

УДК 541.515

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОН-РАДИКАЛЫ И ИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

*A. С. Морковник, О. Ю. Охлобыстин*

Систематизированы сведения о простейших неорганических ион-радикалах  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O_3^-$ ,  $CO_2^-$ ,  $SO_4^-$  и др. Рассмотрены их реакции с органическими субстратами, обсуждена возможная их роль в протекании органических реакций.

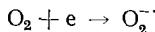
Библиография — 381 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1968
II. Анион-радикал молекулярного кислорода . . . . .	1969
III. Другие кислородные анион-радикалы . . . . .	1989
IV. Анион-радикал углекислоты . . . . .	1993
V. Анион-радикал $SO_4^-$ . . . . .	1996
VI. Другие неорганические ион-радикалы . . . . .	1999

### I. ВВЕДЕНИЕ

Солеобразные производные анион-радикала молекулярного кислорода стали известны задолго до того, как их истинная природа могла быть понята. Так, супероксид калия,  $K^+O_2^-$ , был описан Тенаром и Гей-Люссаком еще в 1811 г.<sup>1</sup>. Казалось бы, идея о способности молекулярного кислорода к захвату одного электрона впервые должна была возникнуть при изучении механизма окисления кислородом, однако в действительности она была сформулирована Боденштейном<sup>2</sup>, открывшим цепной характер взаимодействия водорода с хлором. Полагая вначале, что в зарождении цепей участвуют свободные электроны, Боденштейн объяснил ингибирующее действие кислорода способностью его молекулы к захвату одного электрона, т. е.



Тяжелые щелочные металлы образуют с кислородом большое число соединений, из которых в течение многих лет наиболее изученными были именно «супероксиды»  $MO_2$ <sup>3, 4</sup>.

Существует разительный контраст между повсеместной распространенностю анион-радикала  $O_2^-$  в живой природе и малой изученностью его реакций с органическими соединениями. Однако в последнее время был открыт ряд своеобразных реакций этого типа. Установлено, что адсорбция кислорода на различных окислах металлов сопровождается образованием анион-радикалов  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O_3^-$ <sup>5</sup>. Имеющиеся данные позволяют считать, что адсорбированные кислородные анион-радикалы обусловливают гетерогенно-катализитическое окисление различных веществ кислородом<sup>5, 6</sup>. Образование анион-радикала  $CO_2^-$ , возможно, является первой стадией фиксации углекислоты в процессе фотосинтеза<sup>7</sup>. Данные по изучению спектров ЭПР неорганических ион-радикалов обобщены в<sup>8</sup>.

Сведения о неорганических ион-радикалах оказались рассредоточенными по журналам, посвященным неорганической, аналитической, органической, физической, электро- и биохимии. Не претендую на исчерпывающую полноту охвата всей этой области, мы попытались свести воедино важнейшие результаты, полученные в этих пока разрозненных направлениях, и сделать возможные обобщения.

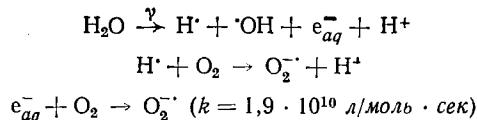
## II. АИОН-РАДИКАЛ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

### 1. Методы получения и физико-химические свойства

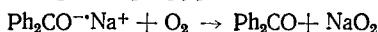
Молекулярный кислород обладает существенным положительным сродством к электрону ( $0,87 \pm 0,13$  эв)<sup>9</sup>; по этой причине основные методы получения супероксидных соединений связаны с восстановлением кислорода. Супероксиды калия, рубидия и цезия образуются при сгорании этих металлов на воздухе или в кислороде<sup>10-13</sup>. Натрий образует при сгорании перекись, так как супероксид натрия термически нестабилен и уже при  $80-90^\circ$  разлагается на перекись натрия и кислород<sup>14</sup>. Обратная реакция протекает при высоком давлении и используется в качестве промышленного способа получения  $\text{NaO}_2$ <sup>15</sup>.

Наименьшей стабильностью из всех ионно-построенных супероксидов отличаются супероксиды лития и щелочноземельных металлов, получаемые озонированием перекисей этих металлов при низких температурах<sup>16, 17</sup>. Супероксид бария устойчив лишь при температурах ниже  $-50^\circ$ <sup>17</sup>.

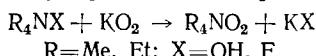
Короткоживущий в водных растворах супероксидный анион-радикал (СОАР) генерируется при захвате молекулярным кислородом гидрированного электрона<sup>18</sup>:



В препаративном отношении наиболее удобным методом получения супероксидов натрия и калия является восстановление кислорода растворами металлов (в жидким аммиаке)<sup>19, 20</sup> или кетилами, например, натрийбензофеноном в тетрагидрофуране<sup>21, 22</sup>:



Супероксиды тетраметил- и тетраэтиламмония могут быть получены по реакции обмена между  $\text{KO}_2$  и соответствующей гидроокисью тетраалкиламмония<sup>23-25</sup>. Вместо гидроокиси тетраметиламмония для получения  $\text{Me}_4\text{NO}_2$  может быть использован фтористый тетраметиламмоний<sup>23</sup>; тетраалкиламмонийсупероксиды экстрагируют жидким аммиаком:



Тетраметил- и тетраэтиламмонийсупероксиды — желтые вещества с т. пл.  $97^\circ$ <sup>23</sup> и  $50^\circ$ <sup>25</sup> соответственно. В отличие от термически стабильных супероксидов калия, рубидия и цезия разложение тетраалкиламмонийсупероксидов интенсивно протекает уже при  $100^\circ$ <sup>23, 24</sup>.

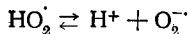
В последние годы разработаны удобные способы препартивного электрохимического восстановления молекулярного кислорода в аprotонных средах, приводящие к образованию растворов тетраалкиламмонийсупероксидов<sup>26-31</sup>. Обычно раствор фонового электролита  $\text{R}_4\text{NX}$  в

апротонном растворителе (диметилформамид, диметилсульфоксид, пиридин, ацетонитрил) подвергают электролизу при контролируемом потенциале ( $-1,0 \text{ в}$ ) в токе газообразного кислорода; в качестве катода используют ртуть, платину, золото. Образующиеся окрашенные растворы при низкой температуре дают сигнал ЭПР, отвечающий СОАР<sup>26, 27, 30</sup>. Показано<sup>32</sup>, что СОАР генерируется также при одноэлектронном окислении перекиси водорода щелочным раствором периодата натрия.

Супероксиды щелочных металлов мало растворимы в органических растворителях. Впрочем, растворимость  $\text{KO}_2$  в диметилсульфоксиде достаточна для получения спектров ЭПР<sup>33</sup>. Низкая растворимость щелочных супероксидов долгое время тормозила изучение их органических реакций. Положение существенно изменилось после разработки способов синтеза растворимых в аprotонных растворителях тетраалкиламмоний-супероксидов, а также с открытием в 1975 г. того факта, что супероксид калия растворяется в диметилсульфоксиде<sup>34</sup> и даже в бензоле<sup>35</sup> в присутствии краун-эфиров.

Кристаллическая решетка  $\text{KO}_2$  построена из правильно чередующихся ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{O}_2^-$  по типу хлористого калия<sup>15</sup>. У  $\text{NaO}_2$  решетка кубическая, гранецентрированная, типа пирита<sup>36</sup>. Длина связи в  $\text{O}_2^-$ -ионе 1,29 Å<sup>37</sup>.

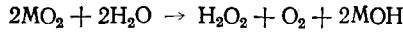
Сопряженной кислотой СОАР как основания является свободный гидропероксильный радикал:



Этот радикал — довольно сильная кислота ( $\text{p}K_a = 4,45^{38}; 4,5^{39}; 4,88^{40}$ ); таким образом, даже в слабокислых средах гидропероксильный радикал существует преимущественно в виде СОАР.

## 2. Химические свойства

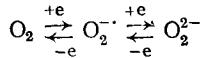
В водных растворах щелочные и тетраалкиламмониевые супероксиды неустойчивы и быстро дисмутируют до перекиси водорода и кислорода<sup>41</sup>:



При переходе к сильнощелочным растворам скорость дисмутации значительно замедляется<sup>42</sup>. Раствор  $\text{KO}_2$  в 8 M KOH, полученный при  $-50^\circ$ , дает сигнал ЭПР иона  $\text{O}_2^-$ <sup>43</sup>. (Интересно, что  $\text{KO}_2$  не реагирует с раствором хлористого водорода в сухом эфире даже при комнатной температуре<sup>44</sup>.)

Несмотря на кажущуюся простоту электронной структуры, анион-радикал  $\text{O}_2^-$  обладает многогранной и во многом противоречивой реакционной способностью. Во всяком случае, распространенное мнение, будто ионно-построенные супероксиды являются только сильными окислителями, ныне оказалось явно несостоятельным.

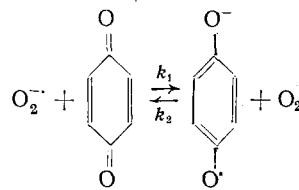
Благодаря промежуточному положению в редокс-триаде



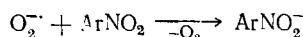
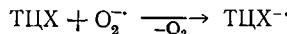
СОАР обладает двойственной реакционной способностью: в зависимости от характера субстрата он может выступать и как донор, и как акцептор электрона.

Исследования последних лет показали, что СОАР способен отдавать один электрон тетрацианхинодиметану (ТЦХ)<sup>33</sup>, хинонам<sup>45-49</sup>, моно- и динитробензолам<sup>33, 50</sup>, превращая их в анион-радикалы (закреплен-

ные методом ЭПР):

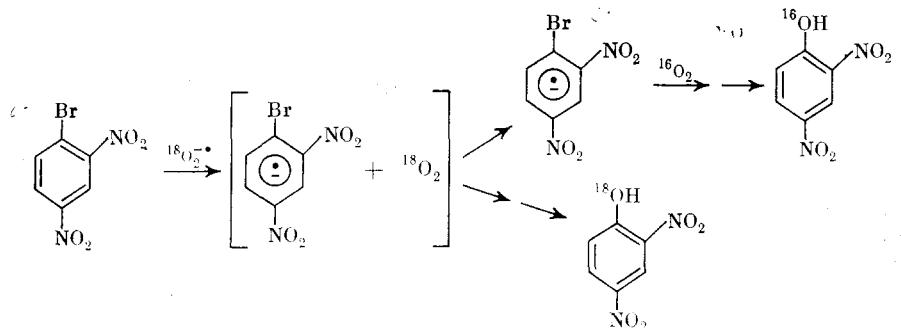


$$(k_1 = 1,1 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}, k_2 = 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{47})$$



Образующиеся анион-радикалы ароматических нитропроизводных способны к дальнейшим превращениям под действием кислорода (а также избыточного COAP); в частности, в случае динитробензолов происходит замена одной из нитрогрупп гидроксилом<sup>50</sup>.

При действии KO<sub>2</sub> в присутствии краун-эфира на галогеннитро- и галогенидинитробензолы замене на гидроксил подвергаются атомы галогена<sup>50</sup>. По мнению авторов<sup>50</sup>, первой стадией этих превращений является не классическое нуклеофильное замещение, а перенос электрона с COAP на галогеннитропроизводное, сопровождающийся дальнейшими превращениями образующихся анион-радикалов галогеннитробензолов под действием кислорода. Из-за быстрой реакции с кислородом образование анион-радикалов удалось показать с помощью ЭПР лишь в случае *m*-бромнитробензола. В пользу одноэлектронного характера первой стадии свидетельствует, в частности, взаимодействие K<sup>18</sup>O<sub>2</sub> с 2,4-динитробензолом в растворе, насыщенном <sup>16</sup>O<sub>2</sub>. Лишь менее 10% образовавшегося 2,4-динитрофенола содержало изотоп <sup>18</sup>O<sup>50</sup>.



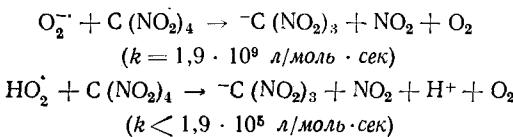
Реакционная способность 2,4-динитрогалогенбензолов по отношению к KO<sub>2</sub> падает в ряду F>Br~I>Cl<sup>50</sup>, тогда как для реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду характерна последовательность F>Cl~Br~I<sup>51</sup>.

Тот факт, что взаимодействие анион-радикалов галогеннитробензолов с кислородом может приводить к нитрофенолам, следует и из кинетических данных по реакции *n*-нитрохлорбензола с метилатом натрия в присутствии кислорода<sup>52</sup>.

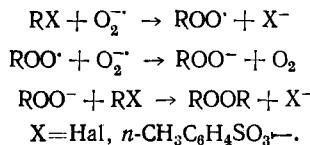
Интересное превращение наблюдали авторы работы<sup>53</sup>, показавшие методом ЭПР, что действие KO<sub>2</sub> на *n*-нитротолуол приводит к образованию анион-радикала *n*-нитробензальдегида, который, по-видимому, является продуктом дальнейших превращений анион-радикала *n*-нитротолуола в присутствии кислорода и избытка KO<sub>2</sub>.

Из других реакций COAP как одноэлектронного восстановителя можно указать на восстановление феррицитохрома с в ферроцитохром с<sup>29</sup>, нитросинего тетразолиевого до соответствующего формазана<sup>53</sup> и тетранитрометана в анион нитроформа<sup>29, 39</sup>.

Сопряженная по отношению к COAP кислота (радикал  $\text{HO}_2^-$ ) — более слабый донор электрона, чем сам COAP<sup>39</sup>:

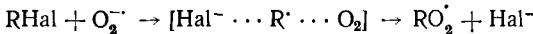


Взаимодействие COAP с алкилгалогенидами (тозилатами) приводит главным образом к перекисям алкилов<sup>54-59</sup>. Предложен трехстадийный механизм реакции, в котором первой стадией является бимолекулярное нуклеофильное замещение с участием COAP в качестве нуклеофила<sup>51, 52, 55</sup>:



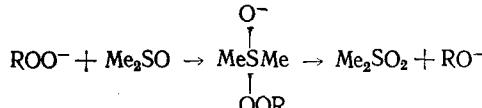
Основанием для такого вывода послужил факт обращения конфигурации углеродного атома, связанного с галогеном (тозильной группой) в реакциях  $\text{KO}_2$  с оптически активными галогенидами или тозилатами<sup>55, 60</sup>. Кроме того, порядок изменения реакционной способности алкилгалогенидов такой же, как и в обычных реакциях  $S_N2$ -типа ( $\text{перв} > \text{втор} > \text{трет}; \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ )<sup>55, 60, 61</sup>.

Формальная схема  $S_N2$  не исключает возможности одноэлектронного переноса как одной из стадий брутто-реакции<sup>62, 63</sup>. В этой связи привлекает внимание предположение<sup>59</sup>, что начальной стадией обсуждаемой реакции является восстановление галогенида:



Такой механизм представляется достаточно вероятным, так как COAP, как указывалось выше, является довольно эффективным донором электрона, а органические галогениды способны акцептировать электрон (см., например,<sup>64-68</sup>). Обращение конфигурации в этом случае определяется лишь направлением атаки RHal со стороны, противоположной атому галогена.

Образование спиртов<sup>60</sup> в качестве основных продуктов при реакции алкилгалогенидов (тозилатов) с  $\text{KO}_2$  в диметилсульфоксидае протекает с участием растворителя<sup>59</sup>. «Нормально» образующийся ион  $\text{ROO}^-$  реагирует с диметилсульфоксидом быстрее, чем с RX:



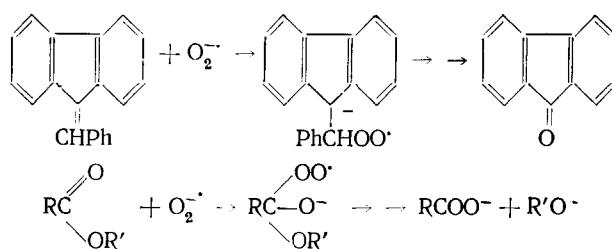
Аналогичную реакцию аниона гидроперекиси трифенилметила, приводящую к трифенилкарбинолу, наблюдали в<sup>69</sup>.

Расщепление тозилатов и мезилатов до соответствующих спиртов при действии  $\text{KO}_2$  в диметилсульфоксидае, протекающее с полным обращением конфигурации у атома углерода и представляющее собой цен-

ный синтетический прием в химии простагландинов<sup>70, 71</sup>, по-видимому также включает в себя взаимодействие соответствующих гидроперекисных анионов с диметилсульфоксидом.

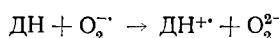
Ангидриды<sup>54</sup> и хлорангидриды кислот<sup>44, 55, 72</sup> при обработке  $\text{KO}_2$  с хорошими выходами превращаются в перекиси ацилов, причем реакция протекает в неводной среде. В противоположность реакциям  $\text{KO}_2$  с алкил- и ацилгалогенидами из триметилхлорсилана и  $\text{KO}_2$  образуется с высоким выходом лишь гексаметилдисилоксан<sup>44</sup>.

В реакциях COAP с бензилиденфлуореноном<sup>55</sup> и сложными эфирами<sup>73, 74</sup> постулировано первоначальное нуклеофильное присоединение COAP:

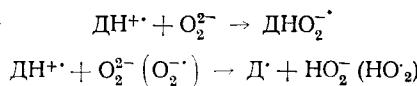


В пользу предложенной схемы говорит тот факт, что при расщеплении ацетата  $(-)(R)$ -октанола-2 практически полностью сохраняется конфигурация хирального атома углерода<sup>73</sup>.

