониевая <sup>85</sup> и тетрафенилстибониевая <sup>86</sup> соли Фреми.

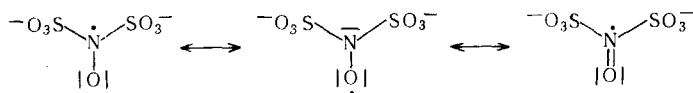
По аналогии с азотноватым ангидридом, Ганч приписал твердой соли структуру димера, распадающегося в растворе на мономерные анионы <sup>87</sup>:



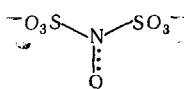
Аналогия с двуокисью азота хорошо видна на примерах реакции соли с окисью азота и взаимодействия получившегося аддукта с водой <sup>88</sup>:



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 Фреми <sup>90-96</sup> в растворах обусловлена низким уровнем основного состояния частицы, обладающей трехэлектронной связью <sup>97, 98</sup>.

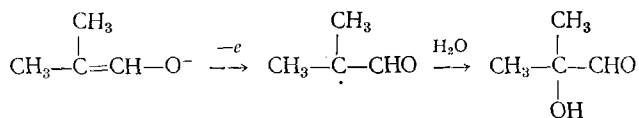
Необычные химические свойства соли Фреми позволили использовать ее в качестве селективного одноэлектронного окислителя ароматических аминов и фенолов <sup>99</sup>. При этом с высокими выходами были получены многие орто- и пара-хинонимины и хиноны <sup>100-107</sup>.

\* Водный раствор соли Фреми в обычных условиях сохраняется приблизительно в течение нескольких дней <sup>89</sup>.

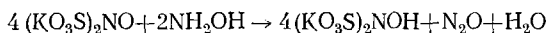
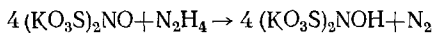


Рис. 1. Спектр ЭПР двуокиси азота при 77° К.

Изомасляный альдегид также гладко окисляется солью Фреми в  $\alpha$ -оксинизомасляный альдегид, причем реакция проходит через стадию одноэлектронного окисления аниона енола <sup>108</sup>:



Реакции соли Фреми с гидразином и гидроксиламином позволяют использовать ее для аналитического определения этих реагентов <sup>109, 110</sup>:



Свойства этого вещества позволяют с успехом применять его в слабощелочных растворах в качестве фотопроявителя <sup>111</sup>.

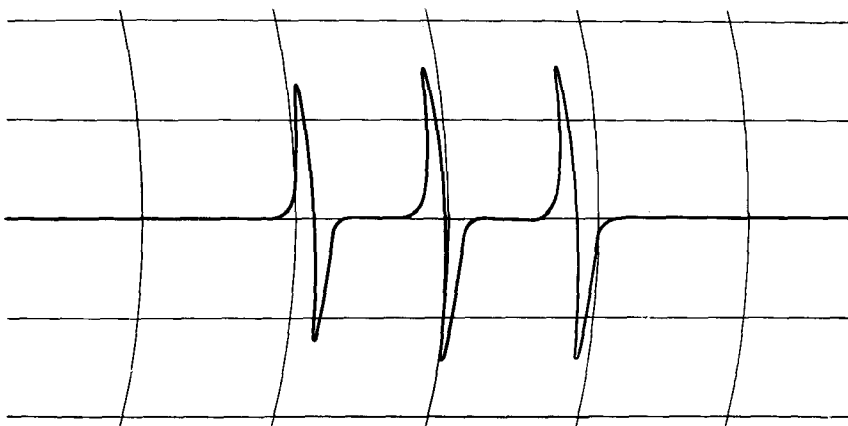
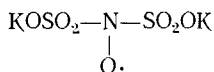


Рис. 2. Спектр ЭПР хлороформного раствора соли Фреми.

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 триплет с равно отстоящими и одинаково интенсивными компонентами, расстояние между которыми  $\sim 13$  э, а ширина каждой  $< 0,5$  э <sup>112-114</sup>.

СТС спектра ЭПР хорошо согласуется с теоретически ожидаемым взаимодействием неспаренного электрона с ядерным спином азота <sup>115</sup>. В результате детального изучения тонких особенностей спектра ЭПР соли Фреми <sup>116-118</sup> стало возможным применять ее для калибровки радиоспектрометров <sup>86</sup>.

С открытием эффекта динамической поляризации ядер <sup>119-121</sup> (эффект Оверхаузера—Абрагама) соль Фреми неожиданно приобрела исключительно важное прикладное значение <sup>122-129</sup>. 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.

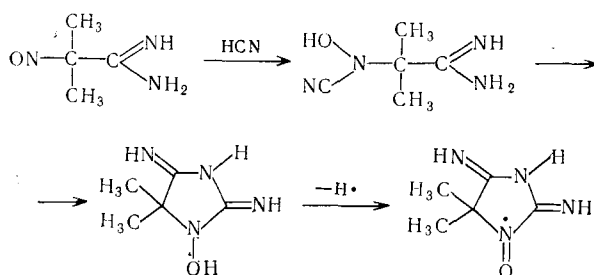
Водные растворы соли Фреми в настоящее время у нас в стране и за рубежом стали применять при конструировании высоко-чувствительных ядерно-прецессионных магнитометров<sup>125–128</sup>.

