

УДК 541.515 : 546.17

УСПЕХИ ХИМИИ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Э. Г. Розанцев и В. Д. Шолле

Рассмотрены методы получения нитроксильных радикалов дегидрированием гидроксиламинов, окислением аминов, восстановлением нитро- и нитрозосоединений и радикальным присоединением к нитронам. Обсуждены вопросы стабильности нитроксильных радикалов и их реакционная способность — окислительно-восстановительные реакции, радикальные реакции, комплексообразование и реакции без затрагивания неспаренного электрона.

Библиография 283 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	417
II. Методы получения нитроксильных радикалов	417
III. Химические свойства нитроксильных радикалов	426

I. ВВЕДЕНИЕ

Нитроксильными радикалами называют соединения, в состав которых входит группа $\text{N}=\text{O}$ с одним неспаренным электроном. Строение этого фрагмента можно представить в виде суперпозиции двух валентных структур $\text{N}^+-\text{O}^- \longleftrightarrow \text{N}^-\text{O}^+$. В зависимости от эффектов сопряжения и полярности среды вклад первой или второй граничной структуры в основное состояние радикала может быть различным.

Выяснению электронного строения нитроксидов было посвящено значительное число работ как теоретических, так и экспериментальных. К сожалению, между различными данными нет удовлетворительного согласия. Так, в работах ¹⁻³ приводятся значения спиновой плотности на атоме азота ρ_{π}^N для неароматических радикалов порядка 0,8—0,9 (для ароматических — 0,6), в то время как другие исследователи ⁴⁻⁶ дают значения ρ_{π}^N 0,3—0,4.

С работ Виланда ароматические нитроксильные радикалы было принято называть нитроксидными, или азотокисными. В ряде работ этот термин позднее был распространен на гетероцепные и гетероциклические радикалы неароматического характера. Вообще говоря, термин «нитроксид», так же как и «аминоксид», неудачен, поскольку он не отражает радикального характера этих частиц и противоречит правилам официальной номенклатуры органических соединений. В советской литературе для неароматических нитроксильных радикалов принят термин «иминоксины».

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

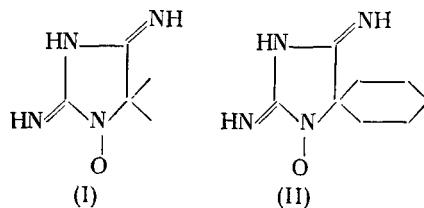
1. Дегидрирование гидроксиламинов

Гидроксиламины при действии различных реагентов, вызывающих гомолиз О—Н-связи, образуют нитроксильные радикалы.

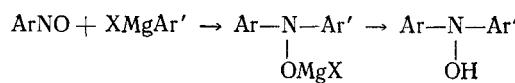
В 1901 г. Пилоти и Шверин ⁷ при действии на 1-окси-2,4-диимидо-5,5-диметилгидантоин феррицианидом калия получили первый органический

нитроксил* — порфирексид (I), строение и свободно-радикальная природа которого были установлены позже⁹.

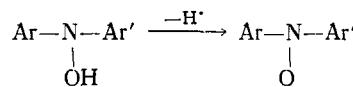
Этим же способом в 1944 г. был получен спироциклогексильный аналог порфирексида (II)¹⁰:



В 1914—1922 гг. Виланд разработал общий способ получения ароматических нитроксилов, который широко используется в настоящее время. Первая стадия этого способа — получение диарилгидроксиламинов по схеме:



Вторая стадия — одноэлектронное окисление гидроксиламина до нитроксила:

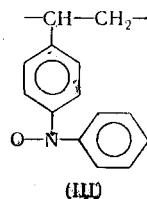


В качестве окислителя на второй стадии Виланд использовал Ag_2O . Этим способом были получены дифенил-, *p*-толилфенил- и ди-*p*-толилнитроксины^{11—13}. Первую стадию метода можно считать общим способом получения диарил-, арилалкил- и диалкилгидроксиламинов. Мураяма при изучении механизма этой реакции показал, что наилучшие выходы гидроксиламинов получаются при применении большого избытка реагента Гриньяра¹⁴.

Используя метод Виланда, Хюккель и Лигель¹⁵ получили с хорошим выходом фенил-9-*транс*-декалилнитроксил действием фенилмагнийбромида на 9-нитрозодекалин с последующим окислением гидроксиламина воздухом.

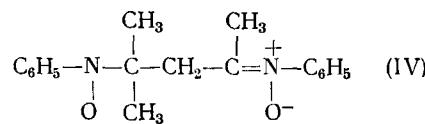
Дегучи¹⁶ этим же методом получил серию метильных производных дифенилнитроксила.

Взаимодействием *p*-нитрозополистирола с фенилмагнийбромидом с последующим окислением гидроксиламина окисью серебра получен макромолекулярный полирадикал (III)¹⁷:



* Первый неорганический ион-нитроксил получил Фреми в 1845 г. окислением ди-сульфонатгидроксиламина калия двуокисью свинца⁸.

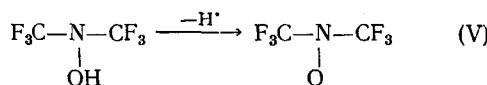
При окислении продукта конденсации ацетона с фенилгидроксиламином с хорошим выходом образуется так называемый радикал Кеньона — Бенфилда (IV)^{18*}



Позднее был получен ряд производных¹⁹ этого радикала.

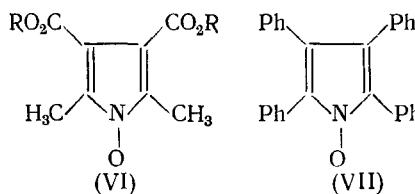
Форрестер²⁰ взаимодействием ArMgX с *трет.*-нитрозобутаном получил серию арил-*трет.*-бутилнитроксилов и исследовал продукты их разложения. Действием *трет.*-нитрозобутана на ферроценилмагнийбромид с последующим автоокислением образовавшегося гидроксиламина, им же был получен²¹ *трет.*-бутилферроценилнитроксил.

В 1965 г. советскими^{22, 23} и американскими²⁴ учеными было описано получение гексафтордиметилнитроксила (V) окислением соответствующего гидроксиламина:



В качестве окислителя применяли KMnO_4 , Ag_2O , F_2 и HgO .

В 1963 г. Розанцев, Меджидов и Нейман²⁵ показали, что окисление некоторых гетероциклических гидроксиламинов ряда пиррола приводит к образованию в растворе соответствующих нитроксилов (VI):

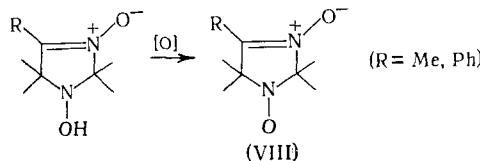


Сходный по строению нитроксил (VII) выделили Рио, Реньон и Пушо²⁶ в 1968 г. из продуктов окисления 1-окситетрафенилпиррола PbO_2 .

Тот же окислитель использовался для получения стабильных в растворе ацилалкил-, ациларил-²⁷ и ариламинокарбониларилнитроксилов²⁸. Аурих в 1965 г. получил ацилфенилнитроксилы окислением соответствующих *N*-оксиамидов перекисью никеля²⁹.

Короткоживущие алифатические нитроксилы могут быть получены как окислением гидроксиламинов^{30, 31}, так и фотолизом последних^{31, 32}.

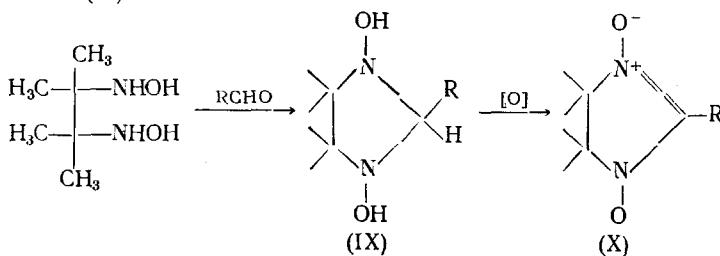
В 1968 г. Володарский и сотр.³³ при окислении 1-окси-2,2,5,5-тетраметил-4-*R*-3-оксиimidазолина реагентом Толленса или перекисью водорода получили нитроксилы структуры (VIII):



В том же году Ульман конденсацией 2,3-*bis*(гидроксиламино)-2,3-диметилбутана с альдегидами получил 1,3-диокси-4,4,5,5-тетраметил-2-*R*-

* Примечание при корректуре. В работе²⁸³ для IV предложено циклическое строение.

тетрагидроимидазол, окисление которого PbO_2 приводит к α -нитронил-нитроксилам (X)^{34, 35}:



где $R = H; \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; (\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3; \text{CH}_2\text{OH}; \text{CH}(\text{CH}_3)_2; \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2; \text{C}_6\text{H}_5; p\text{-HOOC}_6\text{H}_4; p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$.

В случае $R = \text{Alk}$ соответствующий имидазол может быть гладко окислен периодатом калия.

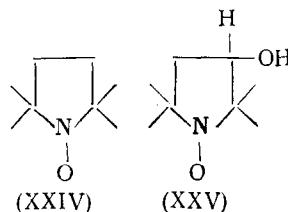
2. Окисление аминов

Несмотря на то, что метод получения нитроксилов окислением аминов разработан позднее, чем метод дегидрирования гидроксиламинов в настоящее время он является важнейшим способом синтеза нитроксилов (в особенности циклических диалкилнитроксилов).

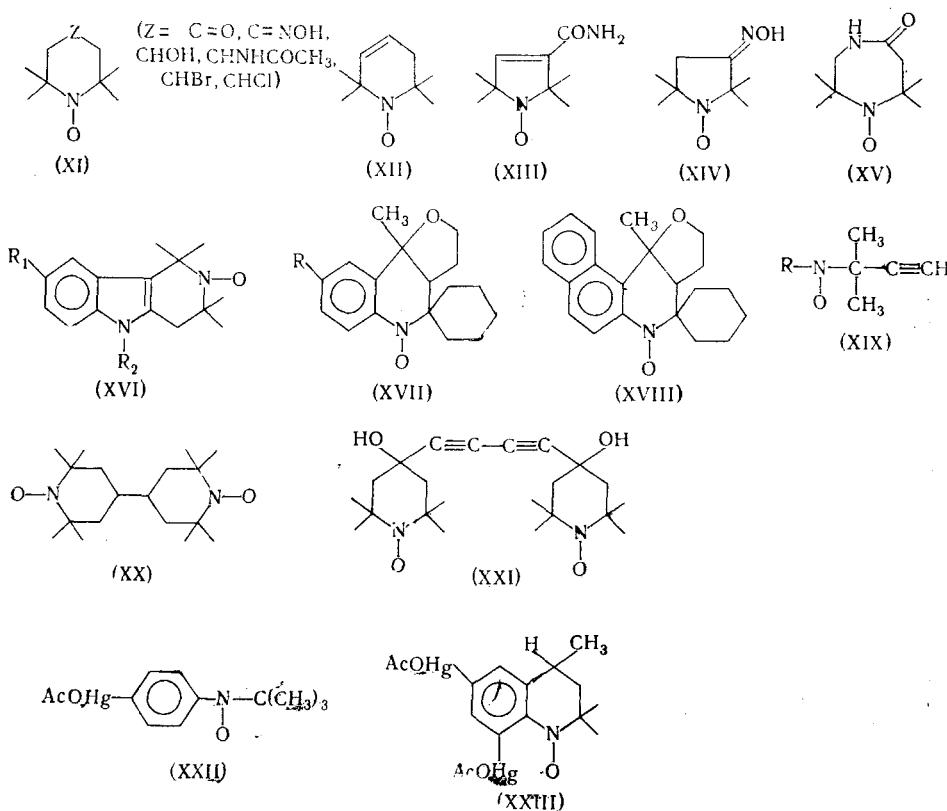
В 1956 г. Хоскинс³⁶ при пропускании кислорода в раствор дифениламина зарегистрировал сигнал ЭПР дифенилнитроксила. В дальнейшем большое количество нитроксилов было получено в растворе окислением соответствующих ароматических, жирноароматических, алифатических и алициклических аминов. В качестве окислителей применяли гидроперекиси³⁷⁻³⁹, перекись водорода с солями церия⁴⁰, радикалы RO_2 ⁴¹⁻⁴³, Ag_2O ⁴⁴, щелочный раствор перекиси водорода⁴⁵, PbO_2 ⁴⁶, разнообразные надкислоты⁴⁷, первольфрамат-ион⁴⁸ и перекись бензоила⁴⁹. Перечисленные окислители могут быть полезны в изучении механизмов реакций и установления строения нитроксилов.