Несмотря на то, что электрохимическое восстановление COAP до аниона  $\text{O}_2^{2-}$  хорошо известно<sup>28, 75</sup>, до сих пор нет работ, в которых была бы четко идентифицирована аналогичная реакция под действием химических доноров электрона (ДН), т. е. реакция вида

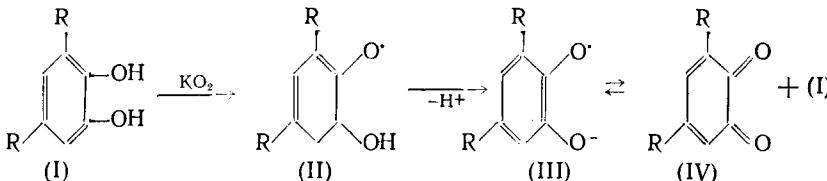


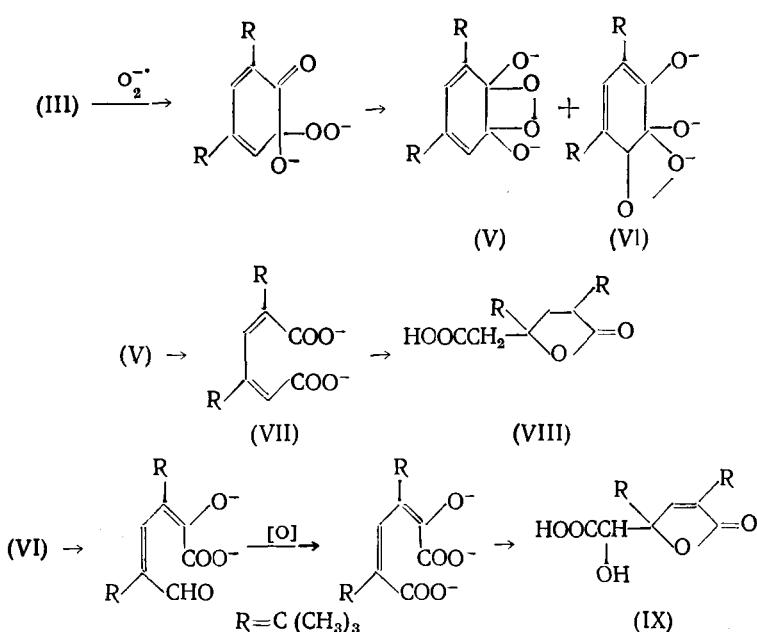
Изучение такого рода превращений существенно осложняется тем, что стадия переноса электрона маскируется последующими быстрыми процессами. Например, перенос электрона в некоторых случаях должен сопровождаться рекомбинацией или отрывом протона под действием  $\text{O}_2^{2-}$ :



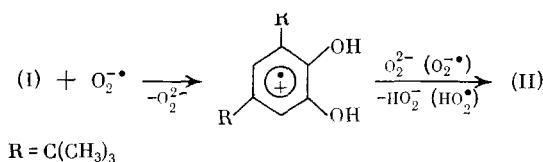
Если в первом случае суммарным результатом реакции является присоединение COAP к субстрату ( $\text{ДН} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{ДНО}_2^-$ ), то последний случай формально можно классифицировать как реакцию  $S_{\text{H}}2$ -типа ( $\text{ДН}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Д}^- + \text{HO}_2^-$ ), т. е. отрыв атома водорода.

3,5-Ди-*трет*-бутилпирокатехин (I) при действии  $\text{KO}_2$  превращается главным образом в смесь 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона (IV) и соединений (VIII) и (IX)<sup>76</sup>. Методом ЭПР показано наличие в реакционной смеси анион-радикала (III)<sup>77</sup>.





Промежуточная малоустойчивая дикислота (VII) с небольшим выходом выделена препартивно<sup>77</sup>. Весьма вероятно, что первая стадия превращения в действительности состоит из двух таких реакций:



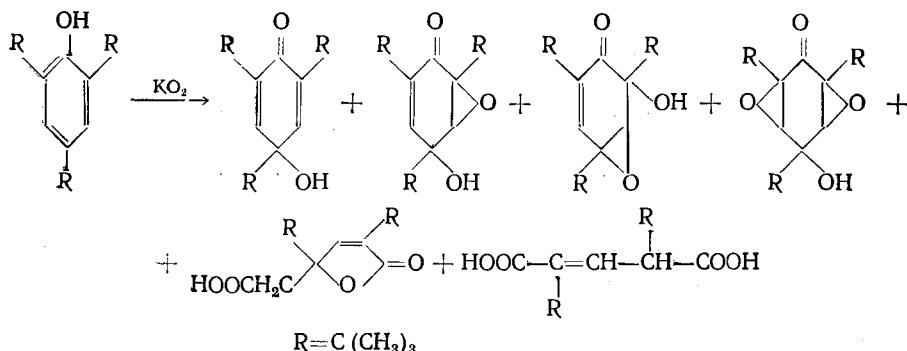
Действительно, отрыву атома водорода в фенолах, протекающему при действии различных окислителей, предшествует стадия переноса электрона с молекулы фенола на окислитель, сопровождающаяся быстрым депротонированием образующегося катион-радикала фенола<sup>78</sup>. Аналогичная схема принята для отрыва атома водорода от алифатических спиртов под действием анион-радикала SO<sub>4</sub><sup>-</sup><sup>79, 80</sup>.

Интересно отметить, что окисление щелочных растворов пирокатехина (I) кислородом также приводит к *o*-хинону (IV)<sup>81</sup>; более того, при соответствующих условиях возможно даже образование и соединения (VIII)<sup>82</sup>. По-видимому, аналогия в продуктах реакций многоатомных фенолов с кислородом и с COAP связана с тем, что в реакциях окисления многоатомных фенолов молекулярным кислородом участвует COAP. Высказанное соображение согласуется с данными ряда работ<sup>83-87</sup>, в которых указывается на способность многоатомных фенолов восстанавливать кислород в присутствии оснований.

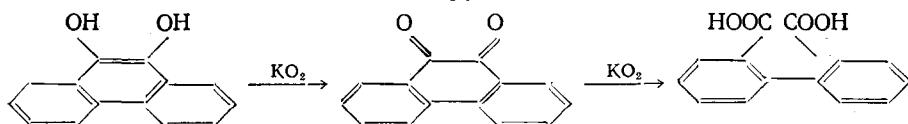
Окисление пирокатехина (I) кислородом воздуха в присутствии одноклористой меди приводит к *цис*, *цис*-ди-*трет*-бутилмуконовой кислоте<sup>88</sup>, которая, как указывалось ранее, образуется также при окислении этого пирокатехина действием K<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>73</sup>. В этом случае происходит предварительная активация кислорода путем образования его комплекса с Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, в котором дикислородная группа по своей реакционной способ-

ности по отношению к пирокатехину (I), по-видимому, подобна иону  $\text{O}_2^-$  в  $\text{KO}_2$ .

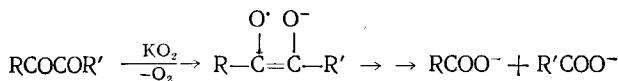
Действие супероксида калия в присутствии 18-краун-6-эфира на 2,4,6-три-*трит*-бутилфенол приводит к весьма сложной смеси продуктов<sup>89</sup>:



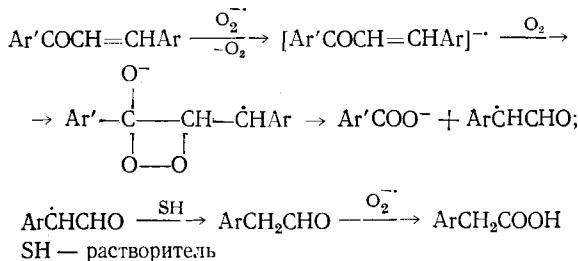
Окисление 9,10-диоксифенантрена под действием  $\text{KO}_2$  приводит к 9,10-фенантренхинону и дифеновой кислоте<sup>54, 76</sup>, не способным превращаться далее под действием  $\text{KO}_2$  в другие соединения:



Расщепление фрагмента  $-\text{CO}-\text{CO}-$  является довольно общей реакцией COAP и обычно приводит к карбоновым кислотам, образующимся с хорошими выходами<sup>54, 90, 91</sup>. Хотя авторы<sup>91</sup>, изучавшие реакцию  $\text{KO}_2$  с бензилом и его производными, говорят об окислительном расщеплении бензилов  $\text{KO}_2$ , однако это, очевидно, следует относить лишь к конечному результату, так как более вероятно, что реакция в действительности начинается с переноса электрона от COAP к бензилу:

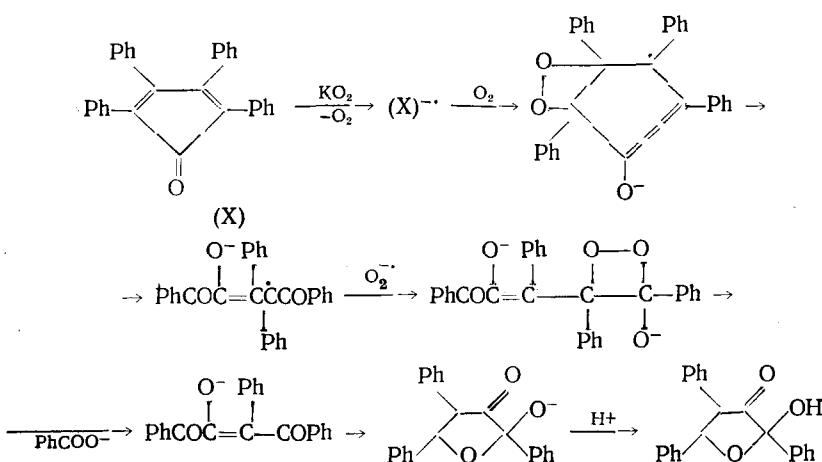


Сходный механизм принят для расщепления халконов<sup>92</sup>:

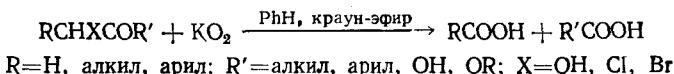


В отдельных опытах было показано, что альдегиды при реакции с  $\text{KO}_2$  действительно способны к превращению в соответствующие карбоновые кислоты<sup>54, 92</sup>.

Тетрациклон (X) при действии супероксида калия гладко превращается в 2-окси-2,4,5-трифенилфуранон-3<sup>35, 92</sup>.



Расщепление связей C—C также наблюдается при действии COAP на различные другие карбонильные производные<sup>91</sup>.

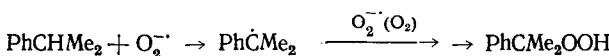


Как видно из приведенных примеров, COAP способен расщеплять до карбоновых кислот весьма обширный круг карбонильных соединений.

Рассматривая реакции COAP с органическими субстратами, сопровождающиеся расщеплением связей C—C, следует отметить, что ключевым моментом во всех таких реакциях, по-видимому, является образование лабильных диоксетанов, которые, как известно, легко распадаются на карбонильные соединения<sup>93</sup>.

Аскорбиновая кислота легко дегидрируется действием COAP до дегидроаскорбиновой<sup>94, 95</sup> ( $k=2.7 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ <sup>95</sup>).

При действии COAP на 9,10-дигидроантрацен, флуорен, дифенилметан происходит окисление метиленовых групп в карбонильные<sup>31, 56</sup>. Вероятно, эти реакции происходят путем отрыва супероксидными радикалами атомов водорода метиленовых групп и дальнейших превращений образующихся диарилметильных радикалов под действием кислорода и избыточного количества COAP. Если в молекуле содержится активированный метиновый фрагмент, то конечным продуктом является гидроперекись:

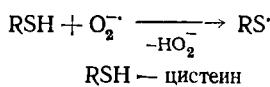


При изучении реакций KO<sub>2</sub> со вторичными жирными и ароматическими аминами показано (методом ЭПР) образование нитроксидных радикалов<sup>33</sup>. Реакция протекает также и в отсутствии молекулярного кислорода:

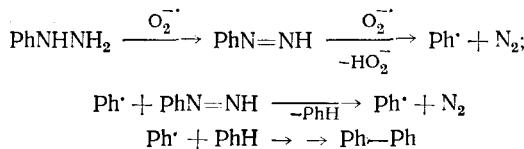


Вторичные спирты (изопропанол, бензгидрол) окисляются NaO<sub>2</sub> в кетоны (выходы ацетона и бензофенона равны 33 и 55% соответственно)<sup>96</sup>.

Найдено<sup>97</sup>, что COAP способен к отрыву атома водорода от цистеина; гидропероксильный радикал в эту реакцию не вступает.



В обычных условиях реакция  $\text{KO}_2$  с фенилгидразином в присутствии дициклогексил-18-краун-6-эфира может служить источником фенильных радикалов<sup>98</sup>:

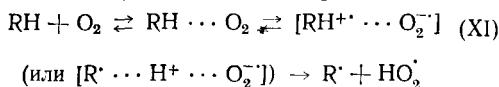


При окислении в тех же условиях других соединений со связью N—N образуются следующие продукты<sup>98</sup> (в скобках указан выход, %): из бензилгидразина — толуол (54), бензойная кислота (15), бензиловый спирт (6), бензальдегид (6); из *n*-октилгидразина — *n*-октан (32); из 1,1-дифенилгидразина — N-нитрозодифениламин (50); из 1-фенил-1-метилгидразина — N-нитро-N-метиланилин (33); из 1,2-дифенилгидразина — азобензол (98); из гидразона бензофенона — азин бензофенона (83); из 9-диазофлуорена — флуоренон (86%). По-видимому, многие из этих реакций начинаются со стадии отрыва от субстрата атома водорода.

Подытоживая сказанное, нужно отметить, что для СОАР наиболее характерны те реакции, где он выступает в роли мягкого восстановителя, нуклеофила средней силы или свободного радикала, обладающего умеренным дегидрирующим действием. Интересной особенностью СОАР является его способность вступать в реакции как с  $\pi$ -электронодефицитными системами (нитроароматические соединения), так и с  $\pi$ -электроноизбыточными соединениями (фенолы), а также с нуклеофилами типа аминов.

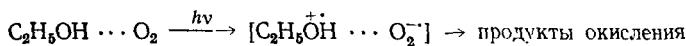
### 3. Реакции, протекающие с промежуточным образованием СОАР

Приняв ту точку зрения, что после предварительного комплексообразования реагирующих частиц перемещения ядер атомов друг относительно друга обычно предшествует перенос электрона<sup>63</sup>, окисление различных соединений кислородом можно представить схемой:



В частности, так трактуются результаты исследования кинетики окисления о-ксилола кислородом<sup>99</sup>. При таком рассмотрении механизма окисления наблюдаемая обычно тенденция к возрастанию легкости окисления органических соединений кислородом с увеличением их способности к передаче электрона получает естественное объяснение.

Перенос электрона в КПЗ (XI) может быть вызван, по-видимому, также облучением системы RH—O<sub>2</sub> светом с длиной волны, лежащей в полосе поглощения процесса переноса заряда<sup>100–102</sup>, например<sup>102</sup>:



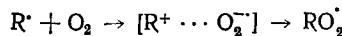
Одним из типов реакций, в которых возможно образование СОАР, является реакция нейтральных свободных радикалов с кислородом. Так, отмечается<sup>103</sup>, что радикал, полученный при одноэлектронном восстановлении окисленной формы никотинамидадениндинуклеотида (НАД<sup>+</sup>) в водных растворах, обладает значительно меньшей стабильностью в присутствии кислорода, чем в его отсутствие. Это объясняется протека-

нием процесса

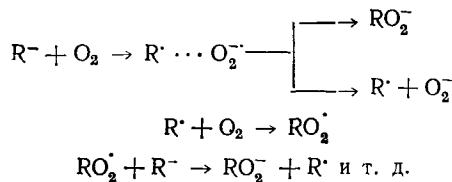


сопровождающегося, по-видимому, разложением образующегося COAP под действием воды.

Весьма интересно, что скорость реакции с кислородом возрастает параллельно с ростом восстановительных свойств радикала в ряду  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH} \sim \text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OH} < \text{CH}_2\text{OH} < (\text{Me})_2\text{COH} < \text{COOH}$ <sup>104</sup>. Одно из возможных объяснений этого — перенос электрона<sup>104</sup>:



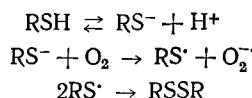
В настоящее время известно довольно много примеров, характеризующих способность карбанионов и криптокарбанионов выступать в качестве донора электрона. Существенные успехи достигнуты здесь в последние годы, когда было показано, что эта способность реализуется в ряде фундаментальных реакций металлоганической химии<sup>105</sup>. Основной принцип одноэлектронного окисления карбанионов кислородом сформулирован Расселом<sup>69</sup>:



Образование свободных радикалов в реакциях металлоганических соединений с кислородом — надежно установленный факт<sup>106—108</sup>. Очевидно, переносу электрона с карбаниона на кислород должна предшествовать координация атома кислорода по атому металла<sup>108</sup>. Сходная схема принята и для окисления кислородом различных металлоганических соединений с ковалентной связью С — металл<sup>108</sup>.

Аналогично — с переносом электрона к кислороду — протекает окисление некоторых O-анионов (см. также стр. 1988). Реакция расплавленных гидроокисей калия, рубидия и цезия с кислородом при 410° приводит к образованию смеси перекиси и супероксида соответствующего металла<sup>109</sup>. Перегруппировка Фаворского по данным<sup>110</sup> включает стадию одноэлектронного восстановления кислорода щелочным енолятом.

Для низкотемпературного окисления меркаптанов кислородом предложен следующий механизм, включающий одноэлектронный перенос от аниона R<sup>-</sup><sup>111</sup>:

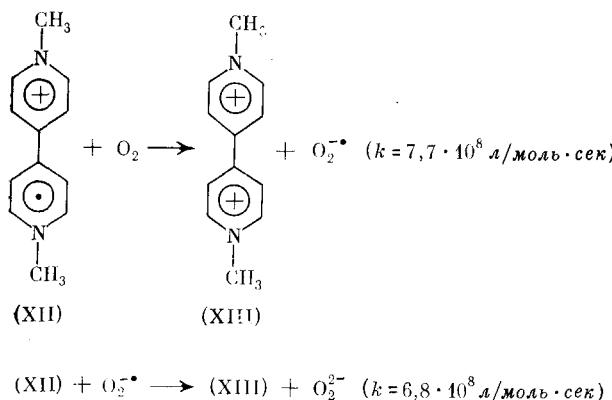


Участие COAP в окислении меркаптанов кислородом продемонстрировано с использованием супероксиддисмутазного теста<sup>112</sup> (см. ниже).