Соль Ферми нашла важное применение в качестве рабочего вещества в установках типа «Мазер»<sup>129</sup>, а также для изучения характера молекулярных движений и микроструктуры жидкостей<sup>130</sup> методом спинового эхо<sup>131, 132</sup>.

#### 4. АЗОТОКИСИ

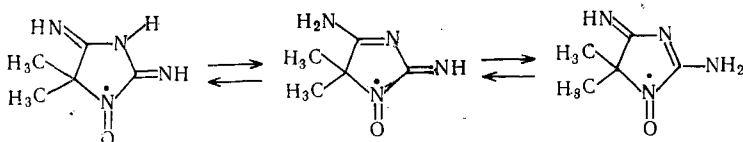
Парамагнитные соединения этого класса в литературе чаще всего называют радикалами четырехвалентного азота.

Первый органический радикал четырехвалентного азота получили в 1901 г. Пилоти и Шверин<sup>133</sup> по схеме



Это кирпично-красное вещество, названное порфирексидом\* по своим химическим свойствам напоминает двуокись азота и соль Фреми. Более того, порфирексид легко вытесняет хлор из соляной кислоты, взаимодействует с азотной кислотой, со щелочами, а при реакциях с хлором дает моно- и дихлорпорфирексиды<sup>134</sup>. Не исключена возможность, что некоторые из этих превращений протекают без затрагивания свободной валентности. К сожалению, ни структура, ни парамагнетизм производных порфирексида не были установлены.

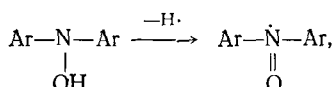
Последующие работы по изучении магнитной восприимчивости<sup>135</sup>, и спектров ЭПР<sup>136, 137</sup> подтвердили свободнорадикальную природу порфирексида как соединения четырехвалентного азота. Спектр ЭПР порфирексида триплетен с расщеплением между компонентами 10 э, однако сверхтонкая структура компонент триплета не поддается однозначной интерпретации. Хауссер полагает, что сложность СТС спектра можно объяснить наличием в растворах порфирексида равновесия между несколькими валентно-таутомерными формами<sup>138</sup>:



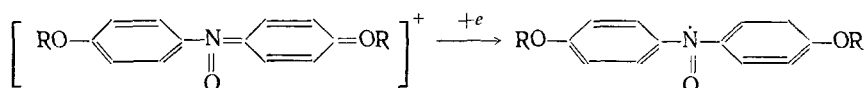
\* По причине сходства его окраски с мурексидом — аммонийной солью пурпуровой кислоты.

Во всех таутомерных структурах порфирексиды 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.

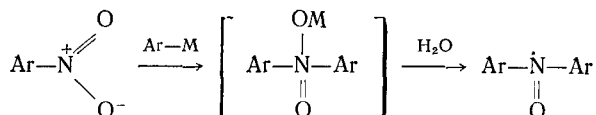
Что касается индивидуальных диарилазотокисей, то их достаточно надежно можно получать, пользуясь одним из трех способов — осторожным окислением диарилгидроксиламинов<sup>139</sup>:



одноэлектронным восстановлением соответствующих алкоксильных производных окисей диарилиммониевых солей хлорной кислоты<sup>140</sup>



и действием металлоорганических соединений на нитросоединения<sup>141</sup>:

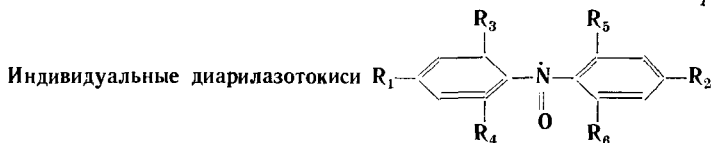


Радикалы этого класса представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические соединения красного цвета. Важным свойством этих веществ является их способность сохранять парамагнетизм даже при очень низких ( $-60^\circ$ ) температурах.

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

Хоскинс<sup>142</sup>, пропуская кислород через нагретую смесь толуола, спиртовой щелочи и дифениламина, наблюдал спектр ЭПР дифенилазотокиси. Каталитическое окисление растворов ароматических производных

ТАБЛИЦА 1



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

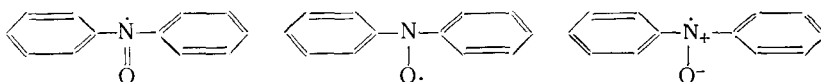


нафтиламина, метиланилина, анилина и фенотиазина также приводило к появлению соответствующих сигналов ЭПР<sup>143</sup>. Очевидно, что стабильные азотокиси можно получить из большого числа ароматических аминов, широко применяемых в качестве антиоксидантов и ингибиторов полимеризации. С помощью ЭПР было исследовано окисление многих ароматических аминов в жидкой фазе<sup>144, 145</sup>. Однако следует иметь в виду, что спектр ЭПР в таких случаях не всегда дает однозначную информацию о химическом строении продукта окисления.

