

УДК 547.883

УСПЕХИ ХИМИИ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

О. М. Полумбрик

Обсуждены данные по методам синтеза различных моно-, ди-, три- и поливердазилов, а также их аналогов — тетраазапентенильных, тетразолинильных и фототетразолицильных радикалов. Рассмотрены реакции вердазилов, не затрагивающие свободной валентности; приведены данные о строении, устойчивости, физическим и химическим свойствам вердазилов. Основное внимание уделено вопросам кинетики и механизма химических реакций с участием вердазилов. Обсуждены вопросы практического использования вердазилов в химических, физических и биологических исследованиях (ингибирование свободно-радикальных реакций, стабилизация полимерных материалов, спин-метки, редокс-индикаторы, гальванические элементы и т. д.), а также перспективы развития этого нового класса стабильных радикалов.

Библиография — 242 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1444
II. Методы получения вердазилов	1444
III. Строение и спектры	1447
IV. Химические свойства	1455
V. Ион-радикалы тетразинов, тетраазапентенильные, тетразолинильные и фототетразолинильные радикалы	1470
VI. Прикладные аспекты химии вердазильных радикалов	1472

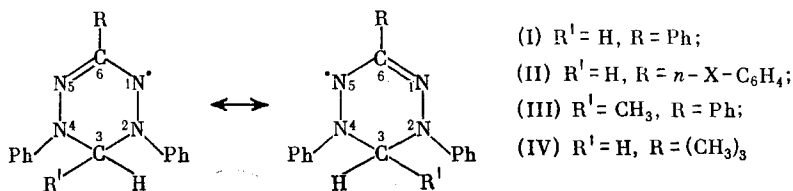
I. ВВЕДЕНИЕ

Среди стабильных радикалов вердазины (тетрагидротетразины) занимают особое место. Поразительная устойчивость вердазинов, легкость изучения их реакций спектральными методами, хорошая растворимость делают их удобными объектами для решения многих химических и физико-химических задач. С момента открытия вердазинов Куном и Тришманом¹⁻³ (1963 г.) до настоящего времени опубликовано более 150 работ по синтезу, строению и физико-химическим свойствам вердазинов. Некоторые вопросы химии и физико-химических свойств вердазинов затронуты в⁴⁻⁶.

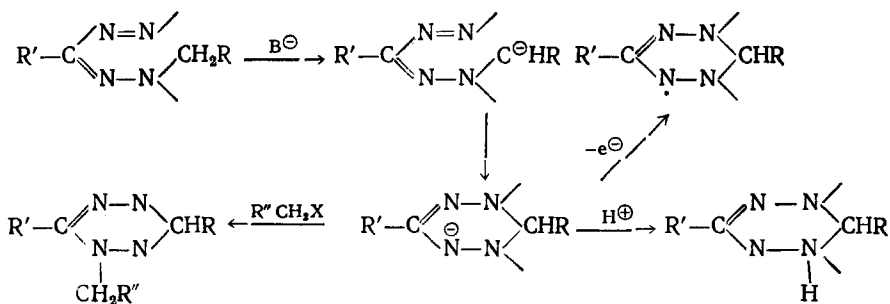
В предлагаемом обзоре основное внимание уделено рассмотрению строения, методов синтеза, реакционной способности и практического использования вердазинов; менее детально рассмотрены другие вопросы (ЭПР, ЯМР, квантовохимические расчеты).

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕРДАЗИНОВ

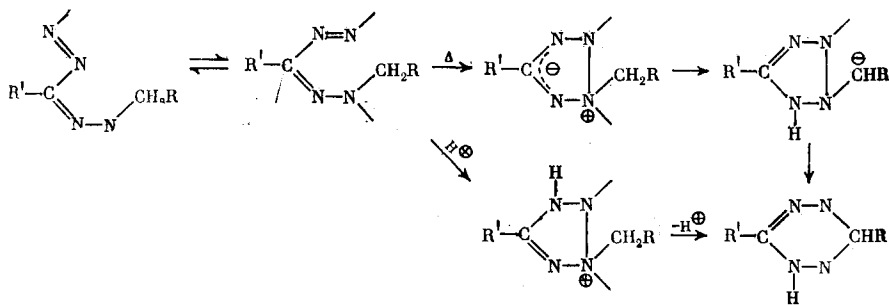
Вердазины были открыты при алкилировании формазанов^{7,8}. Характерной особенностью вердазинов является обязательное наличие в положениях 2 и 4 ароматических заместителей (в положениях C (3) и C (6) заместители могут меняться^{9,10}):



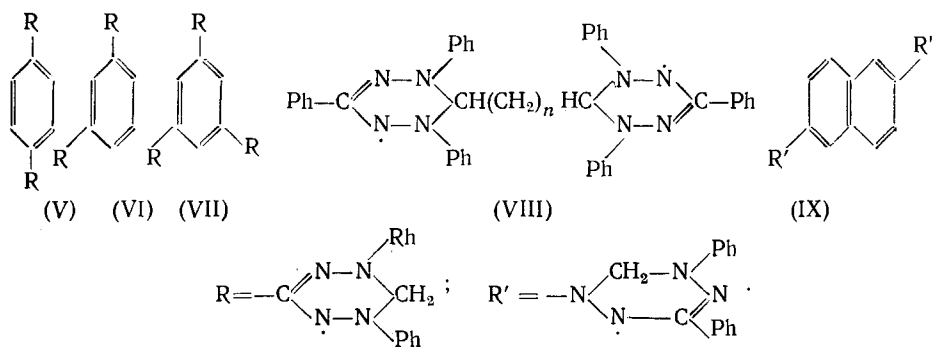
Реакция алкилирования остается основным способом синтеза вердазилов. Циклизация N-алкилформазанов с образованием тетрагидро-*симм*-тетразинов (лейковердазилов), формально являющаяся присоединением алкильной группы к связи $-N=N-$, изучена подробно¹¹. Способность N-алкилформазанов к циклизации сильно зависит от объема заместителей при центральном атоме углерода, влияющем на *транс*-(*анти*—*син*)-изомеризацию формазанов^{12,13}. Объемные заместители (Ph, *трет*-бутил) способствуют закреплению хелатной формы с сильной внутримолекулярной водородной связью, алкильные заместители ослабляют водородную связь и приводят к раскрытию хелата (*транс-анти*-форма). Так, энергия внутримолекулярной водородной связи для трифенилформазана равна ~ 7 ккал/моль, для дифенилформазана ~ 2 ккал/моль¹⁴. Циклизация N-алкилформазанов может протекать под действием сильных оснований (NaOH, *трет*-BuK, $NaOC_2H_5$), кислот или термически. Образующийся при действии оснований N-алкилформазан-анион, циклизуясь, дает лейковердазил-анион, претерпевающий дальнейшие превращения:



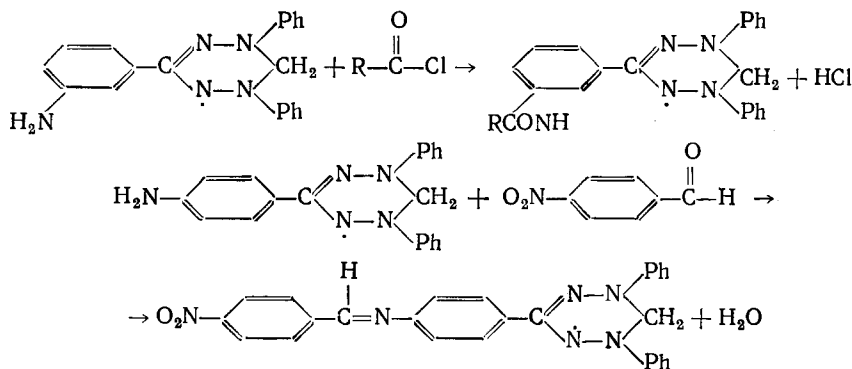
Скорость термической циклизации N-алкилформазанов подчиняется кинетическому уравнению первого порядка и сильно растет с температурой ($\Delta H = 25$ ккал/моль). Предполагается¹¹, что лимитирующей стадией такой циклизации является образование делокализованного цвиттер-иона, превращающегося в изомерный ирид и далее через перегруппировку Стивенса — в лейковердазил. Легкость циклизации N-алкилформазанов под действием кислот связана с образованием протонированной формы делокализованного цвиттер-иона:



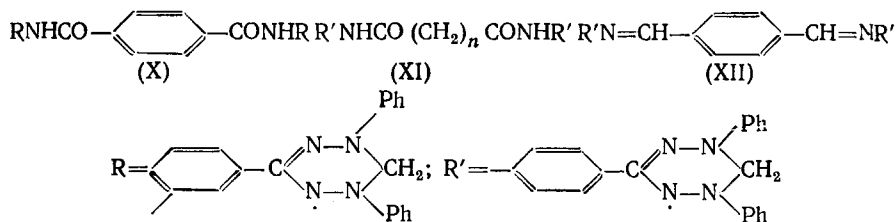
Лейковердазины под действием окислителей (FeCl_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, PbO_2) дегидрируются до вердазинов. Во многих случаях N-алкилформазаны устойчивы¹⁵⁻¹⁷ и циклизуются лишь при высоких температурах. Соли вердазинов под действием щелочей могут рециклизоваться^{9, 18, 19}. Соединение (I) получается также при восстановлении тетразолиевых солей диазометаном⁹. Вердазины могут образовывать бис- и трис-радикалы, соединяясь в положениях C(3), C(6) и N(4):



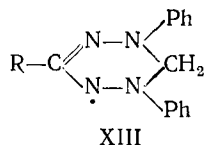
В настоящее время синтезировано большое количество моно-, ди- и три-вердазинов, полученных из соответствующих формазанов²⁰⁻²³. При аминоалкилировании формазанов образуются вердазины с аминными группами в положении C(3)⁹. Недавно нашли²⁴, что аминифенилзамещенные в положении 6 вердазины могут ацилироваться ацилхлоридом или превращаться при реакции с альдегидами в имины без затрагивания свободной валентности (реакции такого типа хорошо известны для N-окисных радикалов²⁵):



(во избежание диспропорционирования вердазинов под действием выделяющегося хлористого водорода первую реакцию проводят в присутствии триэтиламина). Бифункциональные ацилхлориды или альдегиды дают бис-вердазины:



Формазаны альдоз использовали для получения водорастворимых вердазилов²⁶:



R = *D*-галактопентаоксицентил, *D*-глюкопентаоксицентил, *D*-маннопентаоксицентил, *L*-рамнотетраоксицентил, *D*-аработетраоксибутил, *D*-ксило-тетраоксибутил.

Химическим доказательством сохранения порядка атомов исходной формазанной цепи в вердазиле является образование трифенилформазана фотохимическим путем при облучении (I)², при окислении (I) кислородом воздуха в присутствии активированного угля²⁷, а также при действии кислот и щелочи на 3-аминовердазилы⁹.

При длительном нагревании (при 80°) (I) разлагается с образованием лейковердазила и 5-анилино-1,3-дефинил-1,2,4-триазола в отношении 1:1²⁸. При термическом разложении (I) (200°) кроме этих продуктов образуется также анилин². При фотохимическом облучении (I) образуются анилин, лейковердазил и 1,3-дифенил-1,2,4-триазол²⁹.

Формазаны, содержащие в положениях 1, 5 или 3 формазанной группировки гетероароматические заместители, склонны к amino-иминной таутомерии³⁰. Для получения вердазилов наиболее благоприятны формазаны, у которых гетероцикл исключен из таутомерии³⁰⁻³⁵.

Полимерные вердазилы и олигомеры, содержащие вердазилы в полимерной матрице, получают путем алкилирования или замещения формазанов, анионной полимеризацией винил- и метакриллазамещенных вердазилов, замещением диаминовердазилов терефталевым альдегидом, хлорангидридом терефталевой кислоты или сополимерами стирол-малеинового ангидрида³⁶⁻⁴⁵. Полимочевина, содержащая вердазилы в главной цепи, получена полиприсоединением *ди*-вердазилдиамина и фенилдиизоцианата³⁹. Поликонденсацией *бис*-формазана с *n*-фенилендиметилендибромидом получены олигомеры, содержащие вердазилы³⁶. Полимер-хелат, поливердазил и политетразолиевая соль (полимерный редокс-индикатор) получены полимеризацией поливинилформазана³⁸. *

III. СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ

Геометрия вердазильного скелета установлена с помощью рентгеноструктурного анализа⁴⁶⁻⁴⁹. Гетероциклическое кольцо вердазила имеет форму несимметричной ванны с четырьмя копланарными атомами азота и с атомами C(3) и C(6) на расстояниях 0,590 и 0,099 Å от плоскости атомов азота. Гетероцикл вердазила имеет структуру, близкую к структуре плоского *симм*-тетразина и 3,6-дифенил-*симм*-тетразина^{50, 51}. Вердазильное кольцо содержит атомы N и C разной валентности, что приводит к различию в расстояниях C—N в разных частях кольца (1,443 Å в насыщенной и 1,338 Å в ароматической части). На рис. 1 приведены значения длин связей и углов в радикале (I), полученные при рентгеноструктурном анализе монокристалла. Фенильные кольца у атомов N(2) и N(4) несколько деформированы за счет межмолекулярных сил и плоскости колец отклоняются от плоскости атомов азота на 9 и 12°. Угол N(1)C(6)N(5) близок к тригональному, вследствие чего строение радикала благоприятно для делокализации неспаренного электрона. Фениль-

* Здесь NBS — бромсукцинимид.

ные кольца у атомов N(2), N(4) и C(6) повернуты также относительно связей N(2)—C_{Ar}, N(4)—C_{Ar} и C(2)—C_{Ar} на углы 23, 13,1 и 1,6°. Значительный дипольный момент (I) (2,94 D в бензоле)² указывает, что и в растворе радикал имеет неплоскую конфигурацию.

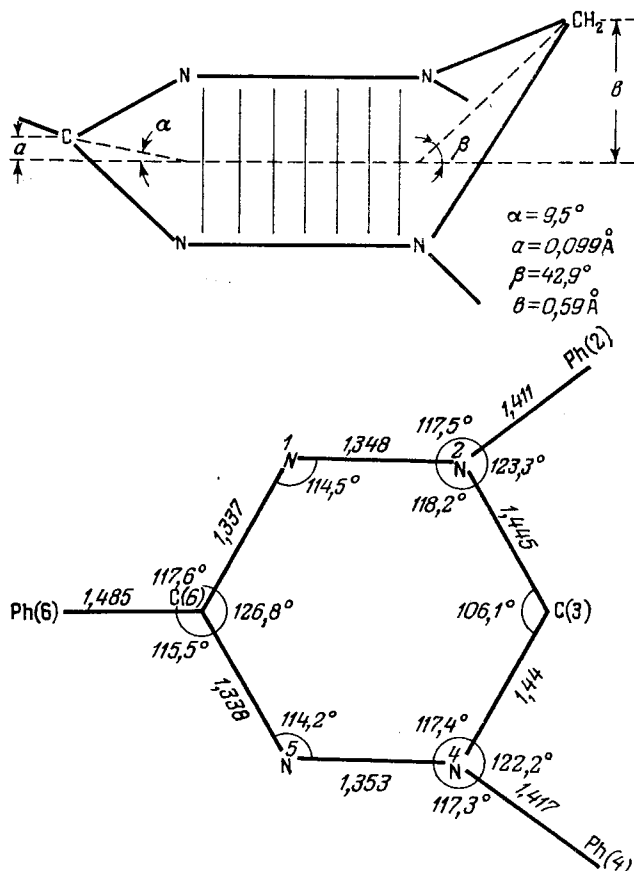


Рис. 1. Длины связей и углы в 2,4,6-трифенилвердазильном радикале^{46, 47}

Для вердазилов рассчитаны электронная структура и порядок связей простым и расширенным методом Хюккеля^{52–55}, а также методом самосогласованного поля в приближении ЧПДП⁵⁶. Расчет ρ^π в радикалах (I) и 2,4-дифенилтетрагидро-симм-тетразиниле (XVI) методом Хюккеля показал, что неспаренный электрон локализован главным образом на атомах азота, у которых спиновые плотности примерно одинаковы (рис. 2). Спиновые плотности на атомах азота в ди- и трирадикале мало отличаются от моновердазилов⁵².