Интересно, что при переходе от CH<sub>3</sub>OH к тетрагидрофурану, диоксану, диглиму и далее к диметилформамиду скорость окисления бутантиола-1 в присутствии метилата натрия возрастает в 334 раза. Возможное объяснение этого факта, заключающееся в том, что влияние растворителя основано на росте нуклеофильности CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> в указанном ряду<sup>113</sup>, малоубедительно, поскольку меркаптаны являются достаточно сильными кислотами, и изменение концентрации тиолат-аниона при переходе от метанола к диметилформамиду вряд ли способно вызвать столь большой

эффект. По-видимому, резкое ускорение реакции в сильно сольватирующих растворителях связано с существенным понижением энергии активации переноса электрона при переходе от неполярных и мало сольватирующих сред к полярным и сильно сольватирующим.

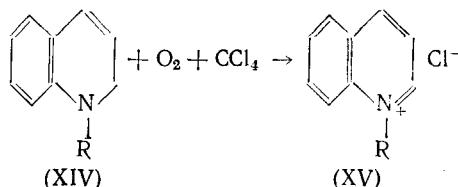
Методом импульсного радиолиза показано, что реакция катион-радикала параквата с кислородом в водном растворе протекает в две стадии<sup>113</sup>:



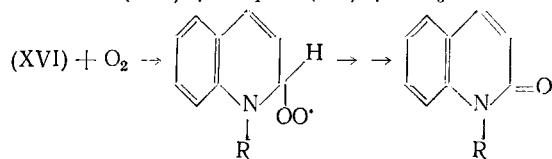
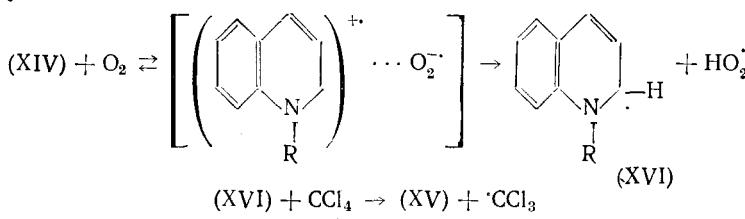
В метанольном растворе реакция протекает сложнее (второй порядок по (XII) и первый по кислороду)<sup>114</sup>.

В согласии с результатами кинетических исследований предполагается также участие COAP в окислении кислородом некоторых ароматических аминов в водной среде<sup>115</sup>.

Описана интересная реакция 1,2-дигидропроизводных хинолина с  $\text{CCl}_4$ , протекающая лишь в присутствии кислорода и приводящая к хинолиновым солям<sup>116</sup>:



При окислении дигидрохинолинов без растворителя образуются соответствующие хинолоны-2<sup>116</sup>. Анализируя литературные данные, можно предположить, что описанное окисление 1,2-дигидрохинолинов происходит следующим образом:

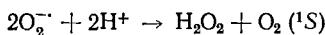


Действительно, четыреххлористый углерод, судя по данным полярографического восстановления, является довольно эффективным акцептором электрона ( $E_{1/2} = -0,25$  в относительно насыщенного каломельного электрода<sup>117</sup>; растворитель — диметилформамид). Следует ожидать, что радикалы типа (XVI) должны быть довольно сильными восстановителями, так как известно, например, что содержащий  $\alpha$ -аминогруппу радикал  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{NH}_2$  является сильным восстановителем<sup>118</sup>.

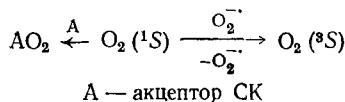
#### 4. Супероксидный анион-радикал и синглетный кислород (СК)

Предположение о возможности образования из СОАР кислорода в возбужденном состоянии было высказано Штауффом и сотр.<sup>119</sup>.

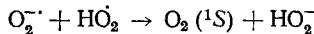
В 1970 г. Хан<sup>120</sup>, изучая гидролиз  $\text{KO}_2$  в диметилсульфоксиде в присутствии акцепторов синглетного кислорода (СК), пришел к выводу об образовании СК при дисмутации СОАР:



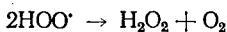
Дальнейшие исследования по улавливанию образующегося в этой реакции СК дали противоречивые результаты<sup>33, 121—124</sup>, что объясняется<sup>125, 126</sup> очень быстрым тушением СК супероксидным анион-радикалом, которое конкурирует с захватом СК использованными акцепторами.



Механизм образования СК при дисмутации СОАР пока не ясен, однако можно предполагать, что СК образуется при одноэлектронном окислении СОАР его протонированной формой,

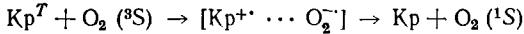


так как показано, что окисление СОАР сильными одноэлектронными окислителями приводит к образованию СК<sup>127</sup>, а в реакции

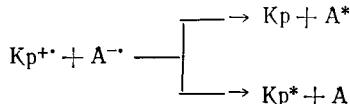


СК не образуется<sup>128</sup>.

Следует отметить то обстоятельство, что реакции красителей в возбужденном состоянии ( $\text{Kp}^T$ ) с молекулярным кислородом с превращением последнего в СК, формально сводящиеся к переносу энергии<sup>129, 130</sup>, могут, по-видимому, происходить по механизму электронного обмена с промежуточным образованием ион-радикальной пары<sup>131</sup>.

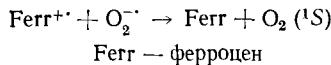


В пользу этого говорит то, что «аннигиляция» противоположно заряженных ион-радикалов, обусловливающая явление электрохемилюминесценции<sup>132</sup>, часто приводит к образованию электронно-возбужденных молекул:



Показано также, что реакция СОАР с некоторыми катион-радикалами (система частиц типа образующих ионную пару ( $\text{Kp}^+ \dots \text{O}_2^-$ )) приводит

к образованию СК<sup>127</sup>:

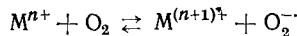


Образование ион-радикальных пар ( $\text{Kp}^+ \dots \text{O}_2^-$ ) при реакции красителей в тройных состояниях постулировано на основании кинетических данных<sup>133, 134</sup>.

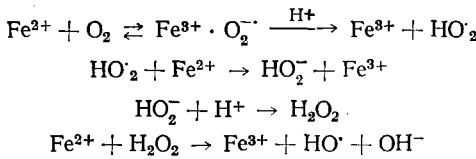
Переход молекулы красителя из основного состояния в возбужденное может сопровождаться резким усилением способности красителя выступать в качестве донора электрона. Указывается, например, что окислительно-восстановительный потенциал пигмента  $P_{700}$  в основном состоянии составляет  $+0,4$  в, тогда как в возбужденном  $-0,32$  в (итого  $\Delta E_0 \sim -0,7$  в !)<sup>135</sup>.

### 5. «Ковалентные» супероксиды

Тот факт, что многие соединения переходных металлов, являющиеся эффективными восстановителями, способны окисляться под действием кислорода, естественно приводит к выводу о возможности реакции



По-видимому, впервые эта мысль была сформулирована Жустом<sup>136</sup>, изучавшим окисление солей двухвалентного железа кислородом. В дальнейшем представления об участии СОАР в окислении двухвалентного железа кислородом были развиты в работах Вайса<sup>137</sup>:



В последующие годы в центре внимания химиков находился вопрос о строении промежуточных кислородных аддуктов  $[\text{MO}_2]^{n+}$ , образующихся при окислении соединений переходных металлов кислородом и рассматривающихся Вайссом в качестве производных СОАР. Некоторые такие аддукты обладают стабильностью, достаточной для их выделения в индивидуальном состоянии. Рассмотрению их свойств посвящен ряд обзоров<sup>138–140</sup>. Интерес к кислородным аддуктам вызван главным образом поисками эффективных синтетических переносчиков молекулярного кислорода<sup>138</sup>, а также поисками способов активации кислорода в различных окислительных процессах<sup>141, 142</sup>.

Исследования последних лет характеризуются применением разнообразных физических методов для решения вопроса о строении соединений металлов, содержащих молекулу кислорода в качестве лиганда. Ниже будут обсуждены последние достижения в этой области.

В 1964 г. Вайсс высказал предположение, что кислородные аддукты, образуемые природными переносчиками кислорода — гемоглобином  $\text{Hb}$  и миоглобином  $\text{Mb}$  — следует рассматривать как соединения трехвалентного железа, содержащие супероксид-ион, т. е.  $\text{HbFe}^{3+} \cdot \text{O}_2^-$  и  $\text{MbFe}^{3+} \cdot \text{O}_2^-$ <sup>143</sup>. В обоснование своей гипотезы Вайсс, в частности, ссыпался на сходство УФ-спектров этих аддуктов с УФ-спектрами производных метгемоглобина и метмиоглобина и на факт «активации» кислорода в оксигемоглобине. Диамагнетизм оксигемоглобина в рамках гипотезы Вайssa объясняется антиферромагнитным взаимодействием в ионной

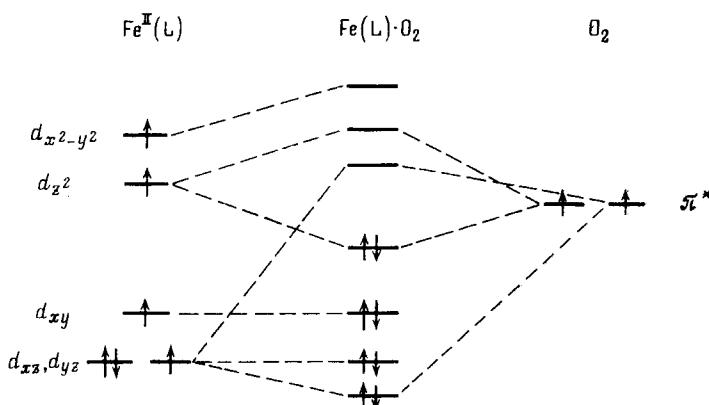


Рис. 1. Молекулярно-орбитальная модель координации кислорода с комплексами  $\text{Fe}^{II}$  (L — лиганд)

паре  $\text{HbFe}^{3+}\cdot\text{O}_2^-$ . Против этой трактовки выступил Полинг<sup>144</sup>, согласно которому оксигемоглобин следует рассматривать как производное двухвалентного железа формулы  $\text{HbFe}^{2+}-\text{O}_2-\text{O}_2^-$ . Квантовомеханический

расчет<sup>145</sup> свидетельствует в пользу трехвалентности железа в  $\text{HbFeO}_2$ .

Образование связи  $\text{Fe}-\text{O}_2$  в аддуктах соединений  $\text{Fe}(\text{II})$  с кислородом в рамках метода молекулярных орбиталей может быть представлено корреляционной диаграммой (рис. 1)<sup>146</sup>. Следует, однако, отметить, что приведенная диаграмма ничего не говорит о степени ионности связи  $\text{Fe}-\text{O}_2$ .

Применение физических методов для решения вопроса о природе связи в оксигемопротеинах дало результаты, не поддающиеся простой трактовке. Так, исследования методом ЯГР показали, что химические сдвиги железа в гемоглобине и оксигемоглобине примерно совпадают<sup>147</sup>, что соответствует примерно равному состоянию окисления железа в этих соединениях. С другой стороны, сходство раман-спектров оксигемоглобина и производных меттемоглобина было истолковано как результат наличия в  $\text{HbFeO}_2$  трехвалентного железа<sup>148, 149</sup>. Кроме того, частота колебаний связи  $\text{O}-\text{O}$  в  $\text{HbFeO}_2$  составляет  $1107 \text{ см}^{-1}$ <sup>150</sup>, в  $\text{KO}_2$  —  $1145 \text{ см}^{-1}$ <sup>151</sup>, тогда как в газообразном кислороде —  $1555 \text{ см}^{-1}$ <sup>152</sup>. В результате изучения оксигемоглобина методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии сделан вывод о наличии у атома железа оксигемоглобина неспаренного электрона<sup>153</sup>.

Вопрос о характере связи  $\text{Fe}-\text{O}_2$  и, в частности, о степени ее ионности в оксигемопротеинах, по-видимому, еще нельзя считать окончательно решенным. Можно лишь отметить, что предусматривающееся гипотезой Вайсса антиферромагнитное взаимодействие в оксигемопротеинах из-за сравнительно малого расстояния  $\text{Fe}-\text{O}_2$ , вероятно, равнозначно образованию новой пары электронов, осуществляющих связь  $\text{Fe}-\text{O}_2$ , т. е. фактически отсутствию иона  $\text{O}_2^-$  в молекулах оксигемопротеинов. Разумеется, такая точка зрения никоим образом не предопределяет решения вопроса о степени ионности связи  $\text{Fe}-\text{O}_2$ , так же как и о возможностях или невозможности диссоциации аддуктов  $[\text{FeO}_2]^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{COAP}$  или же перехода ионной пары  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_2^-$  в триплетное состояние.

В последнее время вопрос о природе связи кислорода с атомом металла в кислородных комплексах переходных металлов интенсивно дискутируется также на примере октаэдрических кислородных комплексов:

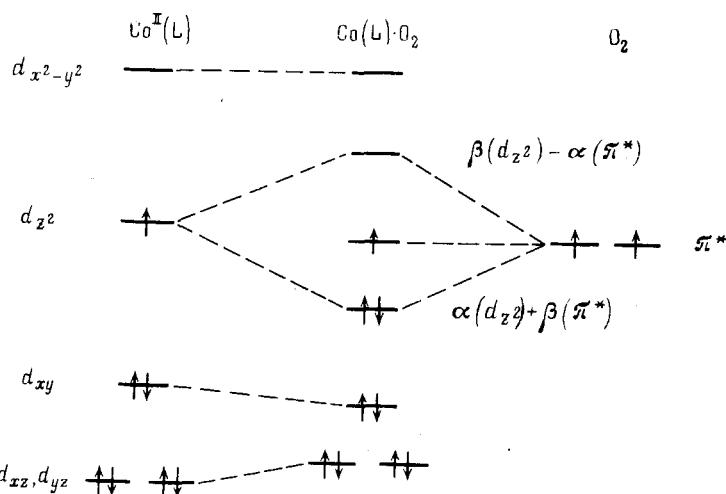


Рис. 2. Молекулярно-орбитальная модель координации кислорода с комплексами  $\text{Co}^{II}$

двухвалентного кобальта. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что атомы кислорода в кислородных аддуктах комплексов  $\text{Co}^{2+}$  состава 1 : 1 не эквивалентны, а длина связи  $\text{O}-\text{O}$  в ряде случаев довольно близка к наблюдаемой для супероксид-иона в  $\text{KO}_2$ <sup>154-158</sup>. Поэтому авторы этих работ рассматривают такие комплексы как соединения, содержащие трехвалентный кобальт и СОАР  $\left[\text{---}\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Co}^{3+} \\ \diagdown \end{array} \cdot \text{O}_2^- \right]$ .

Результаты исследования кислородных комплексов кобальта методом рентгеноэлектронной спектроскопии также гораздо лучше согласуются с формулой  $\text{Co}^{3+} \cdot \text{O}_2^-$ , чем с формулой  $\text{Co}^{2+} \cdot \text{O}_2$ <sup>157, 158</sup>.

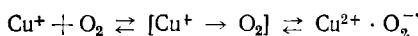
Формула  $\text{Co}^{3+} \cdot \text{O}_2^-$  для кислородных комплексов кобальта была принята также авторами работ<sup>159, 160</sup>, изучавшими такие комплексы методом ЭПР, и работ<sup>161, 162</sup>, выполнившими квантовомеханические расчеты модельных кислородных комплексов кобальта методом ЛКАО—МО—ССП (*ab initio*).

Однако в самое последнее время появилась работа Товрого и сотр.<sup>146</sup>, в которой указывается (этой точки зрения придерживаются также и авторы данного обзора), что рассмотрение кислородных комплексов  $\text{Co}^{2+}$  как  $\text{Co}^{3+} \cdot \text{O}_2^-$  является лишь качественно правильным, так как реальная степень переноса электрона обычно меньше единицы и колеблется в пределах  $0,1 \div 0,8$ .

Образование комплекса между соединениями  $\text{Co}^{2+}$  и кислородом рассматривается<sup>146, 162</sup> как результат спаривания спина электрона  $d_z$ -орбитали  $\text{Co}^{2+}$  со спином  $\pi^*$ -орбитали атома кислорода. В зависимости от силы лиганда поля вокруг атома кобальта комплекс более или менее приближается к предельному случаю  $\text{CO}^{3+} \cdot \text{O}_2^-$ <sup>146</sup>. Процесс смешения орбиталей  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{O}_2$  может быть представлен диаграммой, приведенной на рис. 2: при  $\alpha=0$  имеем  $\text{Co}^{3+} \cdot \text{O}_2^-$ ; при  $\alpha=\beta$  имеем  $\text{Co}^{2+} \cdot \text{O}_2$ .

Аналогичные проблемы, касающиеся природы связи металлов — кислород, возникают и для кислородных комплексов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ir}^+$ ,  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Pd}^0$  и т. д. Например, легкость окисления соединений одновалентной меди объясняют образованием  $\pi$ -комплекса, превращающегося далее в

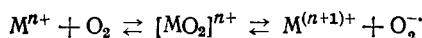
медное производное COAP<sup>163</sup>:



В комплексах Ir(Hal)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·O<sub>2</sub> длина связи O—O сильно колебается в зависимости от природы галогена<sup>164, 165</sup>: при Hal=Cl она составляет 1,30±0,03 Å, тогда как при Hal=I она равна 1,47±0,02 Å. В соответствии с этим авторы работы<sup>164</sup> рассматривают эти комплексы как Ir<sup>2+</sup>(Cl)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·O<sub>2</sub><sup>-</sup> и Ir<sup>3+</sup>(I)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Различие в строении этих комплексов приводит к тому, что обратимое связывание кислорода возможно лишь для комплекса Ir(Cl)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>165</sup>.