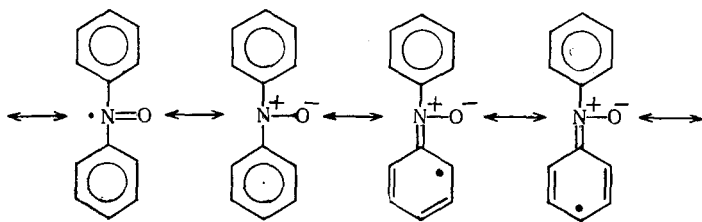
Что касается получения индивидуальных свободных радикалов этого класса, то оно представляет известные трудности. Именно этими трудностями объясняется тот факт, что в течение последних 50 лет было выделено в свободном состоянии всего лишь несколько диарилазотокисей (табл. 1).

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 дифенилазотокиси<sup>172</sup> 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  $\pi$ -орбитальной системе ароматических ядер и его взаимодействия с протонами<sup>173</sup>.

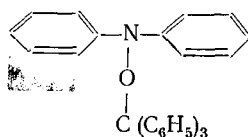
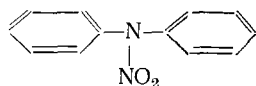
Из анализа радиоспектроскопических параметров следует, что  $\sim 40\%$  спиновой плотности приходится на атом азота,  $30\%$  на кислород и  $30\%$  на орто- и пара-положения ароматических ядер<sup>153</sup>.

С этими выводами согласуются величины дипольных моментов<sup>155, 174</sup>, интенсивность окраски и реакционная способность гомологов и производных дифенилазотокиси.

Выдающиеся работы по исследованию реакционной способности диарилазотокисей выполнили Виланд и его многочисленные ученики<sup>175</sup>.

С окисью азота и трифенилметилом ароматические азотокиси быстро ре-

комбинируют с образованием соответствующих производных по азоту и кислороду<sup>139</sup>:



Принципиальный интерес представляет реакция дифенилазотокиси с двуокисью азота, в результате которой образуется новый свободный радикал 4,4'-динитродифенилазотокись<sup>147,176</sup>:

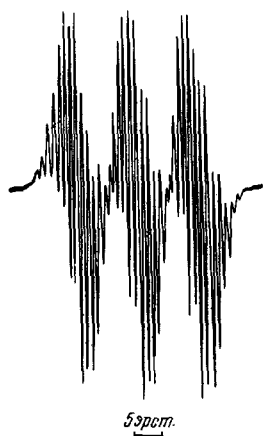
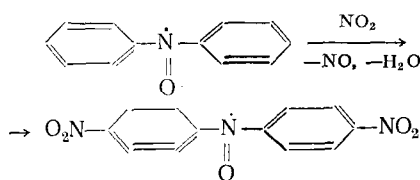


Рис. 3. Спектр ЭПР бензольного раствора дифенилазотокиси

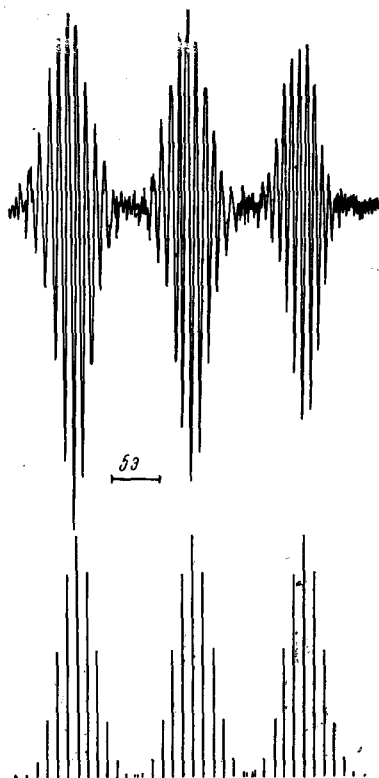
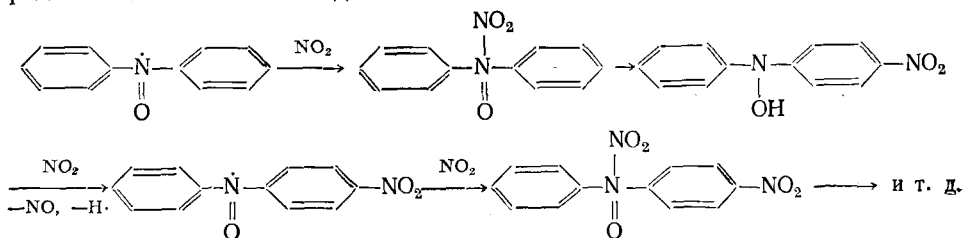


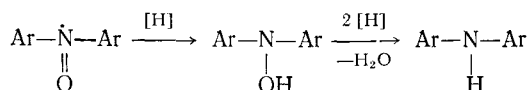
Рис. 4. Спектр ЭПР бензольного раствора 2,2',6,6'-тетраметил-4,4'-диметоксидифенилазотокиси (внизу теоретически рассчитанный спектр)

Виланд и Рот<sup>146</sup> показали сложность этой реакции, протекающей через ряд последовательных стадий\*

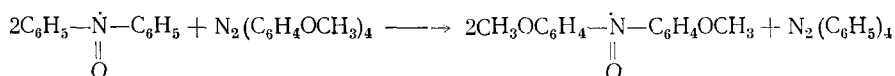


\* Аналогичные реакции, по-видимому, могут иметь место и в случае порфирексида, о котором уже упоминалось ранее.