Нами проведен квантовохимический расчет гетерокольца вердазилов неограниченным методом Хартри—Фока в приближении ЧПДП с полной оптимизацией геометрии по программе, использующей градиентный метод нахождения минимума общей энергии²¹⁶. На рис. 3 представлены оптимизированные длины связей и углы конформера «ванна» для модельного (фенильные кольца заменены атомами водорода) вердазильного радикала. Проведенные расчеты позволили удовлетворительно объяснить

найденный для трифенилвердазила дипольный момент и спектральную эквивалентность четырех атомов азота вердазильного кольца.

Спектр ЭПР радикала (I) состоит из девяти широких линий с биномиальным распределением интенсивностей (1:4:10:16:19:16...), что связано с взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными атомами N вердазильного кольца^{2, 57}. Константа сверхтонкого

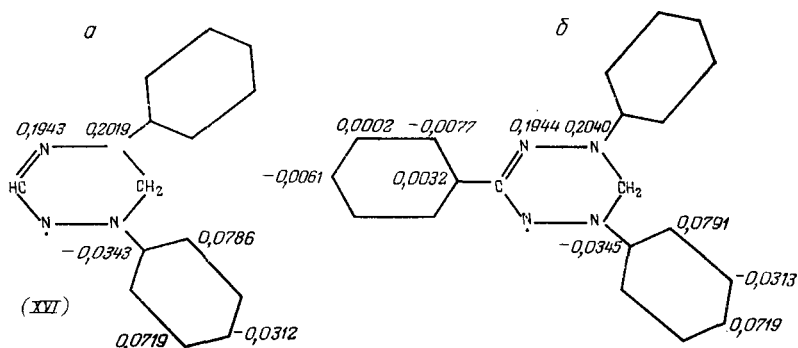


Рис. 2. Распределение спиновых плотностей α — в дифенил- (XVI) и β — в трифенилвердазильных радикалах⁵²

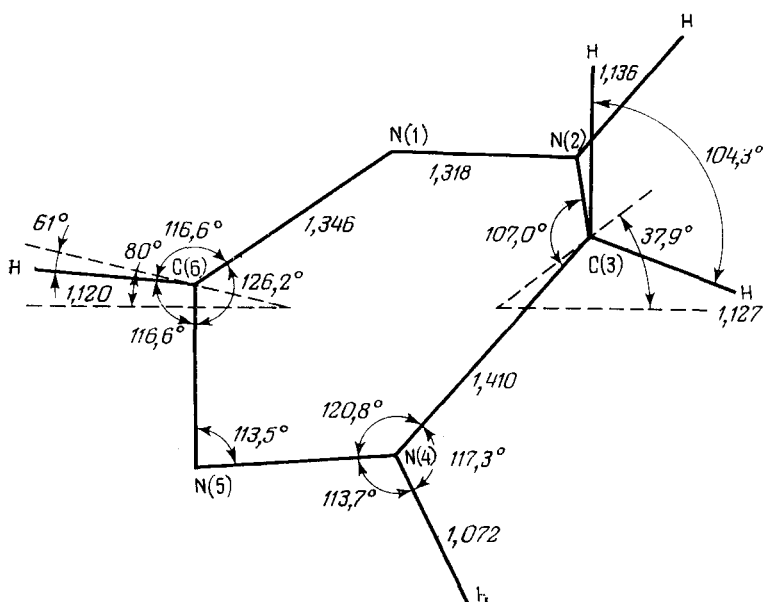
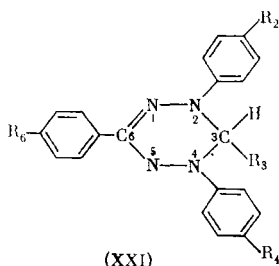


Рис. 3. Пространственное строение модельного вердазильного радикала²¹⁶

взаимодействия (СТВ) $a^N \sim 6$ гс; g -фактор равен 2,0033—2,0036. Введение заместителей в o - и p -положения фенильных колец (IV) приводит к попарной неэквивалентности атомов N; при этом зависимость $a_{2,4}^N$ от свойств заместителей подчиняется уравнению Гаммета, а величины $a_{1,5}^N$ практически не зависят от природы заместителя²². Арилзамещенные вердазины с селективно введенными атомами F, Cl, D, Br дают хорошо разрешенные спектры ЭПР при комнатной температуре. Наблюдаются

ТАБЛИЦА 1

Константы сверхтонкого расщепления вердазилов (гс),
измеренные методом ENDOR⁶²



- а) $R_2 = R_3 = R_4 = R_6 = H$;
б) $R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R_6 = CH_3$;
в) $R_2 = R_4 = CH_3$; $R_3 = R_6 = H$;
г) $R_2 = R_4 = R_6 = CH_3$; $R_3 = H$;
д) $R_2 = R_4 = R_6 = H$; $R_3 = CH_3$

Радикал	a^*N	$a_{2,4-n}^H$	$a_{2,4-o}^H$	$a_{2,4-m}^H \cdot a_{6-o}^H$	$a_{6-n}^{CH_3}$	$a_3^{CH_3}$
(XXIa)	5,79	1,22	1,11	0,42	—	—
(XXIб)	5,67	1,28	1,11	0,42	0,30	—
(XXIв)	5,75	1,29	1,12	0,41	—	—
(XXIг)	5,62	1,29	1,12	0,41	0,30	—
(XXId)	5,60	1,26	1,15	0,42	—	0,97

* По данным ЭПР в 2-метилтетрагидрофуране.

расщепления на протонах в эквивалентных N(2)- и N(4)-фенильных кольцах: $a_o^H = a_n^H = 1,06—1,09$ гс, $a_m^H = 0,41—0,49$ гс¹⁵.

Для многих вердазильных радикалов с алифатическими заместителями измерены по спектрам ЯМР парамагнитные сдвиги относительно диамагнитных лейковердазилов и определены изотропные константы СТБ^{10, 53, 58—61}. Из спектров ЯМР (I) в $CDCl_3$ найдены константы СТБ (в гс) для всех протонов трифенилвердазила⁵³: для протонов N(2)- и N(4)-фенильных колец ($a_n^H = 1,195$, $a_o^H = 1,12$, $a_m^H = 0,425$), для протонов C(6)-фенильного кольца ($a_n^H = 0,31$, $a_o^H = 0,425$, $a_m^H = 0,16$), для C(3)-метиленовых протонов ($a^H = 0,027$)⁵³. В работе⁶² изучены спектры двойного электроно-ядерного резонанса (ENDOR) разбавленных жидких растворов вердазилов; значения констант СТБ с протонами в *о*-, *м*- и *п*-положениях ароматических колец согласуются с измеренными ранее методами ЭПР и ЯМР (табл. 1). Знаки и величины констант СТБ, полученных методом ЯМР, согласуются со спиновыми плотностями, вычисленными из экспериментальных данных с использованием уравнений Мак-Коннелла и Стоуна — Маки^{15, 53}, а также со спиновыми плотностями, полученными квантовохимическими расчетами по Хюккелю и Мак-Лечлану⁵². Для всех моновердазилов константа СТБ с протонами группы CH_2 в положении 3 вердазильного кольца положительна и составляет 0,027—0,031 гс^{15, 58, 62}. Температурная зависимость спектра ЯМР этой группы указывает на инверсию вердазильного кольца^{10, 60}:

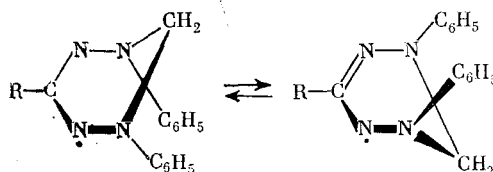
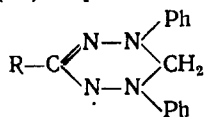
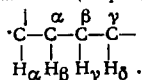


ТАБЛИЦА 2

Изотропные константы СТВ (gc) с протонами в положении 3 в вердазилах^{60*}

R	$a_{H\alpha}$	$a_{H\beta}$	$a_{H\gamma}$	$a_{H\delta}$
H	0,72	—	—	—
CH ₃	—	—2,03	—	—
C(CH ₃) ₃	—	—	0,105	—
CH ₂ CH ₃	—	—1,63	0,168	—
CH(CH ₃) ₂	—	—1,17	0,120	—
CH ₂ C ₆ H ₅	—	—1,34	—	—
CHCH ₂ C ₆ H ₅	—	—1,04	0,124	—
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	—1,50	0,275	0,038
CH ₂ CHCH ₂ C ₆ H ₅	—	—1,63; —1,41	0,260	—
CH ₂ CHCH ₂ C ₆ H ₅	—	—1,57; —1,41	0,282	0,037
CH=CHC ₆ H ₅	—	—0,953	0,832	—

* Положение атома относительно радикального центра таково:



Для вердазилов с алифатическими заместителями в положениях 3 или 6 или в n -положении N-фенильных колец обнаруживается СТВ с протонами, лежащими на больших расстояниях от точки локализации стартовой спиновой плотности (через три — четыре σ -связи) (табл. 2). Закономерности распространения спиновой плотности в вердазильных σ -системах зависят от геометрического строения радикалов^{53, 58–61}.

Динамическая поляризация ядер (ДПЯ) ^{19}F изучена в растворах в присутствии вердазилов. Гетероциклическая группировка вердазилов обладает высокой спиновой плотностью и легко образует комплексы с C_6F_6 , причем существенный вклад в поляризацию вносит контактное взаимодействие^{63, 64}.

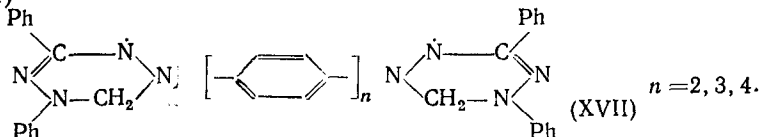
Спектры ЭПР полимеров на основе вердазильных радикалов нехарактерны и обычно состоят из одной или нескольких уширенных линий^{37, 38, 65}.

Спектры ЭПР ди- и тривердазилов^{20, 21, 24} показывают худшее разрешение, чем спектры монорадикалов, что связано в первую очередь с электрон-электронным взаимодействием*. Подробное изучение бис-вердазильных радикалов (V) и (VI) методами ЭПР и ЯМР показало, что константы СТВ на протонах ароматических колец, соединяющих вердазильные части, равны средним константам СТВ соответствующих протонов моновердазила, а зависимость парамагнитных сдвигов от температуры линейна. Отсюда следует, что обменная энергия в бирадикалах вердазила подчиняется соотношению $RT > J > a^N$. В радикалах (XI) при $n=0$ наблюдается расщепление на восьми эквивалентных атомах азотов ($a^N = 2,9 gc$), но при $n=6$ уже наблюдается обычный спектр моновердазила (4 атома N, $a^N = 5,8 gc$). При этом J — энергия обменного взаимодействия изменяется от $J > 6 gc$ ($n=0$) до $J \sim 0$ ($n=6$)²⁴. В разбавленных твердых

* Увеличение размера молекул может приводить также к ухудшению усреднения анизотропного СТВ.

растворах *ди*- и *три*-вердазилов наблюдается дипольное расщепление. Константы дипольного взаимодействия (D) электронов в *ди*-вердазилах составляют 10—55 э в зависимости от строения⁶⁶⁻⁶⁹. Значения D для (V) и (VI) равны соответственно 43,1 и 52,7 эс, откуда найдено среднее расстояние между парамагнитными центрами (равное 8,7 и 8,1 Å).

Изучение спектров ЭПР и магнитной восприимчивости в широком температурном интервале показало, что радикалы (VIII) ($n=4$) и (V) являются бирадикалами с почти вырожденным синглет-триплетным основным состоянием, а трирадикал (VII) — радикал с почти вырожденным основным дублет-квартетным состоянием^{6, 67}. Бирадикалы (IX) и (XVII)



обнаруживают уменьшение парамагнетизма при понижении температуры, что согласно²¹ является результатом обратимого равновесия с соответствующими диамагнитными цвиттер-ионными формами.

Для изучения *ди*-вердазильных радикалов в замороженных твердых растворах (матрицы из толуола или полистирола при 77 К) привлекается также двух- и трехимпульсная ЭПР-спектроскопия⁷⁰. При этом наблюдаются переходы с триплетного уровня (для этих переходов $\Delta M=1$).

Для нахождения параметров тензора g и тензора констант СТВ изучались спектры ЭПР радикала (I) в диамагнитной монокристаллической матрице 2,4,6-трифенилбензола⁷¹. При вращении монокристалла в магнитном поле спектр ЭПР изменяется и обнаруживаются дополнительные расщепления (7 линий), приписываемые радикальным парам и трехчленным радикальным кластерам. Исследования такого рода представляют интерес с точки зрения использования вердазилов в качестве парамагнитного зонда при исследованиях молекулярной подвижности в кристаллах и фазовых переходов.

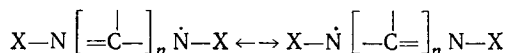
Подобно другим стабильным радикалам, вердазины катализируют орто — пара-конверсию водорода; способность к катализу сильно зависит от магнитного момента и структуры вердазила⁷²⁻⁷⁴.

Особенности поведения магнитной восприимчивости в кристаллических вердазильных радикалах, определяемые обменным взаимодействием электронов, изучены в^{21, 48, 49, 75, 76}. Магнитная восприимчивость вердазилов подчиняется закону Кюри — Вейсса с отрицательными величинами константы θ (для (I) $\theta=-14,6$ К) в широком температурном интервале (300—30 К). Однако ниже 30 К на кривых температурной зависимости восприимчивости имеются максимумы, указывающие на антиферромагнитные взаимодействия (для (I) — при 6,9 К, для (III) — при 12 К). В области температур ниже $T_{\text{макс}}$ происходит уширение линий ЭПР и сдвиг g -фактора, что связывают с магнитными фазовыми переходами. Магнитные свойства радикалов чрезвычайно чувствительны к распределению неспаренного электрона и к способу упаковки молекул в кристалле. Различные магнитные свойства (I) и замещенных триарилвердазилов связаны в основном с различной молекулярной упаковкой радикалов. Как показали Азума и сотр.^{48, 49}, вердазины являются линейными спиновыми системами и служат удобными модельными соединениями для изучения ферромагнитных взаимодействий в стабильных радикалах.

Исследование частотной и температурной зависимости ширины линий ЭПР в твердом (I) позволило получить информацию об обменном и диполь-дипольном взаимодействиях⁷⁷. Ширина линий ЭПР для (I) не за-

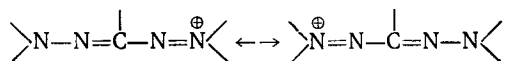
висит от частоты и температуры (в интервале 300—100 К) и приближается к экстремально суженному пределу. Оценены величины частоты спигового обмена (111 Гц) и верхний предел величины дипольного взаимодействия $D=288$ гс⁷⁷. Столь высокая частота спигового обмена связана с сильным межмолекулярным перекрыванием $2p\sigma$ - и $2p\pi$ -орбиталей ароматических колец вердазильного радикала в твердом состоянии.

Согласно⁷⁸, вердазили представляют собой электрически нейтральные полиметиновые цианины общей формулы



в которых CH_2 -мостик соединяет цианиновую цепь в положении *цис* — *цис* с образованием шестичленного цикла. Моновердазили^{2, 9, 22, 79}, а также ди-, три- и поливердазили^{21, 36–45} поглощают в видимой области спектра (400 и 700 нм). В полярных растворителях полосы сдвигаются в красную область, что позволяет отнести их к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам²⁹. Для триарилвердазилов с электронодонорными или электроноакцепторными заместителями наблюдается батохромный сдвиг обеих полос, поскольку при этом происходит увеличение системы сопряжения, стабилизирующее первое возбужденное состояние в большей степени, чем основное, и таким образом понижающее энергию возбуждения независимо от природы заместителя²². Заместитель в С(3)-положении, не входящий в систему сопряжения, вызывает небольшой гипсохромный сдвиг (20—30 нм) длинноволновой полосы поглощения. Для бесцветных лейковердазилов, замещенных в *n*-положении С(6)-фенильного кольца, сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения (~ 330 нм) удовлетворительно коррелирует с σ -константами заместителей Гаммета⁸⁰.