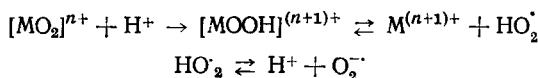
Рассматривая вопрос о том, каким образом кислородные комплексы металлов могут служить источником COAP, укажем на следующие принципиально возможные пути:

1) прямая диссоциация (ионизация) комплекса:



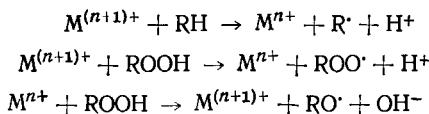
На основании кинетических данных указывается<sup>166</sup>, что кислородный комплекс Cu<sup>+</sup> в водно-ацетонитрильной среде способен диссоциировать по приведенной выше схеме, однако диссоциация с образованием кислорода происходит со скоростью, примерно в 26 раз большей, чем диссоциация с образованием иона O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

2) В протонных средах возможно непрямое образование COAP<sup>34, 166, 167</sup>:



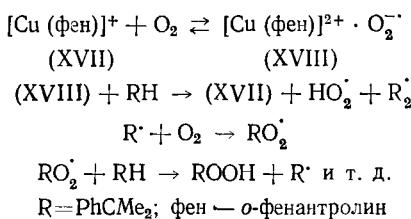
В этом случае образование HO<sub>2</sub><sup>-</sup> существенно облегчается присутствием анионов, способных к образованию с M<sup>(n+1)+</sup> прочных комплексов. В соответствии с этим система Fe<sup>2+</sup> — пиросфат — анион — O<sub>2</sub> по эффективности генерирования COAP в водном растворе значительно превосходит аналогичные системы, содержащие вместо пиросфат-иона анионы, являющиеся более слабыми комплексообразователями для Fe<sup>3+</sup><sup>168</sup>.

Сведения о реакциях дикислородных комплексов переходных металлов пока немногочисленны. Их изучение осложняется различными окислительно-восстановительными реакциями субстрата и продуктов его окисления, например:



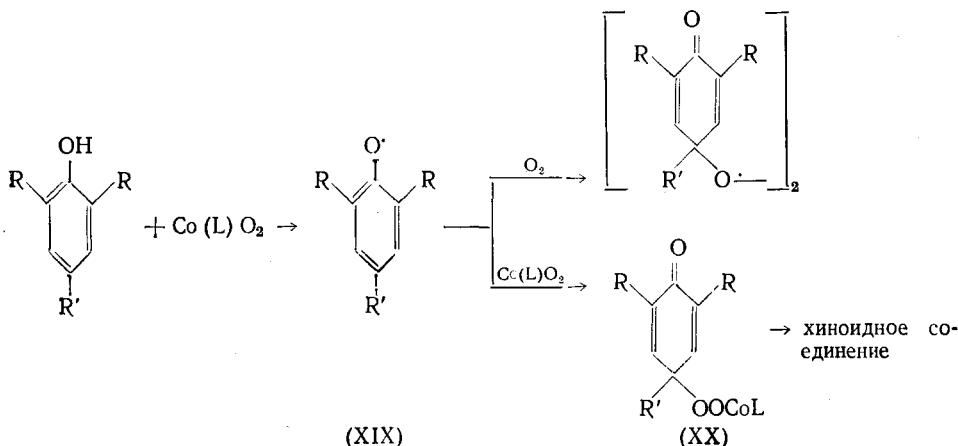
Установлено, однако, что образование комплексов между кислородом и соединениями переходных металлов существенно меняет реакционную способность кислорода<sup>140, 142</sup>.

Можно ожидать, что кислородные комплексы соединений переходных металлов, содержащие супероксидоподобный дикислородный лиганд, должны обладать способностью к отрыву атомов водорода от достаточно реакционноспособных органических соединений. Действительно, имеющиеся в литературе данные подтверждают это<sup>169–173</sup>. Так, например, при изучении кинетики катализируемого o-фенантролиновым комплексом меди окисления кумола кислородом удалось показать, что в этом процессе важную роль играет реакция кислородного комплекса меди с кумолом<sup>171</sup>.



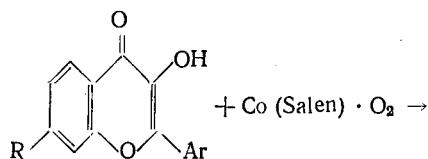
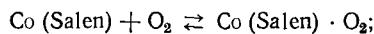
Уместно напомнить, что отрыв атома водорода от кумола происходит также и при действии щелочных супероксидов<sup>31</sup>. Окислительные свойства комплексов  $O_2$  с соединениями Co(II) убедительно продемонстрированы также на примере комплекса  $[Co(3-MeO-Salen)\cdot O_2]^{2+}$ <sup>174</sup>. Этот комплекс легко окисляет тиолы, аскорбиновую кислоту, гидрохинон и N, N, N', N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин. При этом в последних двух случаях методом ЭПР показано образование семихиноновых радикалов и катион-радикала N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамина соответственно.

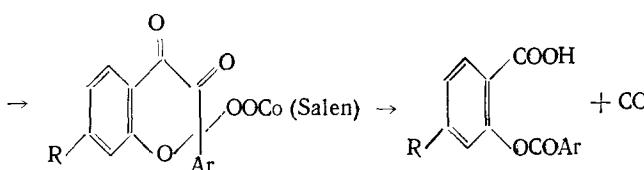
Показано, что комплексы кобальта, способные к обратимому связыванию кислорода, являются гомогенными катализаторами окисления замещенных фенолов кислородом, протекающего в мягких условиях и приводящего к смеси различных хиноидных соединений<sup>175-177</sup>.



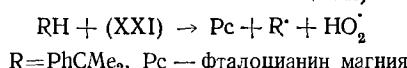
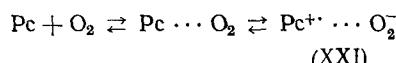
Комплекс (XX), где  $R=R' =$  трет- $C_4H_9$ ;  $L =$  бис-(3-салицилиденаминопропил) амин-дианион, выделен в реакции 2,4,6-три-трет-бутилфенола со стехиометрическим количеством  $CoL$  и кислорода<sup>177</sup>. Образование (XX) происходит в результате рекомбинации двух радикалов — (XIX) и  $Co(L)O_2$ .

$\text{Co}^{II}\text{Co}^{II}$ .  $\text{N}, \text{N}'\text{-бис-}($ салцилиден $)$ этиленаминатный комплекс  $\text{Co}^{II}$ ,  $\text{Co}(\text{Salen})$ , являющийся хорошим переносчиком кислорода, при комнатной температуре катализирует окисление оксифлавонов, которое моделирует ферментативное окисление кверцитина<sup>178</sup>.





Интересно отметить, что свойство различных соединений металлов, обладающих восстановительными свойствами, активировать молекулярный кислород путем его частичного восстановления, по-видимому, не является уникальным. Представляется почти очевидным, что в принципе должны существовать активаторы молекулярного кислорода, вообще не содержащие металлов-восстановителей. Так, при окислении кумола кислородом каталитическим действием обладает фталоцианин магния<sup>179</sup>.



Способность субстрата к образованию комплексов с кислородом явно зависит не только от природы металла, но и от характера его лигандного окружения, являясь, таким образом, общим свойством ферментоподобной молекулы. В этой связи представляется особенно перспективным исследование комплексов металлов с лигандами, способными к легким и обратимым одноэлектронным переходам, которые лишь частично затрагивают валентную оболочку металла. В частности, сейчас особый интерес представляют комплексы с парамагнитными лигандами.

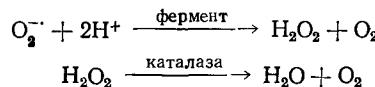
## 6. О роли СОАР в биохимических процессах

Толчком к исследованиям роли СОАР в живых системах послужили работы Мак-Корда и Фридовича<sup>29, 180—182</sup>, выполненные в 1968—1970 гг. Проведенные после этого исследования положили начало новому разделу биохимии — биохимии СОАР. Стало ясно, что СОАР играет важную роль во всех аэробных клетках.

В различных окислительных биохимических реакциях роль легкодоступного акцептора электронов выполняет молекулярный кислород. В результате таких процессов электроны окисляемых субстратов переходят к ферментам-переносчикам электронов и далее — к молекулам кислорода, превращая их в СОАР.

Высокая реакционная способность СОАР и всегда сопутствующего ему в водных растворах гидропероксильного радикала; а также возможность образования в таких системах гидроксильных радикалов обуславливает токсическое действие СОАР на живые ткани<sup>29, 183—188</sup>.

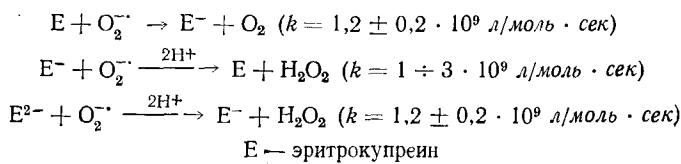
В 1969 г. Мак-Кордом и Фридовичем был открыт первый представитель ферментов, осуществляющих функцию защиты живых систем от токсического действия СОАР путем его каталитической дисмутации<sup>29</sup>:



Этим ферментом оказался известный уже свыше тридцати лет медьюсодержащий белок эритрокупреин<sup>189</sup>. В дальнейшем были открыты и другие белки, осуществляющие аналогичную функцию и получившие общее название супероксиддисмутаз (СОД). Активными центрами СОД обычно

являются атомы меди; супероксиддисмутазными свойствами обладают также и некоторые простые соединения меди<sup>190, 191</sup>. Известны, однако, и СОД, содержащие вместо меди другие металлы<sup>192, 193</sup>. В результате интенсивных исследований последних лет установлено присутствие СОД в таких живых объектах, как клетки человека<sup>189, 194, 195</sup>, печень животных<sup>196</sup>, листья растений<sup>179, 198</sup>, семена пшеницы<sup>199</sup>, палочки глаз животных<sup>200</sup>, дрожжи<sup>193, 201</sup>, лейкоциты морской свинки<sup>202</sup> и т. д.

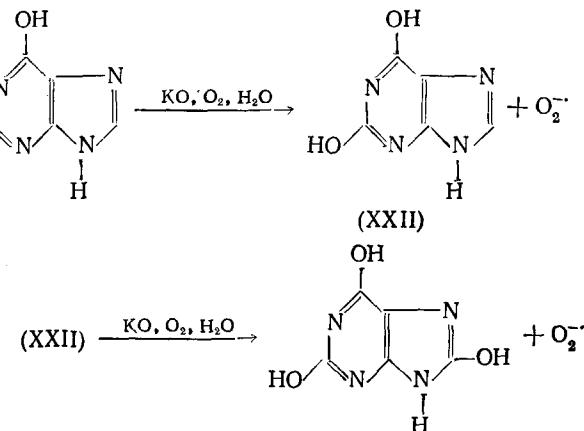
В настоящее время в качестве механизма ферментативной дисмутации СОАР принята следующая последовательность реакций<sup>203, 204</sup>:



Весьма важно, что ферментативная диссоциация в отличие от спонтанной не приводит к возникновению токсического синглетного кислорода<sup>188</sup>.

С открытием супероксиддисмутазных свойств эритрокупреина и других белков в руках биохимиков и химиков-органиков оказался ценный тест, позволяющий подтвердить или отвергнуть участие СОАР в том или ином процессе. Обычно в систему, которая, как предполагают, генерирует СОАР, добавляют соединения, способные реагировать с СОАР; чаще всего это феррицitoхром с<sup>29</sup> и нитросиний тетразолий<sup>53, 183</sup>, которые СОАР восстанавливает до ферроцitoхрома с ( $k = 1.4 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ <sup>205</sup>;  $\text{HO}_2^{\cdot}$  феррицitoхром с не восстанавливает<sup>205</sup>) и до формазана соответственно, а также адреналин, окисляющийся под действием СОАР в адренохром<sup>85</sup>. В том случае, если система действительно индуцирует какую-либо из этих реакций, а катализитические количества СОД полностью (или существенно) ингибируют ее, делают вывод об образовании в данной системе СОАР.

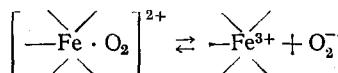
Образование СОАР установлено для многих ферментативных и неферментативных систем. Наиболее изученной и часто использующейся для генерирования СОАР ферментативной системой является смесь ксантина с катализитическим количеством ксантинооксидазы (КО), превращающей ксантин в присутствии кислорода в мочевую кислоту<sup>32, 180, 181, 206</sup>. Вместо ксантина можно применять гипоксантин<sup>185</sup>.



Считают, что восстановление кислорода в СОАР осуществляется восстановленной формой изоаллоказинового кольца флавинадениндинуклеотида ксантиноксидазы<sup>207, 208</sup>.

Восстановление кислорода в СОАР происходит также и при действии на кислород восстановленной формы более простого флавинового соединения — флавинмононуклеотида<sup>182, 208, 209</sup>. Прямое доказательство образования СОАР в реакции восстановленных флавинов с кислородом получено с использованием ЭПР<sup>210</sup>.

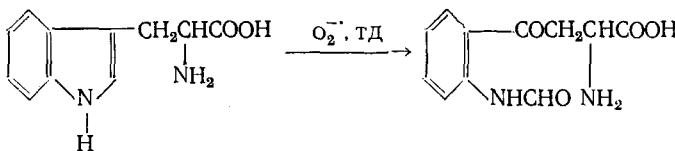
Мишра и Фридович<sup>211</sup>, обсуждая вопрос о возможности генерации СОАР из кислородных комплексов гемопротеинов, отмечали, что уже простая их диссоциация могла бы привести к СОАР:



На мысль о возможности образования СОАР из оксигемоглобина наводят некоторые свойства последнего. Так, в противоположность гемоглобину и метгемоглобину, денатурация оксигемоглобина путем нагревания сопровождается окислением его сульфидрильных групп<sup>212</sup>. Катализическое действие на переход  $\text{HbFe}\cdot\text{O}_2 \rightarrow \text{MetHbFe}$  оказывают пирокатехин, гидрохинон<sup>213</sup>, анилин<sup>214</sup> (как уже отмечалось, многоатомные фенолы способны связывать СОАР).

Удалось показать, что автоокисление гемоглобина в присутствии адреналина приводит к окислению последнего в аденохром; окисление ингибитируется при добавлении СОД<sup>211</sup>. Эти данные свидетельствуют об образовании СОАР из оксигемоглобина. Генерировать из кислорода СОАР способны также и другие гемопротеины. Так, сделан вывод об образовании СОАР при автоокислении некоторых цитохромов<sup>215, 216</sup>.

Доказано участие СОАР в расщеплении триптофана в формилкинуренин, катализируемом триптофан-2,3-диоксигеназой (ТД)<sup>217</sup>:



Реакция ингибируется под действием СОД, а добавление к смеси триптофана и фермента электрохимически генерированного  $\text{Bu}_4\text{NO}_2$  приводит к быстрому образованию формилкинуренина в количестве, пропорциональном количеству добавленного  $\text{Bu}_4\text{NO}_2$ <sup>217</sup>.

Способностью восстанавливать кислород в СОАР обладает также пероксидаза хрена<sup>218</sup>. Генерирование СОАР белками, содержащими не-гемовое железо (ферредоксинами), доказано как с использованием СОД<sup>219</sup>, так и непосредственным обнаружением СОАР методом ЭПР<sup>206, 220</sup>. Медные протеины, по-видимому, также способны в некоторых случаях к генерированию СОАР из кислорода<sup>221</sup>.

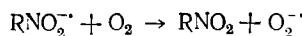
Чрезвычайно важно, что процесс фотосинтеза также сопровождается генерированием СОАР<sup>222—226</sup>. Предполагается, что он образуется при восстановлении кислорода ферредоксинами и расходуется на дегидрирование аскорбиновой кислоты. Сходным образом известная реакция Хилла<sup>227</sup> с участием в качестве акцептора электронов метилвиологена приводит к СОАР, возникающему за счет восстановления кислорода метилвиологеновым катион-радикалом<sup>228</sup>.

С помощью СОД-теста показано участие СОАР в автоокислении фенилгидразина<sup>229</sup>, меркаптанов<sup>212</sup>, многоатомных фенолов<sup>217, 230</sup>, а также

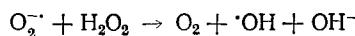
при реакции кислорода с восстановленной формой мстосульфата феназина<sup>231</sup>.

Производные фенотиазина, метаболизм которых в организме сводится к превращению в S-окиси, образуют S-окиси также и при действии COAP, что, возможно, указывает на участие COAP в метаболизме лекарственных веществ — производных фенотиазина<sup>232</sup>.

Энзиматическое восстановление нитросоединений, протекающее через образование их анион-радикалов, ингибируется кислородом, по-видимому, вследствие протекания реакции<sup>233</sup>:



При изучении влияния СОД на гидроксилирование рядом модельных неэнзиматических систем обнаружен ингибирующий эффект СОД<sup>234, 235</sup>. Аналогично действует СОД и на ряд процессов ферментативного гидроксилирования<sup>236—239</sup>. Можно полагать поэтому, что гидроксилирование в этих случаях является COAP-зависимым процессом. Однако тот факт, что ингибиция гидроксилирования СОД не является полным, возможно указывает на одновременную реализацию иных, COAP-независимых механизмов гидроксилирования. Гидроксилирующими агентами, помимо всего прочего, могут быть радикал  $\text{HO}_2^-$  и гидроксильный радикал, возникающий, например, по схеме<sup>235, 240</sup>:



Исследования последних лет<sup>241, 242</sup> указывают на важную роль COAP в механизме бактерицидного действия лейкоцитов человека. Фагоцитоз частичек латекса или *Propionibacterium Shermanii* приводит к хемилюминесценции<sup>243</sup>. Добавки окислителей COAP (нитросинего тетразолия или цитохрома с) снижают ее интенсивность; СОД ингибирует как хемилюминесценцию<sup>244</sup>, так и восстановление окислителей COAP<sup>243</sup>. Эти факты показывают, что бактерицидное действие лейкоцитов — это COAP-зависимый процесс. Однако непосредственным бактерицидным агентом является не COAP, а образующийся из него синглетный кислород. Это подтверждается большей устойчивостью к фагоцитозу бактерий, содержащих каротиноиды (сильные тушители  $\text{O}_2(^1S)$ ), по сравнению с аналогичными бактериями, не содержащими их<sup>245</sup>. За генерирование COAP в этом случае ответственна система НАДФН—НАДФН-оксидаза (НАДФН — никотинамиддинуклеотидфосфат).