Для препаративного синтеза нитроксилов удобен метод окисления вторичных аминов перекисью водорода в присутствии солей вольфрамовой кислоты. Этим методом, разработанным в нашей лаборатории, получены стабильные нитроксилы ряда пиперидина (XI, XII)⁵⁰⁻⁵³, гидрированного пиррола (XIII, XIV)^{54, 55}, гомопиперидина (XV)⁵⁶, карболина (XVI)^{57, 58}, гидрированных хинолина (XVII)^{59, 60} и бензохинолина (XVIII)⁶¹, алифатические нитроксилы (XIX)⁶², первый несопряженный бирадикал (XX)⁶³, бирадикал (XXI)⁶⁴ и стабильные в растворе радикалы ряда бензоксазина, индолина, карбазола⁶⁵ и ртутьорганические нитроксилы (XXII), (XXIII)⁶⁶ (см. стр. 421).

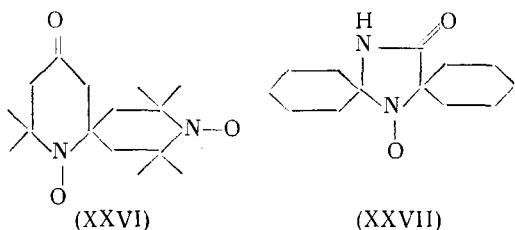
Расса и сотр. при окислении аминов по этому методу получили *трет*-бутилфенилнитроксил⁶⁷ и некоторые нитроксилы пирролидинового ряда (XXIV, XXV)⁶⁸:



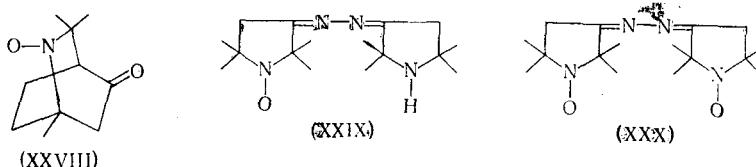
Этот же метод использовал Мураяма⁶⁹ для получения бирадикала (XXVI). Он же окислением 3-оксо-2,5-дициклогексилимидазолина пере-



кисью водорода в присутствии вольфрамата натрия в среде уксусной кислоты получил нитроксил (XXVII) ⁷⁰.

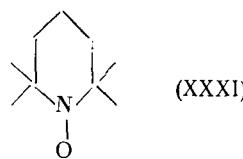


Окисление аминов перекисью водорода легко осуществляется при применении в качестве катализатора фосфорновольфрамовой кислоты и молибдата аммония ⁷¹. Этим путем были получены монорадикалы (XXVIII) ⁷², (XXIX) ⁷³ и бирадикал (XXX) ⁷³. Несмотря на то, что применение фосфорновольфрамовой кислоты ускоряет процесс окисления, выходы нитроксилов при этом снижаются:

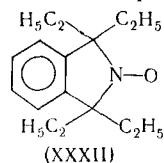


Механизм окисления вторичных аминов изучили Лебедев и Казарновский ⁷⁴, которые показали, что окислителем в данном случае является

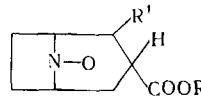
первольфрамат-ион. Они же получили стабильный гетероциклический нитроксил (XXXI):



Позднее метод окисления аминов перекисью водорода в присутствии Na_2WO_4 был распространен на *трет*.-амины. При этом были выделены нитроксины ряда изоиндолина (XXXII)⁷⁵ и изучены в растворе радикалы алкалоидов тропанового ряда (XXXIII)⁷⁶:



(XXXII)



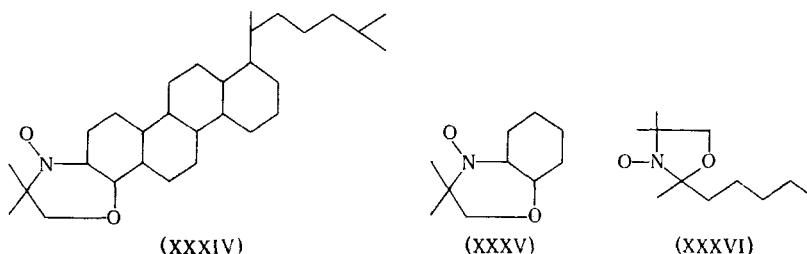
(XXXIII)

В 1964 г. Токумару и сотр.⁷⁷ при действии на диариламины надбензойной кислотой получили дифенил-, диметоксидифенил- и дихлордифенилнитроксины. Динитродифенил- и диметоксикарбонил-дифенилнитроксины получаются в этом случае с очень малыми выходами.

Мэндер и Джанцен⁷⁸ получили большой ряд трифенилметилалкилнитроксилов окислением соответствующих вторичных аминов *p*-нитронадбензойной кислотой.

В качестве окислителей при получении нитроксилов из вторичных аминов применяли озон⁷⁹, перекись бензоила⁸⁰ и *трет*.-бутилгидроперекись⁸¹.

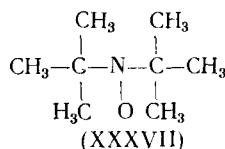
Специфический метод превращения кетонов в стабильные нитроксины предложен в работе⁸². Кетоны при взаимодействии с 2-метил-2-аминопропанолом-1 в присутствии *p*-толуолсульфокислоты дают оксазолидины, которые при окислении *p*-хлорнадбензойной кислотой образуют соответствующие нитроксины. Этим способом были получены нитроксины (XXXIV—XXXVI):



Описанный метод оказался удобным для получения некоторых «спинченных» аналогов липидов⁸³ и стероидов⁸⁴.

3. Восстановление нитросоединений

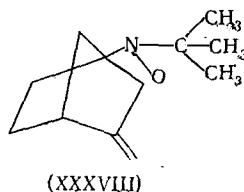
В 1961 г. Гоффманн^{85, 86} при восстановлении $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$ металлическим натрием или полярографически получил ди-*трет*.-бутилнитроксил (XXXVII):



В ряде последующих работ ⁸⁷ он детально изучил механизм этой реакции и показал, что первичным актом процесса восстановления является образование анион-радикала $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2^-$, который затем распадается на NO_2^- и *трет.*- C_4H_9^+ . Рекомбинация анион-радикала с *трет.*- C_4H_9^+ приводит к образованию аниона окиси *N,N*-ди-*трет.*-бутилгидроксиламина. Гидролиз этой соли дает **XXXVII**. Аналогичный механизм был предложен и для реакций третичных нитросоединений с натрий- и литийорганическими соединениями. При этом был получен ряд несимметричных нитроксилов. Однако нужно отметить, что выходы нитроксилов, за исключением **XXXVII**, чрезвычайно низки.

Механизм восстановления нитросоединений рассматривается также в работе Расса ⁸⁸, который применил в качестве восстановителя реактив Гриньера ^{89, 90} и LiAlH_4 ^{91, 92}. При изучении реакций различных пара-замещенных нитробензолов с *трет.*-бутилмагнийхлоридом ⁹³ были зафиксированы спектры ЭПР 22 нитроксилов, о структуре которых авторы судили только на основании данных ЭПР, что следует признать недостаточным.

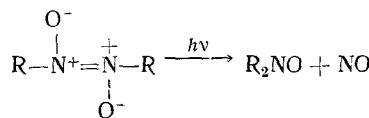
Брунель, Лемэр и Расса при действии *трет.*-бутилмагнийхлорида на 1-нитрокамfen получили стабильный оптически активный нитроксил (**XXXVIII**) ⁹⁴:



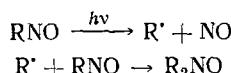
В настоящее время имеются данные ⁹⁵, что описанным способом можно восстанавливать не только третичные, но и вторичные нитросоединения.

4. Восстановление нитрозосоединений

В 1964 г. группа японских исследователей описала получение нитроксилов при фотолизе замещенных производных нитрозобензола ⁹⁶. Стром и сотр. ⁹⁷ значительно увеличили число ароматических нитроксилов, полученных этим способом, и установили корреляцию между константой спинового расщепления на атоме азота α_N и константой Гамметта (обзор по этому вопросу см. ⁹⁸). Стром и Блэм ⁹⁹ полагают, что ответственным за образование нитроксилов является димер нитрозосоединения, который диспропорционирует при облучении по схеме:



Вопреки этому утверждению коллектив голландских ученых приводит веские экспериментальные доказательства образования нитроксилов непосредственно из мономерной формы ^{100, 101} по схеме:



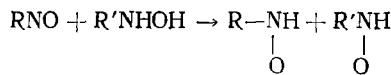
Алифатические нитрозосоединения образуют нитроксилы даже при облучении красным светом. Образование нитроксилов происходит также и при термическом разложении нитрозосоединений. Третичные нитрозо-

соединения дают при этом нитроксины крайне легко, а вторичные и первичные требуют повышенной температуры, которая, по-видимому, необходима для перевода димера в мономерную форму. При УФ-облучении нитрозоадамантана был получен диадамантинилнитроксил¹⁰².

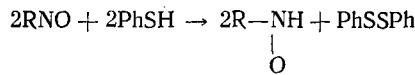
Аналогично, по-видимому, из CCl_3NO образуется гексахлордиметилнитроксил¹⁰³.

Фотохимическое и термическое разложение алкилнитритов через промежуточное образование нитрозосоединений также приводит к получению нитроксилов¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

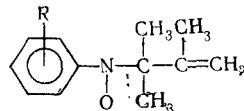
Вайер и сотр. показали, что нитроксины образуются как при термическом восстановлении нитрозосоединений гидроксиламинами¹⁰⁷:



так и при фотохимическом восстановлении тиофенолом¹⁰⁸:

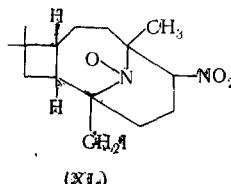


В 1966 г. Салливан¹⁰⁹ описал получение алкениларилнитроксилов (XXXIX) взаимодействием нитрозоарилов с 2,3-диметил-2-бутеном. В этом случае промежуточно образуется гидроксиламин, который окисляется нитрозоарилом или кислородом в соответствующий нитроксил:



(XXXIX)

Возможно, аналогичным образом протекает образование «кариофиллениоднитрозита» (XL)¹¹⁰.



