

УДК 541.515 : 546.17

УСПЕХИ ХИМИИ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Э. Г. Розанцев и В. Д. Шолле

Рассмотрены методы получения нитроксильных радикалов дегидрированием гидроксилминов, 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 >N—O с одним неспаренным электроном. Строение этого фрагмента можно представить в виде суперпозиции двух валентных структур $\text{>}\dot{\text{N}}^+-\ddot{\text{O}}^- \longleftrightarrow \text{>}\ddot{\text{N}}-\dot{\text{O}}$. 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 «иминоксилы».

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

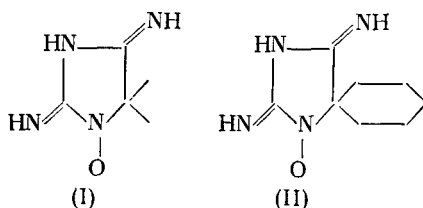
1. Дегидрирование гидроксилминов

Гидроксилмины при действии различных реагентов, вызывающих гомолиз O—N -связи, образуют нитроксильные радикалы.

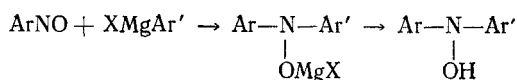
В 1901 г. Пилоти и Шверин ⁷ при действии на 1-окси-2,4-димино-5,5-диметилгидантоин феррицианидом калия получили первый органический

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

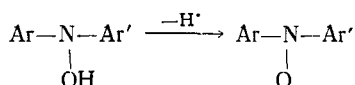
Этим же способом в 1944 г. был получен спироциклогексильный аналог порфирексида (II)¹⁰:



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



Вторая стадия — одноэлектронное окисление гидроксиламина до нитроксила:

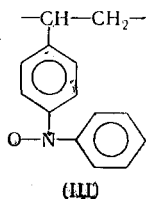


В качестве окислителя на второй стадии Виланд использовал Ag_2O . Этим способом были получены дифенил-, *p*-толилфенил- и ди-*p*-толилнитроксиды^{11–13}. Первую стадию метода можно считать общим способом получения диарил-, арилалкил- и диалкилгидроксиламинов. Мураяма при изучении механизма этой реакции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

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

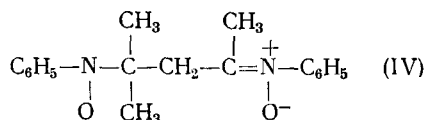
Дегучи¹⁶ этим же методом получил серию метильных производных дифенилнитроксила.

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



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

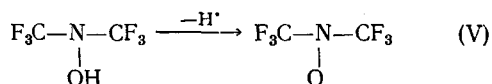
При окислении продукта конденсации ацетона с фенолгидроксиламином с хорошим выходом образуется так называемый радикал Кенъона — Бенфида (IV) ^{18*}



Позднее был получен ряд производных ¹⁹ этого радикала.

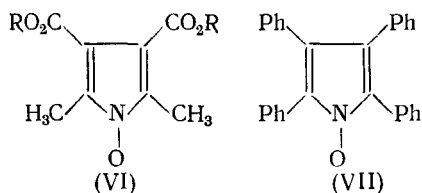
Форрестер ²⁰ взаимодействием AgMgX с *трет.*-нитрозобутаном получил серию арил-*трет.*-бутилнитроксидов и исследовал продукты их разложения. Действием *трет.*-нитрозобутана на ферроценилмагнибромид с последующим автоокислением образовавшегося гидроксиламина, им же был получен ²¹ *трет.*-бутилферроценилнитроксид.

В 1965 г. советскими ^{22, 23} и американскими ²⁴ учеными было описано получение гексафтордиметилнитроксидов (V) окислением соответствующего гидроксиламина:



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

В 1963 г. Розанцев, Меджидов и Нейман ²⁵ показали, что окисление некоторых гетероциклических гидроксиламинов ряда пиррола приводит к образованию в растворе соответствующих нитроксидов (VI):

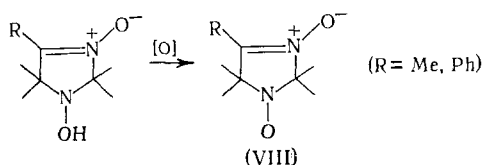


Сходный по строению нитроксид (VII) выделили Рио, Реньон и Пушо ²⁶ в 1968 г. из продуктов окисления 1-окситетрафенилпиррола PbO_2 .

Тот же окислитель использовался для получения стабильных в растворе ацилалкил-, ациларил- ²⁷ и ариламинокрбониларилнитроксидов ²⁸. Аурих в 1965 г. получил ацилфенилнитроксиды окислением соответствующих N-оксиамидов перекисью никеля ²⁹.

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

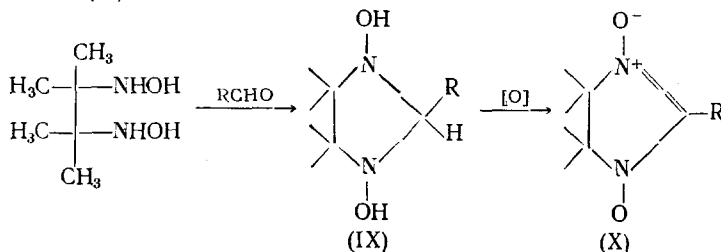
В 1968 г. Володарский и сотр. ³³ при окислении 1-окси-2,2,5,5-тетраметил-4-R-3-оксимидазолина реактивом Толленса или перекисью водорода получили нитроксиды структуры (VIII):



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

* *Примечание при корректуре.* В работе ²⁸³ для IV предложено циклическое строение.

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



где $\text{R} = \text{H}$; CH_3 ; C_2H_5 ; $(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$; CH_2OH ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; C_6H_5 ; $p\text{-HOC}_6\text{H}_4$; $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$.