Катионы вердазилов рассматриваются как азацианиновые катионы общей формулы



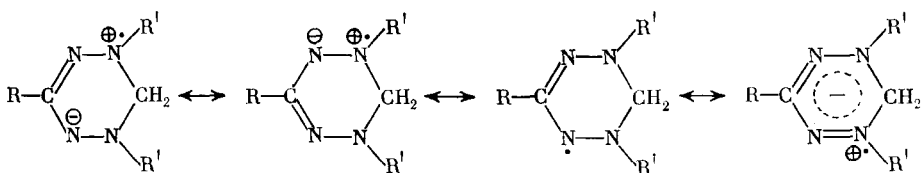
в которых две группы $-CR=$ заменены на $-N=$ ^{22, 78}. Для $\lambda_{\text{макс}}$ катионов триарилвердазилов введение заместителей в С(6)-кольцо приводит к батохромному сдвигу в случае электронодонорных заместителей и к небольшому гипсохромному сдвигу — в случае электроноакцепторных заместителей^{22, 79, 81}: NO_2 (535 нм), Cl (545 нм), H (548 нм), CH_3 (553 нм), ONH_2 (576 нм). Растворы вердазильных радикалов, катионов и лейкооснований подчиняются закону Ламберта — Бэра. Мономерное состояние вердазильных радикалов в растворах доказано также методом ЭПР⁸². Квантовохимические расчеты (МО ЛКАО и ССП МО ЛКАО в приближении ЧПДП)^{52–56} не интерпретируют электронных спектров поглощения вердазилов.

ИК-спектры вердазилов, катионов и лейкооснований изучены подробно^{2, 54, 55, 83–86}. Близость атомных весов С и N вызывает сильное взаимодействие колебаний, поэтому интерпретация линий спектра как колебаний отдельных связей не является достаточно строгой⁵⁴. В ИК-спектре (I) при введении меченного ^{15}N все полосы смещаются в длинноволновую область по сравнению с ^{14}N , что свидетельствует о наличии цепи сопряжения в вердазильной системе⁶. В ИК-спектрах лейкооснований наблюдаются характерные полосы $N-H$ -связей (~ 3300 см⁻¹). Полосы в области 1600 см⁻¹ относят к колебаниям связи С(6)=N(5) в трифенилвердазиле и его лейкоосновании она интенсивна, в катионах слабее (эти полосы накладываются на полосы колебаний фенильных колец, при меченном ^{15}N полосы разделяются⁶). Полоса 1155—1165 см⁻¹, приписываемая ва-

лентным колебаниям —N=N— , характеризует распределение электронной плотности в ядре. Для (I) в этой области наблюдается дублет 1122—1165 см^{-1} , отсутствующий у лейкооснований. Интенсивная полоса 1260 см^{-1} , относящаяся к связи N(5)—C(6)—N(1) ^{54, 55, 83–86}, наблюдается для радикалов и катионов вердазилов и не наблюдается для лейкоформ. Она расположена более высоко, чем у формазанов, имеющих симметричную связь N(2)—C(3)—N(4) ⁸⁷. ИК-спектры вердазилов в общем подтверждают симметричное распределение неспаренного электрона.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Вердазилы относятся к числу наиболее устойчивых свободных радикалов. В кристаллическом виде (I) сохраняется без изменений в течение многих лет. Это связано с сильной делокализацией неспаренного электрона, понижающей энергию основного состояния радикала, и с пространственным экранированием вердазильного кольца, а также может быть объяснено на основе принципа «меростабилизации» свободных радикалов⁸⁸:



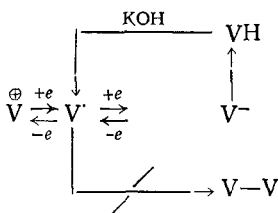
Устойчивость вердазилов в значительной степени определяется способностью заместителя в положении 6 стерически стабилизировать вердазильное кольцо⁶ и изменяется в ряду^{2, 10, 15, 57, 89}.



Введение алкильных или фенильных заместителей в положение 3 повышает стабильность вердазильного радикала^{6, 27}. Лейковердазилы легко дегидрируются другими стабильными радикалами — ДФПГ, три-*трет*-бутилфеноксилом⁹⁰. В реакции с 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом равновесие сдвинуто в сторону (I). Таким образом, по своей стабильности триарилвердазилы значительно превосходят феноксильные и гидразильные радикалы и не уступают сверхстабильным иминоксилам.

1. Электрохимические реакции

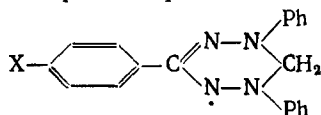
Полярографическое окисление — восстановление замещенных триарилвердазильных радикалов (V^\bullet) в растворах ДМФ, CH_3CN и пропиленкарбоната (ПК) на ртутном капельном электроде протекает обратимо с переносом одного электрона и может быть описано схемой^{91–93}:



Величины потенциалов полувольт окисления и восстановления ($E_{1/2}$) для (II) зависят от характера заместителей (табл. 3). По мере увеличения электронодонорных свойств $E_{1/2}$ окисления — восстановления, как и

ТАБЛИЦА 3

Потенциалы полуволи полярографического окисления—восстановления
триарилвердазилов в пропиленкарбонате и метаноле при 25°^{21,93}



X	Восстановление		Окисление		X	Восстановление		Окисление	
	угловой коэффици- циент, мв	$E_{1/2}$, в	угловой коэффици- циент, мв	$E_{1/2}$, в		угловой коэффици- циент, мв	$E_{1/2}$, в	угловой коэффици- циент, мв	$E_{1/2}$, в
	Пропиленкарбонат					Метанол			
NO ₂	65	—0,68	65	0,305	NO ₂	90	—0,300	55	0,250
Cl	60	—0,72	60	0,235	CO ₂ CH ₃	90	—0,270	65	0,490
CO ₂ CH ₃	70	—0,71	65	0,240	Cl	90	—0,275	65	0,480
H	60	—0,725	70	0,200	H	90	—0,270	65	0,460
CH ₃ O	70	—0,755	75	0,465	CH ₃ O	90	—0,250	60	0,120
CH ₃ O*	80	—0,770	75	0,410	CH ₃ O*	90	—0,250	65	0,070

* 2,6-бис-(4-Метоксифенил)-4-фенилвердазил.

следовало ожидать, сдвигаются в сторону меньших потенциалов. Эффект заместителя хорошо описывается модифицированным управлением Гаммета — Зумана: $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^x - E_{1/2}^0 = \rho_{\pi} \cdot \sigma$. Значения констант реакции, характеризующие поляризуемость электрохимически активной группы, мало зависят от природы растворителя (табл. 4). Однако при переходе к метанолу величина ρ_{π} для реакции восстановления изменяет знак, что свидетельствует о протекании реакции по электрофильному механизму. Видимо, при восстановлении определяющую роль играет кинетика предшествующей протонизации в электродном поле до переноса электронов⁹⁴. Сопоставление значений $E_{1/2}$ окисления — восстановления (I) и водорастворимого вердазила (XIII) (R—D-галактопентаоксиентил), молекулы которого могут образовывать внутримолекулярную водородную связь, показывает, что $E_{1/2}$ окисления в различных растворителях отличаются мало (в пределах изменения потенциала жидкостного соединения между растворителями и водой)⁹⁴. При переходе к $E_{1/2}$ восстановления наблюдается различие между (I) и (XIII). Образование внутримолекулярной водородной связи сопровождается небольшим изменением $E_{1/2}$ (внутримолекулярная протонизация). Так, при переходе от CH₃CN к CH₃OH в случае (XIII) значение $E_{1/2}$ увеличивается на 0,08 в, тогда как для (I) — на 0,51 в^{91, 94}, причем значения $E_{1/2}$ восстановления триарилвердазилов больше зависят от эффектов специфической сольватации, чем от эффектов заместителя. Это, видимо, связано с участием подвижных атомов водорода спиртов в потенциал-определяющей стадии электродного процесса. Действительно, величины $E_{1/2}$ восстановления (I) и (XIII) изменяются симбатно pK_a автопротолиза органических растворителей^{91, 94}. Эти данные указывают на важность учета реакций переноса протона при рассмотрении реакционной способности вердазилов.

Сравнение данных электрохимического изучения стабильных радикалов позволяет качественно оценить их донорно-акцепторные свойства. По восстановительной способности стабильные радикалы можно расположить в следующий ряд активности:

перхлордифенилметил⁹⁵, три-трет-бутилфеноксил⁹⁶,ДФПГ⁹⁷, ди-трет-бутилнитроксид⁹⁸, N-окиси⁹⁹, трифенилметил¹⁰⁰, трифенилвердазил⁹¹.

В этом ряду наиболее сильным донором электрона является трифенилвердазил, который следует рассматривать как основание Льюиса.

ТАБЛИЦА 4

Корреляционные уравнения в химических реакциях с участием вердазилов

X—R *	Реакция или субстрат	T, °C	Растворитель	Константы реакции (параметры заместителей, с которыми они коррелируют)	Соответствующий коэффициент корреляции	Изокинетическая температура **	Ссылки
X—R	электрохимическое окисление	25	ДМФ	1,99 (σ)	0,990	—	91
X—R	то же	25	CH ₃ OH	2,02 (σ)	0,992	—	91
X—R	электрохимическое восстановление	25	ДМФ	1,36 (σ)	0,995	—	91
X—R	то же	25	CH ₃ OH	—0,71 (σ)	0,936	—	91
X—R	ClCH ₂ CO ₂ H	20	C ₂ H ₅ OH	—3,13 (σ), —23,42 ($E_{1/2}$), —0,81 (pK_a)	0,993; 0,989; 0,989	—	90
X—R	то же	20	ДМФ	—2,17 (σ), —16,74 ($E_{1/2}$)	0,994, 0,997	—	90
X—R	PhSH	20	CH ₃ CN	—0,90 (σ), —8,65 ($E_{1/2}$)	0,999, 0,987	363	90
X—R	C(NO ₂) ₄	20	C ₆ H ₁₂	—2,17 (σ), —20,8 ($E_{1/2}$)	0,999, 0,981	—	107
X—R	то же	20	ТГФ	—1,13 (σ), —11,0 ($E_{1/2}$)	0,994, 0,985	—	107
X—R	ГБ	25	ДМФ	—0,31 (σ), —0,23 (σ^+), —2,51 ($E_{1/2}$)	0,977; 0,992; 0,970	—	147
X—R	то же	25	C ₂ H ₅ OH	—0,42 (σ), —0,31 (σ^+), —3,54 ($E_{1/2}$)	0,983; 0,995; 0,992	—	147
X—R	БДН	25	ДМФ	0,23 (σ), 2,96 ($E_{1/2}$)	0,990, 0,991	335	90, 129
X—R	ЭГ	25	ДМФ	0,14 (σ), 1,81 ($E_{1/2}$)	0,994, 0,988	—	90, 129
X—R	БДН	25	C ₂ H ₅ OH	—0,16 (σ^+), 4,81 ($E_{1/2}$)	0,967, 0,960	—	90, 129
X—R	ЭГ	25	C ₂ H ₅ OH	—0,40 (σ^+), 12,36 ($E_{1/2}$)	0,976, 0,963	—	90, 129
X—R	(C ₆ H ₅ CO ₂) ₂	20	пропиленкарбонат	—0,35 (σ), —2,81 ($E_{1/2}$)	0,995, 0,997	370	125
H—R	(n-XC ₆ H ₄ CO ₂) ₂	20	то же	1,17 (σ°), 32,87 ($E_{1/2}$)	0,993, 0,981	—	167
H—R	то же	20	C ₆ H ₆	1,22 (σ°), 34,15 ($E_{1/2}$)	0,995, 0,984	—	167
X—R ⁺	C ₆ H ₅ NHC ₂ H ₅	20	CH ₃ CN	0,37 (σ)	0,976	—	81
H—R ⁺	n-XC ₆ H ₄ NH ₂	20	то же	—5,01 (σ), —5,75 ($E_{1/2}$), 1,86 (pK)	0,967; 0,987; 0,960	—	81
X—R ⁺	ГБ	20	»	0,97 (σ), 9,38 ($E_{1/2}$)	0,993, 0,992	—	162
H—R ⁺	X—ЭГ ***	20	»	—1,21 (σ), —4,82 ($E_{1/2}$)	0,995, 0,953	528	164

* Замещенные в *n*-положении C(6) фенильного кольца триарилвердазильные радикалы (X—R) и их соли (X—R⁺).** Средняя величина изокинетической температуры, определенная различными методами (по зависимостям между E_a и ΔS^\ddagger , $\lg k_2 T_1$ и $\lg k_2 T_2$, ρ и $1/T$ и т. д.).

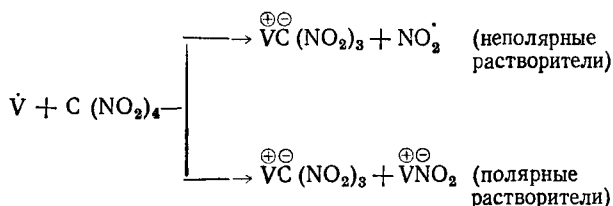
*** 2,6-Диметил-3,5-дикарбэтоксиг-4(X)-1,4-дигидропиридины.

Так, хлорированные трифенилметилы практически инертны к таким сильным электрофилам, как галогены и концентрированная азотная кислота^{5, 101}, феноксины окисляются только под действием сильных окислителей (SbCl_5 и другие металлгалогениды)¹⁰², тогда как (I) или трифенилметильный радикалы практически мгновенно реагируют с галогенами с образованием катионов^{2, 101}.

2. Реакции одноэлектронного переноса

Реакции одноэлектронного переноса играют важную роль в механизме элементарных актов многих органических и биоорганических реакций¹⁰³. Ниже рассмотрены модельные реакции с участием триарилвердазилов и их солей, в которых стадия одноэлектронного переноса четко зафиксирована физико-химическими методами. Вердазины являются одними из наиболее сильных нуклеофильных агентов и в реакциях с электрофилами могут, отдавая электрон, превращаться в стабильные катионы. К таким реакциям относятся взаимодействия (I) с галогенами^{2, 104}, кислотами Льюиса^{2, 21, 79, 105-107}, различными неорганическими окислителями^{2, 108}. При сливании зеленого раствора (I) и окислителей мгновенно образуется фиолетовая соль вердазила. Устойчивость диамагнитных катионов зависит от характера заместителя в радикале, природы окислителя, среды и других условий.

На примере модельной реакции переноса одного электрона с триарилвердазила на тетранитрометан (ТНМ) изучено влияние природы заместителя в (II) и полярности среды на кинетику и механизм реакции¹⁰⁷:



В полярных растворителях (II) реагирует с NO_2^\cdot в клетке растворителя (стехиометрия $[\text{II}]/[\text{ТНМ}] > 1$). Реакция характеризуется сравнительно низкими значениями $E_a = 3-5$ ккал/моль и $\Delta S^\ddagger = -35-20$ э. е. Скорость реакции ($v = k_2[\text{V}^\cdot] \cdot [\text{ТНМ}]$) существенно зависит от полярности и сольватирующей способности растворителя (при переходе от циклогексана к пропиленкарбонату k_2 увеличивается более чем в 10^3 раз). Эффект заместителя в *n*-положении С(6)-фенильного кольца (II) хорошо описывается уравнением Гаммета (табл. 4). Сольватация (II) молекулами тетрагидрофурана¹⁰⁹ приводит к сильному снижению влияния полярных свойств заместителей (табл. 4). Скорости реакции (II) с ТНМ обнаруживают также хорошую связь с полярографическими потенциалами окисления (II) (уравнение Димрота) (табл. 4). Такая связь между кинетическими и термодинамическими параметрами реакции при больших коэффициентах пропорциональности рассматривается как доказательство переноса электрона в стадии, определяющей скорость реакции¹¹⁰.