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)гидразин<sup>147</sup>:



Сходную обменную реакцию наблюдали Мёбиус и Шнайдер на примере дифенилпикрилгидразина и перекисного радикала<sup>177</sup>.

В последние годы большое внимание уделяли изучению параметров изотропной сверхтонкой структуры спектров ЭПР диарилазотокисей. Как правило, в жидких растворах этих радикалов при концентрациях  $< 10^{-3}$  М, кроме азотного триплета наблюдается богатая сверхтонкая структура, обусловленная делокализацией неспаренного электрона по ароматическим ядрам и взаимодействиями его с различными орто- и пара-заместителями<sup>157</sup>. 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 ( $a_N = 10 \pm 0,3$  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 ( $a_H = 0,8 \pm \pm 0,1$  э). Таким образом, факт расщепления уровней неспаренного электрона на метильных группах ароматических ядер служит прямым экспериментальным доказательством явления сверхсопряжения. Схема взаимодействия  $\pi$ -орбитальной системы, содержащей неспаренный электрон, с протонами метильной группы изображена на рис. 5.

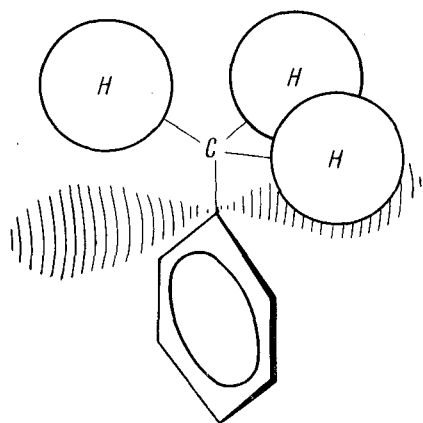
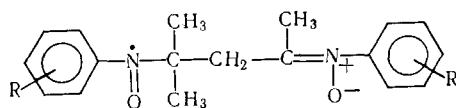


Рис. 5. Схема перекрывания электронных облаков водородных атомов метильной группы с  $\pi$ -орбитой ароматического кольца

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<sup>178, 179</sup>. Описано несколько индивидуальных соединений этого класса<sup>180, 181</sup>:



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 Кэньона — 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.

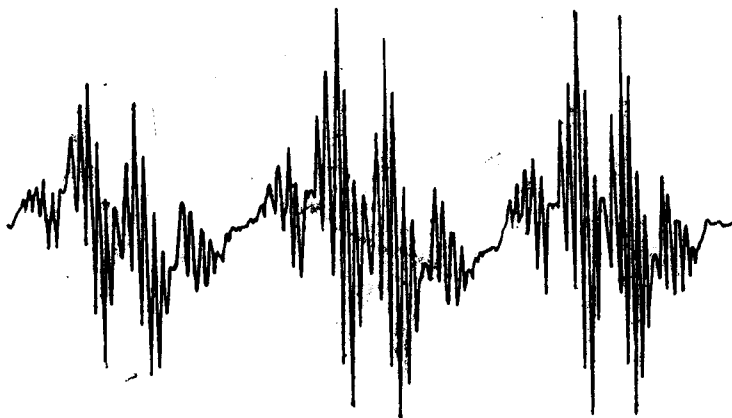
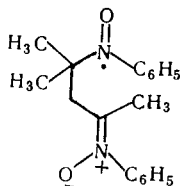
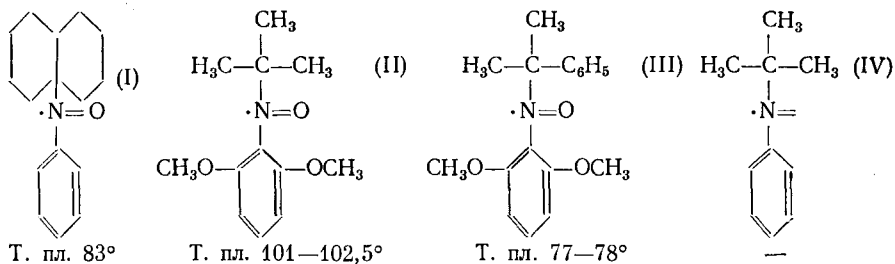


Рис. 6. СТС спектра ЭПР фуранидинового раствора радикала Кэньона — Бенфилда

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 электрон<sup>182</sup>:

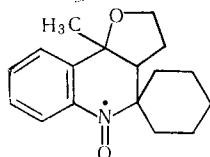


Из других радикалов этой серии известны индивидуальные фенил-9-транс-декализазотокись (I)<sup>183–186</sup>, 2,6-диметоксифенил-трет-бутилазотокись (II)<sup>141</sup> и 2,6-диметоксифенил-1,1-диметилбензилазотокись (III)<sup>141</sup>. Все эти вещества получались действием металлоорганических соединений на соответствующие нитрозо- или нитросоединения:



Попытки выделить из раствора индивидуальную фенил-трет-бутил-азотокись (IV) были безуспешны<sup>141, 187, 188</sup>, 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<sup>189, 190</sup>. Многие стабильные азотокиси ряда гидрированного хинолина впервые изучили в растворах Разуваев с сотрудниками<sup>191, 192</sup>, но лишь один индивидуальный радикал этого класса удалось получить в чистом виде<sup>193</sup>.