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

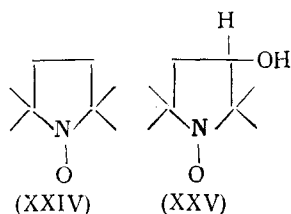
2. Окисление аминов

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

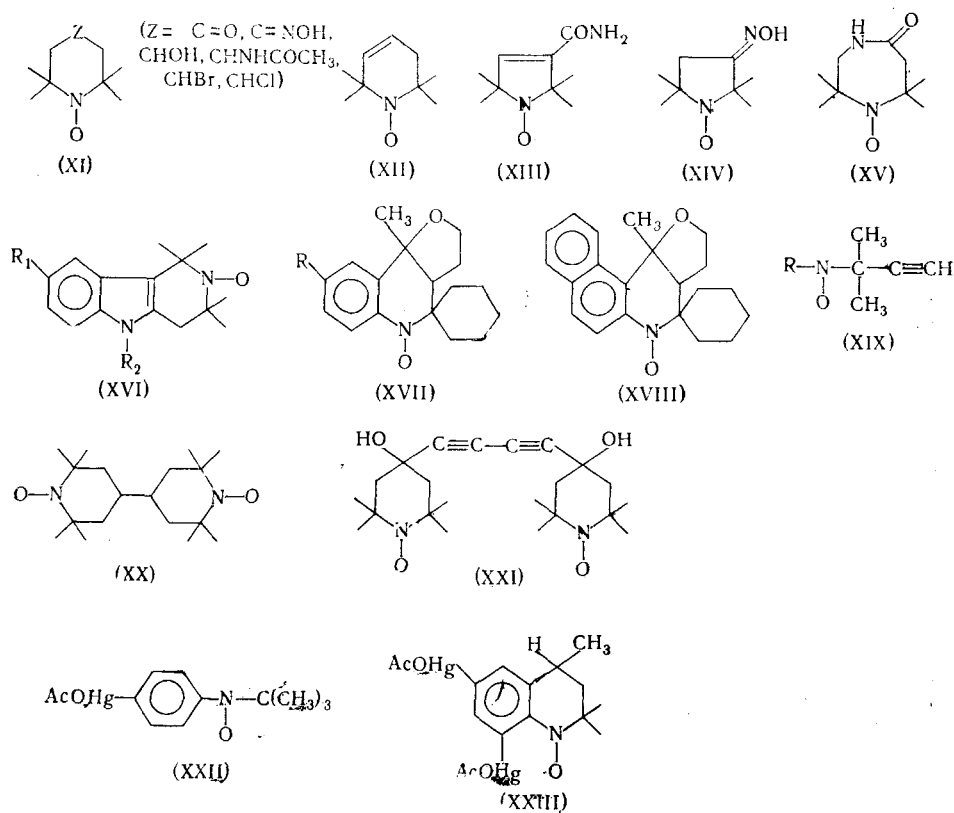
В 1956 г. Хоскинс ⁵⁶ при пропускании кислорода в раствор дифенил-аминна зарегистрировал сигнал ЭПР дифенилнитроксила. В дальнейшем большое количество нитроксилов было получено в растворе окислением соответствующих ароматических, жирноароматических, алифатических и алициклических аминов. В качестве окислителей применяли гидроперекиси ³⁷⁻³⁹, перекись водорода с солями церия ⁴⁰, радикалы RO_2 ⁴¹⁻⁴³, Ag_2O ⁴⁴, щелочный раствор перекиси водорода ⁴⁵, PbO_2 ⁴⁶, разнообразные надкислоты ⁴⁷, первольфрама-ион ⁴⁸ и перекись бензоила ⁴⁹. 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 нитроксила 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 нитроксила (XIX) ⁶², первый несопряженный бирадикал (XX) ⁶³, бирадикал (XXI) ⁶⁴ и стабильные в растворе радикалы ряда бензоксазина, индолина, карбазола ⁶⁵ и ртутьорганические нитроксила (XXII), (XXIII) ⁶⁶ (см. стр. 421).

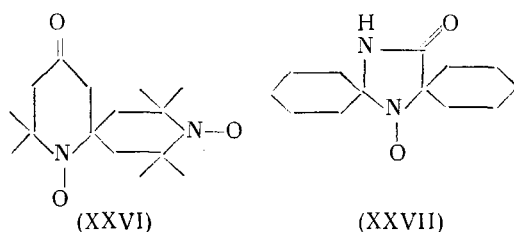
Расса и сотр. при окислении аминов по этому методу получили трет.-бутилфенилнитроксил ⁶⁷ и некоторые нитроксила пирролидинового ряда (XXIV, XXV) ⁶⁸:



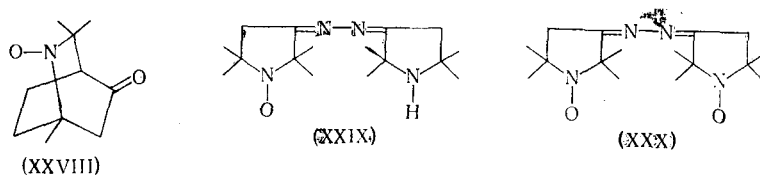
Этот же метод использовал Мураяма ⁶⁹ для получения бирадикала (XXVI). Он же окислением 3-оксо-2,5-дициклогексимидазолина пере-



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

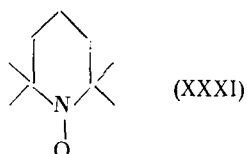


Окисление аминов перекисью водорода легко осуществляется при применении в качестве катализатора фосфорновольфрамовой кислоты и молибдата аммония ⁷¹. Этим путем были получены монорадикалы (XXVIII) ⁷², (XXIX) ⁷³ и бирадикал (XXX) ⁷³. Несмотря на то, что применение фосфорновольфрамовой кислоты ускоряет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

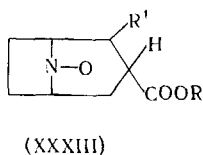
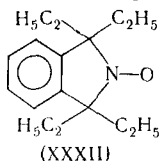


Механизм окисления вторичных аминов изучили Лебедев и Казарновский ⁷⁴, которые показали, что окислителем в данном случае является

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 нитроксилы ряда изоиндолина (XXXII)⁷⁵ и изучены в растворе радикалы алкалондов тропанового ряда (XXXIII)⁷⁶:

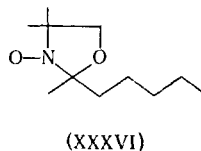
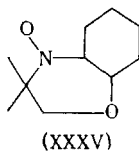
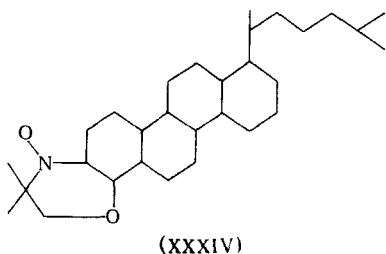


В 1964 г. Токумару и сотр.⁷⁷ при действии на диариламины надбензойной кислотой получили дифенил-, диметоксидифенил- и дихлордифенилнитроксилы. Динитродифенил- и диметоксикарбонил-дифенилнитроксилы получают в этом случае с очень малыми выходами.

Мэйндер и Джанцен⁷⁸ получили большой ряд трифенилметилалкилнитроксидов окислением соответствующих вторичных аминов *p*-нитронадбензойной кислотой.

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

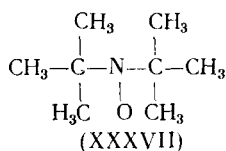
Специфический метод превращения кетонов в стабильные нитроксилы предложен в работе⁸². Кетоны при взаимодействии с 2-метил-2-аминопропанолом-1 в присутствии *p*-толуолсульфокислоты дают оксазолидины, которые при окислении *p*-хлорнадбензойной кислотой образуют соответствующие нитроксилы. Этим способом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



Описанный метод оказался удобным для получения некоторых «спин-меченых» аналогов липидов⁸³ и стероидов⁸⁴.