При взаимодействии (I) с тетрацианэтиленом и хлоранилом, дающими при восстановлении устойчивые анион-радикалы, наблюдается суперпозиция спектров ЭПР (I) и анион-радикала окислителя, причем интенсивность первого со временем падает, а второго нарастает; в электронных спектрах четко наблюдается полоса поглощения соли вердазила^{108, 111}. При достаточном различии донорно-акцепторных свойств свободных радикалов их взаимодействие может осуществляться путем

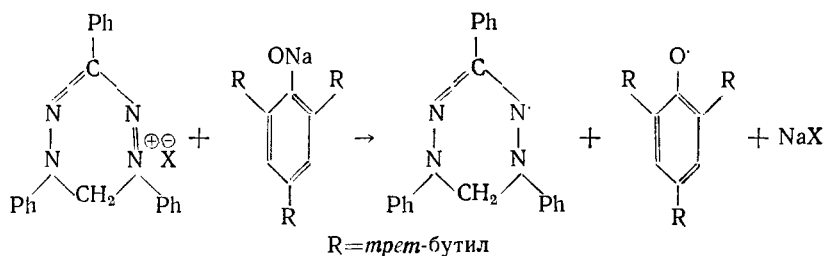
переноса одного электрона и приводит к образованию соответствующих катиона и аниона. Это мы наблюдали в реакции (II) с ацилоксильными радикалами, образующимися при распаде диацилперекисей^{112, 113} (PhCOO^\bullet , $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COO}^\bullet$, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^\bullet$), NO_2 ¹⁰⁷, ацетильными радикалами, образующимися при распаде тетраацетата свинца¹⁰⁸. Радикал (I) рекомбинирует с такими активными радикалами, как $\text{CH}_2\text{Ph}^\bullet$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{SOCH}_3$, радикалами из мономеров^{114–117}, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{CN}$ ¹¹⁸, CH_3^\bullet ¹¹⁹, образуя продукты присоединения — тетразины. Такая рекомбинация позволяет классифицировать CH_3^\bullet и 1-циан-1-метилэтильные радикалы, как нуклеофильные, что совпадает с точкой зрения работы¹²⁰ — галогенсодержащие свободные радикалы и большинство радикалов со свободным электроном, центрированным на атомах O или S, классифицируются в ней как электрофильные, а триэтилстаннильные, метильные, циклогексильные и 1-циан-1-этильные радикалы — как нуклеофильные.

В 1973 г. нами⁹³ была предпринята попытка провести такую же классификацию для стабильных радикалов и обсужден вопрос об одноэлектронном переносе между парой вердазильных радикалов, сильно отличающихся своими донорно-акцепторными свойствами.

Вердазины не реагируют с тритильным радикалом, (но реагируют с $(\text{Ph})_3\text{COO}^\bullet$) ДФПГ, 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидон-1-оксидом, видимо, из-за наличия объемных заместителей в области реакционных центров^{65, 116}. Однако с электрофильными феноксильными радикалами (I) взаимодействует путем одноэлектронного переноса с образованием соответствующих солей^{108, 111, 121, 122}. Скорость реакции замещенных феноксилов с (I) растет с увеличением электроноакцепторной способности заместителя в *п*-положении бензольного кольца, с уменьшением $E_{1/2}$ полярографического восстановления феноксилов и увеличением электронной плотности в *п*-положении феноксила¹¹¹.

Как и моновердазины, *ди*-вердазины легко окисляются кислотами Льюиса, перекисными соединениями, превращаясь в диамагнитные соли. Показано¹²³, что полярографическое окисление (VI) протекает обратимо с последовательным переносом двух электронов. Можно полагать, что окисление *ди*-вердазилов сильными окислителями также протекает путем последовательного одноэлектронного переноса.

В отличие от радикалов соли вердазилов обладают ярко выраженными электроноакцепторными свойствами. Одноэлектронное восстановление вердазилиевых солей является одной из характернейших их реакций, причем ввиду большой устойчивости вердазилов реакция часто останавливается на этой стадии. Соли вердазилов использовались в качестве электрофильных составляющих для подтверждения гипотезы одноэлектронного переноса при взаимодействии двух диамагнитных молекул (с тетраметилпарафенилендиамином, с три-*трет*-бутилфенолятом натрия)^{79, 108, 124}



Возникающий спектр ЭПР соответствует наложению спектров двух радикалов: (I) и три-*трет*-бутилфеноксила. При взаимодействии соли вер-

дазила с лейковердазилами также образуются две молекулы вердазильного радикала^{79, 90}. Если в качестве донора взять металлический К или Na, алкоголяты или феноляты щелочных металлов, реакция с вердазилиевыми солями протекает практически мгновенно¹⁰⁸. В реакции со спиртами соль вердазила восстанавливается до исходного радикала (метанол при этом окисляется до формальдегида)¹²⁵.

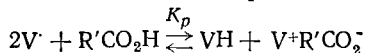
Реакции одноэлектронного переноса к вердазилиевым солям легко протекают при использовании в качестве доноров ароматических и алифатических аминов^{81, 124, 126, 127}. Скорость окисления аминов солями вердазилов практически не зависит от природы противоиона в соли, а также от замены H на D в аминогруппе¹²⁶. Активность аминов определяется как электронными, так и стерическими эффектами; она в значительной мере зависит от нуклеофильности амина. При переходе к алифатическим аминам¹²⁷ скорость окисления вердазилиевых солей увеличивается на 2—4 порядка по сравнению с ароматическими, что обусловлено снижением E_a (при переходе к алифатическим аминам резко увеличивается нуклеофильность). Следует отметить, что в реакциях с аминами выход радикала (II) составляет для PhNR_2' и алифатических аминов ~ 70 —80, для $\text{PhNR}'\text{H} \sim 60$ —70, для $\text{PhNH}_2 \sim 10$ —15% (это связано, видимо, с побочными реакциями солей вердазилов^{2, 18}). Образующийся в элементарном акте переноса электрона катион-радикал амина легко отщепляет протон и превращается в радикал амина, который далее либо реагирует в клетке с (II), либо выходит из клетки, что сопровождается накоплением (II). Скорость окисления анилинов мало чувствительна к электронным эффектам заместителя в соли (табл. 4). Для реакций окисления *n*-замещенных анилинов вердазилиевыми солями наблюдается выполнение корреляционных уравнений Гаммета, Димрота, Бренстеда (табл. 4). Наличие таких корреляций свидетельствует о том, что механизм всех реакций подчиняется общей закономерности, рассматриваемой в настоящее время как одноэлектронный окислительно-восстановительный механизм (SET)^{103, 110}.

Изложенное выше показывает, что вердазильные радикалы могут быть использованы в химии в качестве одноэлектронных восстановителей, а вердазилиевые соли — в качестве одноэлектронных окислителей.

3. Реакции вердазилов с кислотами

Большинство стабильных радикалов реагирует с протонными кислотами; возможность протекания таких реакций в значительной мере определяется нуклеофильными свойствами радикалов. Этим можно объяснить большую устойчивость перфтордиметилнитроксида, ди-(4-нитрофениламинооксила), 3-имидазолинла и порфирексида к неорганическим кислотам¹²⁸. Вердазили как сильнейшие нуклеофилы легко окисляются различными кислотами, причем в зависимости от протонодонорных свойств кислоты наблюдается постепенный переход от протонного и электронного переноса к реакциям гомолитического замещения⁹⁰.

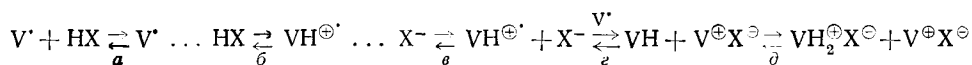
В реакции (II) с карбоновыми кислотами наблюдается равновесное образование катиона и лейкооснования вердазила²:



Состояние равновесия кислотно-основного взаимодействия зависит от донорно-акцепторных свойств реагентов, их структуры и концентрации, природы растворителя и температуры^{90, 129}. При взаимодействии (I) с минеральными (H_2SO_4 , HBr , HNO_3) и сильными органическими кислотами ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$) равновесие сильно сдвинуто в сторону образования продуктов реакции, причем VH окисляется до радикала и

таким образом постепенно превращается в соль². Изучение равновесия (II) с $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ показало¹³⁰, что в зависимости от природы растворителя эффективная константа равновесия зависит от концентрации кислоты в первой степени (спирт), во второй степени (ДМФ) или от концентрации димера кислоты (бензол), причем в зависимости от заместителя в *n*-положении С(6)-фенильного кольца (II) константа равновесия изменяется на несколько порядков^{131, 217}. В спирте и ДМФ константы равновесия хорошо коррелируют с σ -константами заместителей Гаммета и потенциалами полярографического окисления вердазилов (табл. 4). Вердазины выступают в этой реакции в качестве доноров электронов, высокие значения коэффициентов в корреляционных уравнениях свидетельствуют о значительном разделении заряда в активированном комплексе реакции. Эффект растворителя связан, в основном, с изменением протонодонорных свойств кислоты¹²⁹. Между константами диспропорционирования (II) и значениями pK_a кислот наблюдается линейная зависимость (уравнение Бренстеда) (табл. 4). Поскольку процесс ионизации кислот сводится к переносу протона от кислоты к растворителю, а реакция NH с триарилвердазилами представляет, видимо, частичный перенос протона от НК к (II), понятно, что изменения свободных энергий в этих двух процессах связаны. Значения коэффициентов пропорциональности в уравнениях Бренстеда указывают на определяющую роль переноса протона¹³² в реакции (II) с протонными кислотами.

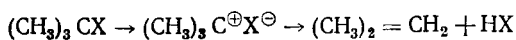
Реакция (II) с протонными кислотами рассматривается как протекающая через ряд последовательных равновесий^{90, 217}. Образование комплексов с водородной связью (а), перенос протона по водородной связи с образованием тесной ионной пары (б), диссоциация ионных пар (в), реакция переноса электрона со свободного вердазильного радикала на протонированный (г) и реакция протонизации образующегося лейкооснования (д):



Константа равновесия б зависит от силы кислоты NH и основания VH^{\oplus} и приближенно может быть оценена величиной $\Delta pK_a = pK_{\text{VH}^{\oplus}} - pK_{\text{NH}}$. Растворитель участвует в процессах а—д как активный донор протона. Электроноакцепторные заместители в вердазине будут понижать основности как V^\bullet , так и VH , при этом равновесия б, в и г будут смещаться влево в сторону исходных реагентов. Термодинамические параметры реакции (II) с кислотами ($\Delta H^0 = -2$ — -5 ккал/моль, $\Delta S^0 = -5$ — -20 э. е.)^{90, 129} соответствуют параметрам реакции переноса протона при взаимодействии аминов с карбоновыми кислотами. В ДМФ для хлоруксусных кислот образуются, видимо, комплексы ионных пар состава 1 : 2, т. е. $[\text{VH}^{\oplus}] \cdot [\text{NH}(\text{X}^{\ominus})]$ (в реакции (II) с карбоновыми кислотами равновесие д, видимо, полностью смещено влево). Сравнение величин pK свободных радикалов показывает, что вердазины являются наиболее основными соединениями: для трифенилфеноксидов $pK \sim 1$, для 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксидов — $5,5 \pm 2$ ¹³³, для (XIII) $\sim 6,2$ ²⁶.

Экспериментальное изучение кинетики диспропорционирования (II) в присутствии карбоновых кислот показало¹³⁴, что скорость реакции определяется стадией переноса электрона со свободного V^\bullet на сольватированный: $v = k_2[\text{V}^\bullet]^2 \cdot [\text{R}'\text{CO}_2\text{H}]$. Реакция с галогенводородами может быть использована для потенциометрического определения вердазила⁶⁵. На этом основано использование триарилвердазилов для изучения кинети-

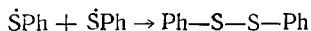
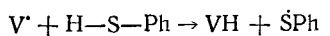
ки ионизации *трет*-бутилгалогенидов в органических растворителях ^{135–140}:



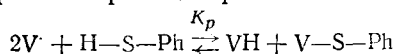
Образующийся галогенводород быстро и количественно реагирует с (II).

Наличие протонизованных силанольных групп на поверхности дисперсного кремнезема вызывает обратимый переход от радикала к катиону вердазила ¹⁴¹.

Взаимодействие триарилвердазилов с тиокислотами (дегидрирование S—H-связи) изучено на примере тиофенолов. В полярных растворителях реакция протекает по схеме ¹⁴²:



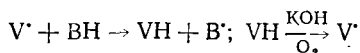
В неполярных растворителях реакция равновесна:



В реакции с тиофенолами триарилвердазины выступают в полярных растворителях как дегидрирующие агенты, а в неполярных еще и как акцепторы свободных радикалов PhS^{\cdot} ^{90, 142}. Скорость реакции дегидрирования тиофенолов ($v = k_2[\text{V}^*]\cdot[\text{PhSH}]$) зависит от природы заместителя в *n*-положении тиофенола и при переходе от незамещенного к замещенным тиофенолам возрастает, что, видимо, обусловлено повышением устойчивости при введении заместителей промежуточно образующихся тиольных радикалов. В реакции с тиофенолами вердазины выступают в качестве доноров электрона, причем эффект заместителя в радикале хорошо описывается уравнением Гаммета (табл. 4) ²¹⁸.

4. Реакции дегидрирования вердазильными радикалами и катионами

Вердазины легко восстанавливаются либо в кислой среде ^{26, 130}, либо при использовании соединений с подвижным водородом, например, гидразина, фенилгидразина ^{2, 80, 90, 143}. Особенностью реакций восстановления триарилвердазинов, как и иминоксидов ²⁵, является то, что для их осуществления необходимо присутствие не только донора электронов, но и донора протонов ^{80, 90}. Лейковердазины легко окисляются кислородом воздуха в радикалы, причем в присутствии щелочей скорость окисления резко увеличивается; таким образом, вердазины можно рассматривать как катализаторы дегидрирования:



Сильным восстановителем (II) является гидразобензол (ГБ). Кинетика реакции изучена детально ¹⁴⁴. Скорость реакции описывается уравнением $v = k_2[\text{V}^*][\text{ГБ}]$ и мало зависит от природы растворителя*; при увеличении электронодонорных свойств радикала скорость возрастает, причем наблюдается корреляция констант скоростей как с σ -константами, так и с электрофильными σ^+ -константами ¹⁴⁷ (табл. 4). Выполняется также корреляция между $\lg k_2$ и потенциалами полярографического окисления вердазинов (табл. 4). Превосходная корреляция констант скорости дегидрирования ГБ с электрофильными константами заместителей и отрицательные значения констант реакции ρ и α в уравнении Димрота указывают на то, что в переходное состояние реакции существенный вклад вносит структура $\text{X}^{\delta-}—\text{H} \cdots \text{C}^+\text{V}^{\cdot}$. Исследования показывают ^{90, 129}, что

* То же наблюдали позже и при дегидрировании тетразинов (II) ^{145, 146}.

(II) легко дегидрируют соединения, обладающие кислыми или слабо основными свойствами.

Радикальная подвижность атома водорода С—Н-связи изучена на примере реакции (II) с 1,4-дигидропиридинами (ДП), которые являются слабыми основаниями¹⁴⁸. ДП служат аналогами биологически активных соединений — коферментов и дигидрокоферментов. Они обладают ярко выраженными электроно- и водорододонорными свойствами и в биологических процессах окисления — восстановления являются переносчиками водорода¹⁴⁸. Кинетика реакции (II) с N-бензил-1,4-дигидроникотинамидом (БДН) и 2,6-диметил-3,5-дикарбэтокси-1,4-дигидропиридином (эфир Ганча, ЭГ) изучена подробно^{90, 129, 149–156}. Скорость реакции описывается уравнением $v = k_2[V^*][ДП]$ и существенно зависит от природы заместителя в 4-положении ДП. Для триарилвердазилов, замещенных в *n*-положении С(6)-фенильного кольца, при переходе от ДМФ к C_2H_5OH наблюдается полное обращение ряда активности (ниже приведены значения k_2 (отн.)):

	бис-CH ₃ O*	CH ₃ O ДМФ, 25°	H	Cl	NO ₂
БДН	1	1,6	1,8	2,2	2,8
ЭГ	1	1,9	2,0	2,2	2,7
		Спирт, 25°			
БДН	2,9	1,7	1,4	1,1	1
ЭГ	5,1	4,3	1,8	1,6	1

Такое необычное поведение вердазильных радикалов связано с увеличением нуклеофильных свойств при переходе от ДМФ к спирту⁹⁰. Константы скоростей реакций в ДМФ (спирте) коррелируют с σ (σ^+)-константами заместителей и потенциалами полярографического восстановления (окисления) радикалов (II) (табл. 4). В ДМФ вердазили (II) выступают как электроноакцепторы, а в спирте — как электронодоноры. Изменение величины ρ и переход ее через ноль наблюдали недавно для реакций отрыва водорода от замещенных толуолов при переходе от метильного к *трет*-бутильному и гептильному радикалам, что авторы также объяснили ростом нуклеофильных свойств радикалов¹⁵⁷.