Участие COAP предполагается также в различных процессах окисления липидов<sup>123, 246—248</sup>, поскольку такие процессы могут ингибироваться действием СОД. Так же как и бактерицидное действие лейкоцитов, окисление липидов вызвано, по-видимому, синглетным кислородом, образующимся при дисмутации COAP<sup>123</sup>. На это указывает ингибирование окисления липидов 1,3-дифенилизобензофuranом, являющимся эффективным акцептором синглетного кислорода<sup>123</sup>.

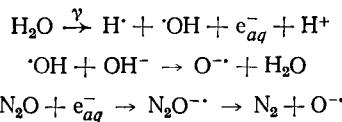
### III. ДРУГИЕ КИСЛОРОДНЫЕ АНИОН-РАДИКАЛЫ

#### 1. Анион-радикал атомарного кислорода (АРК)

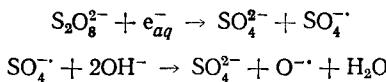
Свойства АРК ( $\text{O}^-$ ), в отличие от сопряженной ему кислоты — гидроксильного радикала,— изучены пока мало. Однако уже имеющиеся данные указывают на существенное различие в свойствах АРК и гидроксильного радикала<sup>249</sup>.

Сигнал ЭПР  $O^{\cdot}\cdot nH_2O$ , представляющий собой широкую синглетную линию, наблюдается при УФ-облучении замороженных щелочных растворов перекиси водорода<sup>250</sup>.

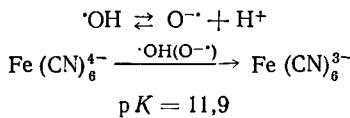
Обычный метод генерирования АРК — радиолиз водных растворов щелочи, насыщенных закисью азота<sup>251</sup>. Закись азота при этом акцептирует гидратированные электроны и распадается с образованием АРК:



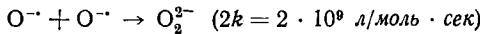
Закись азота может быть заменена персульфатом аммония<sup>252</sup>:



Скорость реакции гидроксильного радикала с феррицианидом калия сильно падает с ростом pH среды, что было интерпретировано как результат диссоциации гидроксильного радикала, приводящей к менее активному АРК<sup>253, 254</sup>:

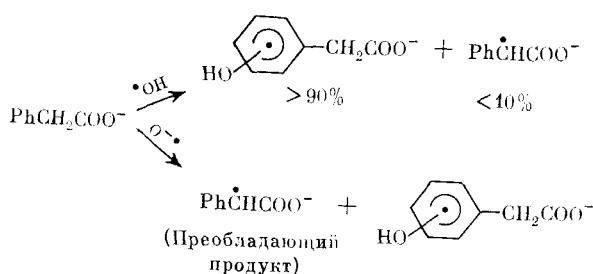


Основное направление гибели АРК в водном растворе — рекомбинация в перекисный ион<sup>253</sup>:

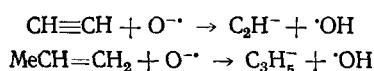


В настоящее время получены кинетические параметры для ряда реакций, в которых АРК выступает в качестве акцептора электрона или атома водорода. Константы скорости одноэлектронного окисления ионов Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> и анилина анион-радикалом O<sup>··</sup> находятся в пределах 0,03—3·10<sup>9</sup> л/моль·сек. Реакции отрыва атомов водорода от ряда органических субстратов (CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN, полиметилбензолы, пирролидин) характеризуются константами скоростей 0,22—21·10<sup>9</sup> л/моль·сек<sup>257-260</sup>.

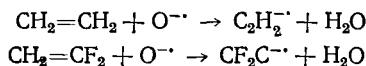
Сравнение реакционной способности АРК и гидроксильного радикала в реакциях с органическими соединениями показывает, что АРК обычно менее реакционноспособен, чем сопряженная ему кислота. В то время как в реакциях отрыва атома водорода от органических соединений АРК лишь ненамного уступает по реакционной способности радикалу OH, скорости присоединения АРК к ароматическим системам уже на 2—3 порядка ниже, чем в случае гидроксильного радикала. Это обуславливает существенное изменение соотношения скоростей конкурирующих процессов при переходе от кислых и слабощелочных сред к сильнощелочным. Так, если при значениях pH, соответствующих кислым и слабощелочным средам, доминирующим направлением реакции с рядом ароматических производных является присоединение гидроксильного радикала к ароматическому кольцу, то переход к высоким pH приводит к преобладанию отрыва анион-радикалами атомарного кислорода атомов водорода, не связанных непосредственно с ароматическим кольцом<sup>259, 261, 262</sup>.



На масс-спектрометре ионного циклотронного резонанса изучены реакции АРК с непредельными углеводородами, протекающие как отрыв протона,

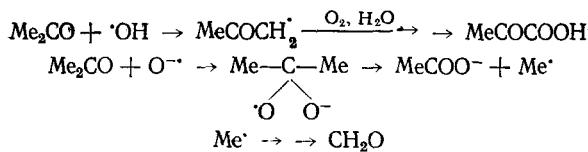


который иногда сопровождается последующим отрывом атома водорода



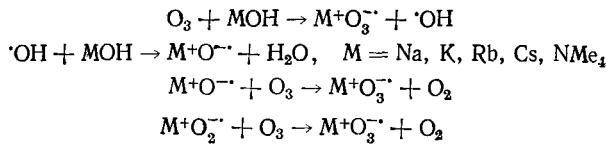
что формально соответствует отрыву от субстрата иона H<sub>2</sub><sup>+</sup><sup>263</sup>.

Окисление ацетона гидроксильным радикалом и АРК приводит к различным продуктам<sup>264</sup>:



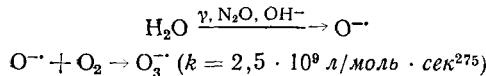
## 2. Анион-радикал озона (АРО)

Молекула озона обладает весьма большим сродством к электрону ( $2,14 \pm 0,15$  эв<sup>265</sup>,  $2,09$  эв<sup>266</sup>) и легко присоединяет электрон, превращаясь в АРО ( $\text{O}_3^{\cdot-}$ ). В индивидуальном состоянии выделены соли АРО со щелочными металлами (Na, K, Rb, Cs) и катионом  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^{+}$ <sup>267–269</sup>. Обычно их получают действием озонированного кислорода на твердые щелочи<sup>267, 268</sup> или супероксиды щелочных металлов<sup>270–272</sup>.



Стабильные лишь при низких температурах озониды щелочноземельных металлов могут быть получены озонированием перекисей этих металлов<sup>273, 274</sup>.

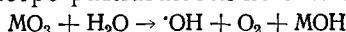
В работах по импульсному радиолизу для генерирования АРО используют водные растворы щелочи, содержащие закись азота и кислород<sup>275–277</sup>.



Озониды щелочных металлов — оранжевые или красные кристаллические соединения, решетки которых построены из правильно чередующихся ионов щелочного металла и  $O_3^-$ . Найдено<sup>278</sup>, что длина связи  $O—O$  в ионе  $O_3^-$  равна 1,19 Å, угол  $O—O—O$  равен 100°\*.

Озониды щелочных металлов растворяются в жидким аммиаке, образуя парамагнитные растворы. Максимум полосы поглощения  $O_3^-$  лежит около 450 нм (жидкий аммиак)<sup>269, 280</sup> и в области 430—438 нм (вода)<sup>275—277</sup>.

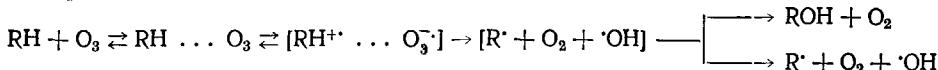
Водой соли АРО быстро разлагаются по схеме<sup>281</sup>:



Отмечается, что эта реакция может служить мощным источником гидроксильных радикалов, которые образуются в отсутствие катионов металлов, способных к комплексообразованию с радикалами  $\cdot OH$ <sup>282</sup>.

Низкие температуры и сильнощелочная среда повышают устойчивость АРО в водной среде (время полупревращения в 8 M KOH при  $-50^\circ$  равно 12 мин)<sup>43</sup>.

Об органических реакциях озонидов щелочных металлов почти ничего не известно. Отмечается, что твердый KO<sub>3</sub> способен инициировать цепное окисление ацетальдегида кислородом, отличающееся необычайной длиной цепей (на 1 молекулу KO<sub>3</sub> реагирует свыше 10<sup>4</sup> молекул CH<sub>3</sub>CHO)<sup>283</sup>. Механизм реакций озона с органическими соединениями изучен сравнительно мало<sup>284</sup>. Начальная стадия окисления насыщенных углеводородов RH озоном представляет собой простую бимолекулярную реакцию<sup>285, 286</sup>. Наиболее вероятными продуктами при этом являются радикалы R<sup>·</sup>,  $\cdot OH$  и кислород<sup>287—291</sup>. Как и окисление углеводородов кислородом, реакция их с озоном, по-видимому, включает стадию переноса электрона, которой предшествует образование слабых КПЗ<sup>292—294</sup>.

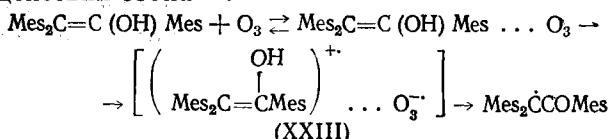


Если при реакции с кислородом альтернативным механизмом может быть отрыв атома водорода триплетной молекулой кислорода, то для диамагнитного озона такое объяснение вообще невозможно.

При низких температурах, когда термическая реакция окисления не протекает, облучение растворов озона в насыщенных углеводородах приводит к их фотохимическому окислению<sup>294</sup>. При этом, вероятно, происходит фотоиндуцированный перенос электрона в КПЗ. Анализ состава и соотношения продуктов окисления (спирты, кетоны) указывает на сходство в механизмах фотохимической и термической реакций озона с насыщенными углеводородами. Кроме того, и та и другая реакция озона с изомерными декалинами протекают с примерно равной степенью сохранения конфигурации продуктов окисления<sup>294</sup>.

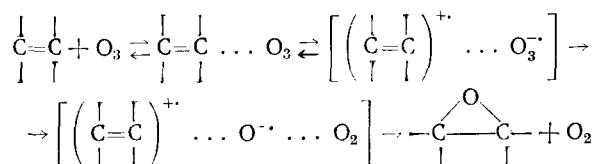
По-видимому, первой стадией окисления озоном различных металлических соединений<sup>108</sup>, а также органических соединений, содержащих гетероатомы<sup>284</sup> (амины, сульфиды, нитроксидные радикалы), также является образование АРО в результате переноса электрона с субстрата на озон.

Описано окисление тримезитилвинилового спирта до радикала (XXIII) при действии озона<sup>295</sup>:



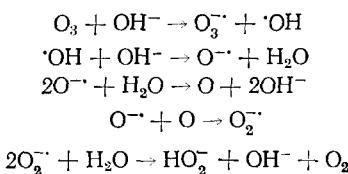
\* В свободном озоне длина O—O-связи 1,26 Å, угол O—O—O равен 127°<sup>279</sup>.

Вряд ли иначе начинается эпоксидирование олефинов и ароматических соединений озоном:



В самом деле: как уже отмечалось, АРО способен диссоциировать на АРК и  $\text{O}_2$  ( $k = 3,3 \pm 0,3 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ ;  $25^\circ$ )<sup>257</sup>.

В водных растворах щелочи распад озона протекает по схеме<sup>296</sup>:



Образование радикалов  $\cdot\text{OH}$  и АРК обусловливает чрезвычайно сильные окислительные свойства озона в щелочной среде по отношению к органическим соединениям (конечные продукты окисления  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ )<sup>297</sup>.

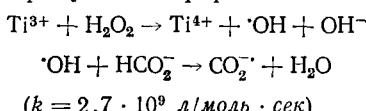
В системе  $\text{O}_3^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}^-$  наиболее активной частицей является АРК, поэтому многие реакции АРО фактически являются реакциями АРК.

#### IV. АНИОН-РАДИКАЛ УГЛЕКИСЛОТЫ

Существование анион-радикала углекислого газа (АРУ)  $\text{CO}_2^-$ , было доказано в начале шестидесятых годов при исследовании спектров ЭПР кристаллов формиатов щелочных металлов, подвергнутых  $\gamma$ - или рентгеновскому облучению<sup>298–300</sup>.

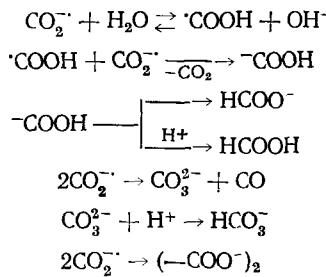
В отличие от молекулы углекислоты, АРУ нелинеен<sup>299, 301</sup>; угол  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  составляет  $\sim 135^\circ$ . Спектр ЭПР АРУ в водном растворе (синглетная линия с  $g = 2,0040$ ) наблюдали в работах<sup>104</sup> и<sup>302</sup>. Данные о величине  $pK$  равновесия  $\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CO}_2^- + \text{H}^+$  противоречивы: 2,8<sup>303</sup> и 1,4<sup>304</sup>.

Поскольку молекула  $\text{CO}_2$ , по-видимому, имеет отрицательное сродство к электрону ( $-0,36$  эв, по данным квантовомеханического расчета<sup>301</sup>), прямое химическое восстановление  $\text{CO}_2$  протекает с трудом и для генерирования АРУ пока не используется. Наиболее простой способ генерирования АРУ в водной среде — взаимодействие гидроксильных радикалов с формиатами. Обычно используют восстановление перекиси водорода солями  $\text{Ti}^{3+}$  в присутствии формиат-ионов<sup>104, 305</sup>.



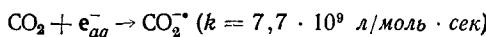
АРУ нестойк и быстро превращается в формиат-, бикарбонат-, оксалат-анионы и окись углерода<sup>306–309</sup>. Образование формиат-аниона при этом несомненно начинается с протонирования АРУ. Дальнейшими стадиями, возможно, являются восстановление карбоксильного радикала и протонирование образующегося при этом аниона муравьиной кислоты. Высказано предположение, что образование карбонат-иона и окиси углерода может происходить по биомолекулярной реакции<sup>306, 309</sup>, однако не

исключена также возможность мономолекулярной фрагментации АРУ:

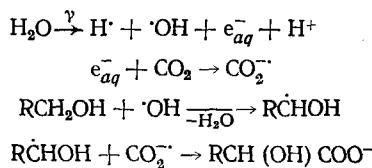


Электрохимическое восстановление углекислоты в диметилсульфоксидае, протекающее при больших катодных потенциалах ( $-1,9 \div -2,0$  в), как показывают кулонометрические измерения, может состоять в передаче молекуле  $\text{CO}_2$  одного (золотой катод) или от одного до двух электронов (ртутный катод)<sup>308</sup>. Основными продуктами являются окись углерода и бикарбонат-анион.

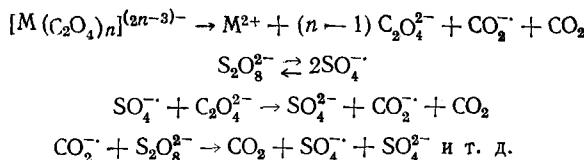
Образование АРУ происходит также при акцептировании углекислотой гидратированных электронов, возникающих при радиолизе воды<sup>310</sup>:



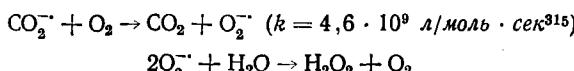
В этом случае образование АРУ доказывается, в частности, тем, что в присутствии алифатических спиртов происходит их карбонизация до  $\alpha$ -оксикислот<sup>311</sup>:



Способом генерирования АРУ может служить также одноэлектронное окисление оксалат-аниона. Известные в настоящее время примеры таких превращений связаны с разложением оксалатов трехвалентных марганца<sup>312</sup> и кобальта<sup>313</sup> и цепным окислением оксалат-аниона персульфатами<sup>314</sup>:

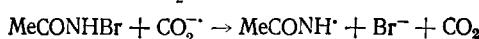
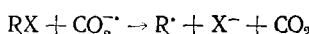


Наиболее характерными для АРУ являются такие реакции, в которых он выступает в роли одноэлектронного восстановителя. Так, если термическое разложение раствора оксалата  $\text{Mn}^{3+}$  проводить в присутствии кислорода, то образуется значительное количество  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>312</sup>, источником которой, по-видимому, является супероксидный анион-радикал:



Взаимодействие АРУ с алкилгалогенидами<sup>316, 317</sup>, а также с соединениями со связью N—галоген<sup>318</sup> приводит к диссоциативному захвату электрона молекулами галогенидов; образующиеся при этом свободные

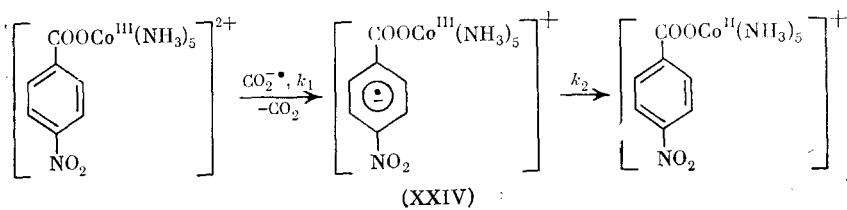
радикалы идентифицированы методом ЭПР<sup>317, 318</sup>.



В реакцию с АРУ вступают, по-видимому, все иодпроизводные, а также достаточно реакционноспособные бромиды и хлориды<sup>317</sup>.

Продемонстрирована способность АРУ к передаче электрона *n*-нитрофенилдиазониевому катиону<sup>319</sup>, хинонам<sup>315, 320</sup>, алифатическим нитросоединениям<sup>319</sup>, нитробензолу<sup>321</sup>, ацетальдегиду, ацетону и некоторым другим карбонильным соединениям<sup>322</sup>, малеинимиду<sup>323</sup>, рибофлавину<sup>324</sup> и ряду красителей<sup>325</sup>.