3. Восстановление нитросоединений

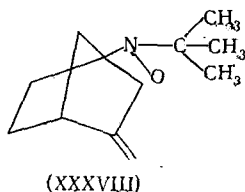
В 1961 г. Гоффманн^{85, 86} при восстановлении $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$ металлическим натрием или полярографически получил ди-*трет.*-бутилнитроксил (XXXVII):



В ряде последующих работ⁸⁷ 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.*- $\text{C}_4\text{H}_9^\cdot$. Рекомбинация анион-радикала с *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9^\cdot$ 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 нитроксидов. Однако нужно отметить, что выходы нитроксидов, за исключением XXXVII, чрезвычайно низки.

Механизм восстановления нитросоединений рассматривается также в работе Расса⁸⁸, который применил в качестве восстановителя реактив Гриньяра^{89, 90} и LiAlH_4 ^{91, 92}. При изучении реакций различных паразамещенных нитробензолов с *трет.*-бутилмагнийхлоридом⁹³ были зафиксированы спектры ЭПР 22 нитроксидов, о структуре которых авторы судили только на основании данных ЭПР, что следует признать недостаточным.

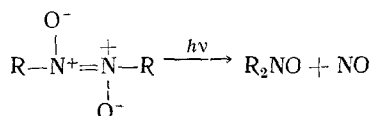
Брунелль, Лемэр и Расса при действии *трет.*-бутилмагнийхлорида на 1-нитрокамфен получили стабильный оптически активный нитроксид (XXXVIII)⁹⁴:



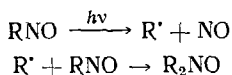
В настоящее время имеются данные⁹⁵, что описанным способом можно восстанавливать не только третичные, но и вторичные нитросоединения.

4. Восстановление нитрозосоединений

В 1964 г. группа японских исследователей описала получение нитроксидов при фотоллизе замещенных производных нитрозобензола⁹⁶. Стром и сотр.⁹⁷ значительно увеличили число ароматических нитроксидов, полученных этим способом, и установили корреляцию между константой спинового расщепления на атоме азота a_N и константой Гамметта (обзор по этому вопросу см.⁹⁸). Стром и Блэм⁹⁹ полагают, что ответственным за образование нитроксидов является димер нитрозосоединения, который диспропорционирует при облучении по схеме:



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



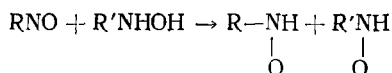
Алифатические нитрозосоединения образуют нитроксиды даже при облучении красным светом. Образование нитроксидов происходит также и при термическом разложении нитрозосоединений. Третичные нитрозо-

соединения дают при этом нитроксилы крайне легко, а вторичные и первичные требуют повышенной температуры, которая, по-видимому, необходима для перевода димера в мономерную форму. При УФ-облучении нитрозоадамантиана был получен диадамантилнитроксил¹⁰².

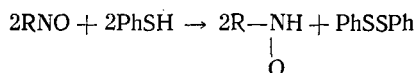
Аналогично, по-видимому, из CCl_3NO образуется гексахлордиметилнитроксил¹⁰³.

Фотохимическое и термическое разложение алкилнитритов через промежуточное образование нитрозосоединений также приводит к получению нитроксидов¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

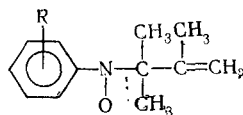
Вайер и сотр. показали, что нитроксилы образуются как при термическом восстановлении нитрозосоединений гидроксиламины¹⁰⁷:



так и при фотохимическом восстановлении тиофенолом¹⁰⁸:

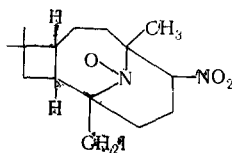


В 1966 г. Салливан¹⁰⁹ описал получение алкиларилнитроксидов (XXXIX) взаимодействием нитрозоариллов с 2,3-диметил-2-бутеном. В этом случае промежуточно образуется гидроксиламин, который окисляется нитрозоариллом или кислородом в соответствующий нитроксил:



(XXXIX)

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



(XL)

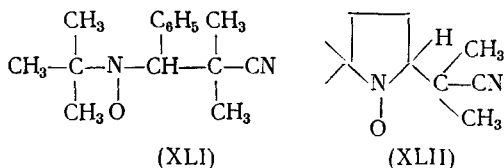
Как уже отмечалось, нитрозосоединения способны реагировать с активными радикалами, образуя относительно стабильные нитроксилы. Эта их способность в настоящее время широко используется для улавливания и установления строения различных радикалов, образующихся при полимеризации^{111, 112}, радиолизе¹¹³,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

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

В работе⁶ взаимодействием нитрозоариллов с 2-цианизопропильным радикалом получена серия арил(2-цианизопропил)-нитроксидов.

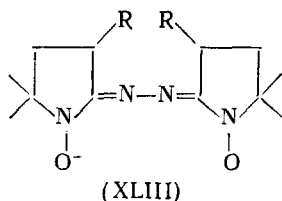
5. Свободно-радикальное присоединение к нитронам

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

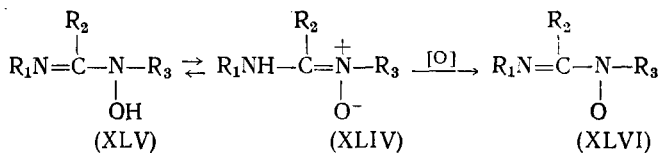


В работе¹²³ было показано, что некоторые нитроны способны отрывать атом водорода от растворителя с образованием нитроксильных радикалов. Способность нитронов взаимодействовать с радикалами позволяет использовать их наряду с нитрозосоединениями в качестве «ловушек» для активных радикалов¹²⁴⁻¹²⁶.

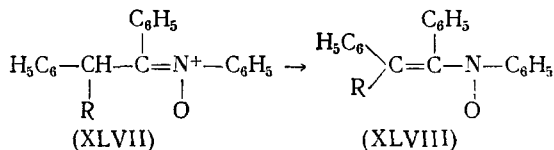
Присоединение короткоживущих радикалов к нитронам описали Форрестер и сотр.¹²⁷ Ими же восстановлением соответствующего азо-1-пирролин-1-оксида натрием получен анион-радикал (XLIII)¹²⁷:



Окисление С-аминонитронов (XLIV), находящихся в таутомерном равновесии с соответствующими гидроксилaminaми (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 окислям диариллиммониевых солей, восстановление которых дает нитроксилы.

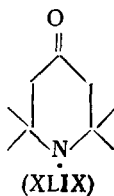
Для получения различных функциональных производных нитроксидов широко используются селективные специфические реакции радикалов без затрагивания свободной валентности¹³⁴. Этот метод синтеза будет обсужден в разделе III.

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

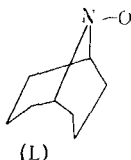
1. Распад и стабильность нитроксидов

По термохимическим данным^{135, 136}, выигрыш энергии делокализации электрона по фрагменту N—O составляет для гетероциклических нитроксидов $\sim 30,4$ ккал/моль.