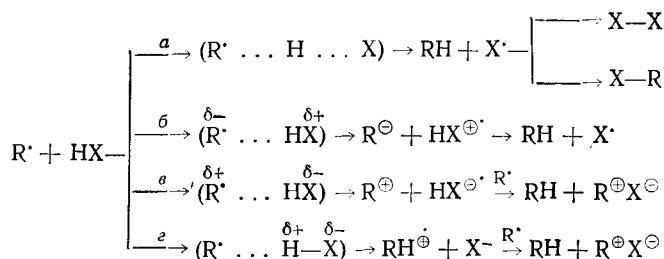
Наблюдаемые небольшие эффекты заместителей в вердазиле объясняются близостью температуры проведения опытов и изокинетической температуры β ¹⁵⁸ (при переходе через β наблюдается обращение активности (II)⁹⁰, табл. 4). Следует подчеркнуть, что изокинетические или изоравновесные зависимости являются одними из наиболее важных характеристик реакций, особенно они необходимы при интерпретации полярных эффектов заместителей, влияние которых на скорости реакций существенно зависит от температуры проведения опытов и от величины β .

Данные по дегидрированию С—Н-связей ДП вердазилами показывают, что в этом случае скорость отрыва водорода ниже, чем в реакции с О—Н- и S—Н-кислотами, а также с ГБ (N—Н-связь). Видимо, для реакций переноса водорода с участием (II) существенное значение имеет полярность разрываемой связи. Можно полагать, что на первых стадиях реакции дегидрирования происходит сольватация (образование Н-связи) радикала (II) молекулой, с которой он далее реагирует. В этом случае образование водородной связи предшествует возникновению активированного комплекса, и такая ассоциация в значительной мере облегчает протекание реакции^{5, 159}. При отрыве водорода от полярных Х—Н-связей возрастающий вклад кулоновского взаимодействия между

* 2,6-бис-(4-Метоксифенил)-4-фенилвердазил.

V^* и $X-H$ приводит к снижению барьера*. В переходном состоянии реакции дегидрирования в зависимости от донорно-акцепторных свойств реагентов может происходить сдвиг электронной плотности и перенос протона по водородной связи¹⁶⁰. Основное влияние на скорость реакции дегидрирования (II) оказывает специфическая сольватация радикалов, влияющая главным образом на исходное состояние. Сольватация активированного комплекса, видимо, незначительна⁹⁰. Для вердазилов, которые являются одними из наиболее устойчивых свободных радикалов, в соответствии с постулатом Хаммонда главную роль должны играть полярные эффекты реагентов и поляризуемость молекулы — донора водорода.

Рассмотрение данных по реакциям отрыва водорода стабильными радикалами позволяет представить эти реакции следующими схемами^{5, 90, 129, 159}:



Эти схемы описывают возможные пути свободно-радикального замещения. Путь a предполагает радикальный отрыв водорода через промежуточное образование симметричного активированного комплекса. Взаимодействие R^{\bullet} с донорами водорода может протекать со значительным разделением заряда в переходном состоянии (b , v и z), причем радикал выступает как акцептор электрона (b), донор электрона (v) и акцептор протона (z) (v и z мало различаются). Выбор пути реакции зависит от донорно-акцепторных свойств реагентов, полярности среды и других условий реакции. В переходное состояние реакций дегидрирования (II) существенный вклад может вносить структура $X^{\delta-}-H^{\delta+} \cdots R^{\bullet} \leftrightarrow X^{\ominus} \cdots HR^{\oplus+}$. Однако, неясно, как связать низкие значения констант реакции (табл. 4) с корреляцией с σ^+ -константами, свидетельствующей о локализации значительного положительного заряда на реакционном центре¹⁶¹.

В возбужденном состоянии (I) легко дегидрирует различные углеводороды, с которыми в обычных условиях он не реагирует²⁹.

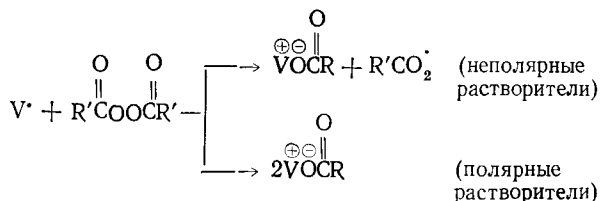
Возможность кислотного катализа радикальных реакций продемонстрирована на примере реакции азотокисей с аминами и диаминами⁵. Большая скорость взаимодействия (II) с кислотами приводит к тому, что кислотный катализ реакций с участием вердазилов осуществляется особенно легко. При этом радикальный путь реакции изменяется на ионный, и скорость реакции сильно увеличивается^{129, 162}. Скорость дегидрирования ДП при переходе от (II) к вердазилиевым солям возрастает в 10^6-10^7 раз^{90, 129, 155, 163}. Заместитель в 4-положении ЭГ существенно влияет на скорость реакции, которая при переходе от $R=H$ к $R=C_6H_5$ изменяется в 10^5 раз¹⁶⁴. В реакции с вердазилиевой солью эффект заместителя в n -положении фенильного кольца в 4-положении ЭГ описывается уравнениями Гаммета и Димрота (табл. 4). Легкость реакции гид-

* В рассматриваемом случае E_a растет в ряду связей $O-H$, $N-H$, $S-H$, $C-H$.

ридного перемещения обусловлена превращением ДП в устойчивую пиридиновую соль ¹⁴⁸. Полученные данные о влиянии заместителя в 4-положении ДП на скорость реакции с (II) и с вердазилиевыми солями находится в хорошем согласии с квантовохимическими расчетами, указывающими, что наиболее реакционноспособным атомом в пиридиновом цикле является углеродный атом в положении 4 ¹⁴⁸. Различные каталитические процессы, протекающие при участии моделей коферментов, также определяются наличием этого углеродного атома. Видимо, остальная часть молекулы — адениновый цикл и фосфатная цепь — лишь облегчают фиксацию на белке. Использование вердазилов для изучения реакций электронного и гидридного переноса с участием ДП может представлять интерес в связи с выяснением причин каталитического действия ферментов, включающих различные коферменты ¹⁴⁸.

5. Реакции вердазилов с перекисными соединениями

Взаимодействие вердазильных радикалов с перекисными соединениями рассматривается как реакция бимолекулярного гомолитического замещения S_{H2} у атома кислорода ¹²⁵. Показано ^{109, 112, 113, 125, 165–169}, что вердазилов легко индуцируют разложение диацильных перекисей:



где $\text{R}' = \text{Ph}$, C_6H_{13} , $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$. Образующийся в неполярных растворителях оксибензоильный радикал PhCO_2^\bullet идентифицирован по продуктам его распада ¹²⁵. Соли вердазилов $\text{V}^{\oplus}\text{O}_2\text{CR}'$ мало устойчивы и претерпевают дальнейшие превращения, связанные с размыканием вердазильного кольца и с образованием формазанов ¹²⁵. Скорость реакции (II) с диацилперекисями описывается уравнением второго порядка $v = k_2[\text{V}^\bullet][\text{Перекись}]$, причем стехиометрия реакции составляет $[\text{II}]/[\text{Перекись}] = 1:1$ в неполярных растворителях (это позволило рекомендовать (I) как аналитический реагент для определения низких концентраций перекиси бензоила (ПБ) ¹⁷⁰) и $\sim 2:1$ в полярных растворителях ^{165, 166}, что связано с устойчивостью радикала $\text{R}'\text{CO}_2^\bullet$. Термическое разложение диацилперекисей происходит с заметной скоростью лишь при повышенных температурах ($70\text{--}80^\circ\text{C}$). Так, для ПБ в бензоле при 30° $k_1 = 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$, $E_a = 30 \text{ ккал/моль}$ ¹⁷¹; индуцированное (II) разложение ПБ протекает в $\sim 10^9$ раз быстрее, что обусловлено резким снижением E_a до $5\text{--}8 \text{ ккал/моль}$.

Скорость окисления вердазилов ПБ мало зависит от природы растворителя, причем изменения скорости связаны не с влиянием полярности среды, а обусловлены специфической сольватацией (II). Относительно низкие значения $\Delta S^\ddagger = -(29\text{--}33) \text{ э. е.}$ указывают на образование довольно упорядоченного переходного состояния. В спиртовой среде реакция с ПБ приводит к регенерации (I) ¹⁷², что связано со взаимодействием продуктов реакции — вердазилиевых солей с молекулами спирта, причем щелочи (KOH) сильно ускоряют процесс ¹²⁵.

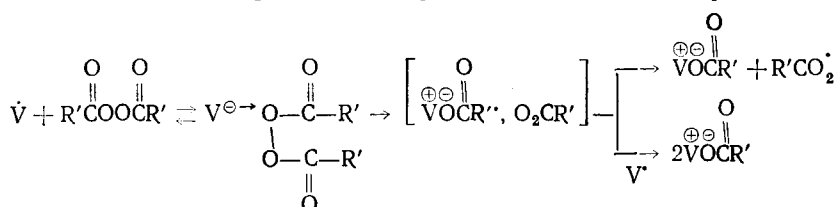
Скорость реакции (II) с диацилперекисями мало зависит от природы заместителя в С(6)-фенильном кольце (II) и увеличивается с ростом электронодонорных свойств заместителей. Выполнение корреляционных уравнений Гаммета и Димрота, наличие изокINETической зависимости

(табл. 4) свидетельствуют о едином механизме окисления для всех вердазильных радикалов.

С увеличением электроноакцепторных свойств заместителей в ПБ (т. е. с ростом электрофильности перекисного кислорода) скорость реакции возрастает, причем эффект заместителя описывается уравнением Тафта (что связано, видимо, с атакой на перекисный, а не на карбонильный атом кислорода) (табл. 4). Скорости реакций замещенных ПБ с радикалами (II) хорошо коррелируют с $E_{1/2}$ восстановления перекисей¹⁷³. Обращают на себя внимание высокие значения α в уравнении Димрота, равные ~ 30 (табл. 4).

Специальными опытами было установлено, что молекулярная перегруппировка перекиси — карбокси-инверсия протекает очень медленно и не влияет на скорость изучаемой реакции с вердазилами¹⁷⁴.

На основании полученных результатов предложена следующая схема взаимодействия вердазильных радикалов с диацилперекисями¹²⁵:



В стадии, определяющей скорость реакции, (II) атакует перекисный кислород. Опыты с ПБ, меченной атомами ^{18}O по карбонильной группе, показывают, что атака триалкилстанильных и трифенилметильных радикалов также идет по перекисному кислороду¹²⁰. С этим согласуются и квантовохимические расчеты, указывающие на наличие дефицита электронной плотности на перекисной связи¹⁷⁵. Слабое влияние полярности среды, низкие значения констант реакции ρ в уравнениях Гаммета и Тафта могут указывать на образование малополярного переходного состояния этой реакции, т. е. лимитирующей стадией является образование комплекса, а перенос электрона происходит в последующих быстрых стадиях. В малополярных растворителях образующаяся ион-радикальная пара неустойчива и подвергается дальнейшим превращениям, а в полярных и стабилизирующих $R'\text{CO}_2^{\cdot}$ растворителях $R'\text{CO}_2^{\cdot}$ реагирует со второй молекулой вердазила.

Необходимо отметить, что для реакций окисления аминов органическими перекисями достаточно хорошо обоснован механизм с переносом электрона в лимитирующей стадии (SET)^{174, 176}. Доказательством этого механизма по мнению авторов является существование корреляционных зависимостей типа Гаммета, Тафта, Димрота, а также корреляций констант скоростей с потенциалами ионизации и сродством к электрону. Между тем реакции свободных радикалов с перекисями могут протекать либо как гомолитическое замещение, либо как перенос электрона; резкой границы между ними провести нельзя. При образовании комплекса структура с разделением заряда, степень которого определяется донорно-акцепторными свойствами реагентов и другими условиями реакции, может вносить значительный вклад в переходное состояние. Во многих случаях реакции предшествует образование рыхлого комплекса между реагентами, а лимитирующей стадией является электронный перенос¹⁷⁷. Слабое влияние ϵ среды может наблюдаться в том случае, когда значение энергии переходного состояния находится ближе к исходному, чем к конечному по координате реакции состоянию. При этом структура переходного состояния подобна структуре исходных соединений, и поляр-

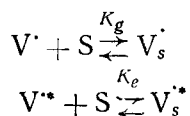
ные эффекты среды согласно постулату Хаммонда играют малую роль.

Надо отметить, что ни продукты реакции, ни эффекты полярности растворителя¹⁷⁷ ни существование различных корреляционных уравнений, ни величины коэффициентов в этих уравнениях¹⁶⁷ не могут служить исключительным признаком реакций, протекающих по механизму одно-электронного переноса и не позволяют сделать выбор механизма.

6. Комплексообразование

Известно^{5, 178}, что растворитель может оказывать существенное влияние на кинетику и механизм радикальных жидкофазных реакций, что связывается в основном с его способностью образовывать Н-, π - или n -комплексы. Как правило, комплексообразование стабильных радикалов с молекулами растворителя* приводит к значительному снижению их реакционной способности. Наблюдаемая на опыте эффективная константа скорости выражается сложной комбинацией констант скоростей реакций несольватированных и сольватированных молекул, констант равновесия реакций комплексообразования и координационных чисел сольвата^{5, 178}. Образование π -комплексов хорошо известно для многих стабильных радикалов⁵. Для триарилвердазильных в реакциях дегидрирования ГВ¹⁴⁴ и дигидропиридинов^{90, 156}, в реакциях с ПБ¹⁶⁵ и с перекисью лаурилы¹⁰⁹ наблюдается значительное снижение скорости реакции при переходе от углеводородов к π - и n -донорным растворителям.

При проведении реакций в смешанных растворителях спектральным и кинетическим методом изучены образование π - и n -комплексов трифенилвердазила и кинетические проявления такого комплексообразования^{109, 156, 169, 179}. Для (I), как и для других стабильных радикалов^{5, 178} существенной оказывается ассоциация лишь с одной молекулой комплексообразующего растворителя. Константы скорости сольватированных радикалов (I) оказываются на 1—2 порядка ниже, чем несольватированных^{109, 156, 169}. С увеличением концентрации π - и n -донорных растворителей в смеси происходит симбатное увеличение E_a ^{90, 109} (что может быть связано с необходимостью разрыва комплексов радикал — растворитель) и ΔS^\ddagger (десольватация, предшествующая образованию переходного состояния, приводит к разупорядочению системы^{5, 178}). Образование π -комплексов (I) в ароматических растворителях сопровождается bathochromным сдвигом $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосы поглощения и уменьшением коэффициентов молярного погашения λ_{\max} по сравнению со спектрами, снятыми в гексане^{156, 169}. Из спектров поглощения (I) в смешанных растворителях можно определить термодинамические константы образования комплексов, а также разность энергий связи комплекса в основном и возбужденном состоянии¹⁰⁸: $\Delta H_g - \Delta H_e = h(\nu_0 - \nu_s)$, где ν_0 и ν_s — частоты максимумов электронных полос (I) в гексане и сольватирующем растворителе, а также константы равновесия сольватации (I) в основном и возбужденном состоянии:



где K_g и K_e — константы равновесия сольватации (I) в основном и возбужденном состояниях, а S — растворитель. π -Комплексообразование (I) с C_6H_6 и пиридином вызывает красный сдвиг; $\Delta H_e - \Delta H_g$ составляет в бензоле 2,4 ккал/моль, в пиридине 4,0 ккал/моль^{156, 169}, т. е. прочность

* Растворение любого вещества В в принципе сопровождается сольватацией и образованием сольватного комплекса среднего состава $V_{\text{TB}} + nS \rightleftharpoons BS_n$.