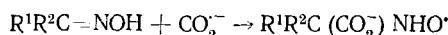
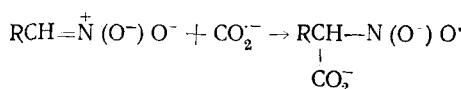
Комплексы трехвалентных кобальта и рутения при действии АРУ восстанавливаются до соответствующих производных двухвалентных металлов<sup>326–328</sup>. Особенно интересным является восстановление АРУ пентаамино-*n*-нитробензоат-кобальт(III)иона<sup>328</sup>. В этом случае с помощью УФ-спектроскопии удалось зафиксировать первичный продукт восстановления, ион-радикал (XXIV), который путем внутримолекулярного переноса электрона превращается в конечный продукт — пентааминатный комплекс *n*-нитробензоата Co<sup>2+</sup>:



$$k_1 = 1,9 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

$$k_2 = 2,6 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$$

Известны некоторые реакции<sup>319</sup>, которые можно классифицировать как свободнорадикальное присоединение АРУ к кратным связям (показано с помощью ЭПР):



В связи с недавно высказанным предположением о возможном участии АРУ в процессах фотосинтеза<sup>7</sup> можно отметить следующее.

1) Восстановление до АРУ представляет собой весьма эффективный способ активации углекислоты.

2) Поскольку фиксация углекислоты является темновым процессом, возникает вопрос о природе восстановителя, способного осуществить восстановление довольно трудно восстанавливющихся молекул CO<sub>2</sub>. В этой связи можно допустить возможность восстановления углекислоты в АРУ даже сравнительно слабыми восстановителями при расположении молекул восстановителя и CO<sub>2</sub> в разных частях гетерогенной системы, на границе которых двойной электрический слой способен оказывать каталитический эффект на перенос электрона к CO<sub>2</sub>. Указывается, например, что пиренсульфокислота, не способная к восстановлению АРУ в гомогенной среде, легко восстанавливается в солюбилизирован-

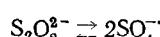
ном состоянии (положительно заряженные мицеллы) АРУ, находящимся в водной фазе<sup>329</sup>.

По-видимому, аналогичное влияние оказывает двойной электрический слой при фотоокислении воды хлорофиллом в системе октан—вода (в гомогенных условиях окисление воды не происходит)<sup>330</sup>.

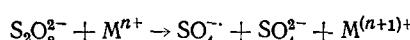
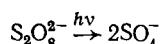
3) Существующая в листьях некоторых растений щавелевая кислота может быть продуктом димеризации АРУ.

#### V. АНИОН-РАДИКАЛ $\text{SO}_4^{2-}$

Впервые образование анион-радикала сульфата (САР)  $\text{SO}_4^{2-}$  было постулировано как начальная стадия окисления с участием персульфатов щелочных металлов:

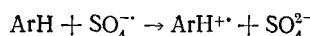


В дальнейшем эта точка зрения стала общепринятой. Образование САР достаточно быстро протекает лишь при нагревании водных растворов персульфатов до 80—100°. При более низких температурах САР удобно генерировать либо фотохимически<sup>331</sup>, либо действием на персульфаты восстановителей ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  и др.)<sup>332, 333</sup>.

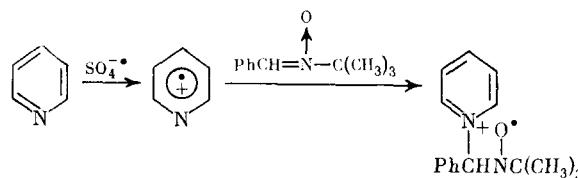


Анизотропный сигнал ЭПР ( $g_1=2,004$ ;  $g_2=2,012$ ;  $g_3=2,030$ ), по-видимому принадлежащий САР, удалось обнаружить при изучении кристаллического сульфата бария, меченного радиоактивным изотопом  $^{35}\text{S}$ <sup>334</sup>. Сигнал ЭПР САР в растворе наблюдали авторы работы<sup>302</sup>.

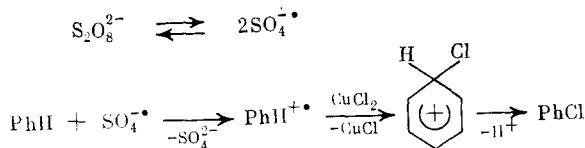
По своим химическим свойствам САР является мощным одноэлектронным окислителем. Ароматические соединения обычно окисляются им в катион-радикалы<sup>333, 335, 336</sup>:



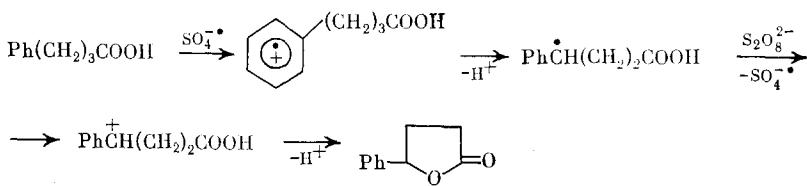
Прямые доказательства образования катион-радикалов в реакции САР с ароматическими соединениями получены с помощью ЭПР<sup>336</sup>. Действием САР удается окислить до катион-радикала даже пиридин<sup>337</sup> и его производные<sup>338</sup>. Образование катион-радикала пиридина доказано при помощи спиновой ловушки (фенил-*трет*-бутилнитрона)<sup>337, 338</sup>.



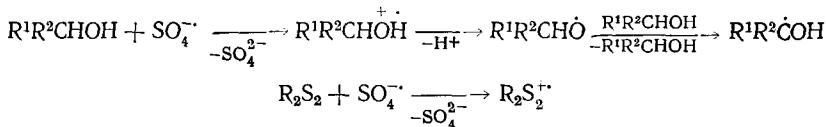
На окислении бензола и его гомологов до катион-радикалов основан интересный способ хлорирования этих соединений, заключающийся в нагревании их со смесью персульфата натрия и хлорной меди в водно-акетонитрильной среде<sup>335</sup>:



Предложен удобный метод синтеза лактона  $\gamma$ -фенил- $\gamma$ -оксимасляной кислоты, основанный на окислении  $\gamma$ -фенилмасляной кислоты<sup>339</sup>:



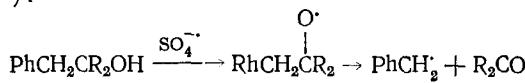
Взаимодействие САР с некоторыми насыщенными соединениями также начинается с отрыва от последних электрона<sup>79, 80, 340</sup>:



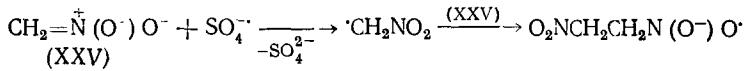
Ранее реакция со спиртами трактовалась как отрыв  $\alpha$ -атома водорода радикалом  $\text{SO}_4^{2-}$ .<sup>341, 342</sup>

Алcoxильные радикалы образуются также при фотохимическом окислении спиртов паракватдихлоридом<sup>343</sup> и соединениями трехвалентного железа<sup>344</sup>, а также хинонами<sup>345</sup>.

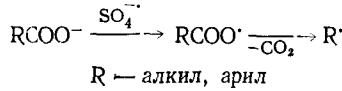
Различные спирты общей формулы  $\text{PhCH}_2\text{CR}_2\text{OH}$  при реакции с САР подвергаются окислительной фрагментации<sup>80, 333</sup> (показано методом спиртовых ловушек<sup>80</sup>):



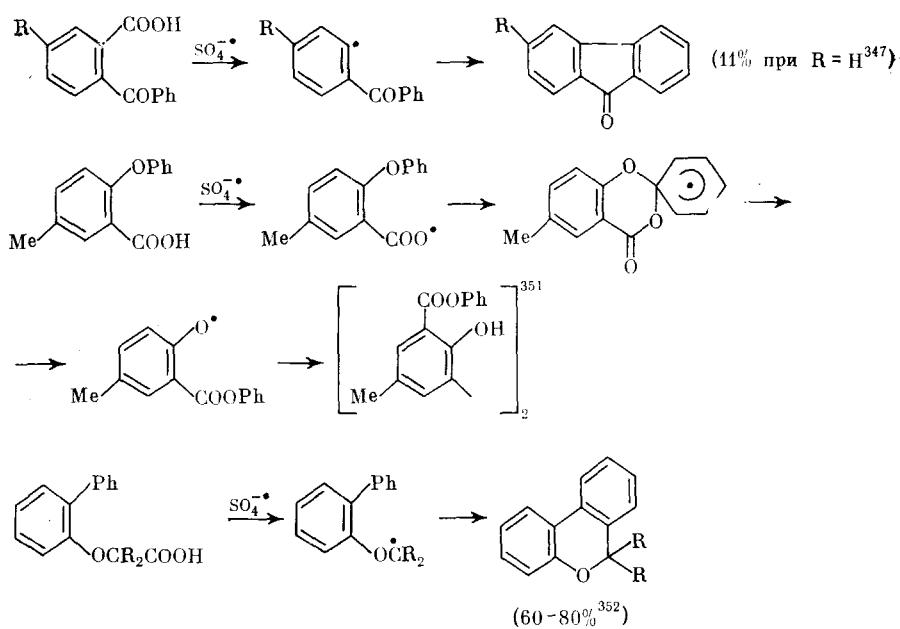
Реакция САР с анионом нитрометана приводит к нитрометильному радикалу<sup>346</sup>:



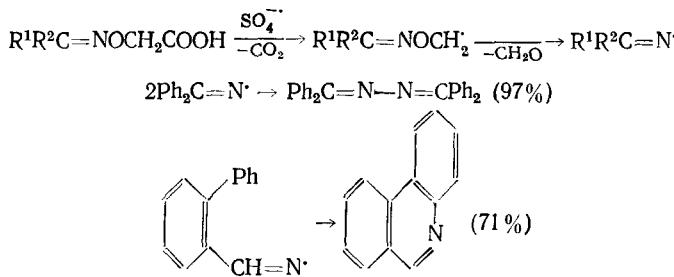
Важное применение находит САР в простом и удобном методе генерирования алкильных и арильных радикалов в водных растворах путем окислительного декарбоксилирования карбоновых кислот<sup>333, 347-350</sup>.



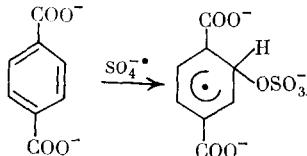
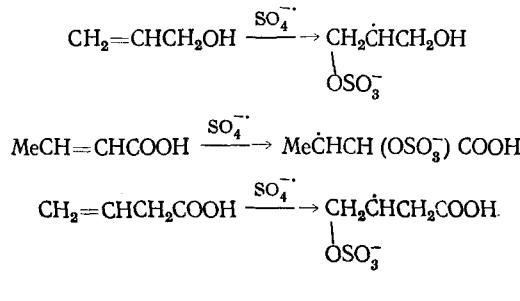
В ряде случаев свободные радикалы, образующиеся при окислении карбоновых кислот, подвергаются циклизации или фрагментации, что может представить определенный синтетический интерес:



Окислительное декарбоксилирование при действии САР может быть использовано для генерирования иминильных радикалов<sup>353, 354</sup>:



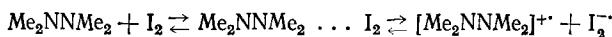
Помимо реакций, в которых САР выступает как окислитель, известны также реакции присоединения САР к непредельным соединениям<sup>333</sup>:



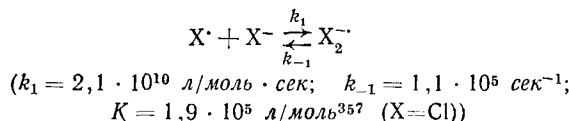
Интересно, что спектры ЭПР аддуктов САР с рядом непредельных кислот (например, малеиновой и фумаровой) удается наблюдать лишь при достаточно высоких значениях pH. Это связано с большей реакционной способностью САР по отношению к карбоксилат-анионам по сравнению с нейтральными молекулами непредельных кислот. Отсюда следует, что САР является электрофильным анионом<sup>333</sup>, что резко отличает его от органических анион-радикалов<sup>355</sup>.

## VI. ДРУГИЕ ИОН-РАДИКАЛЫ

Описано значительное число различных других малостабильных неорганических ион-радикалов. Хотя об органических реакциях этих частиц известно весьма мало, некоторые из них представляют для органической химии значительный интерес. К их числу относятся малостабильные молекулярные ионы галогенов  $X_2^-$ . Можно ожидать, что анион-радикалы  $X_2^-$  должны возникать в органических реакциях с участием галогенов, выступающих в качестве акцептора электрона. Таким образом трактуется, например, реакция тетраметилгидразина с иодом<sup>356</sup>:

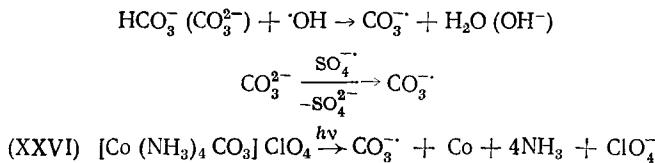


Другим путем, приводящим к анион-радикалам галогенов, является реакция галогенид-иона с атомарным галогеном:



Практически генерирование  $X_2^-$  обычно осуществляется путем радиолиза водных растворов галогенидов щелочных металлов<sup>358-361</sup>.

Анион-радикалы галогенов, по-видимому, являются хорошими окислителями<sup>103</sup>. Окисление бикарбонат- или карбонат-иона гидроксильным радикалом<sup>362</sup> или анион-радикалом  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>363</sup>, а также флем-фотолиз соли (XXVI)<sup>364, 365</sup> приводит к анион-радикалу  $\text{CO}_3^{2-}$ :



Для равновесия  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$  рK составляет 9,5<sup>366, 367</sup>.

Химические свойства  $\text{CO}_3^{2-}$ -представляют значительный интерес, так как следует ожидать образования этого радикала в живых организмах, подвергающихся действию ионизирующего излучения (из гидроксильного радикала и бикарбонат-аниона). Кроме того, другим принципиально возможным способом образования карбонатного анион-радикала может быть фотохимическое окисление карбонат-иона хинонами<sup>368</sup>.

Найдено, что этот анион-радикал реагирует со спиртами с отрывом  $\alpha$ -атома водорода<sup>365</sup> и с ароматическими соединениями<sup>369</sup>; в последнем случае происходит, по-видимому, его присоединение к ароматическому кольцу.

\* \* \*

Таким образом, неорганические ион-радикалы, и в первую очередь — анион-радикал кислорода и сульфатный анион-радикал, весьма перспективны для синтетической и теоретической органической химии. Изу-

чение свойств неорганических ион-радикалов — необходимый этап в исследовании процессов фотосинтеза и дыхания, без чего не могут быть эффективными попытки функционального моделирования этих процессов.

Химия неустойчивых неорганических ион-радикалов открывает новые возможности для изучения механизма реакций органических субстратов с неорганическими реагентами, в том числе в случае различных гетерогенно-катализитических процессов.

За время подготовки обзора к печати опубликован ряд интересных работ по химии анион-радикала кислорода <sup>370-381</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. Thenard, J. L. Gay-Lussac, *Recherches phys. chim.*, 1, 145 (1811).
2. M. Bodenschatz, *Z. phys. Chem.*, 85, 329 (1913).
3. Г. Реми, Курс неорганической химии, т. I, «Мир», М., 1972, стр. 182.
4. В. Касаточкин, В. Котов, Ж. физ. химии, 8, 620 (1936).
5. J. H. Lunsford, *Catalysis Rev.*, 8, 135 (1973).
6. К. Н. Спиридовонов, О. В. Крылов, в кн. Проблемы кинетики и катализа, т. 16, «Наука», М., 1975, стр. 7.
7. Н. Н. Семенов, Пленарный доклад на XI Менделеевском съезде по сбщай и прикладной химии, «Наука», М., 1977, стр. 15.
8. П. Эткинс, М. Саймонс, Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, «Мир», М., 1970.
9. Л. В. Гурвич, Г. В. Караваевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, Энергии разрыва химической связи, потенциалы ионизации и сродство к электрону, «Наука», М., 1974, стр. 325.
10. A. V. Harcourt, *J. Chem. Soc.*, 14, 267 (1872).
11. W. Klemm, H. Sodemann, *Z. anorg. allg. Chem.*, 225, 273 (1935).
12. И. А. Казарновский, С. И. Райхштейн, Ж. физ. химии, 21, 245 (1947).
13. У. Шамб, Э. Сеттерфильд, Р. Вентворт, Перекись водорода, ИЛ, М., 1958, стр. 540.
14. Т. В. Роде, Г. А. Годер, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 229.
15. И. И. Вольнов, Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочно-земельных металлов, «Наука», М., 1964, стр. 80.
16. И. И. Вольнов, С. А. Токарева, В. Н. Белевский, В. И. Климанов, Г. П. Пилипенко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1235.
17. И. И. Вольнов, С. А. Токарева, В. Н. Белевский, Е. И. Латышева, В. И. Климанов, Г. П. Пилипенко, в кн. Неорганические перекисные соединения, «Наука», М., 1975, стр. 110.
18. А. Своллоу, Радиационная химия, Атомиздат, М., 1976, стр. 151.
19. A. Helms, W. Klemm, *Z. anorg. allg. Chem.*, 241, 97 (1929).
20. Ch. Kraus, A. E. Parmenter, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2368 (1934).
21. A. Le Berre, P. Goarquin, *Comptl. rend.*, 254C, 1306 (1962).
22. Н. А. Соколов, Г. А. Мацулевич, см. <sup>17</sup>, стр. 95.
23. A. D. McElroy, J. S. Hashman, *Inorg. Chem.*, 3, 1798 (1964).
24. Э. Н. Черкасов, С. А. Токарева, И. И. Вольнов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 152.
25. Е. И. Латышева, Э. Н. Черкасов, С. А. Токарева, Н. Г. Великова, И. И. Вольнов, см. <sup>17</sup>, стр. 117.
26. D. L. Maricle, W. G. Hodgson, *Anal. Chem.*, 37, 1562 (1965).
27. W. Slough, *Chem. Commun.*, 1965, 184.
28. D. T. Sawyer, J. L. Roberts, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 90 (1966).
29. J. M. McCord, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, 244, 6049 (1969).
30. M. E. Peover, *Elektrochim. Acta*, 65, 1061 (1966).
31. M. E. Tezuka, Y. Ohkatsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 1471 (1975).
32. P. F. Knowles, J. F. Gibson, F. M. Pick, R. C. Bray, *Biochem. J.*, 111, 53 (1969).
33. R. Pouporko, I. Rosenthal, *J. Phys. Chem.*, 77, 1722 (1973).
34. J. S. Valentine, A. B. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 224 (1975).
35. I. Rosenthal, A. Frimer, *Tetrahedron Letters*, 1975, 3731.
36. D. H. Tempelton, C. H. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 225 (1950).
37. V. Kassatochkin, V. Kotow, *J. Chem. Phys.*, 4, 458 (1936).
38. J. Rabani, W. A. Mulac, M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.*, 69, 539 (1965).
39. G. Czapski, L. M. Dorfman, Там же, 68, 1169 (1964).
40. D. Behar, G. Czapski, J. Rabani, L. M. Dorfman, H. A. Schwarz, 74, 3902 (1970).
41. И. И. Вольнов, Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочно-земельных металлов, «Наука», М., 1964, стр. 93.