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

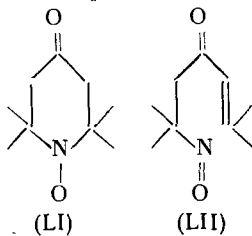


Многие гетероциклические амины при окислении образуют нитроны¹³⁸⁻¹⁴¹. К нитронам же через промежуточное образование нитроксидов³⁰ приводит окисление гетероцепных аминов. В 1956 г. Роджерс¹⁴² предположил, что нитроксильные радикалы будут стабильны в том случае, если атом азота в них обрамлен третичными α -углеродными атомами, поскольку в этом случае образование нитрона исключается. Последующие работы показали, что, действительно, отсутствие α -водородных атомов обеспечивает стабильность нитроксидов. Бициклические нитроксиды (L)¹⁴³, (XXVIII)⁷² и (XXXIII)⁷⁶, имеющие α -водородные атомы, не могут образовывать нитроны без деструкции кольца из-за запрета Бредта¹⁴⁴, и поэтому должны быть стабильны:



Стабильность нитроксида (XLI) 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 положении 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 азота ¹⁴⁶. Фотоллиз других нитроксидов происходит только при более длительном облучении:

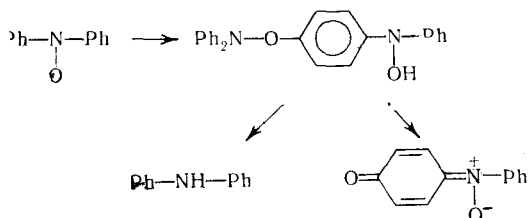


(LIII)

Фотоллиз бирадикалов также приводит к их гибели ¹⁴⁷, причем спектр ЭПР бирадикала сначала трансформируется в спектр монорадикала, и только затем начинает исчезать сигнал ЭПР монорадикала.

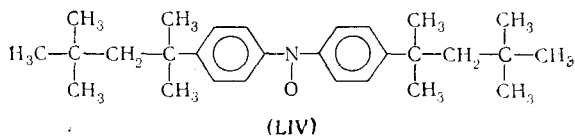
Дериватографическое исследование кремнийсодержащих би- и полирадикалов свидетельствует ¹⁴⁷, что все эти соединения, независимо от молекулярного веса и строения, разлагаются при 195° с выделением тепла и уменьшением веса исследуемого образца.

Разложение ароматических нитроксидов впервые было изучено Виландом и Ротом ¹². Они показали, что дифенилнитроксил диспропорционирует на дифениламин и хинониминоксид по схеме:



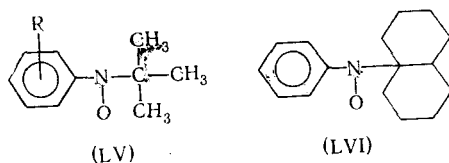
Впоследствии аналогичное диспропорционирование наблюдалось на примере 4,4'-дихлордифенилнитроксидов ⁷⁷. Так же разлагаются арилалкилнитроксиды ^{20, 148} и нитроксиды тетрагидрохинолинового ряда ⁶⁵, причем при разложении некоторых 4-алкилфенил-*трет*-бутилнитроксидов были выделены димеры и тримеры ²⁰.

Самыми стабильными среди диарилнитроксидов являются 4,4'-дианилилнитроксил ^{12, 132}, 4,4'-динитродифенилнитроксил ¹², 2,2'-диметил-4,4',6,6'-тетраметоксидифенилнитроксил ¹³² и нитроксил (LIV) ¹⁴⁹; самыми нестабильными — 4,4'-дитолилнитроксил ^{11, 12}, 2,2',4,4'-тетраметоксидифенилнитроксил ^{132, 133} и дифенилнитроксил ¹². Стабильность LIV, вероятно, можно объяснить пространственными препятствиями к димеризации по схеме Виланда:



(LIV)

Исследуя арил-*трет*-бутилнитроксиды (LV), Кальдер и Форрестер ¹⁵⁰, пришли к выводу, что некоторое повышение их стабильности по сравнению с фенил-*трет*-бутилнитроксидом 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-декалил-нитроксила (LVI) ¹⁵ и радикал Кеньюна — Бенфилда (IV) ¹⁸ стабильны.

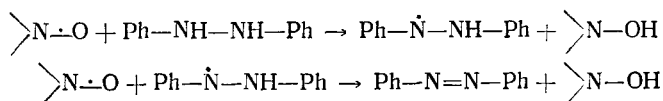
В работе ¹⁵¹ было показано, что повышение стабильности нитроксилов ряда гидрированного хинолина может быть достигнуто введением в положение 2 гетероцикла двух метильных групп геминального типа. Введение спироанового циклогексильного экрана в это положение гетероцикла резко повышает стабильность нитроксилов ряда гидрированных хинолина и бензоксазина ⁵⁹⁻⁶¹.

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

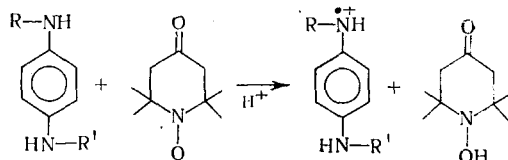
В большинстве случаев для восстановления нитроксилов необходимо присутствие не только донора электронов, но и протонов. Этим, по-видимому, объясняется устойчивость нитроксилов по отношению к щелочным металлам ⁸⁷.

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 монадирадикалов ^{57, 84, 152, 153}, так и в случае полирадикалов ⁶³. 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 кислоте ¹², цинком в уксусной кислоте ¹³ и иодистым водородом ¹¹. Последняя реакция позволяет осуществлять иодометрическое титрование нитроксилов ¹⁵⁵. Гексафтордиметилнитроксила реагирует с газообразными HCl и HBr с образованием гидоксиламина ^{23, 156}. Фенилгидразин ¹², гидразин ¹⁵⁷, литийалюминийгидрид ¹⁵⁸ и муравьиная кислота ¹⁵⁹ восстанавливают нитроксила до гидроксиламинов. (Литийалюминийгидрид не восстанавливает нитроксильную группу радикалов ряда гидрированного пиррола ¹⁶⁰). Сильным восстановителем нитроксильных радикалов является также гидразобензол ¹⁶¹. Кинетическое исследование позволяет предложить следующую схему восстановления:



При полярографическом восстановлении нитроксилов на ртутном капельном электроде ¹⁶² образуются гидроксиламины, причем переносу электрона предшествует протонизация радикала.