ТАБЛИЦА 5

Термодинамические параметры комплексов стабильных радикалов
с органическими растворителями²¹⁹

Растворитель	$K_{25^\circ}^*$, л/моль	$-\Delta H^\circ$, ккал/моль	$-\Delta S^\circ$, э. е.	ΔG° , ккал/моль
<i>трет</i> -Бутилмезитилнитроксид ¹⁸¹				
Бензол	0,14	5,8	23,6	1,2
Хлорбензол	0,18	3,5	15,2	1,0
Бромбензол	0,22	2,2	10,5	0,9
Стирол	0,15	1,5	8,7	1,1
Метилметакрилат	0,18	4,4	18,1	1,0
Метилакрилат	0,45	10,9	38,1	0,5
Метилакрилонитрил	0,15	7,1	27,6	1,1
Трифенилвердазил ^{155, 169}				
Бензол	0,26	1,5	7,7	0,8
Анизол	0,45	0,9	4,7	0,5
Пиридин	0,41	2,6	10,7	0,6
Феноксилы ¹⁸²				
Нитробензол **	0,37	1,6	7,3	0,6
Нитробензол ***	0,81	1,4	5,0	0,1
Нитробензол ****	1,0	2,5	8,3	0
Дианизилазотокись ¹⁸³				
Бензол	0,15	6,2	24,6	1,1

* При изоравновесной температуре $\beta=283$ К, $\ln K_p=1,0\pm 0,4$, что не позволяет достаточно строго судить об изоравновесности¹⁸³.

** 2,4,6-Три-*трет*-бутилфеноксил.

*** 2,6-Ди-*трет*-бутил-4-фенилфеноксил.

**** Гальвиноксил.

π -комплекса возбужденного (I) в бензоле на 2,4, а в пиридине на 4,0 ккал/моль превышает прочность π -комплекса в основном состоянии. При фотовозбуждении (I) возрастают константа равновесия сольватации в возбужденном состоянии ($\ln K_e/K_g=(\Delta H_e-\Delta H_g)/RT$)¹⁸⁰ и дипольный момент ($\sim 9 D$)²⁹.

Поскольку исходное состояние в радикальных реакциях часто сольватировано в большей степени, чем переходное, возрастание сольватации приводит к росту E_a и снижению экзотермичности процесса^{109, 156, 169}. Сольватация приводит также к снижению электрофильных или нуклеофильных свойств радикалов и к снижению роли полярных влияний^{90, 107, 178}.

В табл. 5 приведены термодинамические параметры комплексообразования (I) и других стабильных радикалов в π -донорных растворителях (константы равновесия сольватации определялись из хроматографических¹⁸¹, кинетических¹⁸² и спектральных данных¹⁸³). Наблюдается симбатность в изменениях энтальпии и энтропии реакций комплексообразования — чем выше теплота образования комплекса, тем ниже значение ΔS° . Наиболее стабилен комплекс *трет*-бутилмезитилнитроксида с метилакрилатом. Зависимость ΔH° от ΔS° реакций π -комплексообразования стабильных радикалов (14 комплексов) хорошо описывается уравнением²¹⁹

$$\Delta H^\circ = 0,283\Delta S^\circ - 0,535 \quad (r = 0,992, s_0 = 0,377).$$

Изоравновесная температура β равна 283 К. Свободные энергии образования комплексов изменяются сравнительно мало ($\Delta G^\circ = 0,8 \pm \pm 0,4$ ккал/моль), что связано с близостью температуры проведения опы-

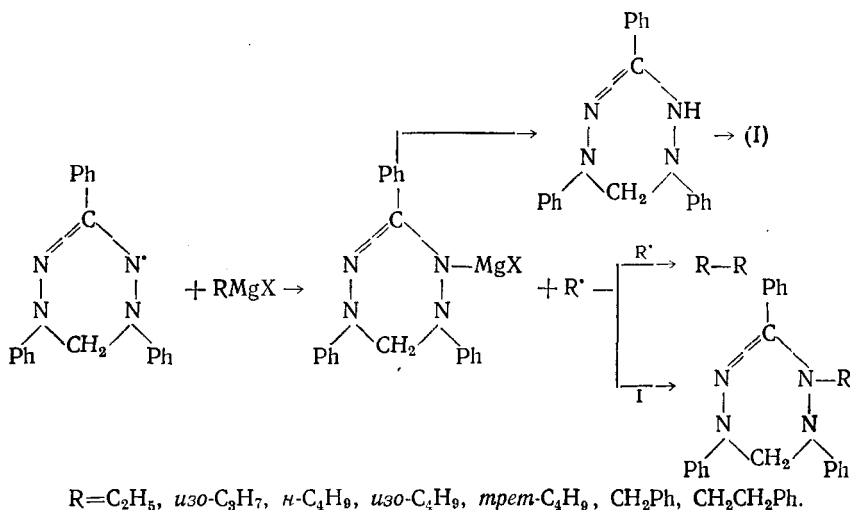
тов к β . Можно полагать, что линейная зависимость ΔH^0 от ΔS^0 является характерной особенностью термодинамики реакций образования не только комплексов донорно-акцепторного типа¹⁸⁴, но и других, близких по строению и составу.

Выяснение природы комплексов радикалов с молекулами органических растворителей имеет существенное значение для теории реакционной способности. Для некоторых радикалов, в частности ДФПГ и феноксилов¹⁷⁸, обнаружено, что СТВ в спектрах ЭПР зависит от природы растворителя. Это указывает на частичный перенос электрона при комплексообразовании. Для (I) изменений константы СТВ в донорных растворителях практически не обнаружено^{90, 109, 156}. Существенную роль в образовании комплексов радикалов с молекулами растворителей могут играть специфические межмолекулярные взаимодействия — ван-дер-ваальсовы, диполь-дипольные и поляризационные силы¹⁸⁵. При образовании π -комплекса радикала с молекулами растворителя происходит перекрывание π -орбиталей радикала и лиганда, что приводит к парамагнитным сдвигам линий ЯМР, изменению времен релаксации T_1 и T_2 ядер лигандов и обуславливает динамическую поляризацию ядер (ДПЯ)⁵. Исследования ДПЯ ряда радикалов в донорных растворителях показали, что степень переноса неспаренного электрона в π -комплексе невелика^{5, 178}. Для вердазилов при изучении ДПЯ найден большой вклад контактного взаимодействия в поляризацию ядер, что связано с высокой спиновой плотностью вердазильного кольца^{63, 64}. Наличие спиновой плотности на лиганде вызывает либо спиновую поляризацию связей C—H, либо распространяется по механизму сверхсопряжения.

Пространственная ориентация радикала и лиганда весьма существенна для делокализации неспаренного электрона. Ориентации комплексов радикалов с молекулами растворителя подчиняются статистическому распределению¹⁸⁶. Наиболее стабильная конфигурация в этом распределении не является оптимальной ни с точки зрения переноса заряда, ни предреакционного комплекса. Реакции внутри π -комплекса не происходит. Это было показано Расселом в реакциях хлорирования, а также Бучаченко и сотр.¹⁸⁷ в реакции отрыва водорода от этилбензола N-окисным радикалом.

7. Реакции вердазилов с металлоорганическими соединениями

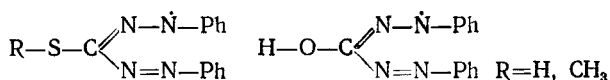
Киношита и сотр.^{40, 43} показали, что при иницировании анионной полимеризации виниловых мономеров, содержащих структуру вердазила, реактивами Гриньяра, алкиллитиевыми соединениями, Na-нафталином образуются полимеры, которые содержат структуру тетразина. Предполагается, что реакции триарилвердазилов с литийорганическими соединениями (EtLi , BuLi), органоалюминиевыми соединениями ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{трет-С}_4\text{H}_9)_3$ или реактивами Гриньяра (этил-, изопропил- или бутилмагниевые бромиды, бензилмагнийхлорид) протекают через промежуточное образование металлической соли вердазила и рассматриваются как свободно-радикальное замещение у атома азота^{188–191}. Для магниорганических соединений, например, на основании анализа продуктов реакции предложена следующая схема взаимодействия с (I):



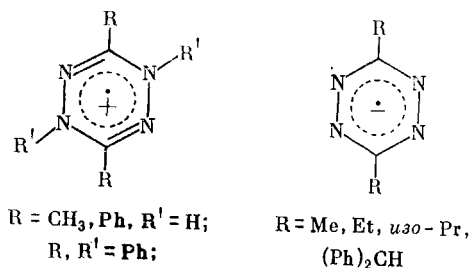
Металлические соли вердазила (I) неустойчивы и легко гидролизуются с образованием лейкооснований, окисляющихся в (I).

V. ИОН-РАДИКАЛЫ ТЕТРАЗИНОВ, ТЕТРААЗАПЕНТЕНИЛЬНЫЕ, ТЕТРАЗОЛИНИЛЬНЫЕ И ФОТОТЕТРАЗОЛИНИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

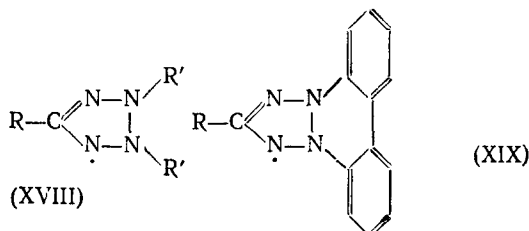
Циклические соединения с четырьмя атомами азота — тетразины, тетразолиевые соли, а также их линейные аналоги — формазаны, тетраазапентенилы, весьма склонны к образованию радикальных структур в связи с возможностью сильной делокализации неспаренного электрона, понижающей энергию основного состояния системы. Так, диоксано-вые растворы дитизонатных и дифенилкарбазонатных комплексов меди легко образуют устойчивые (выдерживающие кипячение) радикалы. Спектры ЭПР указывают на взаимодействие ($a^N \sim 6 \text{ гс}$) с четырьмя эквивалентными атомами азота¹⁹²:



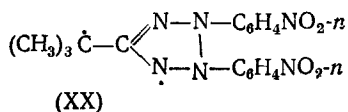
Система *симм*-тетразин/1,4-дигидро-*симм*-тетразин является окислительно-восстановительной (как система хинон/гидрохинон) и легко образует радикалы¹⁹³⁻¹⁹⁵. Одноэлектронное окисление 1,4-дигидро-*симм*-тетразинов приводит к относительно устойчивым катион-радикалам. Константы СТВ составляют $a_{1,5}^N = 7,4-8,0 \text{ гс}$, $a_{2,4}^N = 3,4-4,5 \text{ гс}$ в зависимости от заместителей. При восстановлении *симм*-тетразинов щелочными металлами образуются довольно устойчивые анион-радикалы:



Первые устойчивые тетразолинильные (XVIII) и фототетразолинильные (XIX) радикалы синтезированы Куном и сотр.¹⁹⁶:

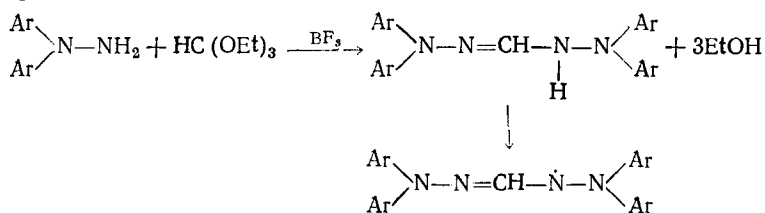


Трифенилтетразолинильный радикал устойчив на воздухе; его спектр ЭПР указывает на взаимодействие неспаренного электрона с двумя парно эквивалентными атомами азота ($a_{2,3}^{\text{N}}=7,5$ гс, $a_{1,4}^{\text{N}}=5,6$ гс). Радикалы легко получают при восстановлении тетразолиевых и фототетразолиевых солей, при гомолитическом отрыве водорода от формазанов или окислении их в тетразолиевые соли¹⁹⁷⁻¹⁹⁹. Внутримолекулярная электрохимическая циклизация формазанов в тетразолиевые соли протекает через промежуточное образование катион-радикалов²⁰⁰. Доказано, что тетразолиевые радикалы, образующиеся при окислении формазанов, восстановлении тетразолиевых солей, диспропорционировании смеси формазана и соли, а также при гомолитическом отрыве водорода от формазанов, имеют циклическое строение²⁰¹. В кристаллическом виде выделен лишь один устойчивый тетразолинильный радикал (XX)²⁰²:



Изучение магнитной восприимчивости (XX) показало¹⁹⁸, что в растворе он находится в мономерной форме. Устойчивость тетразолинильных радикалов растет с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей в N-фенильных кольцах, причем как для тетразолинильных, так и для фототетразолинильных радикалов $a_{2,3}^{\text{N}} > a_{1,4}^{\text{N}}$.

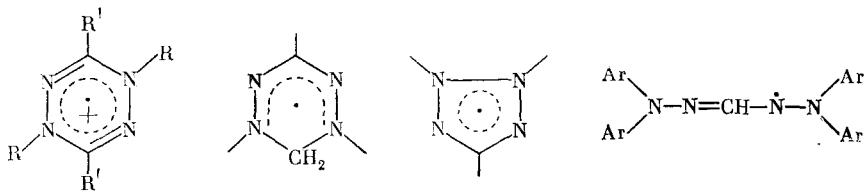
Кроме циклических радикалов с четырьмя атомами N, известны и их линейные аналоги — тетраазапентенильные радикалы²⁰³⁻²⁰⁵. Они получают путем окисления кислородом, окисью серебра или двуокисью свинца продуктов конденсации ортомуравьиного эфира с несимметричным гидразином:



Эти радикалы имеют голубовато-зеленую окраску ($\lambda_{\text{макс}}=600-700$ нм); они значительно менее устойчивы, чем их циклические аналоги. Некоторые из них, например, 1,1,5,5-тетрафенил-1,2,4,5-тетраазапентенил, устойчивы и в кристаллическом виде сохраняются неделями. В растворе тетраазапентенилы мономерны и подчиняются закону Ламберта — Бэра.

Сравнение спектров ЭПР вердазилов, ион-радикалов тетразинов, тетразолинильных радикалов и тетраазапентенилов иллюстрирует су-

шественное влияние делокализации неспаренного электрона на стабильность радикалов. Все эти радикалы и ион-радикалы имеют семь π -электронов и незначительную спиновую плотность на атомах углерода кольца.



Преобладающая спиновая плотность находится на конечных атомах азота гидразидинильной системы⁶: $a_{1,5}^N/a_{2,4}^N$ составляет ~ 1 для вердазилов, $\sim 1,7$ для тетраазапентенилов, ~ 2 для катион-радикалов тетразинов; $a_{2,3}^N/a_{1,4}^N$ равно $\sim 1,3$ для тетразолинилов, ~ 2 — для фототетразолинилов. Электроноакцепторные заместители в фенильных кольцах частично оттягивают электронную плотность с центрального кольца, способствуя эквивалентности атомов N; при этом устойчивость тетразолинилов и фототетразолинилов повышается,

VI. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Бурное развитие химии вердазилов связано с той важной ролью, которую они играют в решении различных теоретических и практических проблем.

Вердазины оказались удобными объектами для решения многих задач теоретической химии (установление механизма элементарных химических реакций, установление связи между реакционной способностью и структурой реагентов, изучение закономерности распространения π - и σ -электронной спиновой плотности, межмолекулярных взаимодействий, слабых обменных взаимодействий электронов, ферромагнитных взаимодействий и т. д.). Во многих случаях на примере вердазилов удалось выяснить влияние полярности растворителя, π - и π -комплексообразования, водородных связей на кинетику радикальных жидкофазных реакций. Показана важная роль полярных факторов (и величины изокинетической температуры в их интерпретации) в кинетике и механизме гомолитических реакций. Вердазины являются удобными спиновыми метками для изучения динамической структуры полимеров в растворах; ди- и тривердазины используются для исследования структуры и молекулярных движений в изотропных и жидкокристаллических растворах^{206, 207}. Это представляет интерес для структурной химии, поскольку дает возможность определить число неспаренных электронов и среднее расстояние между ними.