(XL)

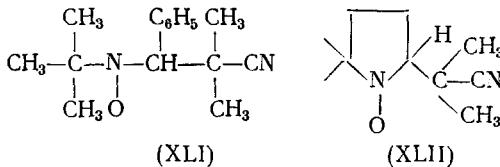
Как уже отмечалось, нитрозосоединения способны реагировать с активными радикалами, образуя относительно стабильные нитроксины. Эта их способность в настоящее время широко используется для улавливания и установления строения различных радикалов, образующихся при полимеризации^{111, 112}, радиолизе¹¹³, фотолизе^{114, 115} и других химических реакциях^{101, 116-119}. В роли «ловушек» радикалов чаще всего используются *тетр*-нитрозобутан и нитробензол.

Нитроксины также образуются при взаимодействии нитрозобензола со стабильными радикалами — трифенилметилом и 2,4,6-три-*тетр*-бутилфеноксилом¹²⁰.

В работе⁶ взаимодействием нитрозоарилов с 2-цианизопропильным радикалом получена серия арил(2-цианизопропил)-нитроксилов.

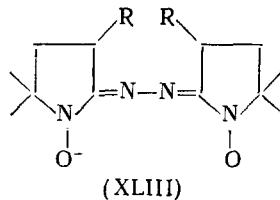
5. Свободно-радикальное присоединение к нитронам

Как отметил Браун¹²¹, нитроны, присоединяя по двойной связи радикал, могут давать нитроксильные радикалы. Это подтверждено опытами Ивамура и Инамато¹²², которые при взаимодействии азоизобутиронитрила с N-*тетр*-бутил- α -фенилнитроном получили с выходом 3,2% стабильный нитроксил (XL1). Полученный этим способом циклический нитроксил (XLII) оказался нестабильным и быстро диспропорционировал в растворе:

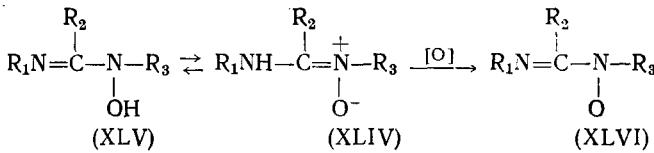


В работе¹²³ было показано, что некоторые нитроны способны отрывать атом водорода от растворителя с образованием нитроксильных радикалов. Способность нитронон взаимодействовать с радикалами позволяет использовать их наряду с нитрозосоединениями в качестве «ловушек» для активных радикалов¹²⁴⁻¹²⁶.

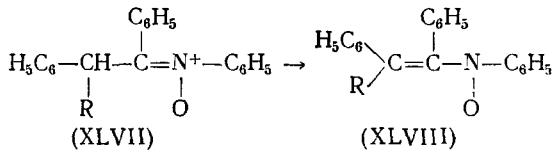
Присоединение короткоживущих радикалов к нитронам описали Форрестер и сотр.¹²⁷. Ими же восстановлением соответствующего азо-1-пирролин-1-оксида натрием получен анион-радикал (XLIII)¹²⁷:



Окисление С-аминонитронов (XLIV), находящихся в таутомерном равновесии с соответствующими гидроксиламинами (XLV) приводит к стабильным в растворе нитроксилам (XLVI)¹²⁸⁻¹³⁰.



В момент получения нитрона (XLVII) последний дегидрируется с образованием производного винилфенилнитроксила (XLVIII)¹³¹:



Заканчивая рассмотрение способов получения нитроксильных радикалов нельзя не упомянуть о старом, но удобном в препаративном отношении методе Мейера¹³²⁻¹³³. В этом методе окисление эфиров фенола азотной кислотой с последующей обработкой хлорной кислотой приводит к окисям диарилиммониевых солей, восстановление которых дает нитроксины.

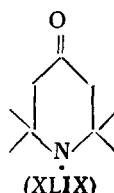
Для получения различных функциональных производных нитроксилов широко используются селективные специфические реакции радикалов без затрагивания свободной валентности¹³⁴. Этот метод синтеза будет обсужден в разделе III.

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

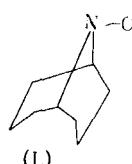
1. Распад и стабильность нитроксилов

По термохимическим данным^{135, 136}, выигрыш энергии делокализации электрона по фрагменту N—O составляет для гетероциклических нитроксилов ~ 30.4 ккал/моль.

Примечательно, что 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-1-пиперидильный радикал (XLIX)¹³⁷ из-за отсутствия возможности делокализации неспаренного электрона нестабилен.

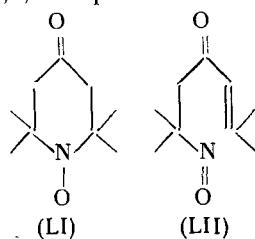


Многие гетероциклические амины при окислении образуют нитроны¹³⁸⁻¹⁴¹. К нитронам же через промежуточное образование нитроксилов³⁰ приводит окисление гетероцеленных аминов. В 1956 г. Роджерс¹⁴² предположил, что нитроксильные радикалы будут стабильны в том случае, если атом азота в них обрамлен третичными α -углеродными атомами, поскольку в этом случае образование нитрона исключается. Последующие работы показали, что, действительно, отсутствие α -водородных атомов обеспечивает стабильность нитроксилов. Бициклические нитроксины (L)¹⁴³, (XXVIII)⁷² и (XXXIII)⁷⁶, имеющие α -водородные атомы, не могут образовывать нитроны без деструкции кольца из-за запрета Бредта¹⁴⁴, и потому должны быть стабильны:



Стабильность нитроксила (XL) объясняется невозможностью диспропорционировать с образованием нитрона из-за пространственных затруднений в области реакционного центра¹²², аналогичный циклический радикал (XLII) нестабилен.

По мнению Мураяма¹⁴⁵, относительная нестабильность **LI** вызвана тем, что карбонильная группа активирует атомы водорода в положение 3 и 5 пиперидинового кольца, и радикал диспропорционирует с образованием окиси азота, форона (предшественником которых является нитрозосоединение **LII**) и 2,2,6,6-тетраметил-1-окси-4-оксопиперидина:



Нитроксил (XIII) при облучении в течение 15 час. разлагается по кинетическому закону первого порядка с образованием диена (LIII) и, вероятно, окиси азота¹⁴⁶. Фотолиз других нитроксилов происходит только при более длительном облучении:

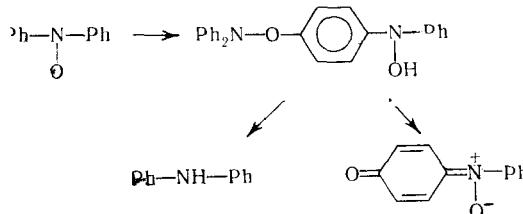


(LIII)

Фотолиз бирадикалов также приводит к их гибели¹⁴⁷, причем спектр ЭПР бирадикала сначала трансформируется в спектр монорадикала, и только затем начинает исчезать сигнал ЭПР монорадикала.

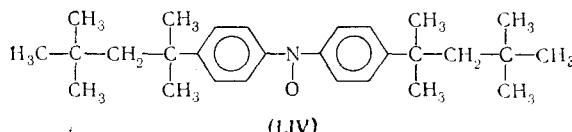
Дериватографическое исследование кремнийсодержащих би- и полиродикалов свидетельствует¹⁴⁷, что все эти соединения, независимо от молекулярного веса и строения, разлагаются при 195° с выделением тепла и уменьшением веса исследуемого образца.

Разложение ароматических нитроксилов впервые было изучено Виландом и Ротом¹². Они показали, что дифенилнитроксил диспропорционирует на дифениламин и хинониминоксид по схеме:



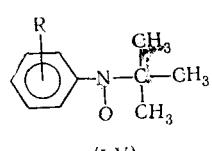
Впоследствии аналогичное диспропорционирование наблюдалось на примере 4,4'-дихлордифенилнитроксила⁷⁷. Так же разлагаются арилалкилнитроксины^{20, 148} и нитроксины тетрагидрохинолинового ряда⁶⁵, причем при разложении некоторых 4-алкилфенил-*трет.*-бутилнитроксилов были выделены димеры и тримеры²⁰.

Самыми стабильными среди диарилнитроксилов являются 4,4'-диазиленитроксины^{12, 132}, 4,4'-динитродифенилнитроксил¹², 2,2'-диметил-4,4',6,6'-тетраметоксидифенилнитроксил¹³² и нитроксил (LIV)¹⁴⁹; самыми нестабильными — 4,4'-дитолилинитроксил^{11, 12}; 2,2',4,4'-тетраметоксидифенилнитроксил^{132, 133} и дифенилнитроксил¹². Стабильность LIV, вероятно, можно объяснить пространственными препятствиями к димеризации по схеме Виланда:

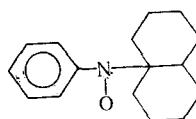


(LIV)

Исследуя арил-*трет.*-бутилнитроксины (LV), Кальдер и Форрестер¹⁵⁰, пришли к выводу, что некоторое повышение их стабильности по сравнению с фенил-*трет.*-бутилнитроксилом обусловлено стерическими факторами.



(LV)



(LVI)

Обращает на себя внимание тот факт, что в отличие от фенил-*трет*-бутилнитроксила (LV, R=H), структурно схожие фенил-*транс*-декалип-нитроксил (LVI)¹⁵ и радикал Кеньона — Бенфилда (IV)¹⁸ стабильны.

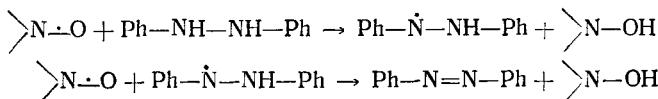
В работе¹⁵¹ было показано, что повышение стабильности нитроксилов ряда гидрированного хинолина может быть достигнуто введением в положение 2 гетероцикла двух метильных групп геминального типа. Введение спиранового циклогексильного экрана в это положение гетероцикла резко повышает стабильность нитроксилов ряда гидрированных хинолина и бензоксазина⁵⁹⁻⁶¹.

Продукты разложения и стабильность α -нитронилнитроксилов (XVIII) не исследовались, однако можно отметить, что радикалы с алкильными заместителями менее стабильны, чем с ароматическими^{34, 35}.

2. Окислительно-восстановительные реакции нитроксилов

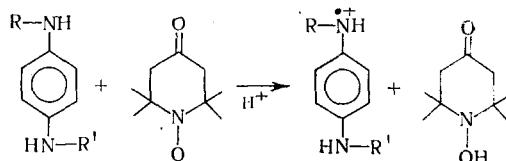
В большинстве случаев для восстановления нитроксилов необходимо присутствие не только донора электронов, но и протонов. Этим, по-видимому, объясняется устойчивость нитроксилов по отношению к щелочным металлам⁸⁷.

Характер продуктов восстановления нитроксильных радикалов зависит от применяемого восстановителя или, при гидрировании водородом, от катализатора. В присутствии платинового катализатора Адамса гидрирование приводит исключительно к образованию соответствующих гидроксиламинов как в случае монорадикалов^{57, 84, 152, 153}, так и в случае полирадикалов⁶³. Использование в качестве катализатора никеля Ренея приводит к образованию аминов^{62, 154}. В этом случае реакция проходит через стадию образования гидроксиламина. К аминам же приводит восстановление хлористым оловом в соляной кислоте¹², цинком в уксусной кислоте¹³ и иодистым водородом¹¹. Последняя реакция позволяет осуществлять иодометрическое титрование нитроксилов¹⁵⁵. Гексафтордиметилнитроксил реагирует с газообразными HCl и HBr с образованием гидроксиламина^{23, 156}. Фенилгидразин¹², гидразин¹⁵⁷, литийалюминийгидрид¹⁵⁸ и муравьиная кислота¹⁵⁹ восстанавливают нитроксили до гидроксиламинов. (Литийалюминийгидрид не восстанавливает нитроксильную группу радикалов ряда гидрированного пиррола¹⁶⁰). Сильным восстановителем нитроксильных радикалов является также гидразобензол¹⁶¹. Кинетическое исследование позволяет предложить следующую схему восстановления:



При полярографическом восстановлении нитроксилов на ртутном капельном электроде¹⁶² образуются гидроксиламины, причем перенос электрона предшествует протонизация радикала.