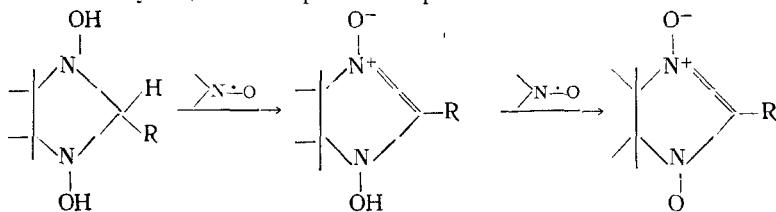
Нитроксильные радикалы широко используются в химии в качестве мягких одноэлектронных окислителей. Так, в кислой среде взаимодействие нитроксилов с замещенными *p*-фенилендиаминами приводит к образованию стабильных катион-радикалов ^{163, 164}:



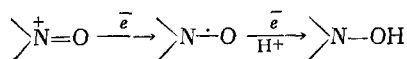
Фенолы окисляются нитроксилами до хинонов ¹⁶⁵; в случае затрудненных фенолов при этом образуются стабильные фенокисильные радикалы ¹⁶⁶.

Нитроксилы пиперидинового ряда окисляют Fe^{2+} до Fe^{3+} , превращаясь при этом в гидроксиламины ¹⁶⁷. Интересно, что нитроксилы ряда изоиндолина и пирролидина с Fe^{2+} не реагируют. Нитроксилы также восстанавливаются до гидроксиламинов дигидропиперидинами ^{168, 169} и пластохинонами ¹⁷⁰.

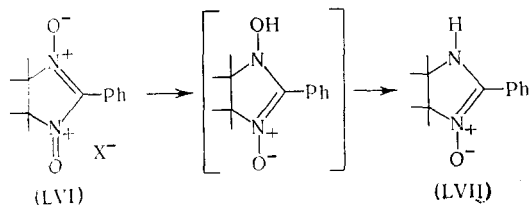
α -Нитронилгидроксиламины окисляются нитроксильными радикалами до соответствующих α -нитронилнитроксильных ³⁴:



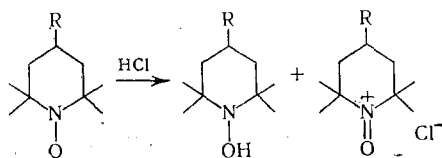
Нитроксилы способны не только присоединять электроны, но и отдавать их, образуя высоко реакционноспособные соли окиси иммония $\text{>N}^+=\text{O}$, X^- ^{34, 132, 158}. Во избежание дальнейших превращений солей окиси иммония окисление проводят в инертной среде, применяя в качестве окислителей хлор и бром. В отличие от хлора ¹⁷¹ применение брома, как правило, приводит к пербромидам ¹⁷². Бирадикалы образуют соли окиси иммония аналогично монадикалам ^{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 механизму ¹⁵⁸. С третичными аминами нитроксилгалогениды бурно реагируют с образованием гидрогалогенида амина и нитроксильного радикала. При этом промежуточно образуется катион-радикал амина ¹⁵⁸. Иодометрическое титрование солей окиси иммония приводит к гидроксилaminaм ¹⁵⁸:



Соли окиси иммония окисляют водные щелочи до перекиси водорода ³⁵ и восстанавливаются водой до исходного нитроксила ¹⁵⁸. Кипячение **LVII** в спиртовом растворе приводит к амину (**LVI**) через промежуточное образование гидроксилamina ³⁵:

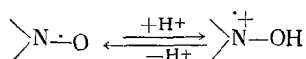


Под действием сухого хлористого водорода нитроксильные диспропорционируют по схеме ¹⁵⁸:



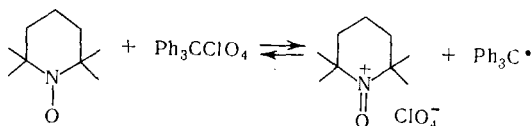
Также, видно, реагирует радикал Кеньона — Бенфилда¹⁸. Ди-трет.-бутилнитроксил (XXXVII) при действии сухого хлористого водорода образует гидрохлорид гидроксилamina⁸⁶.

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



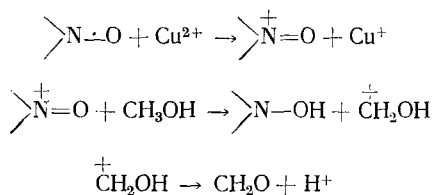
Специфически действуют апротонные кислоты на кетон-радикал (LI). При этом радикал диспропорционирует на гидроксилamin и соль окиси иммония, которая разлагается с образованием нитрозосоединения (LII)¹⁷⁵. (Как уже отмечалось¹⁴⁵, термическое разложение кетон-радикала также приводит к LII). Для объяснения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

Взаимодействие нитроксидов 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.

Нитроксилы 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 — гидроксилamin, вероятно, в результате переноса гидрид-иона от метилового спирта к окисленной форме радикала



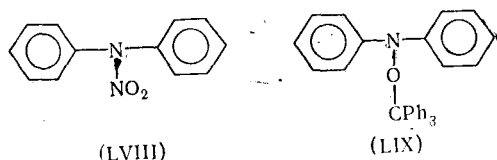
Схожий процесс наблюдается при взаимодействии 2,2,6,6-тетраметил-1-оксипиперидина с $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в растворе триэтилортоформиата¹⁷⁷. В этом случае также образуется продукт восстановления нитроксила — перхлорат 2,2,6,6-тетраметилпиперидина.

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

3. Радикальные реакции нитроксидов

Нитроксилам, как и всем радикалам, свойственны реакции рекомбинации. (Между собой нитроксилы 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 Рот ¹², эта реакция проходит с насыщением свободной валентности и с последующим окислением образовавшегося гидроксиламина.

Описана также рекомбинация дифенилнитроксила с 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксилом ¹⁷⁹.

Неароматические нитроксильные радикалы из-за наличия объемистых заместителей в области реакционного центра не реагируют с трифенилметилом ¹⁷⁶ и 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом ¹⁵⁹.

Взаимодействие нитроксильных радикалов с 2-цианизопропильным радикалом, получающимся при разложении азоизобутиронитрила приводит к О-2-цианизопропильным эфирам гидроксиламинов ^{159, 180}.

Присутствие в системе фенильных радикалов также приводит к соответствующим эфирам, что наблюдается в качестве побочной реакции при восстановлении нитроксильных радикалов фенилгидразином ¹⁵³.

Нитроксильные радикалы способны взаимодействовать с тиольными радикалами, образующимися из бензолтиолов ¹⁸¹, тиаминдисульфида ¹⁸² и тетраметилтиурамдисульфида ¹⁸³.

Ароматические нитроксильные радикалы 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 радикалов ¹⁸⁶.

Способность нитроксильных радикалов, взаимодействуя с активными радикалами, обрывать радикальные цепи, позволяет использовать их в качестве ингибиторов радикальной полимеризации тетрафторэтилена ¹⁸⁷, хлоропрена ¹⁸⁸, стирола ¹⁸⁹ и 2-винилпиридина ¹⁹⁰. Нитроксильные радикалы могут быть использованы как ингибиторы термоокислительной деструкции полламинидов ^{191, 192}, полипропилена ^{193, 194}, полиформальдегида ^{194, 195}, как ингибиторы свето- и термодеструкции полиэтилена ¹⁹⁶ и поливинилхлорида ¹⁹⁷. Нитроксильные радикалы ингибируют автоокисление и полимеризацию стирола ¹⁹⁸. При изучении ингибирования полимеризации α -метилстирола показано ¹⁹⁹, что реакционная способность бирадикалов существенно отличается от реакционной способности монадикалов.