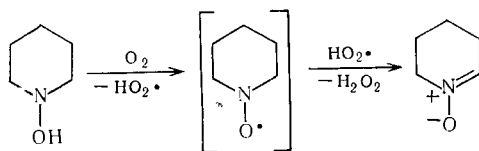


Т.пл. 101–101,5°

СТС спектра ЭПР этого радикала представляет собой нониплет с отношением 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).

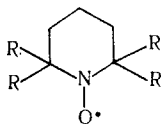
## 5. ИМИНОКСИЛЫ

Свободными иминоксильными\* радикалами называют соединения одновалентного кислорода, которые промежуточно образуются в процессах окисления вторичных насыщенных аминов<sup>194</sup> и гидроксиламинов, например,



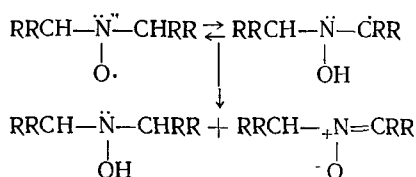
Существенно, что в отличие от азотокисей, NO-группа иминоксиллов не принимает участия в образовании сопряженной системы кратных связей, и потому неспаренный электрон, по-видимому, остается в значительной мере локализованным на кислороде.

Впервые существование свободных иминоксиллов в растворах постулировали Роджерс с сотрудниками<sup>195, 196</sup>. Роджерс полагал, что свободные иминоксилы, не имеющие  $\alpha$ -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 иминоксиллов с другими радикалами одновалентного кислорода, например, с гидроксилом ( $H-O\cdot$ ), алкоксилем ( $R-O\cdot$ ) и ароксилом ( $Ar-O\cdot$ ). 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 класса<sup>197</sup>. Спектр ЭПР этого радикала в бензоле представлял собой триплет с константой сверхтонкого расщепления  $\sim 15,6$  э<sup>198, 199</sup>. Анизотропию спектра Самитов и Лебедев отнесли за счет содержания в подуровнях СТС примеси различных квантовых состояний и влияния квадрупольного момента ядра азота<sup>200</sup>.

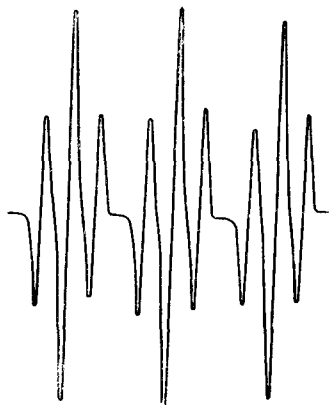
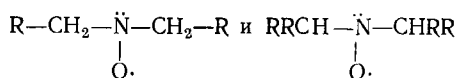


Рис. 7. СТС спектра ЭПР бензольного раствора дитер-бутилиминоксила

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



Таким образом, валентное состояние атома азота сходно с аналогичным состоянием азота в замещенных гидросиламинах<sup>66</sup> 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 диалкилиминоксидов в растворах обладают СТС, обусловленной взаимодействием спина неспаренного электрона с ядерными

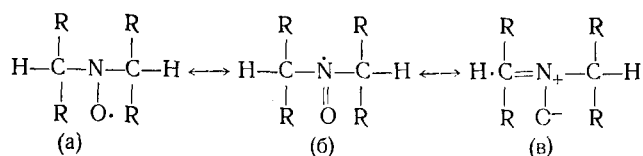
ТАБЛИЦА 2

Основные параметры спектров ЭПР свободных иминоксидов<sup>201</sup>

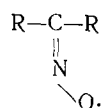
Формула	$a_N$	$a_H$	Число компонентов	Формула	$a_N$	$a_H$	Число компонентов
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NO}$	15,5	10,6	15	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH})_2\text{NO}$	15,4	4,1	9
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NO}$	15,5	10,6	15	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NO}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

спинами атома азота и соседними с ним атомами водорода (рис. 7). Основные параметры свехтонкой 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<sup>203, 204</sup>:



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

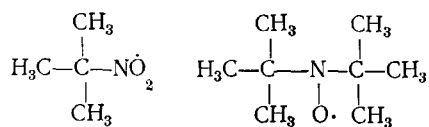


Первый радикал этого типа был обнаружен в подвергнутом  $\gamma$ -облучению монокристалле диметилглиокси-ма<sup>205-207</sup>.

Многие алкилидениминоксиды были изучены в жидких растворах с помощью проточного метода<sup>208</sup> с использованием в качестве окислителей церийаммонийнитрата<sup>209</sup> и тетраацетата свинца<sup>210</sup>.