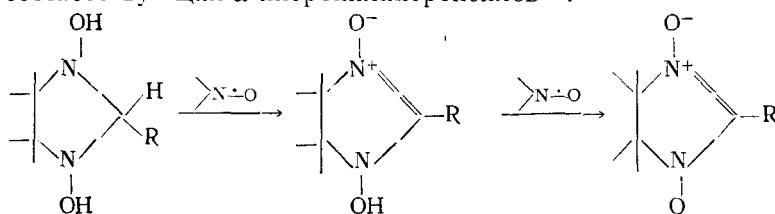
Нитроксильные радикалы широко используются в химии в качестве мягких одноэлектронных окислителей. Так, в кислой среде взаимодействие нитроксилов с замещенными *p*-фенилендиаминами приводит к образованию стабильных катион-радикалов^{163, 164}:



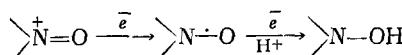
Фенолы окисляются нитроксилами до хинонов¹⁶⁵, в случае затрудненных фенолов при этом образуются стабильные феноксильные радикалы¹⁶⁶.

Нитроксилы пиперидинового ряда окисляют Fe^{2+} до Fe^{3+} , превращаясь при этом в гидроксиламины¹⁶⁷. Интересно, что нитроксилы ряда изоиндолина и пирролидина с Fe^{2+} не реагируют. Нитроксилы также восстанавливаются до гидроксиламинов дигидропиридинами^{168, 169} и пластохинонами¹⁷⁰.

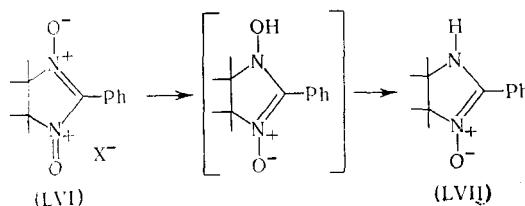
α -Нитронилгидроксиламины окисляются нитроксильными радикалами до соответствующих α -нитронилнитроксилов³⁴:



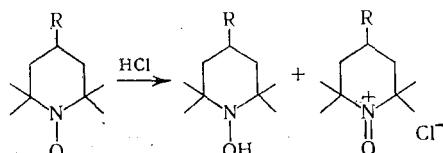
Нитроксилы способны не только присоединять электроны, но и отдавать их, образуя высоко реакционноспособные соли окиси иммония $\text{X}^+ \text{N}=\text{O}, \text{X}^-$ ^{34, 132, 158}. Во избежание дальнейших превращений солей окиси иммония окисление проводят в инертной среде, применяя в качестве окислителей хлор и бром. В отличие от хлора¹⁷¹ применение брома, как правило, приводит к пербромидам¹⁷². Бирадикалы образуют соли окиси иммония аналогично монорадикалам^{158, 171, 172}. Соли окиси иммония окисляют первичные спирты до альдегидов и вторичные до кетонов, превращаясь при этом в гидроксиламины. Этот процесс может протекать как по радикальному, так и по внутримолекулярному циклическому механизму¹⁵⁸. С третичными аминами нитроксилгалогениды бурно реагируют с образованием гидрогалогенида амина и нитроксильного радикала. При этом промежуточно образуется катион-радикал амина¹⁵⁸. Иодометрическое титрование солей окиси иммония проводят к гидроксиламинам¹⁵⁸:



Соли окиси иммония окисляют водные щелочи до перекиси водорода³⁵ и восстанавливаются водой до исходного нитроксил¹⁵⁸. Кипячение **LVI** в спиртовом растворе приводит к амину (**LVII**) через промежуточное образование гидроксиламина³⁵:

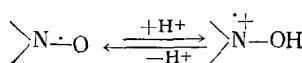


Под действием сухого хлористого водорода нитроксилы диспропорционируют по схеме¹⁵⁸:



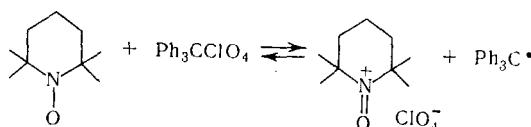
Также, видно, реагирует радикал Кеньона — Бенфилда¹⁸. Ди-трет.-бутилнитроксил (XXXVII) при действии сухого хлористого водорода образует гидрохлорид гидроксиламина⁸⁶.

При действии кислот нитроксины быстро диспропорционируют^{35, 158}, первая стадия этого процесса — обратимая протонизация нитроксильной группы^{173, 174}:



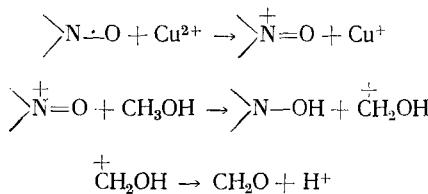
Специфически действуют аprotонные кислоты на кетон-радикал (LI). При этом радикал диспропорционирует на гидроксиламин и соль окиси иммония, которая разлагается с образованием нитрозосоединения (LII)¹⁷⁵. (Как уже отмечалось¹⁴⁵, термическое разложение кетон-радикала также приводит к LII). Для объяснения этого процесса нет надобности привлекать гипотезу о наличии ион-радикального равновесия в растворе нитроксила.

Взаимодействие нитроксилов с Ph_3CClO_4 в присутствии кислорода приводит к соли окиси иммония¹⁷⁶:



Этот процесс осложняется разложением Ph_3CClO_4 с образованием HClO_4 , под действием которой нитроксил диспропорционирует по обычной схеме.

Нитроксины пиперидинового ряда окисляются ионами Cu^{2+} в растворе метилового спирта¹⁵⁹. В воде такой реакции не происходит. Интересно, что в конечном итоге образуется продукт восстановления радикала — гидроксиламин, вероятно, в результате переноса гидрид-иона от метилового спирта к окисленной форме радикала



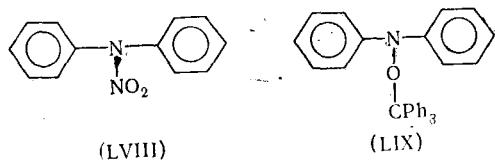
Схожий процесс наблюдается при взаимодействии 2,2,6,6-тетраметил-1-оксипиперидина с $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в растворе триэтилортоформиата¹⁷⁷. В этом случае также образуется продукт восстановления нитроксила — перхлорат 2,2,6,6-тетраметилпиперидина.

Ди-трет.-бутилнитроксил (XXXVII) способен промотировать катализическое окисление метанола в формальдегид¹⁷⁸, включаясь в окисительно-восстановительный цикл.

3. Радикальные реакции нитроксилов

Нитроксилам, как и всем радикалам, свойственны реакции рекомбинации. (Между собой нитроксины не рекомбинируют, за исключением гексафтордиметилнитроксила²².) Дифенилнитроксил рекомбинирует с

окисью азота и трифенилметилом с образованием соответствующих производных (LVIII) и (LIX)¹⁸:



С двуокисью азота образуется 4,4'-динитродифенилнитроксил. Как показали Виланд и Рот¹², эта реакция проходит с насыщением свободной валентности и с последующим окислением образовавшегося гидроксидамина.

Описана также рекомбинация дифенилнитроксила с 2,4,6-три-*трит-*-бутилфеноксилом¹⁷⁹.

Неароматические нитроксили из-за наличия объемистых заместителей в области реакционного центра не реагируют с трифенилметилем¹⁷² и 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом¹⁵⁹.

Взаимодействие нитроксильов с 2-цианопропильным радикалом, получающимся при разложении азотобутиронитрила приводит к О-2-цианопропильным эфирам гидроксиламинов^{159, 180}.

Присутствие в системе фенильных радикалов также приводит к соответствующим эфирам, что наблюдается в качестве побочной реакции при восстановлений нитроксилов фенилгидразином¹⁵³.

Нитроксины способны взаимодействовать с тиильными радикалами, образующимися из бензолтиолов¹⁸¹, тиаминдисульфида¹⁸² и тетраметилтиурамдисульфида¹⁸³.

Ароматические нитроксилы реагируют как с алкильными, так и с перекисными радикалами, в то время как неароматические взаимодействуют лишь с алкильными радикалами^{184, 185}, что дает возможность использовать их в качестве акцепторов алкильных радикалов¹⁸⁶.

Способность нитроксилов, взаимодействуя с активными радикалами, обрывать радикальные цепи, позволяет использовать их в качестве ингибиторов радикальной полимеризации тетрафторэтилена¹⁸⁷, хлоропрена¹⁸⁸, стирола¹⁸⁹ и 2-винилпиридина¹⁹⁰. Нитроксины могут быть использованы как ингибиторы термоокислительной деструкции полиамидов^{191, 192}, полипропилена^{193, 194}, полиформальдегида^{194, 195}, как ингибиторы свето- и термодеструкции полиэтилена¹⁹⁶ и поливинилхлорида¹⁹⁷. Нитроксины ингибируют автоокисление и полимеризацию стирола¹⁹⁸. При изучении ингибирования полимеризации α -метилстирола показано¹⁹⁹, что реакционная способность бирадикалов существенно отличается от реакционной способности монорадикалов.

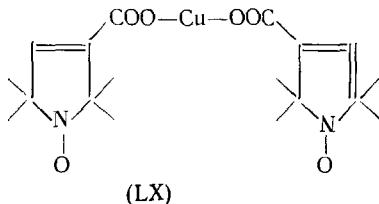
При повышенной температуре нитроксили способны отрывать водород от углеводородов²⁰⁰. Реакционная способность би- и полирадикалов в реакциях отрыва водорода существенно зависит от величины спин-спинового обмена между парамагнитными фрагментами²⁰¹.

Крейлик и Вейсман²⁰² методом ЯМР обнаружили, что в растворе, содержащем нитроксильный радикал и соответствующий гидроксиламин, водород быстро мигрирует от гидроксиламина к радикалу. Этот процесс, внешне напоминает обменную реакцию Виланда¹³, когда взаимодействие дифенилнитроксила и тетраметокситетрафенилгидразина приводит к диметоксидифенилнитроксила и тетрафенилгидразину.

Специфические реакции присоединения, свойственные гексафтордиметилнитроксилу^{23, 24, 156, 203–206}, в настоящем обзоре не рассматриваются.

4. Комплексообразование

Как показано в работе²⁰⁷ медная соль 2,2,5,5-тетраметил-3-карбокси-пирролин-1-оксила (LX):



в отличие от истинных бирадикалов и солей двухвалентной меди диамагнитна, что свидетельствует об образовании комплекса с участием неспаренных электронов обеих нитроксильных групп и иона меди. Схожие комплексы с металлами переменной валентности образуют парамагнитные шиффовы основания^{208, 209} и ксантогенаты²¹⁰.

При взаимодействии с солями палладия ди-*трет*-бутилнитроксил (XXXVII) образует димагнитные комплексы $(\text{XPd}[\text{ONC}(\text{CH}_3)_3]_2)$ ²¹¹. XXXVII с галогенидами кобальта образует парамагнитные комплексы, которые диссоциируют при растворении²¹².