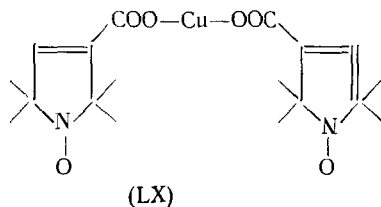
При повышенной температуре нитроксильные радикалы способны отрывать водород от углеводородов ²⁰⁰. Реакционная способность би- и полирадикалов в реакциях отрыва водорода существенно зависит от величины спин-спинового обмена между парамагнитными фрагментами ²⁰¹.

Крейлик и Вейсман ²⁰² 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 Виланда ¹³, когда взаимодействие дифенилнитроксила и тетраметокситетрафенилгидразина приводит к диметоксидифенилнитроксильному радикалу и тетрафенилгидразину.

Специфические реакции присоединения, свойственные гексафтордиметилнитроксильному радикалу ^{23, 24, 156, 203-206}, в настоящем обзоре не рассматриваются.

4. Комплексообразование

Как показано в работе²⁰⁷ медная соль 2,2,5,5-тетраметил-3-карбокспирролин-1-оксида (LX):



в отличие от истинных бирадикалов и солей двухвалентной меди диамагнитна, что свидетельствует об образовании комплекса с участием неспаренных электронов обеих нитрокислородных 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 диамагнитные комплексы $(\text{XPd}[\text{ONC}(\text{CH}_3)_3]_2)^{211}$. XXXVII с галогенидами кобальта образует парамагнитные комплексы, которые диссоциируют при растворении²¹².

2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-1-оксил образует комплексы¹⁷⁷ при взаимодействии с перхлоратами Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} . С льонсовыми кислотами нитроксилы 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 нитрокислородной группы позволило осуществить принципиально новый класс реакций — реакции радикалов без затрагивания свободной валентности^{53, 134, 215}.

Как уже отмечалось²¹⁶, возможно, что некоторые реакции порфирексода (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 нитроксилы. Особенно перспективными в этом отношении оказались

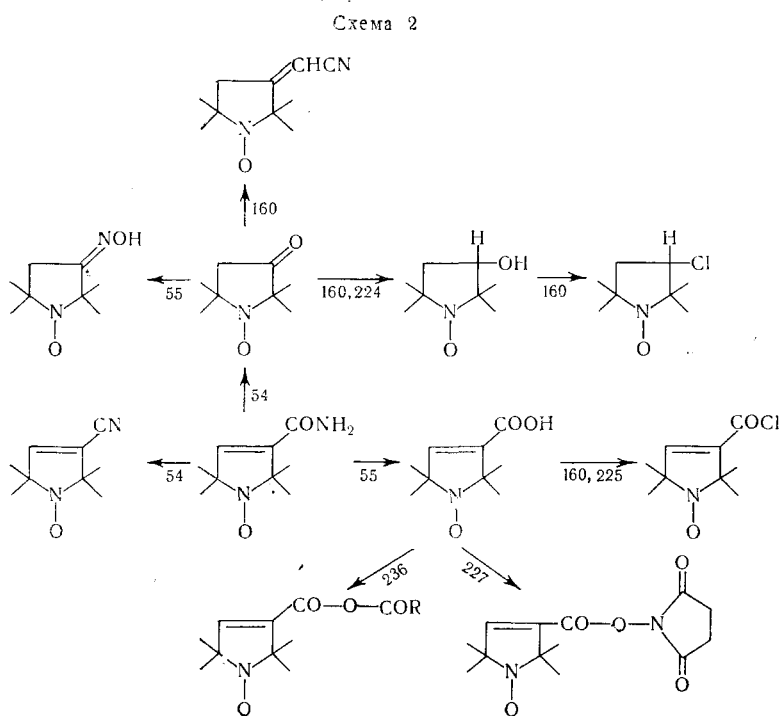
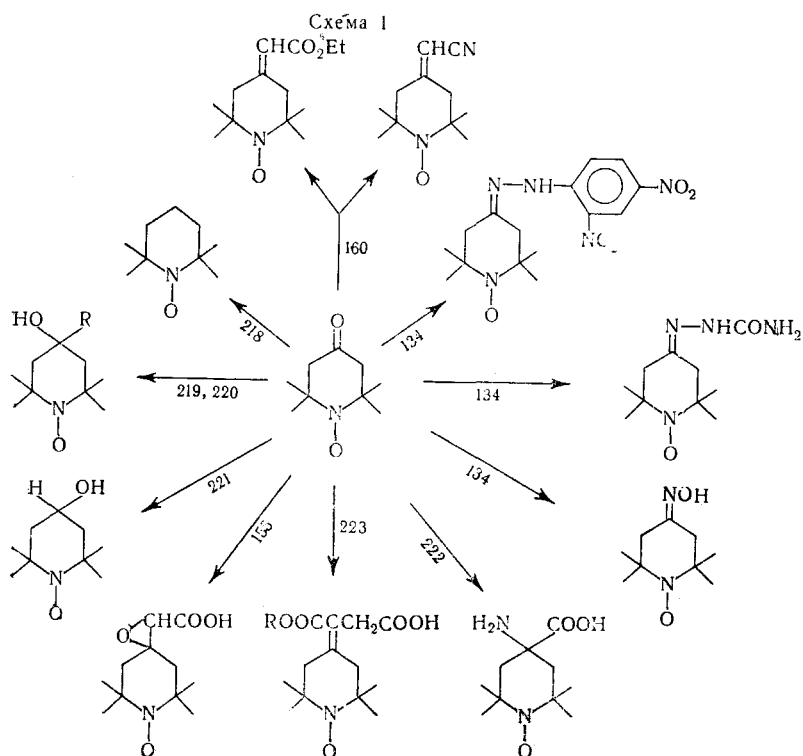
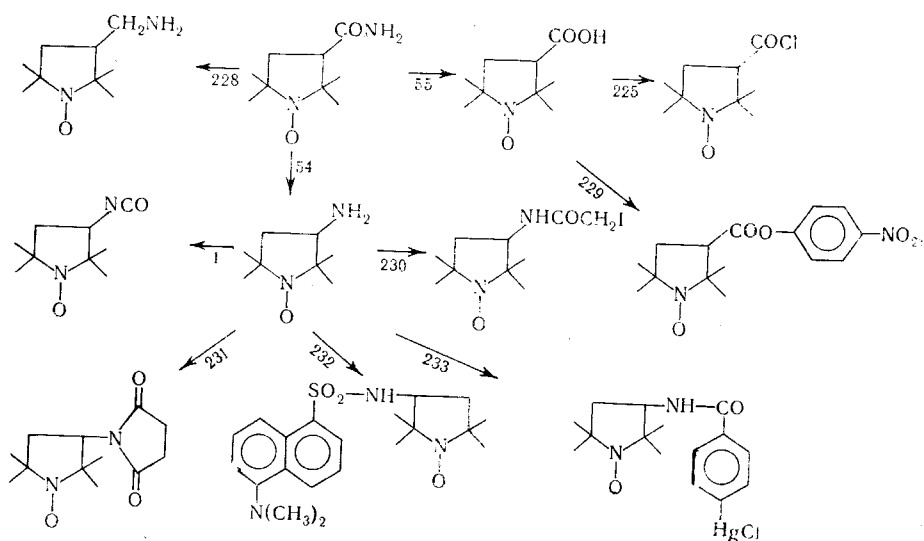
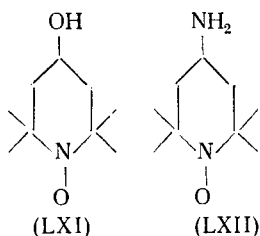