Благодаря открытию методов синтеза вердазилов без затрагивания свободной валентности возможно получение спин-меченых соединений, что делает перспективным использование вердазилов в молекулярной биологии, биофизике, физико-химии полимеров, для синтеза спин-меченых лекарственных препаратов и моделей физиологически активных соединений и для изучения механизма их действия методом ЭПР.

В аналитической химии вердазины могут использоваться в качестве индикаторов²¹⁷. Ввиду чрезвычайной устойчивости, доступности и 100%-ности содержания радикала перспективно применение вердазилов в качестве стандарта при количественных измерениях методом ЭПР (процентное содержание ДФПГ, например, сильно изменяется со временем²⁰⁸). Возможность использования вердазилов в лазерной технике

изучена в ²⁰⁹. Являясь устойчивым в широкой области изменения потенциалов (~ 1 в), трифенилвердазил может быть использован в качестве «ловушки» короткоживущих радикалов, получаемых в электродных реакциях (ДФПГ, например, электрохимически стабилен лишь в области $\sim 0,3$ в ⁹⁷).

Походенко и сотр. ²¹⁰ недавно показали, что в реакции переноса электрона между парой стабильных радикалов, один из которых — трифенилвердазил, наблюдается возникновение э. д. с. (от десятых до единиц вольт). Создание обратимых гальванических элементов на основе стабильных радикалов или их ионов ²¹¹ представляет значительный научный и практический интерес.

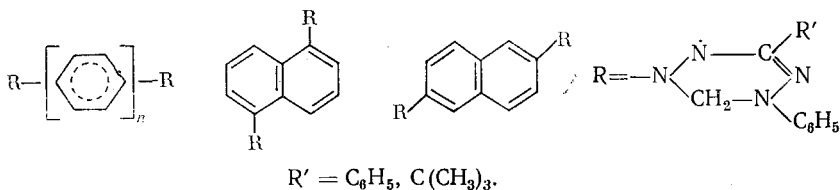
Перспективно использование вердазилов в качестве красителей. В отличие от ДФПГ, вердазилы равномерно окрашивают ткани, что позволило использовать их для исследования износа трикотажных материалов ²¹². Способность вердазилов окрашивать полимерные материалы может оказаться полезной для изучения механодеструкции полимеров методом ЭПР.

Вердазилы реагируют со многими соединениями — источниками свободных радикалов: перекисями, гидроперекисями, соединениями переходных металлов. Свойства вердазилов как акцепторов свободных радикалов позволяют исследовать клеточные эффекты при распаде инициаторов радикальной полимеризации, зависимость выхода радикалов от природы растворителя. Способность вердазилов, реагируя с активными радикалами, обрывать кинетические цепи, позволяет применять их в качестве ингибиторов автоокисления и радикальной полимеризации. Так, полимеризация стирола в присутствии трифенилвердазила (1 : 30000) сильно снижается, а автоокисление бензальдегида при 20° подавляется полностью ². Водорастворимые вердазилы ингибируют разложение H_2O_2 , инициируемое катализой или платиновой чернью ²⁸. Вердазилы эффективно ингибируют полимеризацию не только стирола, но и других мономеров — метилметакрилата, акрилонитрила, винилхлорида и винилацетата. В присутствии (I) полимеризация полностью подавляется, а после его израсходования протекает с такой же скоростью, как и без добавок ингибитора. Период индукции при одинаковой начальной концентрации инициатора линейно возрастает с ростом концентрации (I). Это свидетельствует о том, что (I) в отличие от алифатических азотокисей не вступает в побочные реакции. Линейная зависимость периода индукции от концентрации вердазила свидетельствует о том, что эти радикалы слабо инициируют образование кинетических цепей ¹¹⁵. Период ингибирования вердазилами можно измерить спектроскопически и, таким образом, вердазилы можно использовать для определения скорости инициирования. В отличие от гидроксиламинов, лейковердазилы не влияют на период индукции, но эффективно тормозят полимеризацию. На примере инициированной азодиизобутиронитрилом полимеризации олигоуретанакрилата сравнили активность различных ингибиторов радикальной полимеризации. Мощными ингибиторами являются моно- и ди-вердазильные радикалы ^{213, 214}. Высокая эффективность, простота синтеза, доступность сырья, а также возможность визуального контроля за концентрацией радикала позволили рекомендовать трифенилвердазил в качестве перспективного стабилизатора при производстве, хранении и переработке многих олигомерных и мономерных соединений ²¹⁴.

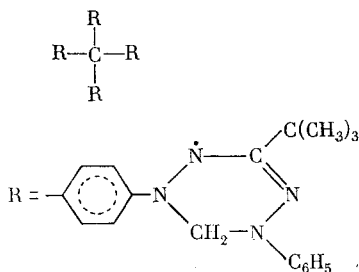
Большой интерес к новым полупроводниковым материалам стимулировал развитие работ в области полимеров со стабильными радикалами в основной или боковых цепях. Полимеры с вердазильными радикалами (молекулярные веса 2300—4800), а также олигомеры, содержащие вер-

дазилов в полимерной матрице, представляют интерес с точки зрения их электрических свойств, радикальных реакций и практического использования в качестве антиоксидантов, редокс-индикаторов и катализаторов некоторых окислительно-восстановительных реакций^{36-45, 115-117, 215}.

За время подготовки рукописи в печать опубликован ряд работ, посвященных исследованию химии вердазиловых радикалов. Синтезированы новые вердазиловы, содержащие в положении 1 формазанной группировки гетероароматические заместители^{220, 221}, триарилвердазиловы радикалы с перфторфенильными заместителями²²². Исходя из соответствующих диформазанов или моновердазилов, с использованием 1-циан-1-метилэтильной группы как защитной получены новые дирадикалы вердазила²²³:



Нойгебауэр и сотр.²²⁴ недавно получили хорошо растворимый в органических растворителях тетравердазил (XXI):



Для изучения особенностей распределения спиновой плотности и взаимодействий с переносом заряда получены 4-вердазил [2, 2] парациклофаны²²⁵. В работах²²⁶⁻²²⁸ изучены магнитные свойства, спектры ENDOR и особенности межмолекулярных взаимодействий вердазилов с C_6H_6 и CCl_4 .

Дальнейшее развитие получили исследования химических свойств вердазилов. Обнаружено²²⁹, что трифенилвердазил катализирует темную реакцию полимеризации PI_3 в гексане, образует комплексы с молекулярным кислородом²³⁰, разлагает надкислоты²³¹. Трифенилвердазил обратимо взаимодействует с гидрохиноном²³², а в реакции с бромдицианметаном образует дициандиазирин²³³. Регенерация вердазилов в реакции с перекисными соединениями, открытая Ярмолуком¹²⁵, изучена в работах^{234, 235}. Исследовано влияние состава бинарных растворов на кинетику химических реакций с участием вердазилов²³⁶⁻²³⁸. В работах^{239, 240} изучены окислительно-восстановительные реакции вердазилов. Проведенные методом ЧПДП с полной оптимизацией геометрии квантовохимические расчеты вердазиловых радикалов, ионов и лейкосоединений, позволившие рассчитать их электронное и пространственное строение, могут служить основанием для понимания и предсказания химических свойств и реакционной способности этих соединений^{241, 242}.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kuhn, H. Trischmann, *Angew. Chem.*, **75**, 294 (1963).
2. R. Kuhn, H. Trischmann, *Monatsh.*, **95**, 457 (1964).
3. R. Kuhn, H. Trischmann, *Франц. пат.* 1385715 (1965); *С. А.*, **63**, 8384 (1965).

4. A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, Acad. Press, London, 1968.
5. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», М., 1973.
6. F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.*, **85**, 485 (1973).
7. A. W. Nineham, *Chem. Rev.*, **55**, 355 (1955).
8. W. D. Hooper, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **19**, 221 (1969).
9. R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Monatsh.*, **97**, 846 (1966).
10. H. Brunner, K. H. Hausser, F. A. Neugebauer, *Tetrahedron*, **27**, 3611 (1971).
11. G. McConnachie, F. A. Neugebauer, Там же, **31**, 555 (1975).
12. I. Hausser, D. Jerchel, R. Kuhn, *Ber.*, **82**, 515 (1949).
13. W. Otting, F. A. Neugebauer, Там же, **102**, 2520 (1969).
14. А. П. Новикова, М. П. Козина, Д. И. Шигорин, И. Я. Постовский, *Ж. общ. химии*, **38**, 934 (1968).
15. F. A. Neugebauer, *Monatsh.*, **98**, 231 (1967).
16. F. A. Neugebauer, M. Jenne, *Tetrahedron Letters*, 1969, 791.
17. F. A. Neugebauer, M. Jenne, *Ber.*, **102**, 3082 (1969).
18. E. A. Пономарева, P. V. Tarasenko, G. F. Dvorko, *Angew. Chem.*, **87**, 453 (1975).
19. П. В. Тарасенко, Э. А. Пономарева, Г. Ф. Дворко, Е. П. Бабин, *Реакц. способн. орг. соед.*, **13**, 5 (1976).
20. R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Angew. Chem.*, **77**, 43 (1965).
21. R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Monatsh.*, **97**, 525 (1966).
22. F. A. Neugebauer, *Tetrahedron*, **26**, 4853 (1970).
23. F. A. Neugebauer, H. Trischmann, M. Jenne, *Angew. Chem.*, **79**, 317 (1967).
24. F. A. Neugebauer, R. Bernhardt, *Ber.*, **107**, 529 (1974).
25. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», М., 1970.
26. R. Kuhn, G. Fischer-Schwarz, *Monatsh.*, **97**, 517 (1966).
27. R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Monatsh.*, **98**, 726 (1967).
28. F. A. Neugebauer, W. Otting, H. O. Smilh, H. Trischmann, *Ber.*, **105**, 549 (1972).
29. А. И. Богатырева, О. М. Полумбрик, А. Л. Бучаченко, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1973**, 2204.
30. Н. П. Беднягина, И. Я. Постовский, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, *Успехи химии*, **44**, 1052 (1975).
31. Г. Н. Липунова, Н. П. Беднягина, *Химия гетероцикл. соед.*, 1969, 882.
32. В. П. Шипанов, Там же, 1974, 1428.
33. В. П. Шипанов, А. А. Скачилова, Там же, 1974, 857.
34. Н. П. Беднягина, И. Я. Постовский, II Научно-техн. конф. по химии и применению формазанов, Тезисы докладов, Свердловск, 1974, стр. 1.
35. В. П. Шипанов, А. И. Заболотская, Там же, 1974, стр. 11.
36. Y. Kurusu, H. Yoshida, M. Okawara, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **72**, 1402 (1969); *РЖХим.*, 1970, 7C, 232.
37. M. Kinoshita, R. C. Schulz, *Makromol. Chem.*, **111**, 137 (1968).
38. Y. Kurusu, H. Yoshida, M. Okawara, Там же, **143**, 73 (1971).
39. F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Polymer Letters*, **6**, 255 (1968).
40. Y. Miura, M. Kinoshita, M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **146**, 69 (1971).
41. Y. Miura, N. Makita, M. Kinoshita, *J. Makromol. Sci. Chem.*, **A7**, 1007 (1973).
42. Y. Miura, M. Kinoshita, M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **157**, 51 (1972).
43. Y. Miura, Y. Morimoto, M. Kinoshita, Там же, **175**, 3487 (1974).
44. Y. Miura, M. Kinoshita, Там же, **175**, 23 (1974).
45. Y. Miura, M. Kinoshita, M. Imoto, *Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ.*, **11**, 79 (1969—1970); *РЖХим.*, 1971, 23C369.
46. D. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1243 (1969).
47. D. E. Williams, *Acta Crystallogr.*, **B29**, 36 (1973).
48. N. Azuma, Y. Deguchi, F. Marumo, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 819 (1975).
49. N. Azuma, Y. Deguchi, F. Marumo, Y. Saito, Там же, **48**, 825 (1975).
50. F. Bertinotti, G. Giacomello, A. M. Liquori, *Acta Crystallogr.*, **9**, 510 (1956).
51. N. A. Ahmed, A. J. Kitaigorodsky, Там же, **B28**, 739 (1972).
52. P. H. H. Fischer, *Tetrahedron*, **23**, 1939 (1967).
53. P. Kopf, K. Morokuma, R. W. Kreilick, *J. Chem. Phys.*, **54**, 105 (1971).
54. А. П. Гарденина, Э. А. Пономарева, Л. А. Которленко, *Ж. прикл. спектроск.*, **16**, 14 (1972).
55. Л. А. Которленко, А. П. Гарденина, *Теор. эксп. химия*, **8**, 454 (1972).
56. Л. С. Дегтярев, Ю. И. Горлов, *Ж. структ. химии*, **16**, 769 (1975).
57. F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Ann.*, **706**, 107 (1967).
58. F. A. Neugebauer, H. Trischmann, G. Taigel, *Monatsh.*, **98**, 713 (1967).
59. F. A. Neugebauer, H. Brunner, K. H. Hausser, *Tetrahedron*, **27**, 3623 (1971).
60. F. A. Neugebauer, H. Brunner, Там же, **30**, 2841 (1974).
61. F. A. Neugebauer, A. Mannschreck, Там же, **28**, 2533 (1972).
62. K. Mukai, T. Yamamoto, и др., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 1797 (1974).