2,6,6-Тетраметилпиперидин-1-оксил образует комплексы¹⁷⁷ при взаимодействии с перхлоратами Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} . С льюисовыми кислотами нитроксили образуют прочные комплексы^{213, 214}, причем в спектре ЭПР наблюдается расщепление от магнитных ядер алюминия (в случае AlX_3) и галлия (в случае GaX_3).

5. Реакции без затрагивания свободной валентности

Наличие во многих нитроксилах ряда гидрированных пиридина и пиррола второй функциональной группы, отделенной от радикального центра цепочкой σ -связей, и надежное пространственное экранирование нитроксильной группы позволило осуществить принципиально новый класс реакций — реакции радикалов без затрагивания свободной валентности^{53, 134, 215}.

Как уже отмечалось²¹⁶, возможно, что некоторые реакции порфиринов (I) протекают без затрагивания неспаренного электрона, однако экспериментальных доказательств этого до сих пор нет.

Схема, предложенная Форрестером²¹⁷, для реакции хлора с I сомнительна, поскольку она не подтверждена экспериментальными доказательствами.

Схемы 1—3 дают представление о синтетических возможностях реакций радикалов без затрагивания неспаренного электрона. Необходимо отметить, что незначительный выход парамагнитных продуктов при восстановлении кетон-радикала (LI) гидразином и при взаимодействии его с этилмагнийбромидом, несомненно, указывает на доминирующую роль в данном случае тривиальных реакций с участием неспаренного электрона.

Применение к пяти- и шестичленным кетон-радикалам модифицированной реакции Виттига²³⁴ позволило осуществить синтез соответствующих кислот- и альдегидов-радикалов¹⁶⁰. Однако все стадии этого синтеза являются реакциями без затрагивания неспаренного электрона.

Осуществленные впервые на кетон-радикале (LI) реакции без затрагивания впоследствии были распространены на другие бифункциональные нитроксили. Особенно перспективными в этом отношении оказались

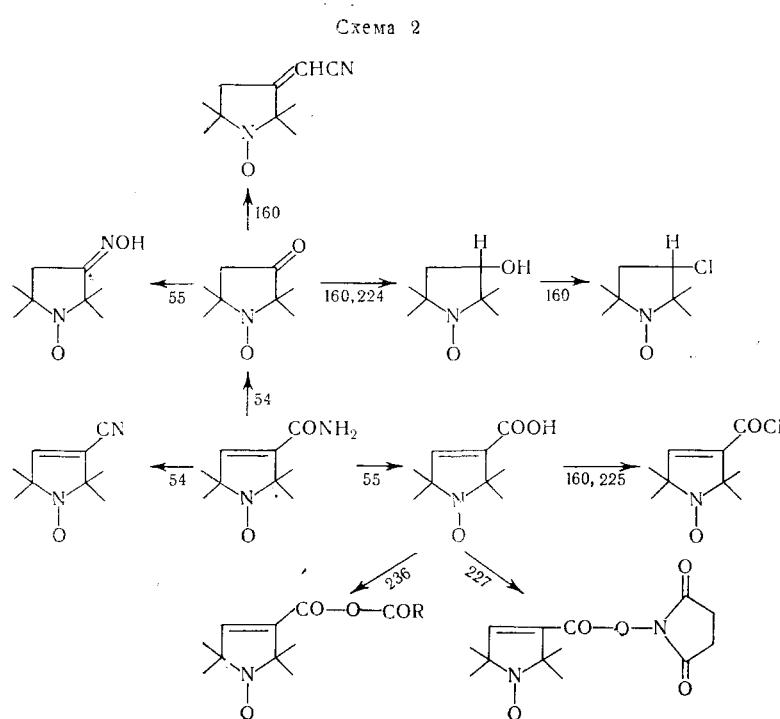
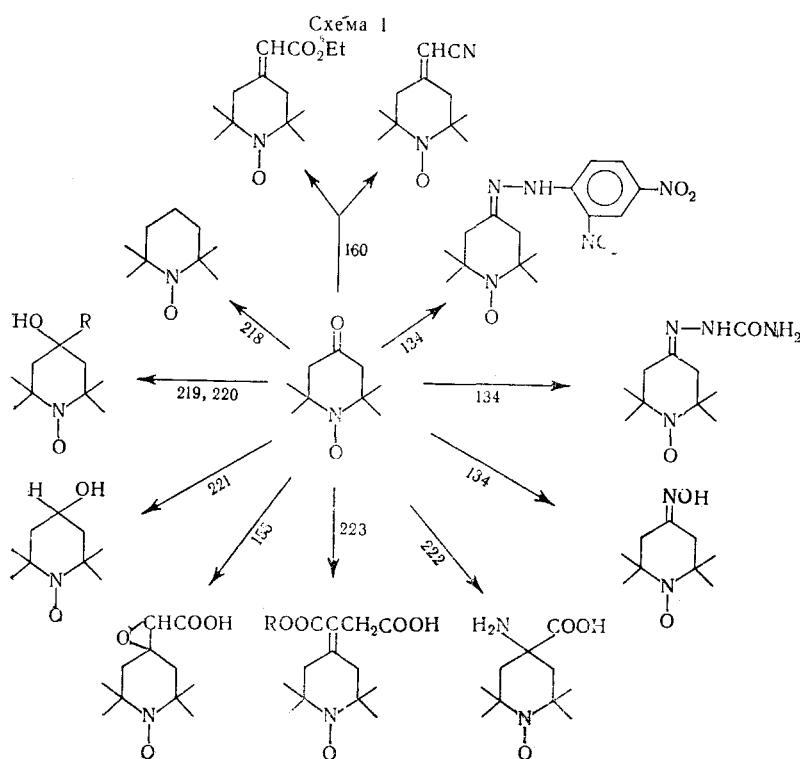
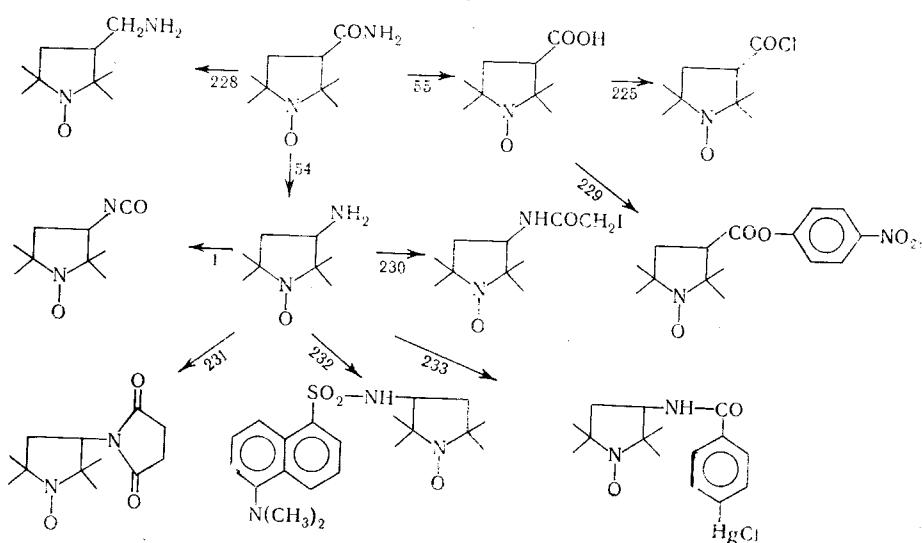
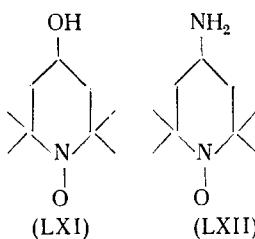


Схема 3

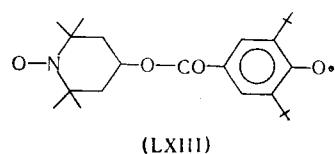


шести- и пятичленные окси- и аминорадикалы:

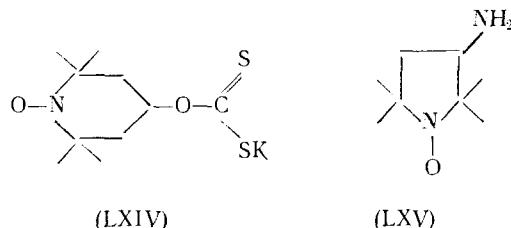


Наиболее употребительный способ синтеза парамагнитных эфиров — конденсация спирт-радикала (LXI) с хлорангидридами кислот^{53, 235-237}. При взаимодействии спиртов с хлорангидридами выделяется хлористый водород, под действием которого нитроксины диспропорционируют. Во избежание этого реакцию проводят в присутствии третичных аминов. Помимо хлорангидридов для синтеза парамагнитных эфиров применяют ангидриды¹⁵⁷ и карбоновые кислоты, в последнем случае в качестве конденсирующего средства используют дициклогексилкарбодиимид^{228, 238}. Взаимодействие спирт-радикала (LXI) с хлорангидридами дикарбоновых кислот гладко приводит к бирадикалам²³⁹⁻²⁴². Этот метод является общим для получения полирадикалов²⁴²⁻²⁴⁴. Ряд индивидуальных полирадикалов был синтезирован при действии на пиридиновые растворы пирокатехина, гидрохинона и флороглюцина хлорангидрида 2,2,5,5-тетраметил-1-оксилпирролин-3-карбоновой кислоты²²⁵.

Крейлик²⁴⁵ действием на спирт-радикал (LXI) 3,5-ди-трет.-бутил-4-оксибензоилхлорида с последующим дегидрированием фенола получил смешанный нитроксилфеноксильный бирадикал (LXIII):



Наряду с хлорангидридами органических кислот для получения полирадикалов могут быть использованы хлориды фосфора, серы и кремния²⁴³⁻²⁴⁷. Этим путем были синтезированы нитроксильные аналоги эфиров кислот фосфора²⁴⁸⁻²⁵⁰. Спирт-радикал (LXI) гладко реагирует с изоцианатами. Этим путем могут быть получены как монорадикалы⁵³, так и полирадикалы²³⁹. Взаимодействие спирт-радикала с сероуглеродом в щелочи приводит к ксантогенату (LXIV), который при действии иода образует соответствующий бирадикал²¹⁰:

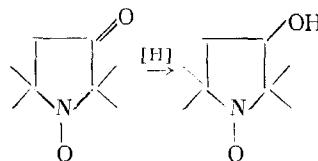


Взаимодействие амин-радикалов (LXII) и (LXV) с хлорангидридами кислот дает возможность получить большое число разнообразных парамагнитных амидов^{235, 236}. Взаимодействие амин-радикала (LXII) с ароматическими альдегидами приводит к парамагнитным шиффовским основаниям²⁰⁸. При действии на LXII дизоцианатов получены соответствующие бирадикалы²⁵¹.

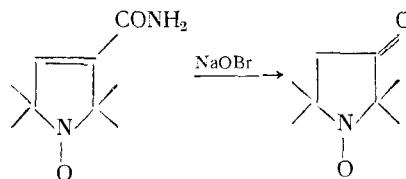
Реакция без затрагивания свободной валентности позволила осуществить синтез парамагнитных полимеров. Так, взаимодействие спирт-радикала (LXI) с хлорангидридом полиакриловой кислоты приводит к получению парамагнитного полимера сетчатой структуры²⁵². В работе²⁵³ был использован другой подход. Парамагнитный полимер получен полимеризацией 2,2,6,6-тетраметил-1-окси-4-пиперидинового эфира метилакриловой кислоты.