Схема 3

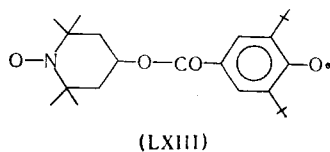


шести- и пятичленные окси- и аминорадикалы:

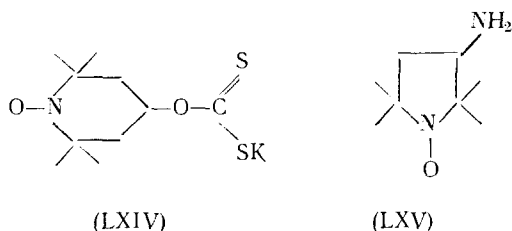


Наиболее употребительный способ синтеза парамагнитных эфиров — конденсация спирт-радикала (LXI) с хлорангидридами кислот^{53, 235–237}. При взаимодействии спиртов с хлорангидридами выделяется хлористый водород, под действием которого нитроксильные радикалы диспропорционируют. Во избежание этого реакцию проводят в присутствии третичных аминов. Помимо хлорангидридов для синтеза парамагнитных эфиров применяют ангидриды¹⁵⁷ и карбоновые кислоты, в последнем случае в качестве конденсирующего средства используют дициклогексилкарбодимид^{228, 238}. Взаимодействие спирт-радикала (LXI) с хлорангидридами дикарбоновых кислот гладко приводит к бирадикалам^{239–242}. Этот метод является общим для получения полирадикалов^{242–244}. Ряд индивидуальных полирадикалов был синтезирован при действии на пиридиновые растворы пирокатехина, гидрохинона и флороглюцина хлорангидрида 2,2,5,5-тетраметил-1-оксипириролин-3-карбоновой кислоты²²⁵.

Крейлик²⁴⁵ действием на спирт-радикал (LXI) 3,5-ди-*трет.*-бутил-4-оксibenзоилхлорида с последующим дегидрированием фенола получил смешанный нитроксильно-феноксильный 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 монарадикалы⁵³, так и полирадикалы²³⁹. Взаимодействие спирт-радикала с сероуглеродом в щелочи приводит к ксантогенату (LXIV), который при действии иода образует соответствующий бирадикал²¹⁰:

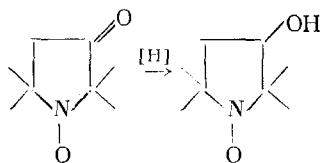


Взаимодействие амин-радикалов (LXII) и (LXV) с хлорангидридами кислот дает возможность получить большое число разнообразных парамагнитных амидов^{235, 236}. Взаимодействие амин-радикала (LXII) с ароматическими альдегидами приводит к парамагнитным шиффовым основаниям²⁰⁸. При действии на **LXII** диизоцианатов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

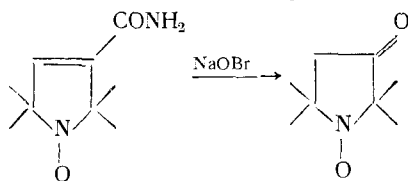
Реакция без затрагивания свободной валентности позволила осуществить синтез парамагнитных полимеров. Так, взаимодействие спирт-радикала (LXI) с хлорангидридом полиакриловой кислоты приводит к получению парамагнитного полимера сетчатой структуры²⁵². В работе²⁵³ был использован другой подход. Парамагнитный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

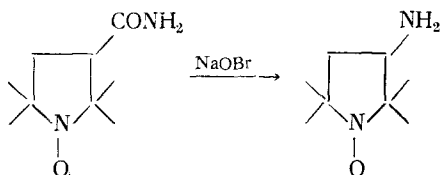
Парамагнитный полимер образуется также при взаимодействии двухлористой серы с диаллил (2,2,6,6-тетраметил-1-окси-4-пиперидилокси) силаном²⁵⁴.

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-оксипирролидин-1-оксила изопропилатом алюминия²⁵⁵.

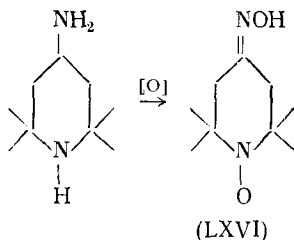


Также невозможно получить прямым каталитическим окислением 2,2,5,5-тетраметил-3-оксипирролидин-1-оксил- и 2,2,5,5-тетраметил-3-аминопирролидин-1-оксил, которые были получены по следующей схеме⁵⁴:

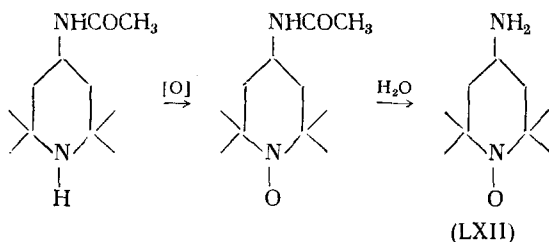




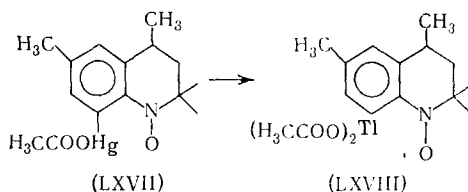
Каталитическое окисление 2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидина перекисью водорода приводит к оксим-радикалу (LXVI):



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

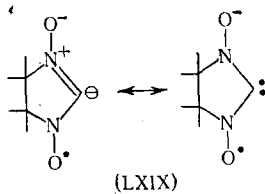


При изучении реакции ртутьорганического нитроксила (LXVII) с триизобутиратом таллия обнаружен обмен ртути на таллий с образованием таллийорганического нитроксила (LXVIII)²⁵⁶:

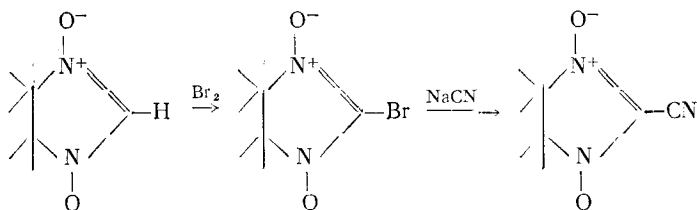


Эта реакция, по-видимому, является примером реакций без затрагивания свободной валентности радикалов с сильно делокализованным неспаренным электроном.