42. R. Nilsson, F. M. Pick, R. C. Bray, M. Fielden, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 2554 (1969).
43. Д. С. Горбенко-Германов, И. В. Козлова, *Ж. физ. химии*, **48**, 166 (1974).
44. M. Schmidt, H. Bipp, *Z. anorg. allg. Chem.*, **303**, 190 (1960).
45. И. Б. Афанасьев, С. В. Пригода, Т. Я. Мальцева, Г. И. Самохвалов, *ДАН СССР*, **209**, 376 (1973).
46. И. Б. Афанасьев, С. В. Пригода, Г. И. Самохвалов, *Кинетика и катализ*, **15**, 922 (1974).
47. I. B. Ofanasev, C. V. Prigoda, T. Ya. Mal'tseva, *Int. J. Chem. Kinet.*, **6**, 643 (1974).
48. K. B. Patel, R. L. Willson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **69**, 814 (1973).
49. R. L. Willson, *Chem. Commun.*, **1970**, 1005.
50. A. Frimer, I. Rosenthal, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 2809.
51. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973, стр. 325.
52. С. П. Соловьевников, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1976**, 996.
53. C. Beauchamp, I. Fridovich, *Anal. Biochem.*, **44**, 276 (1971).
54. A. Le Berre, Y. Berquer, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 2368.
55. R. Dietz, A. E. Forno, B. E. Larcombe, M. E. Peover, *J. Chem. Soc., B*, **1970**, 816.
56. R. Dietz, M. E. Peover, P. Rothbaum, *Chem.-Ing.-Techn.*, **42**, 185 (1970).
57. R. Dietz, M. E. Peover, Брит. пат. 1217509; С. А., **74**, 70987 (1971).
58. R. A. Johnson, E. G. Nidy, *J. Org. Chem.*, **40**, 1680 (1975).
59. M. J. Gibian, T. Ungermann, Там же, **41**, 2500 (1976).
60. J. San Filippo, C.-I. Chern, J. S. Valentine, Там же, **40**, 1678 (1975).
61. M. V. Merritt, D. T. Sawyer, Там же, **35**, 2157 (1970).
62. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, *Успехи химии*, **37**, 2162 (1968).
63. О. Ю. Охлобыстин, Перенос электрона в органических реакциях, Изд. Ростовского Университета, Ростов-на-Дону, 1974, стр. 22.
64. H. V. Karter, B. J. McCleland, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 343 (1960).
65. R. F. Claridge, J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4992 (1965).
66. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, Б. Я. Медведев, О. Ю. Охлобыстин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 2112.
67. J. F. Garst, R. H. Cox, J. T. Barbas, R. D. Roberts, J. L. Morris, R. C. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5761 (1970).
68. О. Ю. Охлобыстин, в кн. Механизмы гетеролитических реакций, «Наука», М., 1976, стр. 21.
69. G. A. Russell, A. G. Bemis, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5491 (1966).
70. E. J. Corey, K. C. Nicolaou, M. Shibasaki, *Chem. Commun.*, **1975**, 658.
71. E. J. Corey, K. C. Nicolaou, M. Shibasaki, Y. Machida, C. S. Shiner, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 183.
72. R. A. Johnson, Там же, **1976**, 331.
73. J. San Filippo, L. J. Romano, C.-I. Chern, *J. Org. Chem.*, **41**, 586 (1976).
74. F. Magno, G. Bontempelli, *J. Elektroanal. Chem.*, **68**, 337 (1976).
75. Д. Хидридж, в кн. Электрохимия металлов в неводных растворах, «Мир», М., 1974, стр. 175.
76. Y. Moro-oka, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1510 (1976).
77. E. Lee-Ruff, A. B. Lever, J. Rigauby, *Canad. J. Chem.*, **54**, 837 (1976).
78. В. Д. Походенко, В. А. Хижный, В. Г. Кошечко, О. И. Шкrebтий, *ДАН СССР*, **210**, 640 (1973).
79. A. Ledwith, P. J. Russell, L. H. Sutcliffe, *Chem. Commun.*, **1971**, 964.
80. A. Ledwith, P. J. Russell, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1973**, 630.
81. C. A. Tyson, A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2601 (1970).
82. A. Y. Girgis, A. L. Balch, *Inorg. Chem.*, **14**, 2724 (1975).
83. Л. С. Варгаян, *Успехи химии*, **44**, 1851 (1975).
84. R. W. Miller, V. Massey, *J. Biol. Chem.*, **240**, 1466 (1965).
85. H. P. Misra, I. Fridovich, Там же, **247**, 3170 (1972).
86. R. E. Heikkila, G. Cohen, *Science*, **181**, 456 (1973).
87. S. Marklund, G. Marklund, *European J. Biochem.*, **47**, 469 (1974).
88. J. Tsuyi, H. Takayanagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7349 (1974).
89. Ю. Аракава, М. Йосихоко, *Shokubai Catalyst*, **18**, 39 (1976); РЖХим., **1977**, 4Ж186.
90. A. Le Berre, Y. Berquer, *Compt. rend.*, **260C**, 1995 (1965).
91. J. San Filippo, C.-Y. Chern, J. S. Valentine, *J. Org. Chem.*, **41**, 1077 (1976).
92. I. Rosenthal, A. Frimer, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 2805.
93. P. Lectken, A. Yekta, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3027 (1973).
94. A. F. Allen, D. O. Hall, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **52**, 856 (1973).
95. M. Nishikimi, Там же, **63**, 463 (1975).
96. A. Le Berre, Y. Berquer, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 2363.
97. A. A. Al-Thannar, J. P. Barton, J. E. Packer, R. J. Sims, C. N. Trumbore, R. V. Winchester, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **6**, 233 (1974).
98. C.-I. Chern, J. San Filippo, *J. Org. Chem.*, **42**, 178 (1977).
99. С. Р. Трусов, О. Я. Нейланд, Б. П. Мацевский, *Нефтехимия*, **15**, 565 (1975).

100. V. I. Stenberg, R. D. Olson, C. T. Wang, N. Kulevski, J. Org. Chem., *32*, 3227 (1967).
101. K. Maeda, A. Nakane, H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, *48*, 2448 (1975).
102. Л. М. Гуджиян, О. Л. Калия, О. Л. Кебедеев, Т. Н. Фесенко, Ж. прикл. спектроск., *25*, 319 (1976).
103. E. J. Land, A. J. Swallow, Biochim. Biophys. Acta, *234*, 34 (1971).
104. R. O. C. Norman, P. R. West, J. Chem. Soc., B, *1969*, 389.
105. О. Ю. Охлобыстин, XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Тезисы докладов, Алма-Ата, Сб. 3, «Наука», М., 1975, стр. 37.
106. R. C. Lamb, P. W. Ayers, M. K. Toney, J. F. Garst, J. Am. Chem. Soc., *88*, 4261 (1966).
107. J. F. Garst, C. D. Smith, A. C. Farrear, Там же, *94*, 7707 (1972).
108. Г. А. Раззуваев, Т. Г. Брилкина, Успехи химии, *45*, 2197 (1976).
109. H. Lux, R. Kuhn, T. Niedermaier, Z. anorg. allg. Chem., *298*, 285 (1959).
110. M. J. A. McCrath, Tetrahedron, *32*, 377 (1976).
111. С. Оаз, Химия органических соединений серы, «Химия», М., 1975, стр. 98.
112. H. P. Misra, J. Biol. Chem., *249*, 2151 (1974).
113. J. A. Farrington, M. Ebert, E. J. Land, K. Fletcher, Biochim. Biophys. Acta, *314*, 372 (1973).
114. A. G. Evans, N. K. Dodson, H. R. Norman, J. Chem. Soc., Perkin Trans II, *1976*, 859.
115. J. E. LuValle, D. B. Glass, A. Weissberger, J. Am. Chem. Soc., *70*, 2223 (1948).
116. Y. Sato, H. Kojima, H. Shirai, Tetrahedron, *30*, 2695 (1974).
117. S. Wawzonek, R. C. Duly, J. Electrochem. Soc., *108*, 1135 (1961).
118. N. H. Anderson, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., B, *1971*, 993.
119. J. Stauff, H. Schmidkunz, G. Hartmann, Nature, *198*, 281 (1963).
120. A. U. Khan, Science, *168*, 476 (1970).
121. U. Weser, W. Paschen, FEBS Letters, *27*, 248 (1972).
122. T. C. Pederson, S. D. Aust, Biochem. Biophys. Res. Commun., *52*, 1071 (1973).
123. R. Nilsson, D. R. Kearns, J. Phys. Chem., *78*, 1681 (1974).
124. J. W. Peters, S. C. Foote, J. Am. Chem. Soc., *97*, 3299 (1975).
125. H. J. Guirand, C. S. Foote, Там же, *98*, 1984 (1976).
126. A. U. Khan, Там же, *99*, 370 (1977).
127. E. A. Mayeda, A. J. Bard, Там же, *95*, 6223 (1973).
128. J. A. Howard, K. U. Ingold, Там же, *90*, 1056 (1968).
129. H. Katuski, Trans. Faraday Soc., *35*, 216 (1939).
130. D. R. Kearns, Chem. Rev., *71*, 395 (1971).
131. J. Weiss, Trans. Faraday Soc., *35*, 48 (1939).
132. D. M. Hercules, Accounts Chem. Res., *2*, 301 (1969).
133. Y. Usui, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, *40*, 440 (1967).
134. T. Iwaoka, H. Kokubun, M. Koizumi, Там же, *44*, 341 (1971).
135. А. Ленинджер, Биохимия, «Мир», М., 1974, стр. 545.
136. J. Just, Z. phys. Chem., *63*, 385 (1908).
137. J. Weiss, Experientia, *9*, 61 (1953).
138. L. H. Vogt, H. M. Wiberley, Chem. Rev., *63*, 269 (1963).
139. S. Fallab, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., *6*, 496 (1967).
140. J. S. Valentine, Chem. Rev., *73*, 235 (1973).
141. З. В. Стерн, Успехи химии, *42*, 232 (1973).
142. А. В. Савицкий, В. И. Нелюбин, Там же, *44*, 214 (1975).
143. J. J. Weiss, Nature, *202*, 83 (1964).
144. L. Pauling, Там же, *203*, 182 (1964).
145. R. O. Viale, G. M. Maggiora, L. L. Ingraham, Там же, *203*, 183 (1964).
146. B. S. Tovrog, D. J. Kitko, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., *98*, 5144 (1976).
147. Yu. Sh. Moshkovskii, in Chemical Application of Mossbauer Spectroscopy, ed. V. I. Goldanskii, R. H. Herber, Acad. Press, N. Y.—London, 1968, p. 524.
148. T. Yamamoto, G. Palmer, J. Biol. Chem., *248*, 5211 (1973).
149. H. Brunner, H. Sussner, Biochim. Biophys. Acta, *310*, 20 (1973).
150. C. H. Barlow, T. C. Maxwell, W. T. Wallace, W. C. Caughley, Biochem. Biophys. Res. Commun., *55*, 91 (1973).
151. J. A. Cregighton, E. R. Lippincott, J. Chem. Phys., *40*, 1779 (1964).
152. G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, N. Y., 1965, p. 62.
153. A. S. Koster, J. Chem. Phys., *56*, 3161 (1972).
154. G. A. Rodley, T. R. Ward, Nature, *235*, 438 (1972).
155. R. C. Gall, J. F. Rogers, W. P. Schaefer, G. G. Christoph, J. Am. Chem. Soc., *98*, 5135 (1976).
156. A. Avdeef, W. P. Schaefer, Там же, *98*, 5153 (1976).
157. J. W. Lauher, J. E. Lester, Inorg. Chem., *12*, 244 (1973).
158. К. Б. Яцимирский, В. В. Немошканенко, В. Г. Алешин, Ю. И. Братушко, А. О. Сенкевич, И. Л. Зайчук, Т. Н. Сырцова, Теор. и эксперим. химия, *13*, 22 (1977).
159. J. H. Bayston, N. K. King, M. E. Winfield, J. Am. Chem. Soc., *91*, 2775 (1969).
160. B. M. Hoffman, D. L. Diemente, F. Basolo, Там же, *92*, 61 (1970).

161. A. Dedieu, A. Veillard, *Teor. chim. acta*, **36**, 231 (1975).
162. A. Dedieu, M.-M. Rohmer, A. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5789 (1976).
163. Ф. Басоло, Р. Пирсон, *Механизмы неорганических реакций*, «Мир», М., 1971, стр. 436.
164. J. La Placa, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2581 (1965).
165. J. A. McCinney, R. J. Doegens, J. A. Ibers, *Science*, **155**, 709 (1967).
166. A. Zuberbuhler, *Helv. chim. acta*, **53**, 473 (1970).
167. R. D. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 56 (1969).
168. J. P. Henry, A. M. Michelson, *Biochemie*, **55**, 75 (1973).
169. E. T. Денисов, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, **30**, 2499 (1956).
170. H. Kropf, W. Knab Johann, *J. Lieb. Ann. Chem.*, **739**, 95 (1970).
171. О. Н. Эмануэль, А. М. Сахаров, И. П. Скибида, Изв. АН СССР, сер. хим., **1975**, 2692.
172. З. К. Майзус, И. П. Скибида, А. Б. Гагарина, Ж. физ. химии, **49**, 2491 (1975).
173. S. Ivanov, M. Hinkova, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 2084 (1975).
174. E. W. Abel, J. M. Pratt, R. Whelan, P. J. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7119 (1974).
175. L. H. Vogt, J. G. Wirth, H. L. Finkbeiner, *J. Org. Chem.*, **34**, 273 (1969).
176. T. Matsuura, K. Watanabe, A. Nishinaga, *Chem. Commun.*, **1970**, 163.
177. A. Nishinaga, K. Watanabe, T. Matsuura, *Tetrahedron Letters*, **1974**, 1291.
178. A. Nishinaga, T. Tojo, T. Matsuura, *Chem. Commun.*, **1974**, 896.
179. H. Kropf, B. Kasper, J. Lieb, *Ann. Chem.*, **1975**, 2232.
180. J. M. McCord, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, **243**, 5753 (1968).
181. I. Fridovich, Там же, **245**, 4053 (1970).
182. J. M. McCord, I. Fridovich, Там же, **245**, 1374 (1970).
183. I. Fridovich, *Accounts Chem. Res.*, **5**, 321 (1972).
184. J. A. Fee, D. Teitelbaum, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **49**, 150 (1972).
185. F. Lavelle, A. M. Michelson, L. Dimitzijevic, Там же, **55**, 350 (1973).
186. A. M. Michelson, M. E. Buckingham, Там же, **58**, 1079 (1974).
187. J. D. Crapo, D. F. Tierney, *Amer. J. Physiol.*, **226**, 1401 (1974).
188. М. Н. Мерзляков, А. С. Соболев, *Биофизика* (сер. Итоги науки), т. 5, Изд. ВИНИТИ АН СССР, М., 1975, стр. 118.
189. T. Mann, D. Koilin, *Proc. Roy. Soc.*, **126B**, 303 (1939).
190. K.-E. Joester, G. Jung, U. Weser, *FEBS Letters*, **25**, 25 (1972).
191. M. Younes, U. Weser, Там же, **61**, 209 (1976).
192. F. J. Yost, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, **248**, 4905 (1973).
193. S. D. Ravindranath, I. Fridovich, Там же, **250**, 6107 (1975).
194. J. V. Bannister, W. H. Bannister, R. C. Bray, E. M. Fielden, P. B. Roberts, G. Rotilio, *FEBS Letters*, **32**, 303 (1973).
195. J. W. Hartz, H. F. Deutscher, *J. Biol. Chem.*, **244**, 4565 (1969).
196. R. A. Weisiger, I. Fridovich, Там же, **248**, 4793 (1973).
197. F. Sawada, T. Ohyama, I. Yamazaki, *Biochim. Biophys. Acta*, **268**, 305 (1972).
198. K. Asada, M. Urano, M. Takahashi, *European J. Biochem.*, **36**, 257 (1973).
199. C. O. Beauchamp, I. Fridovich, *Biochim. Biophys. Acta*, **317**, 50 (1973).
200. M. O. Hall, D. O. Hall, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **67**, 1199 (1975).
201. U. Weser, A. Fretzendorff, R. Prinz, *FEBS Letters*, **27**, 267 (1972).
202. P. Patriarca, P. Dri, F. Hossi, Там же, **43**, 247 (1974).
203. D. Klug, J. Rabani, *J. Biol. Chem.*, **247**, 4839 (1972).
204. D. Klug-Roth, I. Fridovich, J. Rabani, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2786 (1973).
205. J. Butler, G. G. Jaison, A. J. Swallow, *Biochim. Biophys. Acta*, **408**, 215 (1975).
206. R. Nilsson, F. M. Pick, R. C. Bray, Там же, **192**, 145 (1969).
207. V. Massey, S. Strickland, S. G. Mayhew, L. G. Howell, P. C. Engel, R. G. Matthews, M. Schuman, P. A. Sullivan, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **36**, 891 (1969).
208. H. P. Misra, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, **247**, 188 (1972).
209. A. M. Michelson, *Biochemie*, **55**, 465 (1973).
210. D. Ballov, D. Palmer, V. Massey, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **36**, 898 (1969).
211. H. P. Misra, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, **247**, 6960 (1972).
212. C. C. Winterbourne, R. W. Carrell, *J. Clin. Invest.*, **54**, 678 (1974).
213. O. Augusto, G. Cileno, *Archives Biochem. Biophys.*, **168**, 549 (1975).
214. J. J. Miegel, J. L. Blumer, *J. Biol. Chem.*, **251**, 3442 (1976).
215. S. G. Sligar, J. D. Lipscomb, P. G. Debrunner, I. C. Gunselus, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **61**, 290 (1974).
216. R. H. Cassell, I. Fridovich, *Biochemistry*, **14**, 1866 (1975).
217. F. Hrata, O. Hayashi, *J. Biol. Chem.*, **246**, 7825 (1971).
218. B. Halliwell, *Biochem. Soc. Trans.*, **4**, 73 (1976).
219. H. P. Misra, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, **246**, 6886 (1971).
220. W. H. Orme-Johnson, H. Beinert, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **36**, 905 (1969).
221. G. Rotilio, L. Calabrese, A. F. Agro, B. Mondovi, *Biochim. Biophys. Acta*, **198**, 618 (1970).