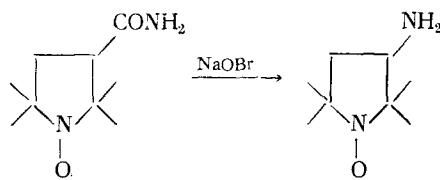
Парамагнитный полимер образуется также при взаимодействии двуххлористой серы с диаллил(2,2,6,6-тетраметил-1-окси-4-пиперидилокси)силаном²⁵⁴.

С помощью реакций радикалов без участия свободной валентности могут быть синтезированы нитроксильные, которые практически невозможно получить другими методами. Например, 2,2,5,5-тетраметил-3-оксипирролидин-1-оксил нельзя получить прямым окислением амина, но он легко получается восстановлением 2,2,5,5-тетраметил-3-оксопирролидин-1-оксила изопропилатом алюминия²⁵⁵.

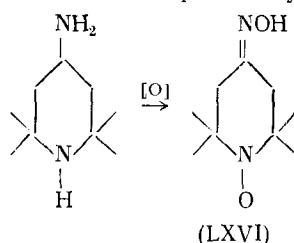


Также невозможно получить прямым каталитическим окислением 2,2,5,5-тетраметил-3-оксопирролидин-1-оксил- и 2,2,5,5-тетраметил-3-амино-пирролидин-1-оксил, которые были получены по следующей схеме⁵⁴:

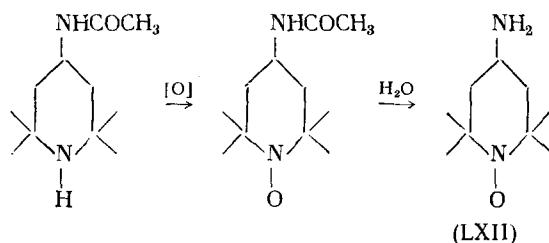




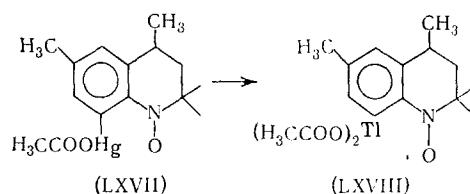
Каталитическое окисление 2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидина перекисью водорода приводит к оксим-радикалу (LXVI):



Амин-радикал (LXII) может быть получен по следующей схеме⁵²:

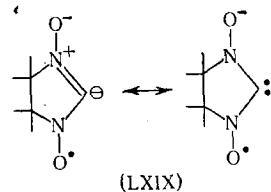


При изучении реакции ртутьорганического нитроксила (LXVII) с триизобутиратом таллия обнаружен обмен ртути на таллий с образованием таллийорганического нитроксила (LXVIII)²⁵⁶:

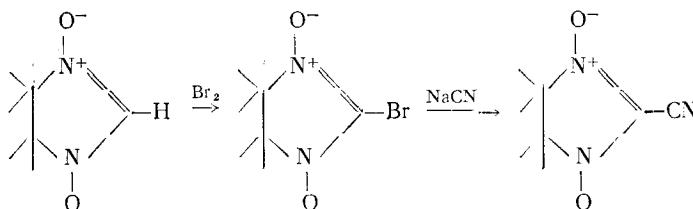


Эта реакция, по-видимому, является примером реакций без затрагивания свободной валентности радикалов с сильно делокализованным неспаренным электроном.

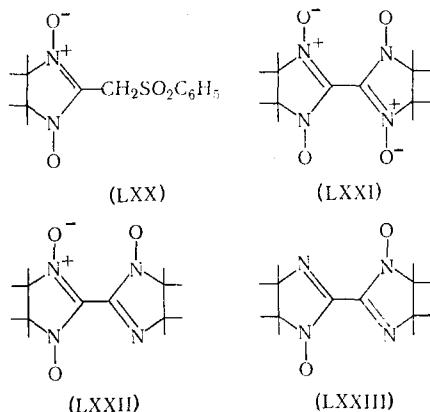
Реакции без затрагивания свободной валентности наблюдаются и в ряду α -нитронилнитроксилов (X). Так, X(R=H) в D₂O быстро обменивает водород на дейтерий³⁵. В щелочных средах этот процесс идет с образованием анион-радикала (LXIX), существование которого в растворе диметилсульфоксид-*трет*-бутилат калия было подтверждено методом ЭПР:



В ряду α -нитронилнитроксилов было осуществлено замещение водорода на галоид и, далее, атомов галоида на окси- и циан-группы²⁵⁷:



Также реакцией без затрагивания получен сульфон (LXX)²⁵⁸ и сопряженные бирадикалы (LXXI), (LXXII) и (LXXIII)²⁵⁹:



Изменение вида спектров ЭПР бирадикалов при варыировании расстояния между парамагнитными фрагментами в сочетании с реакциями без затрагивания свободной валентности может быть использовано для установления пространственной конфигурации органических молекул²⁶⁰.

Так, например, при взаимодействии 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксила с хлорангидридами *цис*- и *транс*-циклоглопранкарбоновых кислот были получены соответствующие *цис*- и *транс*-эфиры этих кислот. *цис*-Бирадикал сбладал пятикомпонентным спектром ЭПР, что указывало на сближенность обоих парамагнитных центров. Трехлинейчатый спектр *транс*-бирадикала свидетельствует о пространственной разобщенности неспаренных электронов, вследствие чего электронный обмен отсутствует.

Открытие и разработка реакций радикалов без затрагивания свободной валентности позволили создать новый метод исследования, широко используемый в биохимии, биофизике и молекулярной биологии, так называемый метод «спин-метки» (см. обзоры^{261, 262}).

Развитие этого метода, стимулированное блестящими работами Мак Коннела развивается по двум направлениям. Первое связано с получением спин-меченых биомолекул, например, белков^{263–267}, нуклеиновых кислот^{227, 268, 269}, липидов^{270–273} и т. п. Второе направление — синтез парамагнитных аналогов и моделей физиологически-активных соединений^{78, 228, 249, 250, 274, 275}.

Недавно обнаруженная способность нитроксилов мигрировать в полимеры²⁷⁶ позволила создать новый метод исследования молекулярных движений в полимерах^{277–279}, жидкостях²⁸⁰ и биополимерах^{281, 282} — так называемый метод «спин-зонда».

ЛИТЕРАТУРА

1. T. I. Stone, T. Buckman, R. L. Nordio, H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., **54**, 1010 (1965).
2. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. хими, **7**, 673 (1966).
3. Ю. С. Каримов, М. К. Макова, Э. Г. Розанцев, ТЭХ, **5**, 701 (1969).
4. Y. Deguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 910 (1961).
5. G. Berthier, H. Lemaire, A. Rassat, A. Veillard, Theoret. chim. acta, **3**, 213 (1965).
6. J. Ladik, G. Biczó, I. Kende, L. Sümegei, Acta Chim. (Budapest), **61**, 381 (1969).
7. O. Piloty, B. Schwerin, Ber., **34**, 1870 (1901).
8. E. Fremy, Ann. Chim. Phys., **15**, 408 (1845).
9. N. Holden, W. Yager, F. Merritt, J. Chem. Phys., **19**, 1319 (1951).
10. C. C. Porter, L. Hellerman, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1652 (1944).
11. H. Wieland, M. Offenbächer, Ber., **47**, 2111 (1914).
12. H. Wieland, K. Roth, Ber., **53**, 210 (1920).
13. H. Wieland, F. Kögl, Там же, **55**, 1798 (1922).
14. K. Murayama, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1013 (1964).
15. W. Hückel, W. Liegel, Ber., **71**, 1442 (1938).
16. I. Yamachi, H. Nishiguchi, K. Mukai, Y. Deguchi, H. Takaki, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2512 (1967).
17. G. Drefahl, H. H. Hörgeld, K. D. Hofmann, J. prakt. Chem., **37**, 137 (1968).
18. J. Kenyon, S. Sugden, J. Chem. Soc., **1932**, 170.
19. P. Tüdös, J. Heidt, I. Bro, Acta chim. Hung., **45**, 245 (1965).
20. A. Calder, A. R. Forrester, J. Chem. Soc. (C), **1969**, 1459.
21. A. R. Forrester, S. P. Hepburn, R. S. Dunlop, H. H. Mills, Chem. Comm., **1969**, 698.
22. С. П. Макаров, А. Я. Якубович, С. С. Дубов, А. Н. Медведев, ЖВХО, им. Д. И. Менделеева, **10**, 106 (1965).
23. С. П. Макаров, А. Я. Якубович, С. С. Дубов, А. Н. Медведев, ДАН, **160**, 1319 (1965).
24. W. D. Blackley, R. R. Reinhard, J. Am. Chem. Soc., **87**, 802 (1965).
25. Э. Г. Розанцев, А. А. Меджидов, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1876.
26. G. Rio, A. Ranjon, O. Pouchot, Bull. soc. chim. France, **1968**, 4679.
27. А. М. Вассерман, Ю. А. Баскаков, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. хими, **10**, 727 (1969).
28. V. S. Griffiths, G. R. Parlett, J. Chem. Soc. (B), **1969**, 997.
29. H. G. Aurich, F. Baer, Tetrahedron Letters, **1965**, 3879.
30. H. E. De La Mare, G. M. Coppinger, J. Org. Chem., **28**, 1068 (1963).
31. J. T. Weil, J. J. Windle, Nature, **217**, 842 (1968).
32. J. J. Windle, B. H. Beck, J. Chem. Phys., **50**, 2630 (1969).
33. L. B. Volodarsky, G. A. Kutikova, R. L. Sagdeev, Yu. N. Molin, Tetrahedron Letters, **1968**, 1065.
34. J. H. Osiecki, E. F. Ullman, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1078 (1968).
35. D. G. B. Boocock, R. Darcy, E. F. Ullman, Там же, **90**, 5945 (1968).
36. R. Hoskins, J. Chem. Phys., **25**, 788 (1956).
37. J. Pannell, Mol. Phys., **5**, 291 (1962).
38. G. M. Coppinger, J. D. Swalen, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4900 (1961).
39. А. Л. Бучаченко, Опт. и спектроск., **13**, 795 (1962).
40. R. E. Florin, J. Chem. Phys., **47**, 345 (1967).
41. J. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5955 (1960).
42. J. C. Baird, J. R. Thomas, J. Chem. Phys., **35**, 1507 (1961).
43. J. A. Adams, S. W. Nicksic, J. R. Thomas, J. Chem. Phys., **45**, 654 (1966).
44. R. T. Frangopol, M. Frangopol, N. Negoita, A. T. Balaban, Rev. Roum. Chim., **14**, 385 (1969).
45. A. Hudson, H. A. Hussain, J. Chem. Soc. (B), **1967**, 1299; **1968**, 251; **1968**, 953; **1968**, 1346.
46. F. A. Neugebauer, R. H. Fischer, Naturforsch., **21B**, 1036 (1966).
47. G. Chapelet-Letourneau, H. Lemaire, A. Rassat, Bull. soc. chim. France, **1965**, 3283.
48. О. Л. Лебедев, М. Л. Хидекель, Г. А. Разуваев, ДАН, **140**, 1327 (1961).
49. K. Someno, O. Kikuchi, Kogyo Kogaku Zasshi, **68**, 1527 (1965).
50. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 2218.
51. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, М. Б. Нейман, Там же, **1965**, 1391.
52. Э. Г. Розанцев, Ю. В. Коханов, Там же, **1966**, 1477.
53. Э. Г. Розанцев, Там же, **1963**, 1669.
54. Л. А. Криницкая, Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Там же, **1965**, 115.