63. E. H. Poindexter, J. R. Stewart, P. J. Caplan, J. Chem. Phys., 47, 2862 (1967).
64. R. L. Glaser, E. H. Poindexter, Там же, 55, 4548 (1971).
65. Y. Kurusu, H. Yoshida, M. Okawara, Tetrahedron Letters, 1967, 3595.
66. K. Mukai, N. Azuma, H. Shikata, K. Ishizu, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3958 (1970).
67. G. Kothe, F. A. Neugebauer, H. Zimmermann, Angew. Chem., 84, 890 (1972).
68. F. A. Neugebauer, H. Trischmann, Там же, 79, 317 (1967).
69. N. Azuma, K. Ishizu, K. Mukai, J. Chem. Phys., 61, 2294 (1974).
70. I. M. Brown, R. W. Kreilick, Там же, 62, 1190 (1975).
71. N. Azuma, H. Ohya-Nishiguchi, I. Yamauchi, K. Mukai, Y. Deguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2369 (1974).
72. H. Hartmann, H.-D. Brauer, H. Schafer, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 62, 103 (1968).
73. H.-D. Brauer, R. Schmidt, R. Sartorius, Там же, 89, 225 (1974).
74. E. Reinsch, Mol. Phys., 28, 683 (1974).
75. K. Mukai, K. Oishi, K. Ishizu, N. Azuma, Chem. Phys. Letters, 23, 522 (1973).
76. N. Azuma, I. Yamauchi, K. Mukai, H. Ohya-Nishiguchi, Y. Deguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2728 (1973).
77. C. R. Mao, R. W. Kreilick, Chem. Phys. Letters, 34, 447 (1976).
78. S. Dahne, Z. Chem., 5, 441 (1965).
79. R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Trischmann, Monatsh., 97, 1280 (1966).
80. О. М. Полумбрик, Е. И. Заика, ДАН УССР, 1975Б, 734.
81. А. Г. Сидякин, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Реакц. способн. орг. соед., 10, 911 (1973).
82. H. J. Friedrich, Angew. Chem., 77, 181 (1965).
83. C. Schiele, G. Arnold, Tetrahedron Letters, 1966, 4103.
84. C. Schiele, K. Halfar, G. Arnold, Z. Naturforsch., 22b, 105 (1967).
85. C. Schiele, Chimia, 21, 413 (1967).
86. G. Arnold, C. Schiele, Spectrochim. Acta, 25A, 703 (1969).
87. G. Arnold, C. Schiele, Там же, 25A, 685 (1969).
88. R. W. Buldock, P. Hudson, и др., J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1974, 1422.
89. F. A. Neugebauer, H. Fischer, Ber., 107, 717 (1974).
90. Е. И. Заика, Канд. дис., ИОХ АН УССР, Киев, 1975.
91. О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Н. Г. Василькевич, В. А. Кузнецов, Реакц. способн. орг. соед., 9, 357 (1972).
92. О. М. Полумбрик, Н. Г. Василькевич, В. А. Кузнецов, Там же, 10, 981 (1973).
93. О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Н. Г. Василькевич, В. А. Кузнецов, Теор. эксп. химия, 9, 375 (1973).
94. О. М. Полумбрик, Н. Г. Василькевич, В. Н. Калинин, Укр. хим. ж., 42, 724 (1976).
95. G. de la Fuente, P. Federlin, Tetrahedron Letters, 1972, 1497.
96. И. М. Сосонкин, В. А. Субботин, Г. И. Строгов, Ж. общ. химии, 44, 1215 (1974).
97. E. Solon, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 86, 1926 (1964).
98. A. K. Hoffmann, A. T. Henderson, Там же, 83, 4671 (1961).
99. W. Summerrmann, U. Deffner, Tetrahedron, 31, 593 (1975).
100. G. Kothe, W. Summerrmann, и др., Tetrahedron Letters, 1969, 2185.
101. В. Д. Шолле, Э. Г. Розанцев, Успехи химии, 42, 2176 (1973).
102. В. Г. Кошечко, В. А. Хижный, В. Д. Походенко, Ж. орг. химии, 12, 108 (1976).
103. О. Ю. Охлобыстин, Перенос электрона в органических реакциях, Изд. Ростовского ун-та, Ростов, 1974.
104. Н. И. Кулик, Э. А. Пономарева, Г. Ф. Дворко, Теор. эксп. химия, 11, 235 (1975).
105. Г. Ф. Дворко, Л. С. Дегтярев, А. К. Томащук, ДАН СССР, 202, 1073 (1972).
106. Г. Ф. Дворко, Л. С. Дегтярев, Ж. орг. химии, 10, 1554 (1974).
107. А. Г. Сидякин, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Э. А. Пономарева, Реакц. способн. орг. соед., 11, 31 (1974).
108. О. М. Полумбрик, Ю. А. Сергучев, Н. Г. Василькевич, ЖОХ, 46, 160 (1976).
109. О. М. Полумбрик, Е. И. Заика, Б. М. Ярмолюк, Реакц. способн. орг. соед., 12, 111 (1975).
110. В. В. Ершов, А. А. Володькин, А. И. Прокофьев, Успехи химии, 42, 1622 (1973).
111. В. Г. Кошечко, Канд. дисс., ИФХ АН УССР, Киев, 1975.
112. Б. М. Ярмолюк, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Реакц. способн. орг. соед., 10, 893 (1973).
113. О. М. Полумбрик, Б. М. Ярмолюк, Нефтехимия, 15, 306 (1975).
114. Y. Miura, M. Nishigaku, M. Kinoshita, Kogyo Kagaku Zasshi, 71, 739 (1968); С. А., 69, 67757 (1968).
115. M. Kinoshita, Y. Miura, Makromol. Chem., 124, 211 (1969).
116. M. Kinoshita, N. Yoshizumi, M. Imoto, Там же, 127, 185 (1969).
117. A. Rehak, B. Turcsany, F. Tudos, Kinet. Mech. Polyreactions, Int. Symp. Makromol. Chem., 1969, Prepr. 3, p. 91; С. А., 75, 64362 (1971).
118. F. A. Neugebauer, Monatsh., 97, 853 (1966).
119. M. Imoto, I. Nakamura, T. Ouchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 1280 (1975).
120. К. Ингольд, Б. Робертс, Реакции свободнорадикального замещения, «Мир», М., 1974.

121. В. Д. Походенко, В. А. Хижный, и др., Теор. эксп. химия, 11, 579 (1975).
122. В. Д. Походенко, В. А. Хижный, В. А. Самарский, Там же, 11, 674 (1975).
123. R. Kuhn, Angew. Chem., 76, 691 (1964).
124. А. Г. Сидякин, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, ДАН УРСР, 1973Б, 363.
125. Б. М. Ярмолюк, Канд. дисс., ИОХ АН УССР, Киев, 1974.
126. А. Г. Сидякин, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Реакц. способн. соед., 10, 647 (1973).
127. А. Г. Сидякин, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Ж. физ. химии, 48, 1000 (1974).
128. В. А. Голубев, В. Д. Сень, И. В. Кулык, А. Л. Александров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2235.
129. О. М. Полумбрик, Канд. дисс., ИОХ АН УССР, Киев, 1969.
130. О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, ДАН УРСР, 1969Б, 251.
131. О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, и др., Ж. орг. химии, 8, 1925 (1972).
132. С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», М., 1964, стр. 484.
133. V. Malatesta, K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc., 95, 6404 (1973).
134. О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Кинетика и катализ, 12, 304 (1971).
135. Э. А. Пономарева, Н. И. Кулик, Г. Ф. Дворко, Реакц. способн. орг. соед., 11, 331 (1974).
136. Г. Ф. Дворко, Н. И. Кулик, Э. А. Пономарева, Там же, 11, 829 (1975).
137. Н. И. Кулик, Э. А. Пономарева, Г. Ф. Дворко, Там же, 11, 839 (1975).
138. Э. А. Пономарева, Н. И. Кулик, Там же, 12, 29 (1975).
139. Н. И. Кулик, Э. А. Пономарева, ДАН УССР, 1975Б, 329.
140. Н. И. Кулик, Г. Ф. Дворко, Э. А. Пономарева, Ж. общ. химии, 45, 2077 (1975).
141. В. А. Тюртих, Л. С. Дегтярьов, В. М. Огенько, и др., ДАН УРСР, 1975Б, 633.
142. О. М. Полумбрик, О. И. Заика, Там же, 1975Б, 341.
143. Е. И. Заика, О. М. Полумбрик, Авт. свид. СССР № 496280 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 47, стр. 61.
144. О. М. Полумбрик, Н. Г. Василькевич, Г. Ф. Дворко, Укр. хим. ж., 40, 1159 (1974).
145. В. Х. Премыслов, Е. А. Пономарева, ДАН УРСР, 1975Б, 447.
146. В. Х. Премыслов, Э. А. Пономарева, Укр. хим. ж., 42, 510 (1976).
147. О. М. Полумбрик, Н. Г. Василькевич, Г. Ф. Дворко, Ж. орг. химии, 11, 770 (1975).
148. U. Eisner, J. Kuthan, Chem. Rev., 72, 1 (1972).
149. О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, О. М. Гришин, Укр. хим. ж., 35, 1046 (1969).
150. О. М. Полумбрик, О. М. Гришин, Г. Ф. Дворко, Там же, 35, 1340 (1969).
151. Г. Ф. Дворко, О. М. Полумбрик, ДАН СССР, 192, 1278 (1970).
152. О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, О. М. Гришин, Э. А. Пономарева, Укр. хим. ж., 37, 167 (1971).
153. Э. А. Пономарева, О. М. Полумбрик, Е. И. Заика, Ж. орг. химии, 7, 1512 (1971).
154. О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, и др., Там же, 8, 2417 (1972).
155. О. М. Полумбрик, Е. И. Заика, Г. Ф. Дворко, Там же, 10, 1953 (1974).
156. О. М. Полумбрик, Е. И. Заика, Г. Ф. Дворко, Укр. хим. ж., 40, 963 (1974).
157. R. W. Henderson, J. Am. Chem. Soc., 97, 213 (1975).
158. В. А. Пальм, Основы количеств. теории органических реакций, «Химия», Л., 1967.
159. Е. Т. Денисов, Успехи химии, 42, 361 (1973).
160. A. Igawa, H. Fukutome, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 34 (1974).
161. А. С. Днепровский, в кн. Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений, Изд. ЛГУ, 1971, стр. 3.
162. О. М. Полумбрик, Ю. А. Сергучев, Н. Г. Василькевич, ДАН УССР, 1974Б, 59.
163. О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, О. М. Гришин, Там же, 1969Б, 812.
164. О. М. Полумбрик, Е. И. Заика, Реакц. способн. орг. соед., 11, 389 (1974).
165. Б. М. Ярмолюк, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Нефтехимия, 13, 719 (1973).
166. Б. М. Ярмолюк, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Э. А. Пономарева, Реакц. способн. орг. соед., 10, 437 (1973).
167. Б. М. Ярмолюк, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Там же, 10, 901 (1973).
168. Б. М. Ярмолюк, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Нефтехимия, 14, 755 (1974).
169. О. М. Полумбрик, Б. М. Ярмолюк, Е. И. Заика, Ж. физ. химии, 49, 742 (1975).
170. О. М. Полумбрик, А. С. Журба, Б. М. Ярмолюк, Ж. аналит. химии, 31, 2436 (1976).
171. В. Л. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», М., 1972.
172. Б. М. Ярмолюк, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Кинетика и катализ, 14, 1592 (1973).
173. О. М. Полумбрик, Б. М. Ярмолюк, Л. В. Осадчая, Реакц. способн. орг. соед., 11, 891 (1975).
174. О. М. Полумбрик, В. И. Станинец, Б. М. Ярмолюк, Там же, 12, 161 (1975).
175. K. Ohkubo, H. Kitagawa, H. Sakamoto, Bull. Japan. Petrol. Inst., 13, 184 (1971).
176. Д. Г. Победимский, Успехи химии, 40, 254 (1971).
177. W. A. Pryor, W. H. Hendrikson, Jr., J. Am. Chem. Soc., 97, 1580 (1975).
178. С. Г. Энтеллис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, «Химия», М., 1973.
179. М. С. Сытилин, Ж. физ. химии, 50, 1075, 1306 (1976).
180. А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 44, 2171 (1975).
181. L. Batt, G. H. Buznett, G. G. Cameron, J. Cameron, Chem. Commun., 1971, 29.

182. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Н. Н. Бубнов, Н. Г. Раджабов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1664.
183. Л. А. Калашикова, М. Б. Нейман, А. Л. Бучаченко, Ж. физ. химии, 42, 1144 (1968).
184. Е. Н. Гурьянова, Успехи химии, 37, 1981 (1968).
185. R. S. Mulliken, W. B. Person, J. Am. Chem. Soc., 91, 3409 (1969).
186. T. Matsuo, O. Higuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 518 (1968).
187. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Успехи химии, 36, 475 (1967).
188. Y. Miura, Y. Morimoto, M. Kinoshita, Chem. Letters, 1975, 19.
189. Y. Miura, Y. Morimoto, M. Kinoshita, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 3765 (1975).
190. Y. Miura, Y. Morimoto, M. Kinoshita, Там же, 49, 253 (1976).
191. Y. Miura, Y. Morimoto, M. Kinoshita, Там же, 49, 1715 (1976).
192. А. И. Ривкинд, Ю. В. Яблоков, ДАН СССР, 158, 1401 (1964).
193. В. П. Вистрач, в кн. Гетероциклические соединения, т. 8, «Мир», М., 1969, стр. 88.
194. E. E. van Tamelen, J. I. Bauman, L. E. Ellis, J. Am. Chem. Soc., 87, 4964 (1965).
195. W. M. Tolles, W. R. McBride, W. E. Thun, Там же, 91, 2443 (1969).
196. I. Hausser, D. Jerchel, R. Kuhn, Ber., 82, 195 (1949).
197. O. W. Maender, G. A. Russell, J. Org. Chem., 31, 442 (1966).
198. F. A. Neugebauer, Tetrahedron, 26, 4843 (1970).
199. N. Azuma, K. Mukai, K. Ishizu, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3960 (1970).
200. M. Lacan, I. Tabakovic, Z. Cekovic, Tetrahedron, 30, 2911 (1974).
201. F. A. Neugebauer, Ber., 102, 339 (1969).
202. F. A. Neugebauer, Angew. Chem., 81, 496 (1969).
203. R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Trischmann, Там же, 76, 230 (1964).
204. F. A. Neugebauer, H. Trischmann, Monatsh., 97, 554 (1966).
205. F. A. Neugebauer, Ber., 106, 1716 (1973).
206. G. Kothe, E. Ohmes, F. A. Neugebauer, H. Zimmermann, Ber. Bunsen ges., Phys. Chem., 78, 206 (1974).
207. G. Kothe, E. Ohmes, Там же, 78, 924 (1974).
208. Р. И. Зусман, Ю. И. Наберухин, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 5, 740 (1964).
209. Е. Б. Асланиди, И. Л. Гальдеман, и др., Укр. физ. ж., 15, 1284 (1970).
210. В. Д. Походенко, В. Г. Кошечко, В. И. Барчук, Теор. эксп. химия, 12, 276 (1976).
211. Г. А. Абакумов, В. А. Мураев, Г. А. Разуваев, В. Д. Тихонов, Ю. В. Чечет, А. И. Нечуев, ДАН СССР, 230, 589 (1976).
212. Н. Г. Савчук, Д. Ф. Симоненко, Н. Н. Пожидаев, В. А. Вонсяцкий, Е. П. Мамуня, Изв. вузов, сер. техн. легк. пром., 1969, № 4, 166.
214. А. В. Мисюра, О. М. Полумбрик, М. О. Лозинский, Л. Н. Марковский, ДАН УССР, 1976Б, 1105.
215. D. Braun, Polyradicals, in Encyl. Polym. Sci. Technol., v. 15, Intersci., N. Y., 1971, p. 429.
216. О. М. Полумбрик, А. М. Нестеренко, Л. Н. Марковский, ДАН УССР, 1977Б, 523.
217. О. М. Полумбрик, Е. И. Заика, Реакц. способн. орг. соед., 14, 389 (1977).
218. О. М. Полумбрик, Е. И. Заика, Там же, 14, 402 (1977).
219. О. М. Полумбрик, Ю. А. Сергучев, Теор. эксп. химия, 14, 130 (1978).
220. В. П. Щипанов, С. А. Наговская, Л. С. Поденко, Химия гетероцикл. соед., 1977, 266.
221. В. П. Щипанов, Там же, 1977, 557.
222. О. М. Полумбрик, И. Г. Рябоконь, Л. Н. Марковский, Там же, 1978, 266.
223. F. A. Neugebauer, R. Bernhardt, H. Fischer, Ber., 110, 2254 (1977).
224. F. A. Neugebauer, H. Fischer, R. Bernhardt, Там же, 109, 2389 (1976).
225. F. A. Neugebauer, H. Fischer, Tetrahedron Letters, 1977, 3345.
226. H. Eger, A. Rieker, E. Muller, Tetrahedron, 32, 2579 (1977).
227. W. Vollmann, Mol. Phys., 32, 395 (1976).
228. W. Muller-Warmuth, V. Reynir, P. A. M. Gerlof, J. Smidt, Там же, 31, 1055 (1976).
229. И. П. Белецкая, Е. И. Томиленко, Н. И. Каменичная, В. И. Станинец, и др., в сб. Химия элементоорганических соединений, «Наука», Л., 1976, стр. 170.
230. О. М. Полумбрик, Ж. общ. химии, 47, 2396 (1976).
231. Э. А. Пономарева, П. В. Тарасенко, Г. Ф. Дворко, ДАН УССР, 1977Б, 142.
232. N. Nishimura, N. Itakura, Austral. J. Chem., 30, 221 (1977).
233. Е. И. Томиленко, В. И. Станинец, Г. П. Вдовин, Химия гетероцикл. соед., 1977, 417.
234. Е. А. Ропотагеева, Р. В. Тарасенко, Г. Ф. Дворко, Tetrahedron Letters, 1976, 1893.
235. Г. Ф. Дворко, Э. А. Пономарева, П. В. Тарасенко, ДАН СССР, 235, 1312 (1977).
236. М. С. Сытилин, Ж. физ. химии, 51, 234 (1977).
237. М. С. Сытилин, Там же, 51, 266 (1977).
238. М. С. Сытилин, Там же, 51, 2128 (1977).
239. О. М. Полумбрик, А. В. Мисюра, Окислительно-восстановит. реакции свободных радикалов, Тезисы докл. I Всесоюз. симп., «Наукова думка», Киев, 1976, стр. 50.
240. В. А. Хижный, В. Г. Кошечко, и др., Там же, стр. 55.
241. А. М. Нестеренко, О. М. Полумбрик, Л. Н. Марковский, XII Укр. респ. конф. по физ. химии, Тез. докл., «Наукова думка», Киев, 1977, стр. 48.
242. О. М. Полумбрик, А. М. Нестеренко, Л. Н. Марковский, ДАН СССР, 240, 640 (1978).