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<sup>211</sup>, 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<sup>212, 213</sup>:



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

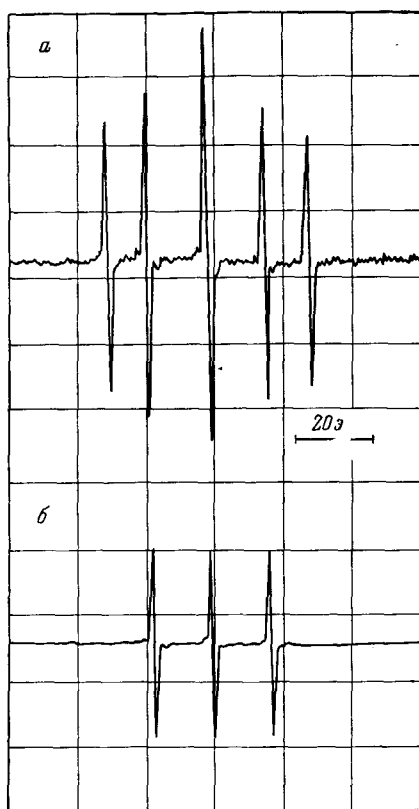


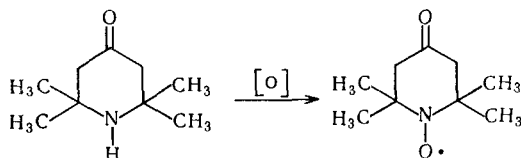
Рис. 8. Спектры ЭПР: а — смеси анион-радикала трет.-нитробутана с ди-трет.-бутилиминоксидом; б — ди-трет.-бутилиминоксид (в 1,2-диметоксиэтано)

тойчивую на воздухе вплоть до  $120^\circ$  <sup>214,215</sup>. 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 групп <sup>216</sup>.

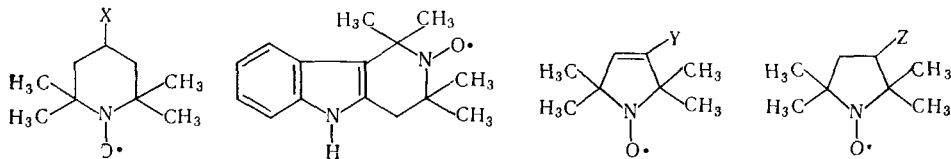
При нагревании раствора форона со смесью аммонийной селитры, едкого натра, трилона Б, перекиси водорода и вольфрамата натрия <sup>217</sup> Разуваев и сотрудники обнаружили, что такой раствор в течение нескольких недель давал триплетный сигнал, который, как они полагали, должен был относиться к образовавшемуся в растворе стабильному радикалу триацетонамина <sup>218</sup>.

Применив препаративную 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-оксил <sup>219</sup>.

Новый индивидуальный иминоксил может быть получен с высоким выходом каталитическим окислением непосредственно триацетонамина <sup>220</sup>:



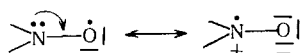
За короткий промежуток времени были синтезированы многие индивидуальные иминоксилы самого разнообразного строения, в том числе <sup>221–225</sup>:



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

Кроме УФ, ИК и ЭПР спектров были изучены летучести <sup>226</sup>, теплоты сгорания и дипольные моменты простейших свободных иминоксидов <sup>227</sup>.

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:

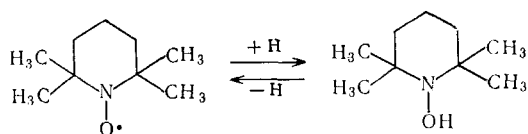


Сравнение дипольных моментов радикалов и соответствующих им гидроксиламинов позволило приближенно оценить распределение спиновой плотности неспаренного электрона по связи  $N-O$ . Спиновая



плотность оказалась равной 27% на атоме азота и 73% на атоме кислорода. Таким образом, наиболее вероятной структурой свободных иминоксидов, по-видимому, является структура Коппингера<sup>201</sup>.

Восстановление свободных радикалов на ртутном капельном электроде<sup>228</sup>, гидрирование<sup>229</sup> и реакции со спиртовым раствором фенилгидразина<sup>230</sup> или с кислым раствором замещенного *p*-фенилендиамина<sup>231</sup> — все эти процессы приводят к образованию соответствующих замещенных гидроксиламинов:

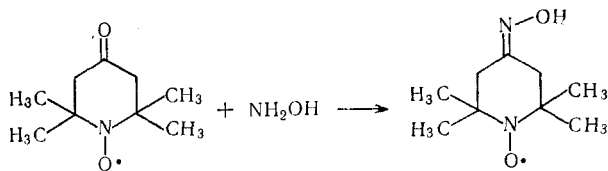


Свободные иминоксиды активно взаимодействуют и с алкильными радикалами, что можно использовать для ингибирования цепных радикальных процессов<sup>232–236</sup>.

Таким образом, все изученные свободнорадикальные реакции иминоксидов протекают исключительно с образованием кислородных производных замещенных гидроксиламинов, что также служит некоторым доказательством преимущественной локализации неспаренного электрона на атоме кислорода в соответствии со структурой Коппингера<sup>201</sup>. Однако в настоящее время не существует доказательств, что такие реакции не могут сопровождаться перераспределением плотности электронного облака при подходе атакующего реагента.