55. E. G. Rozantzev, L. A. Kargin, *Tetrahedron*, **21**, 491 (1965).
 56. Э. Г. Розанцев, Р. А. Папко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 2254.
 57. Э. Г. Розанцев, А. Б. Шапиро, Там же, **1964**, 1123.
 58. Э. Г. Розанцев, А. Б. Шапиро, Н. Н. Камзолова, Там же, **1965**, 1100.
 59. А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Л. С. Поваров, В. И. Григор, Там же, **1964**, 1925.
 60. А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Л. С. Поваров, В. И. Григор, Там же, **1965**, 1102.
 61. Л. С. Поваров, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Там же, **1966**, 339.
 62. Э. Г. Розанцев, Р. С. Бурмистрова, *ДАН*, **166**, 129 (1966).
 63. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 393.
 64. Э. Г. Розанцев, *ТЭХ*, **2**, 415 (1966).
 65. А. Б. Шапиро, А. А. Меджидов, Э. Г. Розанцев, *ЖОрХ*, **2**, 1873 (1966).
 66. А. Б. Шапиро, А. Л. Букаченко, А. А. Меджидов, Э. Г. Розанцев, *Ж. структ. химии*, **7**, 187 (1966).
 67. G. Chepelet-Letourneux, H. Lemaire, A. Rassat, *Bull. soc. chim. France*, **1965**, 444.
 68. R. M. Dureuge, H. Lemaire, A. Rassat, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 1781.
 69. K. Murayama, S. Morimura, O. Amakasu, T. Toda, E. Yamao, *Nippon Kogaku Zasshi*, **90**, 296 (1969).
 70. K. Murayama, S. Morimura, T. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1640 (1969).
 71. R. Briere, H. Lemaire, A. Rassat, *Bull. soc. chim. France*, **1965**, 3273.
 72. H. Lemaire, A. Rassat, P. Rey, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 573 (1968).
 73. R. M. Dureuge, H. Lemaire, A. Rassat, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 377 (1965).
 74. О. Л. Лебедев, С. Н. Казарновский, Тр. по химии и хим. техн., **3**, 649 (1959).
 75. В. Д. Шолле, Л. С. Криницкая, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 149.
 76. Э. Г. Розанцев, В. Д. Шолле, *ДАН*, **187**, 1319 (1969).
 77. K. Tokumaru, H. Sakuragi, O. Simamiga, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3945.
 78. O. W. Maenderg, E. G. Janzen, *J. Org. Chem.*, **34**, 4072 (1969).
 79. С. Д. Разумовский, О. Л. Букаченко, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Г. Е. Запков, *ДАН*, **183**, 1106 (1968).
 80. А. М. Feldman, A. K. Hoffmann, Франц. пат. 1360030 (1964); С. А., **61**, 13289d (1964).
 81. Л. А. Калашникова, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Л. А. Скрипко, *ЖОрХ*, **2**, 1529 (1966).
 82. J. F. W. Keana, S. B. Keana, D. Beetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3055 (1967).
 83. A. S. Waggoner, T. J. Kingzett, S. Rottshaefer, O. H. Griffith, *Chem. and Physics of Lipids*, **3**, 245 (1969).
 84. W. L. Hubbell, H. M. McConnell, *Proc. Nat. Acad. Sci., US*, **63**, 17 (1969).
 85. A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4671 (1961).
 86. A. K. Hoffmann, W. G. Hodgson, Там же, **83**, 4675 (1961).
 87. A. K. Hoffmann и др. Там же, **86**, 631, 639, 646 (1964).
 88. R. Briere, A. Rassat, *Bull. soc. chim. France*, **1965**, 378.
 89. H. Lemaire, A. Rassat, A. M. Ravel, Там же, **1963**, 1980.
 90. G. Chapélet-Letourneux, H. Lemaire, A. Rassat, Там же, **1965**, 444.
 91. H. Lemaire, A. Rassat, A. Ravel, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3507.
 92. A. Rassat, H. Lemaire, *J. Chim. Phys.*, **61**, 1576 (1964).
 93. H. Lemaire, Y. Marechal, R. Ramasseul, A. Rassat, *Bull. soc. chim. France*, **1965**, 372.
 94. Y. Brunel, H. Lemaire, A. Rassat, Там же, **1964**, 1895.
 95. H. Lemaire, R. Ramasseul, A. Rassat, *Mol. Phys.*, **8**, 557 (1964).
 96. K. Murayama, R. Tanikaga, R. Goto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1893 (1964).
 97. B. T. Strom, A. L. Bluhm, J. Weinstein, *J. Org. Chem.*, **32**, 3853 (1967).
 98. E. G. Janzen, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 279 (1969).
 99. B. T. Strom, A. L. Bluhm, *Chem. Comm.*, **1966**, 115.
 100. A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer, Th. J. de Boer, J. D. W. van Voorst, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 2115.
 101. Th. J. Wajer, A. Mackor, Th. J. de Boer, J. D. W. van Voorst, *Tetrahedron*, **23**, 4021 (1967).
 102. J. W. Hartgerink, J. B. F. N. Engberts, Th. A. J. Wajer, Th. J. de Boer, *Rec. trav. chim.*, **88**, 481 (1969).
 103. H. Sutcliffe, H. Wardale, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5487 (1967).

104. A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer, Th. J. de Boer, J. D. W. van Voorst. *Tetrahedron Letters*, **1967**, 385.
105. A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer, Th. J. de Boer, *Tetrahedron*, **24**, 1623 (1968).
106. W. D. Blackley, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 480 (1966).
107. Th. A. J. W. Wajer, A. Mackor, Th. J. de Boer, *Tetrahedron*, **25**, 175 (1969).
108. Th. A. J. W. Wajer, A. Mackor, Th. J. de Boer, J. D. van Voorst, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 1941.
109. A. B. Sullivan, *J. Org. Chem.*, **31**, 2811 (1966).
110. D. M. Howley, J. S. Roberts, C. Ferguson, A. L. Porte, *Chem. Comm.*, **1967**, 942.
111. Ф. Тюдеш, И. Кондe, Т. Бережных, С. П. Соловьевников, В. В. Водский, *Кинетика и катализ*, **6**, 203 (1965).
112. G. R. Chalfont, M. J. Perkins, A. Horsfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7141 (1968).
113. C. Lagercrantz, S. Forshult, *Nature*, **218**, 1247 (1968).
114. C. Lagercrantz, S. Forshult, *Acta chem. Scand.*, **23**, 708 (1969).
115. I. H. Leaver, G. C. Ramsay, E. Suzuki, *Austral. J. Chem.*, **22**, 1891 (1969).
116. S. Terabe, R. Konaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5655 (1969).
117. C. Lagercrantz, K. Torsell, *Acta chem. Scand.*, **22**, 1935 (1968).
118. S. Forshult, C. Lagercrantz, K. Torsell, *Там же*, **23**, 522 (1969).
119. C. Lagercrantz, S. Forshult, *Там же*, **23**, 811 (1969).
120. Г. А. Абакумов, Г. А. Разуваев, *ДАН*, **182**, 95 (1969).
121. R. F. C. Brown, L. Subrahmanyam, C. P. Whittle, *Austral. J. Chem.*, **20**, 339 (1967).
122. M. Iwamura, N. Inamato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 703 (1967).
123. L. Lupazzi, G. F. Pedulli, C. Massagnani, A. Mangini, *J. Chem. Soc. (B)*, **1967**, 1072.
124. E. G. Janzen, B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4481 (1969).
125. E. G. Janzen, J. L. Gerlock, *Там же*, **91**, 3108 (1969).
126. В. Г. Ершов, И. Е. Макаров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 2296.
127. A. R. Forrester, R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1224.
128. H. G. Aurich, F. Baer, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2517.
129. H. G. Aurich, *Chem. Ber.*, **101**, 1761 (1968).
130. H. G. Aurich, *Там же*, **101**, 1770 (1968).
131. H. G. Aurich, F. Baer, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **6**, 1080 (1967).
132. K. H. Meyer, H. Gottlieb-Billroth, *Ber.*, **52**, 1476 (1919).
133. K. H. Meyer, W. Reppe, *Там же*, **54**, 327 (1921).
134. M. B. Neiman, E. G. Rozantsev, Yu. G. Mamedova, *Nature*, **196**, 472 (1962).
135. Я. А. Лебедев, Э. Г. Розанцев, Л. А. Калашникова, В. П. Лебедев, М. Б. Нейман, А. Я. Апин, *ДАН*, **168**, 104 (1966).
136. Я. А. Лебедев, Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, А. Я. Апин, *ЖФХ*, **40**, 2340 (1966).
137. В. Д. Шолле, Э. Г. Розанцев, А. И. Прокофьев, С. П. Соловьевников, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 2628.
138. R. Bonnett, R. Brown, V. Clark, J. Sutherland, A. Todd, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2094.
139. R. Brown, V. Clark, A. Todd, *Там же*, **1959**, 2105.
140. R. Brown, V. Clark, J. Sutherland, A. Todd, *Там же*, **1959**, 2109.
141. J. Thesing, H. Meyer, *Chem. Ber.*, **89**, 2159 (1959).
142. D. H. Johnson, M. A. Th. Rogers, G. Trappe, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1093.
143. R. M. Dureuge, A. Rassat, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3180 (1966).
144. I. Bredt, *Ann.*, **437**, 1 (1924).
145. K. Murayama, T. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 703 (1969), 2307 (1969).
146. J. F. W. Keala, F. Baitis, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 365.
147. Г. Ф. Павелко, Исследование в ряду стабильных иминоксильных полирадикалов, Кандид. диссерт. ИОХ АН СССР, М., 1968.
148. A. R. Forrester, R. H. Thomson, *Nature*, **203**, 74 (1964).
149. Э. Г. Розанцев, А. Б. Шапиро, В. И. Сускина, Б. В. Разынов, Л. А. Скрипко, А. И. Дядченко, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 1671.
150. A. Calder, A. Forrester, *Chem. Comm.*, **1967**, 682.
151. Г. А. Разуваев, М. Л. Хидекель, В. Б. Берлина, *ДАН*, **145**, 1071 (1962).
152. Э. Г. Розанцев, Е. Н. Гурьянова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 2187.
153. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, *Там же*, **1966**, 891.
154. М. Н. Волкотруб, Э. Г. Розанцев, Л. А. Скрипко, *Там же*, **1967**, 179.
155. В. А. Голубев, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, *Там же*, **1966**, 343.
156. H. J. Emeleus, R. M. Sprezante, S. M. Williamse, *Chem. Comm.*, **1969**, 768.

157. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы. «Химия», М., 1970.
158. В. А. Голубев, Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1927.
159. Л. А. Криницкая, Исследование в области гетероциклических стабильных иминоксидов, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1966.
160. D. J. Kosman, L. H. Pette, Chem. Comm., 1969, 926.
161. В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, Л. А. Криницкая, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Высокомол. соед. 7, 1515 (1965).
162. М. Б. Нейман, С. Г. Майрановский, Б. М. Коварская, Э. Г. Розанцев, Э. Г. Гинцберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1518.
163. А. А. Меджидов, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, ДАН, 161, 878 (1965).
164. А. А. Меджидов, Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Там же, 168, 348 (1966).
165. A. R. Forrester, R. H. Thomson, J. Chem. Soc. (C), 1966, 1844.
166. Л. А. Калашникова, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, ЖФХ, 43, 64 (1969).
167. Р. М. Давыдов, Там же, 42, 2639 (1968).
168. Д. Д. Мозжухин, М. Л. Хидекель, Е. Н. Александрова, С. Н. Зеленин, В. М. Березовский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1962.
169. С. Н. Зеленин, М. Л. Хидекель, Р. Д. Мозжухин, Е. И. Сальников, П. А. Кайкарис, ЖОРХ, 37, 1500 (1967).
170. E. C. Weaver, N. R. Chon, Science, 153, 301 (1966).
171. Р. И. Жданов, В. А. Голубев, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 186.
172. В. А. Голубев, Р. И. Жданов, Э. Г. Розанцев, Там же, 1970, 184.
173. H. Негевеен, H. R. Gersmann, A. P. Raat, Rec. trav. chim., 86, 1063 (1967).
174. B. M. Hoffmann, Th. B. Eames, J. Am. Chem. Soc., 91, 2169 (1969).
175. Г. А. Абакумов, В. Д. Тихонов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 796.
176. В. А. Голубев, Р. И. Жданов, В. М. Гида, Э. Г. Розанцев, Там же, 1970, 2815.
177. C. M. Paleos, N. M. Kaguappis, M. M. Labes, J. Chem. Soc. (D), 1970, 195.
178. W. Breckman, C. J. Gaasbeck, Rec. trav. chim., 85, 221 (1966).
179. E. Müller, R. Mayer, B. Warr, A. Shick, K. Schiffler, Ann., 645, 1 (1961).
180. K. Migayama, S. Morimura, T. Yoshioka, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1640 (1969).
181. K. Migayama, T. Yoshioka, Там же, 42, 1942 (1969).
182. K. Migayama, T. Yoshioka, Chem. Pharm. Bull., 15, 723 (1967).
183. Р. И. Жданов, В. А. Голубев, В. М. Гида, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2396.
184. М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1178.
185. М. С. Хлоплянкина, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, А. Г. Васильева, Кинетика и катализ, 6, 394 (1965).
186. С. М. Кавун, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1483.
187. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, ТЭХ, 11, 777 (1966).
188. М. Б. Нейман, Н. Г. Карапетян, А. С. Тархаян, А. Н. Любимова, Э. Г. Розанцев, Высокомол. соед., 8, 1237 (1966).
189. J. C. Bevington, N. A. Ghapet, J. Chem. Soc., 1956, 3506.
190. И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, ДАН, 181, 1177 (1968).
191. И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Н. П. Язиков, Пласт. массы, 1964 (3), 14.
192. М. Б. Нейман, Л. А. Криницкая, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2055.
193. Э. Г. Розанцев, Л. А. Калашникова, М. Б. Нейман, ЖПХ, 38, 702 (1965).
194. Л. Л. Ясина, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Пласт. массы, 1966, (6), 37.
195. Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, В. В. Гурьянова, Э. Г. Розанцев, О. Н. Нитче, Высокомол. соед., 6, 1737 (1964).
196. Франц. пат. 1501590 (1967); С. А., 69, 87766 (1968).
197. Пат. ФРГ 1813994 (1969); С. А., 71, 71496 (1969).
198. I. T. Brownlie, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 45, 2427 (1967).
199. Л. В. Рубан, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Ю. В. Коханов, Высокомол. соед., 8, 1642 (1966).
200. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1947.
201. А. Л. Бучаченко, О. П. Ткачева, Кинетика и катализ, 7, 777 (1966).
202. R. Kreilick, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., 88, 2645 (1966).
203. R. E. Banks, R. N. Haszeldine, M. J. Stevenson, J. Chem. Soc. (C), 1966, 901.
204. H. G. Ang, J. S. Coombes, V. Sukhoverkhov, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 877 (1969).
205. J. S. Coombes, P. M. Spaziano, J. Inorg. Chem., 11, 2634 (1969).

206. С. П. Макаров, М. А. Энглин, А. Ф. Видейко, В. А. Тоболин, С. С. Дубов, ДАН, **168**, 344 (1966).
207. Л. А. Криницкая, С. Н. Добряков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 582.
208. А. А. Меджидов, Л. Н. Кириченко, Г. И. Лихтенштейн, Там же, **1969**, 698.
209. А. А. Меджидов, Ю. Г. Мамедова, Р. Б. Любовский, Л. Н. Кириченко, ТЭХ, **6**, 133 (1970).
210. Л. Н. Кириченко, А. А. Меджидов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2849.
211. W. Beck, K. Schmidtner, Chem. Ber., **100**, 3363 (1967).
212. W. Beck, K. Schmidtner, N. J. Keller, Там же, **100**, 503 (1967).
213. Г. А. Абакумов, В. Д. Тихонов, Г. А. Разуваев, ДАН, **187**, 571 (1969).
214. В. М. Hoffmann, T. B. Eames, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5158 (1969).
215. М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова, Э. Г. Розанцев, Азерб. хим. ж., **6**, 37 (1962).
216. Э. Г. Розанцев, Усп. химии, **35**, 11549 (1966).
217. A. R. Forrester, I. M. Hay, R. H. Thomson, *Organic Chemistry of stable free radicals*, London, 1968.
218. Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедова, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 2250.
219. M. B. Neiman, E. G. Rozantzev, Yu. G. Mamedova, Nature, **200**, 256 (1963).
220. R. Vierge, H. Lemaire, A. Rassat, Bull. soc. chim. France, **1965**, 3273.
221. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 770.
222. A. Rassat, P. Reu, Bull. soc. chim. France, **1967**, 815.
223. В. А. Голубев, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 716.
224. Э. Г. Розанцев, Л. А. Криницкая, Там же, **1964**, 1553.
225. Л. А. Криницкая, А. Л. Бучаченко, Э. Г. Розанцев, ЖОРХ, **2**, 1301 (1966).
226. O. H. Griffith, J. F. W. Keana, D. L. Noall, J. L. Ivey, Bioch. bioph. acta, **148**, 583 (1967).
227. B. M. Hoffman, P. Schofield, A. Rich, Proc. Nat. Acad. Sci., US, **62**, 1195 (1969).
228. J. C. Hsia, L. H. Piette, Arch. bioch. bioph., **129**, 296 (1969).
229. L. J. Berliner, H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci., US, **55**, 708 (1966).
230. S. Ogawa, H. M. McConnell, Там же, **58**, 19 (1967).
231. O. H. Griffith, H. M. McConnell, Там же, US, **55**, 8 (1966).
232. L. Stryer, O. H. Griffith, Там же, **54**, 1785 (1965).
233. I. C. A. Voeyens, H. M. McConnell, Там же, **56**, 22 (1966).
234. J. Wolinski, K. L. Erickson, J. Org. Chem., **30**, 2208 (1965).
235. Э. Г. Розанцев, В. И. Сускина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2106.
236. Э. Г. Розанцев, В. И. Сускина, Там же, **1969**, 1191.
237. А. Б. Шапиро, В. И. Сускина, Б. В. Розынов, Э. Г. Розанцев, Там же, **1969**, 2828.
238. H. M. McConnell, C. L. Hamilton, Proc. Nat. Acad. Sci., US, **60**, 776 (1968).
239. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, М. Б. Нейман, Ю. В. Коханов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 572.
240. H. Lemaire, A. Rassat, P. Reu, Bull. soc. chim. France, **1968**, 886.
241. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, В. И. Сускина, М. Б. Нейман, ЖОРХ, **2**, 1075 (1966).
242. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, В. И. Сускина, М. Б. Нейман, Там же, **2**, 2235 (1966).
243. М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 548.
244. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, Там же, **1965**, 718.
245. R. W. Kreilick, Chem. Phys. Letters, **2**, 277 (1968).
246. Э. Г. Розанцев, Г. Ф. Павелко, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2306.
247. Г. Ф. Павелко, Э. Г. Розанцев, Там же, **1967**, 2466.
248. J. C. Hsia, D. J. Kosman, L. H. Piette, Bioch. Bioph. Res. Chem. Comm., **36**, 75 (1969).
249. J. D. Morrisett, C. A. Broomfield, B. E. Hackley, J. Biol. Chem., **244**, 5758 (1969).
250. Т. П. Гусовская, И. И. Годовиков, И. Е. Теплов, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971** (в печати).
251. Э. Г. Розанцев, В. И. Сускина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2148.
252. В. А. Голубев, Исследование в области химии стабильных иминоксильных моно- и полирадикалов, Кандид. диссерт., Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1966.

253. O. H. Griffith, J. F. W. Keana, S. Rottschaefer, T. A. Warlick, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5072 (1967).
254. Э. Г. Розанцев, Г. Ф. Павелко, Высокомол. соед., **9B**, 866 (1967).
255. Э. Г. Розанцев, Л. А. Криницкая, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1553.
256. А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Там же, **1966**, 1650.
257. D. G. B. Wooscock, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6873 (1968).
258. R. Dargaville, E. F. Ullman, Там же, **91**, 1024 (1969).
259. E. F. Ullman, D. C. B. Wooscock, *Chem. Comm.*, **1969**, 1161.
260. Э. Г. Розанцев, Л. А. Криницкая, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1137.
261. C. L. Hamilton, H. M. McConnell, in: *Structural Chemistry and Molecular Biology*, ed. A. Rich and N. Davidson, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1968.
262. O. H. Griffith, A. S. Waggone, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 17 (1969).
263. H. M. McConnell, C. L. Hamilton, *Proc. Nat. Acad. Sci., US*, **60**, 776 (1968).
264. O. H. Griffith, H. M. McConnell, Там же, **55**, 8 (1966).
265. H. M. McConnell, W. Deal, R. T. Ogaki, *Biochemistry*, **8**, 2580 (1969).
266. Г. И. Лихтенштейн, П. Х. Бободжанов, Э. Г. Розанцев, Л. В. Смолова, А. П. Пивоваров, *Биофизика*, **13**, 396 (1968).
267. I. C. R. Smith, *Biochemistry*, **7**, 745 (1968).
268. I. C. R. Smith, T. Yamane, *Proc. Nat. Acad. Sci., US*, **58**, 884 (1967).
269. H. Haga, T. Horiuchi, M. Saneyoshi, S. Noshimura, *Bioch. Bioph. Res. Comm.*, **38**, 305 (1970).
270. H. E. Sandburg, L. H. Piette, *Agressologie*, **9**, 59 (1968).
271. M. D. Baratt, D. U. Green, D. Chapman, *Bioch. bioph. acta*, **152**, 20 (1968).
272. A. D. Keith, A. S. Waggone, O. H. Griffith, *Proc. Nat. Acad. Sci., US*, **61**, 819 (1968).
273. R. Aneja, A. P. Davies, *Chem. Phys. of Lipids*, **4**, 60 (1970).
274. H. Weiner, *Biochemistry*, **8**, 526 (1969).
275. T. Bickman, F. S. Kepnedy, J. M. Wood, Там же, **8**, 4437 (1969).
276. В. Б. Стрюков, Ю. С. Каримов, Э. Г. Розанцев, Высокомол. соед., **9B**, 493 (1967).
277. В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев, Там же, **10A**, 626 (1968).
278. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Kovarskii, М. Б. Нейман, Там же, **10A**, 1930 (1968).
279. G. P. Rabold, *J. Polymer Sci.*, **7**, A1, 1187, 1203 (1969).
280. A. L. Buchachenko, A. M. Wasserman, A. L. Kovarskii, *Int. J. Chem. Kin.*, **1**, 361 (1969).
281. W. L. Hubble, H. M. McConnell, *Proc. Nat. Acad. Sci., US*, **61**, 12 (1968).
282. M. Calvin, H. H. Wang, G. Entine, D. Gill, P. Ferruti, M. A. Nagy, M. P. Klein, Там же, **63**, 1 (1969).
283. R. Foster, J. Iball, R. Nash, *Chem. Comm.*, **1968**, 1414.

Институт химической физики
АН СССР, Москва