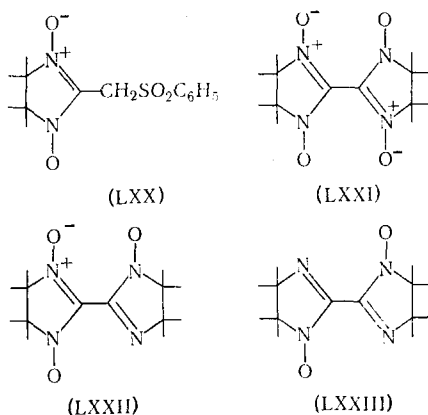
Реакции без затрагивания свободной валентности наблюдаются и в ряду α -нитронилнитроксилов (X). Так, X(R=H) в D₂O быстро обменивает водород на дейтерий³⁵. В щелочных средах этот процесс идет с образованием анион-радикала (LXIX), существование которого в растворе диметилсульфоксид-трет.-бутилат калия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



В ряду α -нитронилнитроксидов 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 варьировании 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-оксиперидин-1-оксида с хлорангидридами *цис*- и *транс*-циклопропандикарбоновых кислот были получены соответствующие *цис*- и *транс*-эфиры этих кислот. *цис*-Бирадикал обладал 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 нитроксидов 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, P. L. Nordio, H. M. McConnell, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **54**, 1010 (1965).
2. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, *Ж. структ. химии*, **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. Sümegi, *Acta Chim. (Budapest)*, **61**, 381 (1969).
7. O. Piloty, B. Schwerin, *Ber.*, **34**, 1870 (1901).
8. E. Frey, *Ann. Chim. Phys.*, **15**, 408 (1845).
9. N. Holden, W. Yager, F. Merrit, *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. Yamauchi, H. Nishiguchi, K. Mukai, Y. Deguchi, H. Takaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2512 (1967).
17. G. Drefahl, H. H. Hörheld, 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. химии*, **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. Pannel, *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. Nicksie, 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, P. H. Fischer, *Naturforsch.*, **21B**, 1036 (1966).
47. G. Chapelet-Lefourneux, 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 Kagaku 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. Krinitzkaya, *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. Григос, Там же, **1964**, 1925.
60. А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Л. С. Поваров, В. И. Григос, Там же, **1965**, 1102.
61. Л. С. Поваров, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Там же, **1966**, 339.
62. Э. Г. Розанцев, Р. С. Бурминстрова, 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. Бучаченко, 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. Dupeyre, 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. Dupeyre, 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. Simamura, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3945.
78. O. W. Maender, E. G. Janzen, *J. Org. Chem.*, **34**, 4072 (1969).
79. С. Д. Разумовский, О. Л. Бучаченко, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Г. Е. Занков, ДАН, **183**, 1106 (1968).
80. A. M. 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. Ravet, Там же, **1963**, 1980.
90. G. Chapélet-Letourneux, H. Lemaire, A. Rassat, Там же, **1965**, 444.
91. H. Lemaire, A. Rassat, A. Ravet, *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. Кенде, Т. Бережных, С. П. Солодовников, В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, **6**, 203 (1965).
112. G. R. Chalfont, M. J. Porkins, 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. Torssell, *Acta chem. Scand.*, **22**, 1935 (1968).
118. S. Forshult, C. Lagercrantz, K. Torssell, *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. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 703 (1967).
123. L. Lunazzi, G. F. Pedulli, C. Massagnasi, 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. Mayer, H. Gottlieb-Billroth, *Ber.*, **52**, 1476 (1919).
133. K. H. Meyer, W. Reppe, *Там же*, **54**, 327 (1921).
134. M. B. Neiman, E. G. Rozantzev, 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. Солодовников, *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. Mayer, *Chem. Ber.*, **89**, 2159 (1959).
142. D. H. Johnson, M. A. Th. Rogers, G. Trappe, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1093.
143. R. M. Dupeyre, 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. Keana, 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. Розынов, 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, P. M. Spaziant, S. M. Williamsen, *Chem. Comm.*, **1969**, 768.

157. Э. Г. Розанцев, Свободные иминокислородные 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 иминокислородов, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1966.
160. D. J. Kosman, L. H. Piette, Chem. Comm., **1969**, 926.
161. В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, Л. А. Криницкая, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Высокомолекуляр. 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. Thompson, 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. Сальникова, П. А. Кайкарис, ЖОрХ, **37**, 1500 (1967).
170. E. C. Weaver, H. P. Chop, 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. Hegeveen, H. R. Gersmann, A. P. Praat, Rec. trav. chim., **86**, 1063 (1967).
174. B. M. Hoffman, 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. Karyannis, 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. Murayama, S. Morimura, T. Yoshioka, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1640 (1969).
181. K. Murayama, T. Yoshioka, Там же, **42**, 1942 (1969).
182. K. Murayama, 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. Хлопьянкина, 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. Тарханиян, А. Н. Любимова, Э. Г. Розанцев, Высокомолекуляр. соед., **8**, 1237 (1966).
189. J. C. Bevington, N. A. Ghanem, 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. Язвикова, 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. Ясинна, 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, Высокомолекуляр. 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, Высокомолекуляр. 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. Spaziante, 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. Hoffman, T. V. Eames, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5168 (1969).
215. М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова, Э. Г. Розанцев, Азерб. хим. ж., **6**, 37 (1962).
216. Э. Г. Розанцев, Усп. химии, **35**, 1549 (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. М. В. Neiman, E. G. Rozantsev, Yu. G. Mamedova, Nature, **200**, 256 (1963).
220. R. Briere, 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. Rey, 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. В. М. 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. Boeyens, 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. Rey, 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. Boock, E. F. Ullman, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6873 (1968).
258. R. Darcy, E. F. Ullman, Там же, **91**, 1024 (1969).
259. E. F. Ullman, D. C. B. Boock, 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. Waggoner, 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. Ogaku, Biochemistry, **8**, 2580 (1969).
266. Г. И. Лихтенштейн, П. Х. Бободжанов, Э. Г. Розанцев, Л. В. Смолина, А. П. Пивоваров, Биофизика, **13**, 396 (1968).
267. I. C. P. Smith, Biochemistry, **7**, 745 (1968).
268. I. C. P. Smith, T. Yamane, Proc. Nat. Acad. Sci., US, **58**, 884 (1967).
269. H. Hara, T. Horiuchi, M. Saneiyoshi, 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. Waggoner, 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. Buckman, F. S. Kennedy, 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. Коварский, 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. Hubbell, 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. Harpold, 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