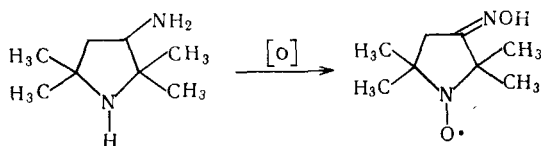
Самым замечательным свойством свободных радикалов этого ряда являются их превращения без затрагивания свободной валентности. Такого типа реакции несомненно можно было предполагать в различного рода химических и биологических системах, особенно в случае высокомолекулярных соединений. Тем не менее, однозначного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

В 1962 г. Нейман с сотрудниками впервые однозначно доказали реакции стабильных иминоксидов без затрагивания свободной валентности<sup>237, 238</sup>, например \*:

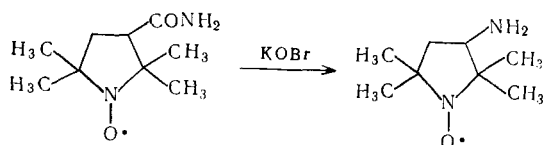


Открытие и целенаправленное изучение всевозможных реакций иминоксильных радикалов без затрагивания свободной валентности<sup>239–242</sup> позволило определить границы ее применимости и сделало эту реакцию надежным инструментом синтеза ранее недоступных свободных радикалов. К примеру, окисляя аминопирролидин,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

\* Напомним, что соль Фреми реагирует с гидроксиламином с участием свободной валентности<sup>110</sup>.



кал, в то время как реакция без затрагивания свободной валентности легко приводит к желаемой цели <sup>243</sup>:



В очень короткий срок свободные иминоксильные радикалы приобрели широкую популярность и стали объектом пристального внимания со стороны химиков, физиков и биологов <sup>244–249</sup>.

В 1957 г. появилась работа, в которой было показано, что фотохимический распад трифторнитрозометана приводит к промежуточному образованию гексафтордиметиламиноксильных радикалов, о существовании которых можно было судить по продуктам их превращения <sup>250</sup>:

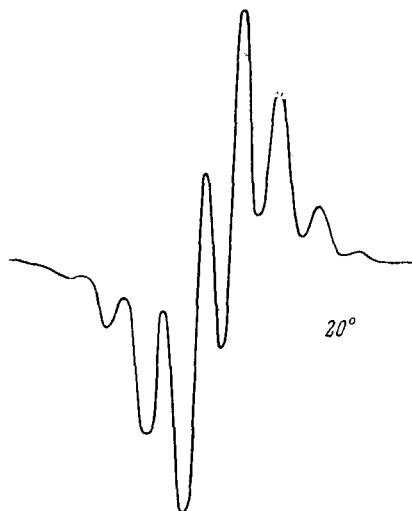
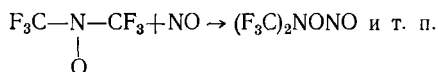
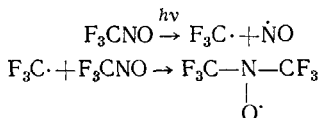
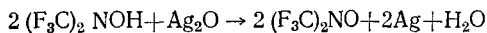


Рис. 9. Спектр ЭПР перфториминоксильного радикала



Перфторированные иминоксиды наблюдали с помощью метода ЭПР при полимеризации\* перфторэтилена в присутствии трифторнитрозометана <sup>251</sup> (рис. 9).

В 1964 г. действием окиси серебра на гексафтордиметилгидроксиламин был получен свободный гексафтордиметиламиноксид <sup>253</sup>:

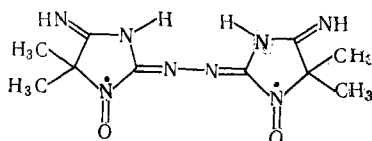


Этот же радикал недавно был получен в индивидуальном состоянии группой советских ученых <sup>254, 255</sup>, которые детально изучили его свойства. Вещество представляет собой фиолетово-розовый газ, легко сгущаемый в диамагнитный димер, содержащий ~1,5% свободного радикала. По электронной структуре этот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

\* Почти одновременно была выдвинута гипотеза, что иницирированная сополимеризация трифторнитрозометана с фторолефинами протекает по анионному механизму <sup>252</sup>.

# 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 порфириндином <sup>256</sup>:



Свободнорадикальный характер этого вещества был впоследствии надежно установлен путем измерения его магнитной восприимчивости <sup>257</sup>.

Диамагнитное основное состояние порфириндина находится в термодинамическом равновесии с лежащим лишь немного выше возбужденным парамагнитным состоянием. Это равновесие с повышением температуры сдвигается в сторону парамагнитного состояния <sup>258</sup>.

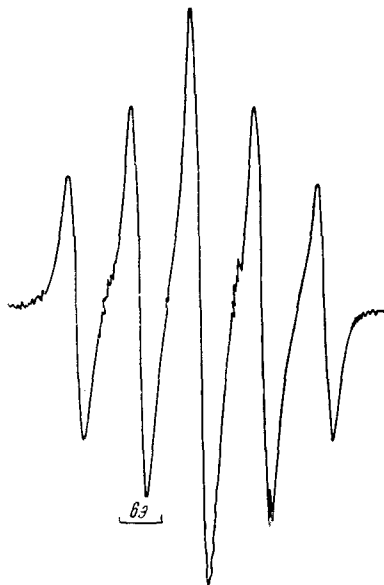
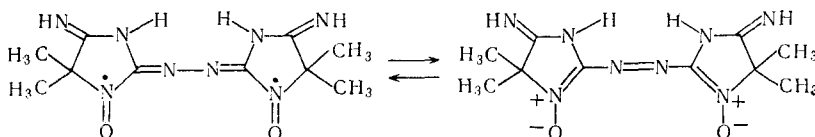
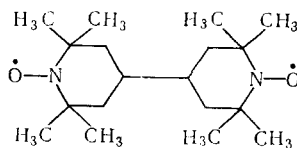