222. K. Asada, K. Kiso, European J. Biochem., 33, 253 (1973).  
 223. E. E. Elstner, R. Kramer, Biochim. Biophys. Acta, 314, 340 (1973).  
 224. B. L. Epel, J. Neumann, Там же, 325, 520 (1973).  
 225. K. Asada, K. Kiso, K. Yoshikawa, J. Biol. Chem., 249, 2175 (1974).  
 226. J. R. Harbour, J. R. Bolton, Biochem. Biophys. Res. Commun., 64, 803 (1975).  
 227. А. Ленинджер, Биохимия, «Мир», М., 1974, стр. 536.  
 228. J. F. Allen, D. O. Hall, Biochem. Biophys. Res. Commun., 58, 579 (1974).  
 229. H. Misra, I. Fridovich, Biochemistry, 15, 681 (1976).  
 230. G. Cohen, R. E. Heikkila, J. Biol. Chem., 249, 2447 (1974).  
 231. M. Nishikami, N. A. Rao, K. Yagi, Biochem. Biophys. Res. Commun., 46, 849 (1972).  
 232. K. Prema, K. P. Gopinathan, Biochem. J., 137, 119 (1974).  
 233. P. Wardman, E. D. Clarke, Biochem. Biophys. Res. Commun., 69, 942 (1976).  
 234. R. P. Kumar, S. D. Ravindranath, C. S. Vaidyanathan, N. A. Rao, 48, 1049 (1972).  
 235. S. A. Goscin, I. Fridovich, Archives Biochem. Biophys., 153, 778 (1972).  
 236. W. H. Strobel, M. J. Coon, J. Biol. Chem., 246, 7826 (1971).  
 237. R. P. Kumar, S. D. Ravindranath, C. S. Vaidyanathan, N. A. Rao, Biochem. Biophys. Res. Commun., 49, 1422 (1972).  
 238. S. W. May, B. J. Abbott, A. Felix, Там же, 54, 1540 (1973).  
 239. B. Halliwell, S. Anluwalia, Biochem. J., 153, 513 (1976).  
 240. F. Haber, J. Weiss, Proc. Roy. Soc., 147A, 332 (1934).  
 241. R. C. Allen, R. L. Stjernholm, R. H. Stelle, Biochem. Biophys. Res. Commun., 47, 679 (1972).  
 242. B. M. Babior, R. S. Kipnes, J. T. Curnette, J. Clin. Invest., 52, 741 (1973).  
 243. R. C. Allen, J. V. Steven, R. W. Orth, R. H. Stelle, Biochem. Biophys. Res. Commun., 60, 909 (1974).  
 244. L. S. Webb, B. B. Keele, R. B. Johnson, Infect. and Immun., 9, 1051 (1974).  
 245. N. I. Krinski, Science, 186, 363 (1974).  
 246. T. C. Pedersen, S. A. Aust, Biochem. Biophys. Res. Commun., 48, 789 (1972).  
 247. K. Goda, J. Chu, T. Kimura, A. P. Schaap, Там же, 52, 1300 (1973).  
 248. D. D. Tyler, FEBS Letters, 51, 180 (1975).  
 249. Н. А. Высоцкая, Успехи химии, 42, 1843 (1973).  
 250. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын, ДАН СССР, 149, 363 (1963).  
 251. F. S. Dainton, D. B. Peterson, Nature, 186, 878 (1960).  
 252. A. K. Пикаев, А. Д. Гельман, В. И. Спицын, ДАН СССР, 217, 589 (1974).  
 253. J. Rabani, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., 86, 3175 (1964).  
 254. J. Rabani, M. S. Matheson, J. Phys. Chem., 10, 761 (1966).  
 255. D. Zehavi, J. Rabani, Там же, 75, 1738 (1971).  
 256. P. Neta, R. H. Schuler, J. Am. Chem. Soc., 97, 912 (1975).  
 257. B. L. Gall, L. M. Dorfman, Там же, 91, 2199 (1969).  
 258. P. Neta, R. H. Schuler, J. Phys. Chem., 79, 1 (1975).  
 259. K. Sehested, H. Corfitzen, H. C. Christensen, E. J. Hart, 79, 310 (1975).  
 260. N. Getoff, F. Schworer, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 7, 47 (1975).  
 261. P. Neta, M. Z. Hoffman, M. Simic, J. Phys. Chem., 76, 847 (1972).  
 262. Y. Kirino, H. Taniguchi, J. Am. Chem. Soc., 98, 5089 (1976).  
 263. G. C. Goode, K. R. Jennings, Adv. Massspectrometry, 6, 797 (1974).  
 264. Д. С. Горбенко-Германов, Н. М. Водопьянова, ДАН СССР, 219, 903 (1974).  
 265. E. W. Rothe, S. Y. Tang, G. P. Peck, J. Chem. Phys., 62, 3829 (1975).  
 266. J. Berkowitz, W. A. Chupka, D. Gutman, Там же, 55, 2733 (1971).  
 267. И. А. Казарновский, Г. П. Никольский, Т. А. Аблецова, ДАН СССР, 64, 69 (1949).  
 268. Г. П. Никольский, З. А. Багдасарьянц, И. А. Казарновский, Там же, 77, 69 (1951).  
 269. I. J. Solomon, A. J. Kastmarek, J. M. McDonough, K. Hattori, J. Am. Chem. Soc., 82, 5640 (1960).  
 270. И. И. Вольнов, Е. И. Соковнин, В. В. Матвеев, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1127.  
 271. И. И. Вольнов, В. В. Матвеев, Там же, 1963, 1136.  
 272. А. Б. Ценципер, М. С. Добролюбова, см. <sup>17</sup>, стр. 186.  
 273. И. И. Вольнов, С. А. Токарева, В. Н. Белевский, В. И. Климанов, Г. П. Пилипенко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1235.  
 274. И. И. Вольнов, С. А. Токарева, Г. П. Пилипенко, В. И. Климанов, В. Н. Белевский, Там же, 1973, 2138.  
 275. G. E. Adams, J. W. Boag, H. D. Michael, Nature, 205, 898 (1965).  
 276. W. D. Felix, B. L. Gall, L. M. Dorfman, J. Phys. Chem., 71, 384 (1967).  
 277. G. Czapski, Там же, 71, 1683 (1967).  
 278. L. V. Asoroff, J. Corvin, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 49, 1 (1963).  
 279. Г. Реми, Курс неорганической химии, т. 1, «Мир», М., 1972, стр. 667.  
 280. A. D. McLachlan, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, J. Chem. Soc., 1959, 952.  
 281. И. И. Вольнов, Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов, «Наука», М., 1964, стр. 114.

282. И. А. Казарновский, Н. Н. Липихин, М. В. Тихомиров, Ж. физ. химии, 30, 1429 (1956).
283. И. А. Казарновский, Н. Н. Липихин, ДАН СССР, 231, 1155 (1976).
284. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, «Наука», М., 1974.
285. C. C. Schubert, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 78, 2044 (1956).
286. D. G. Williamson, R. J. Cvjetanovic, Там же, 92, 2949 (1970).
287. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, ДАН СССР, 132, 595 (1960).
288. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965, стр. 202.
289. А. Я. Герчиков, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов, Г. Б. Кочемасова, Кинетика и катализ, 13, 1126 (1972).
290. Л. Г. Галимова, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, 1973, 307.
291. Л. В. Рубан, С. К. Раковски, А. А. Попов, Изв. АН СССР, 1976, 1950.
292. P. S. Bailey, J. W. Ward, R. E. Hornich, J. Am. Chem. Soc., 93, 3552 (1971).
293. T. H. Varkony, S. Pass, Y. Mazur, Chem. Commun., 1974, 437
294. T. H. Varkony, S. Pass, Y. Mazur, Там же, 1975, 709.
295. P. S. Bailey, F. E. Potts, J. W. Ward, J. Am. Chem. Soc., 92, 230 (1970).
296. Д. С. Горбенко-Германов, И. В. Козлова, ДАН СССР, 210, 851 (1973).
297. Д. С. Горбенко-Германов, Н. М. Водопьянова, Н. М. Харина, М. М. Городнов, Там же, 210, 1121 (1973).
298. D. W. Ovenall, D. H. Whiffen, Proc. Chem. Soc., 1960, 420.
299. D. W. Ovenall, D. H. Whiffen, Mol. Phys., 4, 135 (1961).
300. P. W. Atkins, N. Keen, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., 1962, 2873.
301. I. J. Pacansky, U. Wahlgren, P. S. Bagus, J. Chem. Phys., 62, 2740 (1975).
302. O. P. Chawla, R. W. Fessenden, J. Phys. Chem., 79, 2693 (1975).
303. F. Gutlbauer, N. Getoff, Z. Phys. Chem. (Frankfurt-am-Main), 51, 255 (1966).
304. G. V. Buxton, R. M. Sellers, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 69, 555 (1973).
305. J. Rabani, G. Stein, Trans. Faraday Soc., 58, 1250 (1962).
306. L. V. Haynes, D. T. Sawyer, Anal. Chem., 39, 332 (1967).
307. P. Neta, M. Simic, E. Hayon, J. Phys. Chem., 73, 4207 (1969).
308. В. А. Тушнолова, В. А. Смирнов, Д. П. Семченко, Ж. прикл. химии, 41, 275 (1968).
309. I. C. Hisatsune, T. Adl, E. C. Beahm, R. J. Kempf, J. Phys. Chem., 74, 3225 (1970).
310. Э. Харт, М. Анбар, Гидратированный электрон, Атомиздат, М., 1973, стр. 259.
311. G. Scholes, M. Simic, J. J. Weiss, Nature, 188, 1019 (1960).
312. I. M. Kolthoff, E. J. Mechan, M. Kimura, J. Phys. Chem., 75, 3343 (1971).
313. T. Satom, M. Kimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 2601 (1975).
314. D. A. House, Chem. Rev., 62, 185 (1962).
315. M. Simic, E. Hayon, Biochem. Biophys. Res. Commun., 50, 364 (1973).
316. M. Anbar, P. Neta, J. Chem. Soc., A, 1967, 841.
317. A. L. J. Beckwith, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., B, 1969, 400.
318. K. Doyle, S. Gleover, P. West, Chem. Commun., 1976, 646.
319. D. J. Edge, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., B, 1970, 1083.
320. P. S. Rao, E. Hayon, Nature, 243, 344 (1973).
321. K.-D. Asmus, G. Beck, A. Henglein, A. Wigger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70, 869 (1966).
322. N. A. Anderson, A. J. Dobbs, D. J. Edge, R. O. C. Norman, P. R. West, J. Chem. Soc., B, 1971, 1004.
323. P. B. Ayscough, A. J. Elliot, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 72, 791 (1976).
324. E. J. Land, A. J. Swallow, Biochemistry, 8, 2117 (1969).
325. P. J. Rao, E. Hayon, J. Phys. Chem., 77, 2753 (1973).
326. H. Cohen, D. Meyerstein, J. Am. Chem. Soc., 94, 6944 (1972).
327. M. Z. Hoffman, M. Simic, Там же, 94, 1757 (1972).
328. M. Z. Hoffman, M. Simic, Inorg. Chem., 12, 2471 (1973).
329. M. Gratzel, J. J. Kozak, J. K. Thomas, J. Chem. Phys., 62, 1632 (1975).
330. Л. И. Богуславский, А. Г. Волков, М. Д. Кацелаки, Е. А. Нижниковский, М. А. Биковова, Биофизика, 22, 223 (1977).
331. W. K. Wilmath, J. Phys. Chem., 63, 346 (1959).
332. I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, H. P. Raaen, J. Am. Chem. Soc., 73, 1733 (1951).
333. R. O. C. Norman, P. M. Storey, P. R. West, J. Chem. Soc., B, 1970, 1087.
334. В. И. Спицын, Л. И. Барсова, Б. Г. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1434.
335. A. Ledwich, P. J. Russell, Chem. Commun., 1974, 291.
336. P. O'Heill, S. Steenken, D. Schulte-Frohlinde, J. Phys. Chem., 79, 2773 (1975).
337. A. Ledwich, P. J. Russell, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 582.
338. M. Fiorentino, L. Testaferri, M. Tiecco, L. Troisi, Chem. Commun., 1976, 329.
339. A. Clerici, F. Minisci, O. Porta, Tetrahedron Letters, 1974, 4183.
340. M. Bonifacic, K.-D. Asmus, J. Phys. Chem., 80, 2426 (1976).
341. P. D. Bartlett, J. D. Cotman, J. Am. Chem. Soc., 71, 14191 (1949).

342. N. F. Hepfinger, P. A. Clarke, *J. Org. Chem.*, **34**, 2572 (1969).
343. A. S. Hopkins, A. Ledwith, M. F. Stam, *Chem. Commun.*, **1970**, 494.
344. A. Cox, T. J. Kemp, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **71**, 2490 (1975).
345. K. A. McLauchlan, R. C. Sealy, *Chem. Commun.*, **1976**, 115.
346. D. J. Edge, R. O. C. Norman, P. M. Storey, *J. Chem. Soc., B*, **1970**, 1096.
347. J. Russell, R. H. Rhomson, *J. Chem. Soc.*, **1972**, 3379.
348. D. D. Tanner, S. A. A. Osman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6572 (1968).
349. W. C. Vasudeva, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1975**, 697.
350. R. O. C. Norman, P. M. Storey, *J. Chem. Soc., B*, **1970**, 1099.
351. R. H. Thomson, A. G. Wylie, *J. Chem. Soc., C*, **1966**, 321.
352. P. S. Dewar, A. R. Forrester, R. H. Thomson, Там же, **1971**, 3950.
353. A. R. Forrester, M. Gill, J. S. Sadd, R. H. Thomson, *Chem. Commun.*, **1975**, 291.
354. A. R. Forrester, M. Gill, R. H. Thomson, Там же, **1976**, 677.
355. Э. С. Петров, М. И. Терехова, А. И. Шатенштейн, *Успехи химии*, **42**, 1574 (1973).
356. D. Romans, W. H. Brunning, C. J. Michejda, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3859 (1969).
357. G. G. Jayson, B. J. Parsons, A. J. Swallow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **69**, 1597 (1973).
358. L. I. Grossweiner, M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1089 (1957).
359. M. Anbar, J. K. Thomas, Там же, **68**, 3829 (1964).
360. M. S. Matheson, W. A. Mulac, J. L. Weeks, J. Rabani, Там же, **70**, 2092 (1966).
361. C. A. Кабакчи, А. А. Зансхова, А. К. Пикаев, ДАН СССР, **221**, 1107 (1975).
362. J. L. Weeks, J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2100 (1966).
363. L. Dogliotti, E. Hayon, Там же, **71**, 2511 (1967).
364. V. W. Cope, M. Z. Hoffman, *Chem. Commun.*, **1972**, 227.
365. V. W. Cope, S. Chen, M. Z. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3116 (1973).
366. S. Chen, M. Z. Hoffman, *Chem. Commun.*, **1972**, 991.
367. S. Chen, V. W. Cope, M. Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1111 (1973).
368. В. А. Кузьмин, А. В. Каракин, А. К. Чубисов, *Химия выс. энергий* **6**, 502 (1972).
369. S. Chen, M. Z. Hoffman, G. H. Parsons, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1911 (1975).
370. J. W. Peters, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 873 (1976).
371. И. Б. Афанасьев, Н. И. Полозова, Всесоюз. симпозиум по окислительно-восстановительным реакциям свободных радикалов, Тезисы докладов, «Наукова думка», Киев, 1976, стр. 7.
372. Y. Morooka, J. P. Chang, H. Arakawa, T. Ikawa, *Chem. Letters*, **1976**, 1293.
373. E. Lee-Ruff, *Chem. Soc. Rev.*, **6**, 195 (1977).
374. И. Б. Афанасьев, С. В. Прихода, А. М. Хенкин, А. А. Штейнман, ДАН СССР, **236**, 641 (1977).
375. A. Nishinaga, T. Shimizu, T. Matsuura, *Chem. Letters*, **1977**, 547.
376. M. Shigenobu, M. Mitsuyoshi, *Tetrahedron Letters*, **1977**, 1999.
377. W. C. Danen, R. J. Warner, Там же, **1977**, 989.
378. В. Ф. Шувалов, А. П. Моравский, Я. С. Лебедев, ДАН СССР, **235**, 877 (1977).
379. В. К. Колтовор, О. И. Кауфман, А. М. Хенкин, А. А. Штейнман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1978**, 1690.
380. K. Uchida, S. Naito, M. Soma, T. Onishi, K. Tamari, *Chem. Commun.*, **1978**, 217.
381. J. L. Roberts, M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 329 (1978).

Научно-исследовательский институт физической и органической  
химии Ростовского государственного университета