Рис. 10. СТС спектра ЭПР первого кинетически стабильного бис-иминоксила (хлороформный раствор)

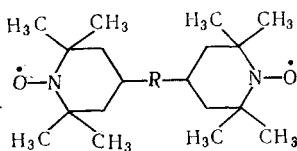


Первый индивидуальный представитель кинетически стабильных бирадикалов иминоксильного класса был получен при окислении 2,2,2',2',6,6,6'-октаметил-4,4'-бис-пиперидила <sup>259</sup>:



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 строения <sup>260</sup>:

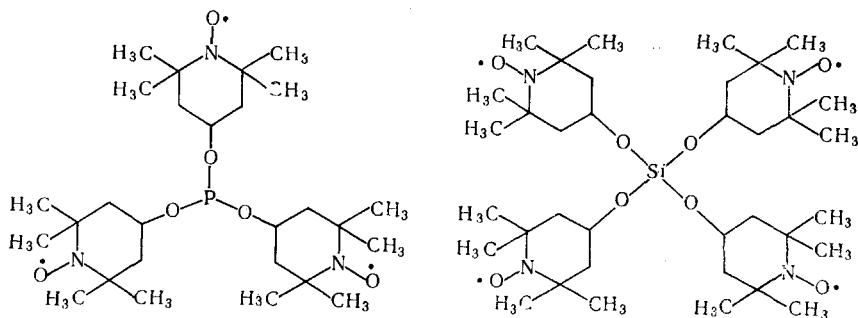


где  $R = \text{OCO}, \text{NHCONH}, \text{OSOC}_6\text{H}_4\text{COO}, \text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOO}, \text{OSO}(\text{CH}_2)_n\text{COO} (n=0-8)$ . Основным методом синтеза бирадикалов оказалась реакция радикалов без затрагивания свободной валентности.

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-иминоксильного класса<sup>266</sup>.

Реакция без затрагивания свободной валентности была с успехом применена в синтезе первых индивидуальных свободных три- и тетра-радикалов иминоксильного ряда<sup>267, 268</sup>, 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  $\sim 4$  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 фрагментов<sup>269</sup>.

\* Спектры ЭПР триарилметильных бирадикалов<sup>261-265</sup> существенно не отличаются от аналогичных спектров свободных триарилметиллов.

## 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. Уоллинг, 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. Бучаченко, 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. Bizette, 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. В. 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. Irwing, 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. Камп, 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. Verhoek, 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. B. 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. McEwen, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1801 (1961).  
70. H. Kato, T. Yonezawa, K. Motokuma, 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, *ЖОХ*, **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. Sempke, *Ber.*, **28**, 2744 (1895).  
88. H. Gehlen, *Ber.*, **66B**, 292 (1933).  
89. J. Candlin, 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. Lelinc, *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. Elchlepp, 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. Weissmann, D. Banfill, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2534 (1953).  
114. В. А. Шарпатый, Ю. Н. Молин, В. К. Ермолаев, Г. С. Журавлев, М. А. Проскури, *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. В. М. Рыжков, А. П. Степанов, *Геофиз. приборостр.* **12**, 35 (1962).  
123. W. Müller-Warmuth, *Naturforsch.*, **15a**, 927 (1960).

124. A. Müller-Warmuth, P. Parikh, *Naturforsch.*, **15a**, 86 (1960).  
125. А. 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. Combrisson, *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. Hahn, 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. Merri, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1319 (1951).  
137. C. Hutchinson, R. Pastor, A. Kovalsky, Там же, **20**, 534 (1952).  
138. K. Hauser, *Naturforsch.*, **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. опт. и спектроск., **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. Ravet, *Tetrahedron Letters*, **1964**, № 47, 3507.  
150. K. Tokumaru, H. Sakuragi, O. Simamura, Там же, **1964**, № 52, 3945.  
151. О. А. Чалтыкян. 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. Schoffa, B. Wahler, H. Thom, *Acta Biol. Med. Germ.*, **1**, 114 (1958).  
157. H. Thom, B. Wahler, G. Schoffa, *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. Merri, 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. Bartlet, *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. Chem. 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. Szegö, *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. Azori, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **24**, 91 (1960).  
182. V. Griffiths, G. Parlett, *Nature*, **204**, 69 (1964).  
183. W. Hüchel, 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-Letourneux, 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**, 1900.
190. H. Lemaire, Y. Marechal, 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. H. La Mare, 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. Miyagata, 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. Кагг, 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. Dupeire, 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. Язвикова, 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, Высокомолекуляр. 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. Rosantzev, 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. Крипницкая, Там же, **1964**, 1573.  
243. E. G. Rozantzev, L. A. Krinitzka ya, Tetrahedron, **21**, 491 (1965).  
244. Г. И. Ефремова, 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. Salvi, 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. P. Emmerson, P. Howard-Flanders, Nature, **204**, 1005 (1964).  
250. R. Haszeldine, B. Mattison, J. Chem. Soc., **1957**, 1741.  
251. L. Piette, G. Grawford, 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. McConnele, 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